

Pamuk Yağında Biodizel Üretimine Çeşitli Katalizörlerin Etkisinin Viskozite ve İletkenlikle Takip edilmesi

Ahmet Karabulut, Ömer Şahin*, Sinan Yapıcı**, M.Sait İzgi***

* Harran Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Ş.Urfa

** Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Erzurum

osahin@harran.edu.tr; svapici@atauni.edu.tr; saitizgi@yahoo.com.tr

Özet

Günümüzde, benzin ve dizel yakıtlarına alternatif yakıtlar olarak etanol ve biyodizel önerilmektedir. Tarımsal arazisi çok olan Türkiye’de biyodizel öncelikli seçimdir. Ülkemizde biyodizel üretimi kırsal kesim ekonomisinin ilerlemesini, sanayisinin gelişmesini ve işsizlik oranının düşmesini sağlayacaktır.

Bu çalışmada Güneydoğu Anadolu Bölgesi’nde yan ürün olarak elde edilen pamuk yağından biyodizel üretim reaksiyonu ilerleyişi viskozite ve iletkenlik değerleri ölçülerek belirlendi.

Anahtar kelimeler: Pamuk yağı, Transesterifikasyon, Viskozite, İletkenlik

Abstract

Nowadays, ethanol and biodiesel are suggested as alternative fuels to gasoline and diesel fuel. Biodiesel is the primary choice in Turkey which has lots of agricultural lands. Biodiesel production will conduce to improve the economy of rural areas, develop the industry and reduce the unemployment in our country.

In this study, the production of biodiesel reaction from cotton seed oil obtained as by-product in Southeast Anatolia was determined by measuring the values of viscosity and conductivity.

Keywords : Cotton seed oil, Transesterification, Viscosity, conductivity

GİRİŞ

Dizel motorun mucidi olan Rudolph Diesel’in 1990’deki Paris sergisinde motorlarında birine fıstık yağı ile çalıştırdığı göz önüne almırsa, bitkisel yağların alternatif dizel yakıtı olarak kullanımının dizel motorunun tarihi kadar eski olduğunu görürüz. Tarihi gelişme içinde bitkisel yağlar 1930 ve 1940’lı yıllarda zaman zaman dizel yakıtı olarak kullanılmıştır. Bu çalışmalar kısa vadede olumlu sonuçlar verse de test süreleri uzatıldığında enjektör uçlarında

tıkanma, yanma odasının karbon kurumu ile kaplanması, depolama sonucu tortu oluşumu gibi motor problemlerine neden olmaktadır. Sözü edilen bitkisel ve hayvansal yağların temel kimyasal yapısı %90-98 trigliseridlerde ve az miktarda di ve monogliseridlerde meydana gelir [1]. Yukarıda sayılan olumsuz nedenlerden dolayı bitkisel yağların yakıt olarak kullanılabilinmeleri amacıyla ısı ve kimyasal olmak üzere 2 yöntem uygulanmaktadır. Isıl yöntemde yakıt olarak düşünülen bitkisel yağların ön ısıtma ile sıcaklığının yükseltilmesi ve vizkozitesinin azaltılması amaçlanmaktadır. Ancak bu yöntem yukarıda sayılan yağların sebep olduğu motor problemlerine çözüm getirmemektedir. Kimyasal yöntem ise 4 alt gruba ayrılmaktadır. Bunlar; inceltme, mikroemülsiyon oluşturma, piroliz ve transesterifikasyondur [2].

Biodizel üretiminde kullanılan en yaygın yöntem transesterifikasyondur. Transesterifikasyon; bitkisel ve hayvansal yağları oluşturan trigliseridleri parçalayarak yani içindeki gliserolu alarak kullanılan alkollerdeki alkol radikali ile yer değiştiren bir ester dönüşüm işlemidir [3]. Biodizel biyolojik olarak parçalanabilir, zehirli değil ve emüsyon göstergeleri en düşük seviyede olup çevrecidir [4]. Petrolde üretilen dizel yakıtına benzer özellikler taşımasında dolayı yağların transesterifikasyonu ile elde edilen biodizel geleceğe yönelik ümit vaat etmektedir. Biodizel üretimi dünyada en fazla 28 ülkede yapılmakta olup bunlarda Almanya, Fransa ve Japonya en çok üretim yapan ülkeler arasında yer almaktadır [5].

Son yıllarda ham petrol fiyatlarındaki artış ve fosil yakıt kaynaklarının sınırlı olması ve çevreyi tehdit etmeleri bitkisel ve hayvansal yağların biodizele dönüştürülmesine ilgiyi artırmıştır. Literatürde yağ ve alkol arasındaki transesterifikasyon reaksiyonunun gerçekleştirmek amacıyla farklı metotlar kullanılmış olup bu metotlara yönelik yapılan çalışmalardan bazıları;

- Birincil ve ikincil alkoller kullanılarak Türkiye'de üretilen pamuk yağında transesterifikasyonla immobilize edilmiş Novazyen 435 enzimi varlığında biodizel üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemle biodizel üretimi için en uygun şartlar 50 °C sıcaklık, yağ: alkol oranı 1:4 ve %30 immobilize enzim ve 7 saat reaksiyon süresi olarak belirlenmiştir. Bu şekilde gerçekleşen transesterifikasyon reaksiyonunda biodizel verimi %94 olarak belirlenmiştir [6].
- Bir başka çalışmada ise sülfone edilmiş kalay, zirkonyum oksitler ve tungstenlenmiş zirkonyum süper katı katalizörleri 200-300 °C de soya yağı ile metanolün transesterifikasyonunda kullanılmış ve biodizel verimi %90 olarak gerçekleştiği bulunmuştur[7].
- Ayçiçek yağı kullanılarak transesterifikasyonla biodizel üretimi için optimum şartlar

belirlenmiştir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlara göre ayçiçek yağında biodizel üretimi için en uygun şartlar; stokiometrik oranda alkol yani 1:3; reaksiyonda kullanılan yağın %0.28'i kadar KOH katalizörü ve sıcaklık 70 °C olarak belirlenmiş olup bu şartlar altında biodizel verimi %96 olarak belirlenmiştir [8]. Başka ilginç bir çalışmada ise yağ kaynağı olarak tütün çekirdeği kullanılmış ve alkol/yağ oranı 6/1 alınarak 55 °C de NaOH katalizörü varlığında 90 dakika süren reaksiyonla biodizel üretimi gerçekleştirilmiştir [9].

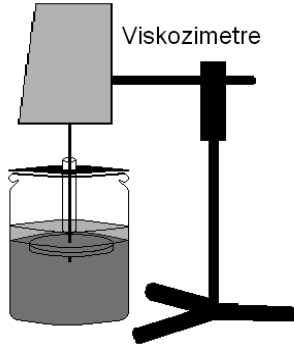
- Bir başka çalışmada ise soya yağının alkol ile transesterifikasyon reaksiyonu; heterojen katalizör olarak Na/Na(OH)/ γ -Al₂O₃ :yağ:alkol oranı 9:1, 60 sıcaklıkta 2h reaksiyon yapıldığında biodizel verimi %92 olarak elde edilmiştir [10].
- Diğer ilginç bir çalışmada ise yağ ve alkol arasındaki transesterifikasyon reaksiyonuna montmorillonite KSF, montmorillonite K10 ve zeolit 3A gibi heterojen katalizörler varlığında mikro dalga ile ısıtmanın etkisi incelenmiştir. Mikrodalga ile 170 °C de ve KSF katalizörü varlığında 60 dakika transesterifikasyon reaksiyonun verimi %51 olarak bulunmuştur [11].

Bu çalışmada ise pamuk yağından biyodizel üretimi sırasında gerçekleşen transesterifikasyon reaksiyonun yürüyüşü viskozite ve iletkenlik değişimi ile takip edildi.

2. UYGULAMA

2.1. Viskozite Ölçümüyle Transesterifikasyon Reaksiyonunun Yürüyüşünün Takip Edilmesi

Transesterifikasyon reaksiyonu esnasında reaksiyonun yürüyüşünün takip edilmesi amacıyla, faz ayırma çizgisinin hemen altında, yani yağ fazında zamana bağlı olarak alınan viskozite değerlerini ölçerek bir dizi deney yapılmıştır. Deneysel çalışmalarda gerçekleştirilmek için viskozimetre (Fungilab marka Visco basic plus model), şilifli erlen, pamuk yağı, metanol, NaOH, KOH kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan ve transesterifikasyon reaksiyonun yürüyüşünün takip edildiği sistem Şekil 1'de verilmiştir.



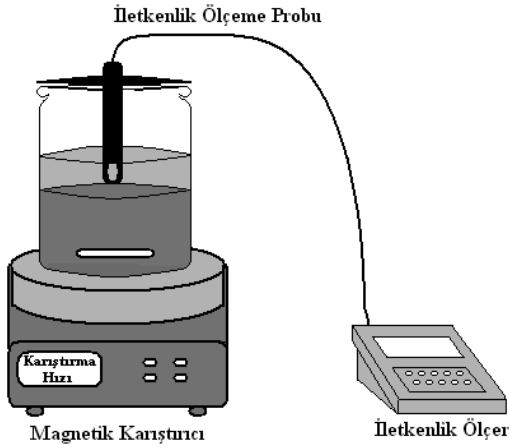
Şekil 1. Yağ ve alkol arasındaki transesterifikasyon reaksiyonunun yürüyüşünün takip edildiği vizkozite ölçüm sistemi

Viskozimetreyle reaksiyonun yürüyüşünün takip edilmesi ve yapılan deneylerde ölçümün hassasiyetini artırmak amacıyla, reaksiyonun nispeten daha yavaş yürümesi için; reaksiyon 1/3, yağ/alkol oranında ve oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Çeşitli oranlarda alınan farklı katalizörlerin miktarları farklı deneyler için ayrı ayrı metanol içerisinde çözülerek, reaktör ortamında ısıtılmaksızın bulunan yağa ilave edildi. Sabit viskozite değerlerine ulaşabilmek ve reaksiyonu hızlı yürütmek için reaksiyon ortamı magnetle karıştırılmadı, karıştırma işini ise düşük bir hızda da olsa viskozimetrenin kendisi gerçekleştirdi. Bu şekilde reaksiyonun belirli zaman aralıklarındaki karakteristiği ortaya konulmuş oldu.

2.2. İletkenlik Ölçümüyle Transesterifikasyon Reaksiyonunun Yürüyüşünün Takip Edilmesi

Transesterifikasyon reaksiyonunun yürüyüşünü takip etmenin bir başka yolu olan iletkenlik ölçümü, yapılan deneylerde reaksiyon mekanizmasının anlaşılması ve yorumlanabilmesi amacıyla gerçekleştirildi ve viskozite ölçümü yöntemiyle paralellik arz ettiği gözlemlendi. Deneysel çalışmalarda, İletkenlik ölçüm cihazı (Inolap, WTW serisi, terminal 740), magnetik karıştırıcı, magnet, şilifli erlen, pamuk yağı, metanol, NaOH, KOH kullanıldı. İletkenlik ölçümü ile transesterifikasyon reaksiyonunun yürüyüşünün takip edilmesi amacıyla yapılan deneylerde, yağ ve biyodizelin iletkenlik değerleri çok düşük olduğu için, iletkenlik değerlerini nispeten yükseltebilmek amacıyla yağ/alkol oranı metanolün iletkenlik değerinin yüksek olması nedeniyle 1/4 alındı, böylece ortamda reaksiyona girerek kaybolan metanol, reaksiyon ilerlerken karışımın iletkenlik değerlerinin düşmesine sebep oldu. Çeşitli oranlarda

alınan farklı katalizörlerin miktarları farklı deneyler için ayrı ayrı metanol içerisinde çözülerek, reaktör ortamında ısıtılmaksızın bulunan yağa ilave edildi. Reaksiyon sabit karıştırma hızı olan 400 devir/dak. ile gerçekleştirildi. Bu şekilde reaksiyonun belirli zaman aralıklarındaki karakteristiği ortaya konulmuş oldu. Deneysel çalışmalarda kullanılan ve transesterifikasyon reaksiyonunun yürüyüşünün takip edildiği iletkenlik ölçüm sistemi Şekil 1'de verilmiştir.

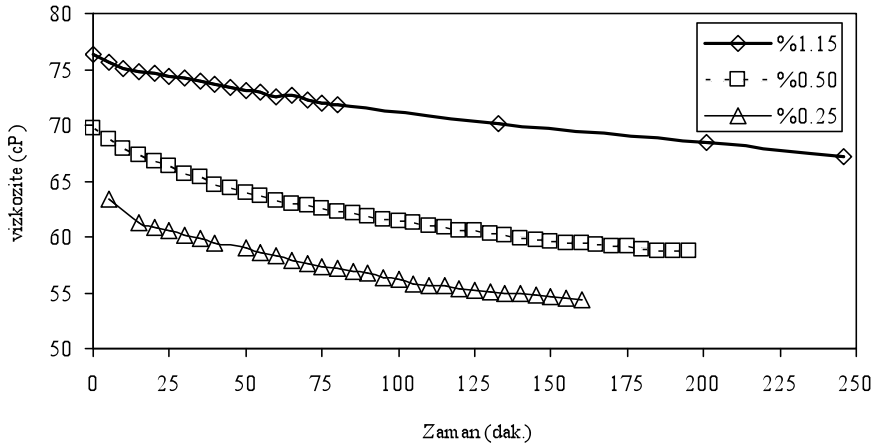


Şekil 2. Yağ ve alkol arasındaki transesterifikasyon reaksiyonunun yürüyüşünün takip edildiği iletkenlik ölçüm sistemi

3. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bilindiği gibi yağ ve alkol arasındaki transesterifikasyonu herhangi bir fiziksel özelliğe bakarak tahmin etmek hiç de kolay değildir. Zira kullanılan pamuk yağı sadece bir yağ asidini içermeyip palmitik, linoleik, oleik v.b. yağ asitlerini de içermektedir. Bu nedenle elde edilecek olan biyodizel de farklı grupları içeren bir karışımdan ibaret olacaktır. Hem pamuk yağındaki grupların oluşturduğu biyodizelin hem de farklı katalizörlere göre elde edilen biyodizellerin farklılığını araştırmak amacıyla bir seri deney yapılmıştır. Bunlardan ilkinde düşük sıcaklıklarda biyodizel üretimi sırasında gerçekleşen transesterifikasyona, farklı katalizörlerin reaksiyonun yürüyüşüne etkisi, karışımın viskozitesi ve iletkenlik değişimleri sürekli izlenerek belirlenmiştir. Literatürde transesterifikasyon reaksiyonunun yürüyüşünün viskozite değişimi ile takip edilebileceği verilmiştir [12].

Bu tez çalışmasında transesterifikasyon reaksiyonunun yürüyüşünün zamana bağlı olarak değişiminin iletkenlik ölçümüyle de yapılabileceği tarafımızdan gösterilmiştir. Bilindiği gibi endüstriyel üretimde bir reaksiyonun ne kadar süreceği ve zamana bağlı olarak davranışının ne olduğu oldukça önemlidir. Şekil 3'te yağ-alkol oranı 1/3 ve 25 °C sıcaklıkta farklı potasyum metoksi oranları için biyodizel oluşumu reaksiyonu yürüyüşünün zamana bağlı olarak değişimi verilmiştir.



Şekil 3. Biodizel üretim yürüyüşünün farklı katalizör miktarları için zamanla değişimi

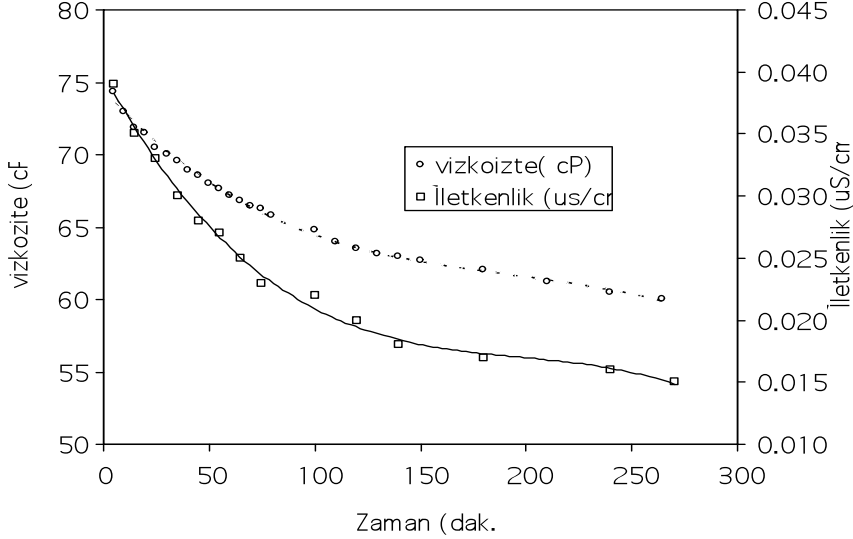
Düşük sıcaklıkta çalışılmasının sebebi reaksiyonun yavaş olarak yürümesini sağlayarak ara basamakların varlığını da net olarak görmektir. Alkol oranının 1/3 seçilmesinin sebebi ise yukarıda da ifade edildiği gibi reaksiyonun hızlı değil yavaş yürümesinin istenilmesindedir. Diğer taraftan yağ/alkol oranının 1/3 seçilmesi, bütün çalışmalarda aynı olduğu ve alkol oranının artışı reaksiyon mekanizmasını değiştirmedeği için kıyaslamada sorun teşkil etmemektedir.

Şekil 4.5'te katalizör yüzdesi yağ baz alınarak verilmiştir. Şekil 3'te görüleceği gibi katalizör oranı %1,15 ile 0,25 arasında değişmekte olup yüksek katalizör oranları için viskozite değişimi düşük katalizör oranlarına göre daha az belirgindir. Bunun bir nedeni, alkol ve yağ karışımında NaOH miktarının artmasıyla viskozitenin de artmış olması, ikinci bir nedeni ise bilindiği gibi elde edilecek biyodizelin viskozitesinin yağ ile alkol arasında bir yerde bulunmuş olması ve biyodizelin üst fazda oluşması sonucu düşük miktarlarda katalizör varlığında reaksiyonun ölçümünün yapıldığı bölgede yavaş yürümesi ve alkol oranının fazla olmasıdır. Şekil 3'te görüleceği gibi yüksek miktarlarda katalizör varlığında

transesterifikasyon reaksiyonu oldukça hızlı gerçekleşmekte, düşük katalizör varlığında ise daha yavaş bir şekilde dengeye ulaşmaya çalışmaktadır. Fakat bütün katalizör oranları için reaksiyonun yürüyüşü birbirine paralellik arz etmektedir.

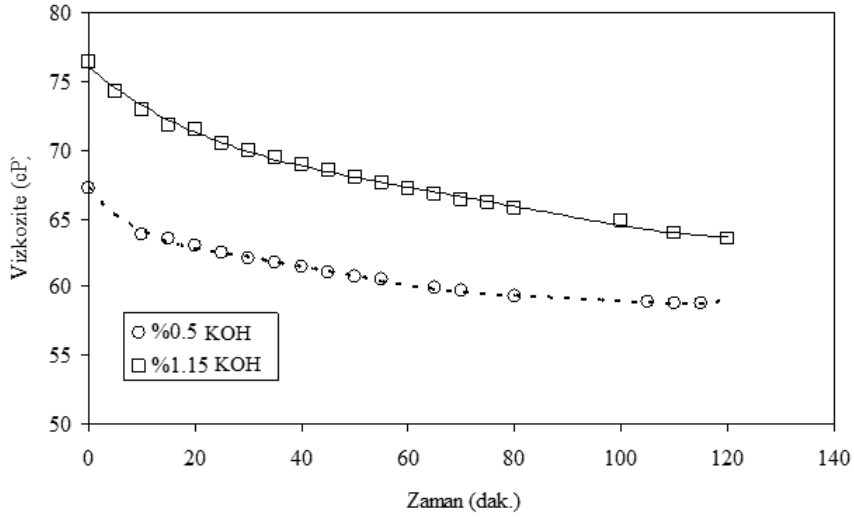
Literatürde yer alan viskozite ölçümü ile biyodizel oluşumunun takibine benzer olarak biz de iletkenliğin kullanabileceğini göstermek için yağ-alkol oranı 1/4, katalizör miktarı ise kullanılan yağın %1.6 'sı kadar NaOH alınarak 25 °C de bir seri deney yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4 de verilmiştir. Şekil 4'te görüleceği gibi iletkenlik ölçümlerindeki davranış ile viskozite ölçümlerindeki davranış birbirine paralellik arz etmektedir. Dolayısıyla tıpkı viskozitede olduğu gibi yağ ile alkol arasındaki transesterifikasyon reaksiyonunu takip etmek için fiziksel yöntemlerden biri olan iletkenlik ölçümü de bir yöntem olabilir. Bu yöntemin optimizasyonu için de ayrı bir çalışma yapılması yerinde olur.

İletkenlikle, oluşan biyodizelin takip edilmesinin mantığı iletkenlik ölçüm cihazının bulunduğu bölgede oluşan ürünle birlikte iletkenlik değerleri değişeceği için bu değişim dönüşümün bir fonksiyonu olarak kabul edilebilmesidir. Zira alkol, yağ ve biyodizelin ayrı ayrı iletkenlik değerleri bilinmektedir.



Şekil 4. Yağ ve alkol arasındaki transesterifikasyon reaksiyon davranışının viskozite ve iletkenliğe bağlı olarak zamanla değişimi

Aynı şekilde tıpkı NaOH'de olduğu gibi, reaksiyon ortamında farklı miktarlarda KOH bulunması durumunda viskozite değişimi zamana bağlı olarak takip edilmiş, elde edilen sonuçlar Şekil 5'de verilmiştir. Şekil 5'te görüleceği gibi KOH varlığındaki davranış düşük katalizör miktarları için viskozite değişimi daha düşük değerlerde, yüksek katalizör miktarlarında ise viskozite değişimi daha fazladır.



Şekil 5. Yağ ve alkol arasındaki transesterifikasyon reaksiyon davranışının viskoziteye bağlı olarak zamanla değişimi

KOH varlığında gerçekleşen transesterifikasyon reaksiyonu NaOH'e göre daha kısa sürede ve daha hızlı oluşmakta diğer taraftan her iki KOH miktarı için 25 dakikaya kadar dönüşüm oldukça hızlı gerçekleşirken daha sonraki zaman sürecinde ise dönüşüm-zaman grafiği doğrusal bir davranış göstermektedir.

Sonuç olarak yağ ve alkol arasındaki transesterifikasyon reaksiyonu sonucu elde edilen biodizelin oluşumu hem viskozite ve hemde iletkenlik değişimi takip edilerek zamana bağlı takip edilebilir. Fakat bu iki yönteminde gerek farklı sıcaklıklarda ve gereksede farklı katalizör oranlarında daha ayrıntılı çalışılması yerinde olur.

KAYNAKLAR

1. Srivastava, A., Prasad, R.,(1990) Triglycerides- based diesel fuels, Renewable and sustainable Energy Reviews, Vol.4 No.2 pp.111-133
2. Fangrui, Ma., Milford, A. Hanna, (1999) Biodiesel production: a review1, Bioresource Technology Vol.70 pp.1-15
3. Clark, S.J., Wagner, L., Schrock, M.D., Pinnaar, P.G. ,(1984) Methyl and ethyl esters as renewable fuels for diesel engines, JAOCS Vol.61 pp.1632–1638
4. Krawczyk, T., (1996) Biodizel-Alternative fuel makes inroads but hurtles remain, Inform Vol.7 pp. 801-829
5. Ranses, A.R., Glaser, L.K. and Price, J.M., (1999) Potential biodiesel markets and their economics effect on the agricultural sector, Indust. Crop Prod. Vol.9 pp.151–162.
6. Köse, O., Tüter M., Aksoy, A.A., (2002) Immobilized *Candida antarctica* lipase-catalyzed alcoholysis of cotton seed oil in a solvent-free medium, Bioresource Technology Vol.83 pp.125–129
7. Furuta, S., Matsubishi,H., Arata, K.,(2004) Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure, Catalysis Communications Vol.5 pp.721–723
8. Antol, G., Tinaut, F.V., Briceno, Y., Castano, V., Perez, C., Ramirez, A.I.,(2002) Optimisation of biodiesel production by sunflower oil transesterification, Bioresource Technology Vol.83 pp.111–114
9. Usta, N.,(2005) Use of tobacco seed oil methyl ester in a turbocharged indirect injection diesel engine, Biomass and Bioenergy Vol.28 pp.77-86
10. Kim, HJ., Kang BS., Kim MJ., Park YM., Kimb, DK., Lee, JS., Lee,KY., (2004) Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst, Catalysis Today Vol. 93–95 pp.315–320
11. Kouzu, M., Kasuno, T., Tajika,M., Sugimoto,Y., Yamanaka, S., Hidaka, J. Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production Fuel Vol.87 No.12 pp 2798-2806
12. Phillippis, F.De., Giavarini, C., Scarsella, M., Sorrentino M. (1995) Transesterification processes for vegetable oils a simple control method of metyl ester content, J. Am. Oil hem. Soc. Vol. 72 No.11 pp1399-1404

