

Heterojen Katalizör Tasarımli Biyodizel Üretimi

Zafer Ömer ÖZDEMİR¹ Halil MUTLUBAŞ^{2*}

ÖZET: Biyodizel, hayvansal ve bitkisel yağların katalizör eşliğinde kısa zincirli alkoller ile (metil alkol gibi) transesterifikasyon reaksiyonu sonucu oluşan sıvı formulu bir yakıttır. Bu çalışmada mısır yağı kullanılarak biyodizel (Yağ Asidi Metil Esterleri) üretimi gerçekleştirildi. Biyodizel üretimi için kitosan biyopolimerinin -NH₂ grubunun klasik ısıtma yöntemleriyle, farklı yapıdaki aminoasitlerin modifikasyonu sağlanarak heterojen katalizörler tasarlandı. Tasarlanan katalizörler ile biyodizel üretimi iki farklı şekilde gerçekleştirildi. İlk olarak geleneksel yöntemlerle biyodizel üretimi gerçekleştirildi. Daha sonra mikrodalga destekli biyodizel üretimi gerçekleştirildi. Elde edilen biyodizel yakıtlarının kalite kontrolü için; % verim testi, viskozite tayini, parlama noktası tayini, UV-VIS analizi, pH tayini ve yoğunluk analizleri yapıldı. Tasarlanan katalizörlerin biyodizel üretimindeki etkileri çizelgeler halinde gösterildi ve elde edilen sonuçlar TS EN 14214 yakıt standardına göre kıyaslandı. Üretilen biyodizel numunelerinin yakıt özelliklerinde iyileşme görüldü.

Anahtar Kelimeler: Biyodizel, Heterojen Katalizörler, Transesterifikasyon.

Production Biodiesel of Heterogeneous Catalyst Designed

ABSTRACT: Biodiesel is a liquid form fuel formed by transesterification reaction of animal and vegetable oils with short-chain alcohols (such as methyl alcohol) in the presence of catalyst. In this study, biodiesel (Fatty Acid Methyl Esters) was produced by using corn oil. For the production of biodiesel, heterogeneous catalysts have been designed by modifying the amino acids of different structure with the classical heating methods of the -NH₂ group of chitosan biopolymer. Biodiesel production with designed catalysts was carried out in two different ways. In the first instance biodiesel production was carried out by traditional methods. Subsequent to, microwave-assisted biodiesel production was performed. For the quality control of biodiesel fuels obtained; % yield test, viscosity determination, flash point determination, UV-VIS analysis, pH determination and density analysis were performed. The effects of designed catalysts on biodiesel production are shown in tables and the results are compared according to TS EN 14214 fuel standard. The fuel properties of the produced biodiesel samples improved.

Keywords: Biodiesel, Heterogeneous Catalysts, Transesterification.

¹ Zafer Ömer ÖZDEMİR (Orcid ID: 0000-0002-8362-3136), Sağlık Bilimleri Üniversitesi, Analitik Kimya Anabilim Dalı, İstanbul, Türkiye

² Halil MUTLUBAŞ (Orcid ID: 0000-0002-8079-5290), Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Enerji Sistemleri Mühendisliği, Kırklareli, Türkiye

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Halil MUTLUBAŞ, e-mail: halil.mutlubas@hotmail.com

Bu çalışma Halil MUTLUBAŞ'ın yüksek lisans tezi'nin bir bölümüdür.

GİRİŞ

Günümüzde artan nüfus miktarı, paralelinde kullanılan enerji miktarını da arttırmıştır. Yaygın olarak kullanılan fosil kaynaklı yakıtların tükenebilir olması, sera gazı emisyonları oluşturması, çevresel kirliliği arttırması ve fosil yakıtların bölgesel enerjiler olmasından dolayı, enerji üzerine yapılan araştırmalar yenilenebilir enerji kaynaklarına yöneliktir (Vinoth Arul Raj ve arkadaşları, 2019). Dünya’da her yıl ortalama 150-160 milyar ton civarında biyokütle hammadde üretilmektedir. Ancak, üretilen hammaddelerin yalnızca %10’u ticari amaçla kullanılmaktadır (Keera ve arkadaşları, 2018). Sahip olunan bu devasa hammadde kaynağının kullanılması için çalışmalar her geçen gün artış göstermektedir (He ve arkadaşları, 2015; Oğuz ve arkadaşları, 2012; Özdemir ve Mutlubaş, 2016). Bu çalışmada

biyokütle enerjisinin alt dalı olan biyodizel üretiminden bahsedilecektir. Biyodizel; hayvansal ve bitkisel kaynaklı yağların, kimyasal yöntemlerle transesterifikasyon reaksiyonu sonucu oluşan sıvı formulu yakıttır. Biyodizel, çevre dostu bir yakıttır (Kumar ve arkadaşları, 2019). Biyodizel hammadde olarak genellikle bitkisel kaynaklı ayçiçeği yağı, mısır yağı, kanola yağı ve aspir yağı kullanılır. Alkol olarak ise kısa zincirli metil alkol tercih edilmektedir (Kumaravel ve arkadaşları, 2016; Samad ve arkadaşları, 2018) Biyodizel yakıtı, diğer fosil kökenli yakıtların kimyasal ve fiziksel özelliklerine benzerlik gösterir (Chaudhary ve arkadaşları, 2019; İlkılıç ve Çılgın, 2014; Ott ve arkadaşları, 2018). Bu nedenle fosil yakıtlarla birlikte harmanlanarak da kullanılabilir. Fosil yakıt-biyodizel harmanlama oranları Çizelge 1’de gösterilmektedir.

Çizelge 1 Biyodizel-dizel yakıt karışım oranları (Ghorbani ve Bazooyar, 2012).

Biyodizel/Dizel Karışımı	Açıklama
B100	% 100 Biyodizel
B50	% 50 Biyodizel + % 50 Dizel
B20	% 20 Biyodizel + % 80 Dizel
B5	% 5 Biyodizel + % 95 Dizel
B2	% 2 Biyodizel + % 98 Dizel

Biyodizel yapı olarak, C₁₆-C₁₈ orta uzunlukta yağ asidi zincirlerinden meydana gelen etil veya metil ester yapılı sıvı formulu bir yakıttır (Behçet ve arkadaşları, 2012; Sahar ve arkadaşları, 2018). Biyoyakıtlar sınıfında yer alan biyodizel çevre dostu bir yakıt olmasının yanında, bölgesel kalkınmanın da temelini oluşturmaktadır (Vicente ve arkadaşları, 2017). Biyodizel düşük emisyon değerine, anti-toksit ve biyobozunur özellikleriyle fosil yakıtlara alternatif bir kaynak olmuştur (Bashir, Thiri, Yang, Yang, & Safdar, 2018). Biyodizel ayrıca “Yağ Asidi Metil Esteri (YAME)” olarak da bilinmektedir (Tercini ve arkadaşları, 2018). Biyodizel üretimi genellikle homojen katalizörlü sistemlerde transesterifikasyon reaksiyonuyla gerçekleştirilir (Mohadesi ve arkadaşları, 2019). Fakat, homojen katalizörlü üretimlerde reaksiyon ortamından

katalizörün uzaklaştırılmasının zor olması, biyodizelin safsızlığı ve serbest su ve yağ asitlerinin varlığında yan ürün olarak sabun oluşumu gibi dezavantajlardan dolayı biyodizel üretiminde araştırmalar yüksek verim sağlayan heterojen katalizörlerin kullanımına yönelmiştir (Ma ve arkadaşları, 2017).

Bu çalışmada, kitosan biyopolimerinin yapısında bulunan -NH₂ gruplarına farklı yapıdaki aminoasitler modifiye edilerek biyodizel üretimi için heterojen katalizörler tasarlamak amaçlanmıştır. Elde edilen katalizörler ile geleneksel yöntemlerle ve mikrodalga destekli biyodizel üretimi gerçekleştirilmiştir. Ulaşılan sonuçlar TS EN 14214 yakıt standardı ile kıyaslanıp, tasarlanan katalizörlerin biyodizel üretimindeki etkisi incelenmiştir. Araştırma; biyodizel üretiminde yeni bir katalizör

geliştirmeyi hedeflediği için enerji üretimi açısından oldukça önemlidir.

MATERYAL ve YÖNTEM

Biyodizel üretiminde hammadde olarak mısır yağı kullanıldı. Mısır yağı ticari olarak satın alındı. Biyodizel üretimi için kullanılan sarf malzemelerin listesi Çizelge 2’de gösterilmektedir.

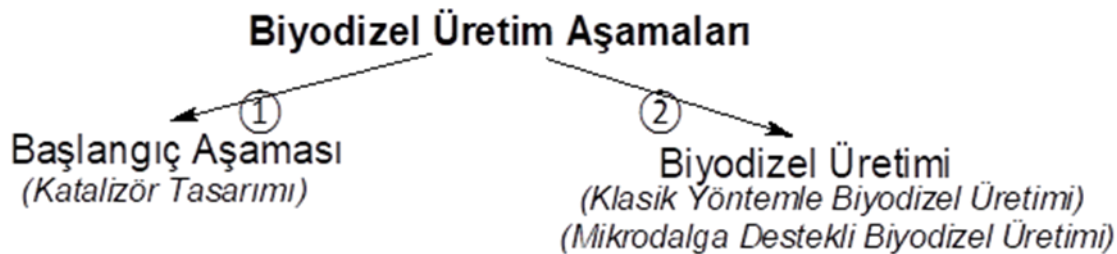
Çizelge 2’de gösterilen DMF organik bileşik olup aminoasitlerin modifikasyonu esnasında çözücü olarak kullanıldı ve kitosanın yapısında bulunan $-NH_2$ gruplarının açılmasını sağladı. DCC’de organik bileşik olup katalizör tasarlama aşamasında aminoasitleri birbirlerine bağlamak için kullanıldı. L-Arginine, Leucine, Glutamik asit, PAA ve Bromo asetik asit aminoasit olup katalizör tasarlama aşamasında kullanıldı. Çalışmada kullanılan sarf malzemeler tamamı ticari olarak satın alındı.

Çizelge 2. Biyodizel üretiminde kullanılan sarf malzemeler.

Malzeme Adı	Marka
Mısır Yağı	Ticari
Metil Alkol (MeOH)	Labkim
Kitosan	Sigma-Aldrich
Sodyum Hidroksit (NaOH)	Riedel De Haen
Magnezyum klorür hekza hidrat ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$)	Merck
Dimetil Formaldehit (DMF)	Sigma-Aldrich
N,N'-Dicyclohexylcarbodiimide (DCC)	Sigma-Aldrich
L-Arginine	Sigma-Aldrich
Leucine	Sigma-Aldrich
Glutamik Asit	Sigma-Aldrich
Poliakrilik asit (PAA)	Sigma-Aldrich
Bromo Asetik Asit	Sigma-Aldrich

Biyodizel üretimi için farklı aminoasitler kullanılarak kitosan biyopolimeri varlığında katalizörler tasarlandı. Tasarlanan katalizörler ile ayrı ayrı biyodizel üretimi gerçekleştirildi. Ayrıca elde edilen katalizörlerin verimini kıyaslamak

amacıyla sadece kitosan biyopolimeri ile de biyodizel üretimi gerçekleştirildi. Oluşturulan katalizörler ile biyodizel üretimi iki aşamada iki farklı şekilde gerçekleştirildi. Şekil.1’de biyodizel üretim aşamaları gösterilmektedir.



Şekil 1. Biyodizel üretim aşamaları.

Başlangıç Aşaması (Katalizör tasarımı)

Katalizör sentezleme aşamasında izlenen basamaklar aşağıda ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

1. Basamak: 10 mili litre (mL) DMF tartılarak 100 mL beher içerisine alındı. Kitosandan 1 gram (g) tartılarak DMF ile karıştırıldı. Beher manyetik karıştırıcı üzerinde 10 dakika (dk) karıştırıldı. Buradaki amaç

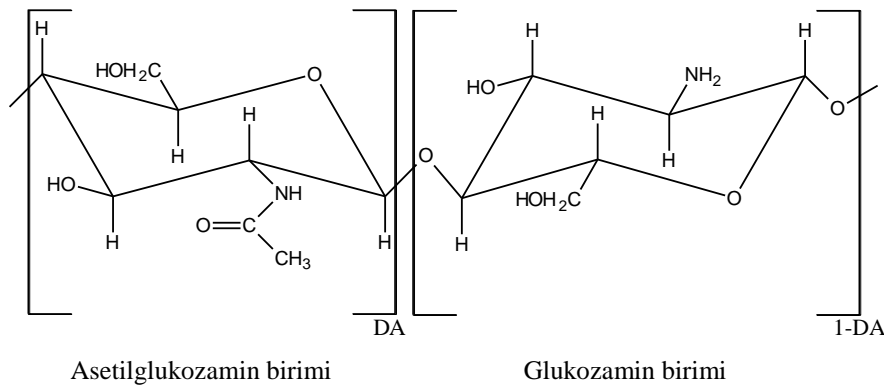
kitosanın şişmesini sağlamaktır (-NH₂ gruplarının açılması). Böylece diğer kimyasal maddeler ile kolay etkileşim sağlayabilecektir. Kitosanın yapısı Şekil.2’de gösterilmektedir.

2. Basamak: 0.5 gram DCC tartılarak kitosanın bulunduğu beher içerisine alındı. 1-3 dakika karıştırıldı. Kitosan ile etkileşime girerek aminoasidin bağlanması sağlandı.

3. Basamak: 0.5 g aminoasit tartılarak beher içerisine alındı. Daha sonra 24 saat boyunca karıştırma işlemine devam edildi. Böylece aminoasitler bağlanarak katalizör sentezlendi. Bahsedilen işlemler 7 adet numune için ayrı ayrı yapıldı. Çizelge.3’te kullanılan kimyasal malzemelerin listesi gösterilmektedir.

4. Basamak: Deney süresi dolduğunda beherler sırasıyla 50 mL hacimli falcon tüpler

içerisine alındı. Beher içerisinde kalan maddeler DCC ile yıkanarak alındı. Falcon tüpler santrifüj cihazına yerleştirildi ve merkez kaç etkisiyle katı kısım dibe çöktürüldü. Üstte kalan sıvı kısım alındı. Bir sonraki aşamada elde edilen ürünler süzgeç kâğıdı ile süzüldü. Geriye katı haldeki katalizör kaldı. Katalizörün yapısında bulunan eser miktardaki aminoasitleri gidermek için katalizörler metanol çözeltisi ile yıkandı. Yıkama işleminden sonra katalizörler süzgeç kâğıdına boşaltılarak kurumaya bırakıldı. Kuruma işleminden sonra elde edilen örnekler cam tüplerde muhafaza altına alındı.



Şekil 2. Kitosanın genel gösterimi (DA: Asetilasyon derecesi) (Özdemir, 2014).

Çizelge 3. Katalizör tasarımı için kullanılan kimyasal maddelerin oranları.

No	I. Basamak	II. Basamak	III. Basamak
1	10 ml DMF + 1.000 g Kitosan	0.510 g DCC	1.003 g L-Arginine
2	10 ml DMF + 1.002 g Kitosan	0.541 g DCC	1.003 g Leucine
3	10 ml DMF + 1.001 g Kitosan	0.511 g DCC	1.001 Glutamik Asit
4	10 ml DMF + 1.001 g Kitosan	0.565 g DCC	0.505 g L-Arginine + 0.505 g Leucine
5	10 ml DMF + 1.000 g Kitosan	0.502 g DCC	0.501 g Glut. Asit + 0.503 g Leucine
6	10 ml DMF + 1.000 g Kitosan	0.518 g DCC	1.024 g PAA
7	10 ml DMF + 1.000 g Kitosan	0.532 g DCC	1.036 g Bromo Asetik Asit

7 ayrı numune için 7 ayrı katalizör elde edildikten sonra ikinci aşama olan biyodizel üretimi gerçekleştirildi. İlk olarak geleneksel yöntemlerle biyodizel üretimi gerçekleştirildi. Akabinde mikrodalga destekli biyodizel üretimi gerçekleştirildi.

Biyodizel Üretimi

Geleneksel yöntemle biyodizel üretimi

Geleneksel yöntemle biyodizel üretiminde hammadde olarak mısır yağı kullanıldı. Üretim transesterifikasyon reaksiyonu ile gerçekleştirildi. 250 mL yağ tartılarak 600 mL hacimli beher içerisine alındı. Manyetik ısıtıcı

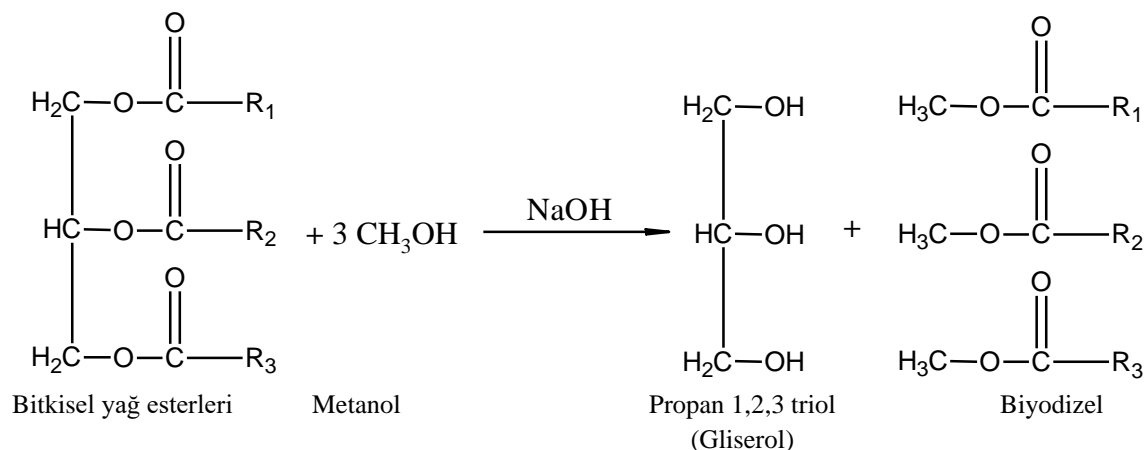
üzerine yerleştirilen beher termometre kontrolü ile 55°C'ye kadar ısıtıldı. Tasarlanan katalizör 0.5 g tartılarak beher içerisine aktarıldı. (Bu işlem 7 farklı katalizör için ayrı ayrı yapıldı.) 250 mL'lik erlen içerisinde metanol çözeltisi hazırlandı. (50 mL MeOH+1.5 g NaOH) 55°C'ye kadar ısıtılan mısır yağı + katalizör karışımı içerisine metanol çözeltisi yavaş yavaş eklendi ve böylece transesterifikasyon reaksiyonu başladı. Daha sonra beher 24 saat dinlenmeye bırakıldı. Süre sonunda iki fazlı karışım elde edildi.

Alt fazda yoğunluktan dolayı gliserin birikti. Üst fazda ise biyodizel oluştu. Ayrım hunisi yardımıyla biyodizel gliserinden ayrıldı. Elde edilen biyodizel içerisinde eser miktarda kalan maddeler saf su ile yıkanarak uzaklaştırıldı. Son olarak suyun bıraktığı eser miktardaki maddeler kurutucu eklenerek uzaklaştırıldı. Kurutucu olarak MgCl₂.6H₂O kullanıldı. Hidrat kısmı kül fırınında uzaklaştırıldı. Elde edilen biyodizelin yakıt kalitesini test etmek için % verim analizi, pH tayini, parlama noktası tayini, UV-VIS analizi, viskozite testi yapıldı. Elde edilen sonuçlar Çizelge.4'te gösterilmiştir. Elde edilen veriler ise biyodizelin TS EN 14214 yakıt standardıyla kıyaslandı.

Mikroalga destekli biyodizel üretimi

Hammadde olarak mısır yağı kullanıldı. Mısır yağı 250 mL tartılarak mikroalga deney tüpüne dolduruldu. Mikroalga cihazı olarak Milestone-Microsynth marka mikroalga cihazı kullanıldı. Mikroalga cihazı, 230 Volt (V) ve 50

Hertz (Hz) güç kapasitesine sahiptir. Mikroalga cihazının sıcaklık ayarı yapıldı. (55 °C) Daha sonra tasarlanan katalizörler deney tüpüne aktarıldı ve ısıtma işlemi başladı. Metanol çözeltisi ayrı bir erlen de hazırlandı. (50 mL MeOH+1.5 g NaOH) Mikroalga tüpleri içerisinde bulunan yağlar istenilen sıcaklığa ulaştığı zaman metanol çözeltisi ayrı ayrı tüplere eklendi. Metanol çözeltisinin eklenmesiyle transesterifikasyon reaksiyonu başladı. Reaksiyon sonunda elde edilen biyodizel-gliserin karışımı kaplara alınarak beklemeye bırakıldı. (24 saat) Bekleme sonunda iki fazlı karışım elde edildi. Alt fazda yoğunluk farkından dolayı gliserin ve üst fazda biyodizel oluştu. Elde edilen biyodizel örneklerinin teste hazır hale gelmesi için geleneksel üretimde uygulanan basamaklar sırasıyla uygulandı. Daha sonra yakıt kalite kontrol testleri yapıldı. Elde edilen sonuçlar Çizelge.5'te gösterilmiştir. Hazırlanan 7 farklı katalizör için ayrı ayrı hem geleneksel yöntemle hem de mikroalga destekli yöntemle biyodizel üretimi gerçekleştirildi. Ayrıca saf kitosan kullanılarak da biyodizel üretimi iki farklı yolla gerçekleştirildi. Çünkü, aminoasitler kitosan varlığında üretildiği için kitosanın tek başına kullanılmasıyla elde edilen biyodizelin yakıt kalitesini, diğer üretimlerle kıyaslayıp tasarlanan katalizörlerin kalitesini test etmek amaçlandı. Elde edilen sonuçlar Çizelge.6'da gösterilmiştir. Şekil.3'te ise biyodizel üretiminde gerçekleşen transesterifikasyon reaksiyonu gösterilmektedir.



Şekil 3. Transesterifikasyon reaksiyonu (Mutlubaş ve Özdemir, 2016).

Biyodizel üretiminde iki reaksiyon meydana gelir. Birinci reaksiyon bitkisel yağ esterleri ile metanol çözeltisi arasındaki katalizör eşliğinde gerçekleşen metil ester üretimi olup ürün olarak biyodizel ve gliserin oluşur. İkinci reaksiyonda ise serbest yağ asitleri ile sodyum metanol çözeltisi arasındaki reaksiyonda metanol ve sabun üretilir. Şekil.3'te gösterilen reaksiyonda R¹, R² ve R³ karbon ve hidrojen atomlarının uzun zincirleridir ve bu zincirler yağ asidi zinciri (biyodizel) olarak da isimlendirilir.

Biyodizel Yakıt Testleri

% Verim analizi

Mısır yağı kullanılarak elde edilen biyodizel örneklerinin % verim analiz formülü Eşitlik 1.'de gösterilmektedir.

$$\% Verim = \frac{\text{Oluşan ürün (L)}}{\text{Reaksiyona giren madde (L)}} \times 100 \quad (1)$$

Yoğunluk analizi

Yoğunluk, birim hacmin ağırlığı olarak tanımlanabilir. Yoğunluk, yanma noktasında ısı değeri belirleyen bir etken olduğu için üretilen biyodizel numunelerinde yoğunluk hesabı yapılmıştır. 20°C sıcaklıkta, 20 mL hacimde numuneler tartılır ve Eşitlik 2.'ye göre hesaplama yapılır. Mısır yağının yoğunluğu 25°C sıcaklıkta 20 mL yağ numunesi tartılarak 0,922 g mL⁻¹ olarak ölçülmüştür. (d-Yoğunluk (g mL⁻¹); m-Kütle (g); V-Hacim (mL))

$$d = \frac{m}{V} \quad (2)$$

Viskozite tayini

Mısır yağı ile elde edilen biyodizel örneklerinin viskozite tayini "Falling Ball Viscometer" yöntemiyle hesaplanmıştır. Viskozite tayini için kullanılan formül Eşitlik 3.'te gösterilmektedir. (m - Sentipoz viskozitesi; r_t - Metal bilye yoğunluğu; r - Sıvının Yoğunluğu; t - Düşme Süresi; K - Dönüşüm Faktörü)

$$m = K(r_t - r)t \quad (3)$$

Viskozite tayini için kullanılan bilyenin teknik özellikleri: Ağırlık 5.6 g, Çap 1 cm, Hacim 0.523 cm³, Yoğunluk 10.71 g cm⁻³ şeklindedir.

Parlama noktası tayini

Parlama noktası, sıvı buharının alevlenebilir bir atmosferde meydana getirdiği en yüksek sıcaklık olarak tanımlanır. Ortalama 100-120 mL biyodizel numunesi metal bir kap içerisine alındı ve içine ısı probu yerleştirildi. Bek alevi yardımıyla ısıtma işlemi başladı. Ateş direkt olarak biyodizele temas etmedi. Kabın ısınmasıyla biyodizelin sıcaklığı yükseldi. Isı probunun bağlı olduğu kontrol paneli sıcaklığın değerini gösterir. Yakıt belli bir sıcaklığa ulaştığında sönmeyecek şekilde yanmaya başladı. Bu esnadaki sıcaklık yakıtın parlama noktası olarak tayin edildi.

pH tayini

Mısır yağından elde edilen biyodizel örneklerinin pH tayini Jenco marka tezgah üstü pH metre ile test edilmiştir.

UV-VIS analizi

Mısır yağından elde edilen biyodizel numunelerin UV analizi için Shimadzu UV-2600 marka Uv-Vis spektrofotometre cihazı kullanıldı. Analiz için iki küvet kullanıldı. UV spektrofotometrenin çalışma prensibine göre analiz için iki farklı ışık kaynağı kullanılır. Bunlardan biri UV'de, biri görünür bölgede bant oluşturur. İlk küvete biyodizelin eldesinde kullanılan hammadde yağ dolduruldu. İkinci küvete ise biyodizel numunesi dolduruldu. Işın demetlerinden biri sadece ilk küvetten geçirildi (Kör). Diğer eşdeğer küvetten de ışın geçirilerek aralarında oluşan etkileşimler bir noktada odaklandı. Böylece numunenin etkileşimleri ortaya çıkmaktadır. Kör olarak adlandırılan nokta, hammaddenin bulunduğu küvetten geçen ışık şiddetini belirtir. Burada okunan değer I₀ değeri olarak nitelendirildi. Biyodizelin bulunduğu küvetten geçen ışın ise I ışını olarak nitelendirildi. Bu değerler elektronik dedektörde okunarak değerlendirilmiştir. Yapılan bu işlem hem UV 200-400 nanometre (nm) hem de 400-

800 nm monokromatik ışınlar için tarandı. Hammaddenin absorbands aralığı tespit edildikten sonra sıfırlama yapıldı. Diğer küvette yer alan biyodizel örneği hammaddenin absorbands aralığına göre belirlendi. Analizde absorbands aralığı olarak 355 nm ve 395 nm temel alındı. Işığın geçme miktarı ve absorplama miktarları için Eşitlik 4. ve Eşitlik 5. kullanıldı.

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (4)$$

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad (5)$$

BULGULAR ve TARTIŞMA

Heterojen katalizör tasarımı biyodizel örneklerinin kalite testleri Çizelge 4 ve Çizelge 5'te gösterilmektedir. Normal kitosan kullanılarak üretilen biyodizel örneklerinin kalite kontrol verileri ise Çizelge 6'da gösterilmektedir.

Çizelge 4 Heterojen katalizörlü geleneksel yöntem ile elde biyodizel örneklerinin kalite kontrol verileri.

No	Toplam miktar (mL)	% Verim	Viskozite (cP)	Parlama Noktası (°C)	Yoğunluk (g cm ⁻³)	Absorbans	pH
1	247	82.33	1.46	155	0.8511	0.119	6.37
2	240	80	1.43	150	0.8514	0.207	6.42
3	246	82	1.51	158	0.9000	0.291	6.93
4	243	81	1.67	157	0.8512	0.120	6.36
5	252	84	1.80	160	0.8515	0.206	6.43
6	245	81.66	1.50	152	0.8999	0.292	6.91
7	242	80.66	1.46	150	0.8756	0.285	6.97

Çizelge 5 Heterojen katalizörlü mikrodalga destekli üretilen biyodizel örneklerinin kalite kontrol verileri.

No	Toplam miktar (mL)	% Verim	Viskozite (cP)	Parlama Noktası (°C)	Yoğunluk (g cm ⁻³)	Absorbans	pH
1	248	82.66	1.45	157	0.8510	0.120	6.33
2	247	82.33	1.42	152	0.8215	0.205	6.45
3	247	82.33	1.50	159	0.8999	0.295	6.86
4	244	81.33	1.65	157	0.8514	0.121	6.39
5	254	84.66	1.81	159	0.8612	0.207	6.45
6	248	82.66	1.56	155	0.9012	0.293	6.93
7	245	81.66	1.47	154	0.8817	0.287	6.98

Çizelge 6 Normal kitosan kullanılarak elde edilen biyodizel örneklerinin kalite kontrol verileri (1.Klasik Yöntem ile Üretim, 2.Mikrodalga Destekli Üretim).

No	Toplam miktar (mL)	% Verim	Viskozite (cP)	Parlama Noktası (°C)	Yoğunluk (g cm ⁻³)	Absorbans	pH
1	245	81,66	1,56	152	0,8886	0,295	6,62
2	247	82,33	1,72	167	0,8514	0,282	6,31

Bu çalışmada biyodizel üretimi için kitosan biyopolimeri kataliz görevinde kullanılmıştır. Kitosan doğada en yaygın bulunan biyopolimerdir. Birçok alanda kullanılan kitosanın çevreye bir zararı bulunmamaktadır. Çalışmada farklı yapıdaki aminoasitlerle birlikte kitosanın deastilasyon derecesi sayesinde kitosanın modifikasyonu sağlanarak heterojen

katalizörler tasarlanmıştır. Buradaki amaç üretimde yüksek verimlilik sağlamaktır.

Biyodizel üretiminde, mikrodalga enerjisi ile yapılan esterleşme reaksiyonu, geleneksel ısıtma yönteminden daha yüksek verim sağlamıştır. Mikrodalga cihazı, kısa sürede hızlı ısıtma ve fazla miktarda numune ile çalışma

imkânı sağladığından, geleneksel yöntemle göre daha avantajlıdır.

Viskozite, sıvıların akışkanlara karşı gösterdiği direnç olarak tanımlanabilir. Dizel yapıdaki yakıtlar için viskozite, yakıtın yağlanması ve yakıtın yanma odasına püskürtülmesinde önemli bir yere sahiptir. Türkiye’de ulaşım amaçlı kullanılan biyodizel yakıt standardı TS EN 14214 yakıt standardıdır. Çalışmada üretilen biyodizel yakıt numuneleri TS EN 14214 yakıt standardına uyar. Dahası viskozite değeri Amerikan standardı olan ASTM D 6751 yakıt standardına da uyumluluk gösterir.

Yoğunluk, özgül ağırlık olarak tanımlanmaktadır. Biyodizel yakıtlarda yoğunluk miktarı önemli bir parametredir. Yapılan çalışmada biyodizel örneklerinin yoğunlukları TS EN 14214 yakıt standardına uymaktadır. Yoğunluk değeri $0,86 \text{ gcm}^{-3}$ ile $0,90 \text{ gcm}^{-3}$ arasında olması gerekmektedir. Elde edilen yoğunluk sonuçları bu parametreler arasındadır.

Parlama noktası, dizel yakıtların güvenilirliği açısından önemli bir husustur. Parlama noktasının değeri ne kadar yüksek ise yakıtın taşınabilirlik güvenilirliği de o derece yüksektir. Elde edilen parlama noktası sonuçlarında biyodizel örnekleri TS EN 14214 yakıt standardına ve ASTM D 6751 Amerikan yakıt standardına uymaktadır.

Biyodizel üretiminde kullanılan hammaddeler asidik özellik gösterdiği için, elde edilen biyodizel örneklerinin pH değeri de 0 ile 7 arasında olmalıdır. Bu durum yakıtın asidik özellik taşıdığına göstergesidir. Yakıtlar istenilen pH değerleri arasındadır.

Mısır yağından elde edilen biyodizel numunelerin UV-VIS sonuçlarına bakıldığında absorbans değerleri 0.120 ile 0.300 civarındadır. Bu durum yakıtın absorplama özelliğinin düşük olduğunu ve yakıtın dış etkenlerden fazla etkilenmeden özelliğini koruduğunu göstermektedir. Elde edilen sonuçlara göre üretilen biyodizel numuneleri güvenli bir şekilde ve uzun süre depo edilebilir.

Kitosanın modifikasyonu ile tasarlanan heterojen katalizörler ile üretilen biyodizel örnekleri, normal kitosan ile üretilen biyodizel örnekleri ile kıyaslandığında; tasarlanan katalizörlerin biyodizel üretiminde daha yüksek verim sağladığı görülmüştür.

SONUÇ

Enerji, günümüz dünyasında vazgeçilmez unsurlardandır. Türkiye enerji ihtiyacının büyük bir kısmını fosil kökenli yakıtlardan karşılamaktadır. Fosil kökenli yakıtlar hem tükenen kaynaklardır hem de CO₂ salımı yapan enerji kaynaklarıdır. Bu durum çevresel kirliliğe neden olmasının yanı sıra ülkemizi dışa bağımlı hale getirmektedir. Türkiye enerji ihtiyacını alternatif enerji kaynaklarından karşılayarak dışa bağımlılığı azaltabilir. Bu çalışmadaki amaç, alternatif enerji kaynakları sınıfında yer alan biyodizelin yakıt özelliklerini iyileştirmek ve yakıt kalitesi arttırmaktır. Kullanılan yöntemler ile en verimli üretim basamağı araştırılmıştır.

Doğada selülozdan sonra en çok bulunan biyopolimer kitindir. Kitinin deasetile edilmesiyle kitosan elde edilir. Bu çalışmada kitosan biyopolimeri farklı aminoasitler ile modifiye edilerek katalizör tasarlanmıştır. Elde edilen katalizörler ile üretilen biyodizel örneklerinin yakıt kalitesinde iyileşme görülmüştür. Ve elde edilen katalizörler geliştirilerek biyoyakıt alanında yeni bir çalışma zemini oluşturabilecek potansiyel sağlamaktadır. Oluşturulan katalizörler çevreye duyarlı özellikte olduğu için çevre dostu yakıt olarak sınıflandırılabilir.

Türkiye’de kullanılan ulaşım amaçlı biyodizel TS EN 14214 yakıt standardının verileri incelendiğinde üretilen biyodizel yakıtlarının viskozite değerleri, yoğunluk değerleri, parlama noktası değerleri standarda uygundur. Sonuç olarak tasarlanan katalizörlerle transesterifikasyon reaksiyonu kullanılarak klasik yöntemlerle ve mikrodalga destekli üretilen yakıtların kalitesinde iyileşme görülmüştür.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Kırklareli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından, KLÜBAP-088 numaralı proje ile desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

- Bashir M A, Thiri M, Yang X, Yang Y, Safdar A M, 2018. Purification of biodiesel via pre-washing of transesterified waste oil to produce less contaminated wastewater. *Journal of Cleaner Production*, 180: 466-471.
- Behçet R, Aydın S, Çakmak A, 2012. Bitkisel ve Hayvansal Atık Yağlardan Üretilen Biyodizellerin Tek Silindirli Bir Dizel Motorda Yakıt Olarak Kullanılması. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 2(4), 55–62.
- Chaudhary A, Gupta A, Kumar S, Kumar R, 2019. Pool fires of jatropha biodiesel and their blends with petroleum diesel. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 101: 175–185.
- Ghorbani A, Bazooyar B, 2012. Optimization of the combustion of SOME (soybean oil methyl ester), B5, B10, B20 and petrodiesel in a semi industrial boiler. *Energy*, 44(1): 217–227.
- He B, Shao Y, Liang M, Li J, Cheng Y, 2015. Biodiesel production from soybean oil by guanidinylated chitosan. *Fuel*, 159: 33–39.
- İlkılıç C, Çılgın E, 2014. The effect of cottonseed oil methyl ester on the performance and exhaust emissions of a diesel engine. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 4(4): 75–85.
- Keera S T, El Sabagh S M, Taman A R, 2018. Castor oil biodiesel production and optimization. *Egyptian Journal of Petroleum*, 27(4): 979-984.
- Kumaravel S T, Murugesan A, Kumaravel A, 2016. Tyre pyrolysis oil as an alternative fuel for diesel engines – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 60: 1678–1685.
- Ma Y, Wang Q, Sun X, Wu C., Gao Z, 2017. Kinetics studies of biodiesel production from waste cooking oil using FeCl₃-modified resin as heterogeneous catalyst. *Renewable Energy*, 107: 522-530.
- Mohadesi M, Aghel B, Maleki M, Ansari A, 2019. Production of biodiesel from waste cooking oil using a homogeneous catalyst: Study of semi-industrial pilot of microreactor. *Renewable Energy*, 136: 677-682.
- Mutlubaş H, Özdemir Z Ö, 2016. Biyodizel Üretim Yöntemleri ve Çevresel Etkileri. *Kırklareli University Journal of Engineering and Science*, 2(2): 129–143.
- Oğuz H, Ögüt H, Gökkoğan O, 2012. Türkiye Tarım Havzaları Üretim ve Destekleme Modelinin Biyodizel Sektörüne Etkisinin İncelenmesi. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 2(2): 77–84.
- Ott L S, Riddell M M, O'Neill E L, Carini G S, 2018. From orchids to biodiesel: Coco coir as an effective drywash material for biodiesel fuel. *Fuel Processing Technology*, 176: 1-6.
- Özdemir Z Ö, 2014. Kitin , kitosanın fonksiyonel özellikleri ve kullanım alanları. *Türkiye Kimya Derneği*, (October 2014), 104–117.
- Sahar, Sadaf S, Iqbal J, Ullah I, Bhatti H N, Nouren S, Rehman H, Nisar J, Iqbal M, 2018. Biodiesel production from waste cooking oil: An efficient technique to convert waste into biodiesel, 41: 220-226.
- Samad A T P, Putri D N, Perdani M S, Utami T S, Arbianti R, Hermansyah H, 2018. Design of portable biodiesel plant from waste cooking oil. *Energy Procedia*, 153: 263–268.
- Tercini A C B, Pinesi M, Cyntia C G, Sequinel R, Hatanaka R R, de Oliveira J E, Flumignan D L, 2018. Ultrafast gas chromatographic method for quantitative determination of total FAMES in biodiesel: An analysis of 90 s. *Fuel*, 222: 792-799.
- Vicente G, Carrero A, Rodríguez R, del Peso G L, 2017. Heterogeneous-catalysed direct transformation of microalga biomass into Biodiesel-Grade FAMES. *Fuel*, 200: 590-598.
- Vinoth Arul Raj J, Bharathiraja B, Vijayakumar B, Arokiyaraj S, Iyyappan J, Praveen Kumar R, 2019. Biodiesel production from microalgae *Nannochloropsis oculata* using heterogeneous Poly Ethylene Glycol (PEG) encapsulated ZnOMn²⁺ nanocatalyst. *Bioresource Technology*, 282: 348-352.