

KANOLA YAĞINDAN ÇİNKO OKSİT-DESTEKLİ KATALİZÖR VARLIĞINDA BİYODİZEL ÜRETİMİ

Nezahat BOZ* ve Oylum SUNAL

*Kimya Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Kocaeli Üniversitesi, Veziroğlu Yerleşkesi, 41040,
İzmit-Kocaeli

nezahatboz@kocaeli.edu.tr, oylumsunal@gmail.com

(Geliş/Received: 07.11.2007 ; Kabul/Accepted: 08.04.2009)

ÖZET

Çinko oksit destekli katalizörler, KOH ve K_2CO_3 bileşiklerinin sulu çözeltileri ile birlikte, emdirme metodu ile hazırlanmıştır ve kanola yağının metanol ile Yağ Asidi Metil Esteri (YAME) vermek üzere, 298–333 K sıcaklık aralığında ve metanol/yağ oranları 6/1–15/1 aralığında değişen oranlarda seçilerek yapılan transesterifikasyon reaksiyonlarında test edilmiştir. KOH ve K_2CO_3 çözeltileri emdirilerek hazırlanan ZnO destekli katalizörler, kanola yağının 333 K’de, 12/1 metanol/yağ oranı ile transesterifikasyonunda, sırasıyla %94 ve %96 gibi çok yüksek bir trigliserid dönüşümü veren aktif katalizörler olarak bulunmuştur. Transesterifikasyon reaksiyonunda, metanolün etanolden daha reaktif olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Biyodizel, çinko oksit, transesterifikasyon kinetiği, YAME, kanola yağı.

BIODIESEL PRODUCTION FROM CANOLA OIL OVER ZINC OXIDE- SUPPORTED CATALYSTS

ABSTRACT

Zinc oxide supported catalysts were prepared by impregnation method with aqueous solutions of KOH and K_2CO_3 and tested for the transesterification of canola oil with methanol resulting in Fatty Acid Methyl Ester (FAME) at the temperature range between 298-333 K and methanol/oil ratios of 6/1-15/1. Both catalysts, KOH and K_2CO_3 impregnated into ZnO, were found to be the active catalysts resulting in very high conversion of triglyceride (94% and 96% respectively) for transesterification of canola oil at 333 K with methanol/oil ratio of 12/1. Methanol was found to be much more reactive than ethanol in the transesterification reaction.

Keywords: Biodiesel, zinc oxide, transesterification kinetics, FAME, canola oil.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Biyodizel, biyobozunur, anti-toksik ve düşük emisyonlu oluşuyla fosil kökenli yakıtlara alternatif bir yakıt olarak görülmektedir. Yağ asidi metil ester (YAME) olarak bilinen biyodizel, bitkisel yağların metanol ile, çoğunlukla NaOH ve KOH olmak üzere alkali tabanlı bir katalizörle ya da asidik katalizörler üzerine transesterifikasyon reaksiyonu ile üretilir. Reaksiyon süresi, homojen alkali-katalizörlü biyodizel üretiminde bir saat gibi çok kısa bir zamanda gerçekleşmesine rağmen; reaksiyon ortamından bazik katalizörü uzaklaştırmak yanı sıra ürünün saflaştırılmasında büyük miktarda atık suya ihtiyaç duyulmuştur. Eğer bitkisel yağ veya atık yemeklik yağlar

yüksek serbest yağ asidi ve su içeriğine sahipse, transesterifikasyon reaksiyonu süresince sabun oluşumunu önlemek amacı ile bazik katalizörler yerine asidik katalizörler tercih edilmektedir. Fakat reaksiyon süresi bazik katalizörlü transesterifikasyon süresinden daha uzun olmakla birlikte, yüksek bir alkol/yağ oranı gerektirir.

Biyodizel üretiminde, homojen katalizörlü sistemin; reaksiyon ortamından katalizörün uzaklaştırılması, biyodizelin safsızlığı, su ve serbest yağ asitlerinin varlığında sabun oluşumu gibi dezavantajları nedeni ile son yıllarda araştırmacılar daha yüksek verim ve seçicilik gösteren heterojen katalizörlü sistemler üzerine odaklanmışlardır.

Bazı araştırmacılar bitkisel yağın alkol ile çeşitli yeni katalitik katı katalizörler üzerinde gerçekleştirilen önemli reaksiyon şartlarını ve transesterifikasyon parametrelerini araştırmışlardır. Bu katalizörler; amino asitlerin metal tuzları [1]; Na/NaOH/ γ -Al₂O₃ heterojen katalizörü [2]; potasyum bileşikleri emdirilmiş alümina katalizörleri ve KF/ZnO [3-6]; kalsine edilmiş hidrotalsit [7]; Li/CaO [8, 9]; amonyum karbonat içinde modifiye edilmiş CaO [10]; SO₄²⁻/ZrO₂ [11]; Zn/I₂ katalizörüdür [12].

Son yıllarda, biyodizel üretiminde yenilenebilir kaynaklardan üretilen etanol kullanımı dikkat çekmektedir. Zhou ve ark. [13] ayçiçeği ve kanola yağlarından KOH alkali homojen katalizör kullanılarak alkol/yağ oranı, sıcaklık, çözücü ilavesi etkilerini araştırmışlardır. Çözücü varlığında ve alkol/yağ oranı 25:1'de en yüksek verim elde edilmiştir.

Bu çalışmada amaçlanan, aktif ve kararlı katı bazik bir katalizör sentezlemek ve bunun kanola yağının metanol veya etanol ile transesterifikasyonunda uygulanabilirliğini sağlamaktır. Çinko oksit (ZnO) destekli katalizörler, potasyum karbonat (K₂CO₃) ve potasyum hidroksit (KOH)'in sulu çözeltilerinin ZnO içine emdirme yöntemi ile birlikte hazırlanmıştır. Transesterifikasyon reaksiyonunda en önemli parametrelerinden reaktant besleme oranı (alkol/yağ: 6/1–15/1), reaksiyon sıcaklığı (298, 318 ve 333 K) ve alkol cinsi (metanol ve etanol), katalizör tipi gibi çeşitli reaksiyon değişkenleri araştırılmıştır.

2. DENEYSEL ÇALIŞMA (EXPERIMENTAL STUDY)

2.1. Materyaller (Materials)

Riedel-de Haën firmasından; analitik türde metanol ve etanol (Saflık %99.8) ve potasyum karbonat (K₂CO₃) temin edilmekle birlikte; yiyecek marketinden temin edilen ticari kanola yağı reaktant olarak kullanılmıştır. Çinko oksit, potasyum hidroksit (KOH) ve metil ester analizinde standart olarak kullanılan metil heptadekanoat Merck firmasından temin edilmiştir.

2.2. Katalizör Hazırlanması ve Karakterizasyonu (Catalyst Preparation and Characterization)

Bu çalışmada kullanılan katı bazik katalizörler farklı potasyum bileşiği çözeltilerinin (K₂CO₃ ve KOH) çinko oksit destek malzemesi içine emdirme yöntemiyle hazırlanmıştır. Bu potasyum bileşiklerinin çinko oksit üzerine yükleme miktarları, Xie and Huang'ın [6] çalışmasından; soya yağının metanol ile KF/ZnO katalizörü üzerine yapılan transesterifikasyonunda en iyi katalitik aktiviteyi veren, %15 olarak seçilmiştir. Hazırlanan katalizör fırında 393 K sıcaklıkta 24 saat boyunca kurutmaya bırakılarak ardından 873 K'e ayarlanmış kül fırınında 3 saatlik bir kalsinasyon basamağına tabi tutulmuştur. Katı bazik katalizörlerin bazik kuvvetleri Xie ark.'ın [4]

çalışmasında bahsedilen Hammett indikatörü prosedürü ile belirlenmiştir.

ZnO, KOH/ZnO ve K₂CO₃/ZnO katalizörlerinin SEM fotoğrafları transesterifikasyon reaksiyon öncesi ve sonrası Jeol_JSM_6400 Scanning Microscope kullanılarak çekilmiştir. Sentezlenen katalizörlerin kimyasal analizleri Zn/K oranını bulmak amacıyla EDS tekniği ile analiz edilmiştir. Katı katalizörün latislerindeki ortalama Zn/K oranı transesterifikasyon reaksiyon öncesi ve sonrası bulunarak Sonuçlar ve Tartışma bölümünde tartışılmıştır.

2.3. Transesterifikasyon Reaksiyonu (Transesterification Reaction)

Reaksiyon sistemi için hazırlanan kesikli reaktör; geri soğutucu bağlı, sıcaklık kontrollü manyetik karıştırıcı ve reaksiyon süresince örneklerin alındığı; 250 cm³ 'lük üç boyunlu cam bir balondan oluşmaktadır.

Prosesteki kütle transfer limitasyonlarının dönüşüme etkisini araştırmak amacıyla K₂CO₃/ZnO katalizörü varlığında kanola yağının metanol ile transesterifikasyon deneyleri farklı karıştırma hızlarında (300, 400, 600, 800 ve 1000 rpm aralığında) yapılmıştır. Bu karıştırma hızlarında ester dönüşümü sırasıyla 95.9, 95.7, 96.0, 94.1 ve 95.2 olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlara dayanarak 600 rpm karıştırma hızı olarak seçilmiştir. Kesikli reaktör, başlangıçta istenen miktarda alkol ve taze katı katalizör karışımı ile dolduruldu ve daha sonra istenen miktardaki kanola yağı (50 g) karışıma ilave edildi ve bunun ardından yağ+alkol+katalizör karışımı karıştırılarak, istenen reaksiyon sıcaklığına ısıtıldı. Reaksiyon süresi, istenen kanola yağı miktarı reaktöre ilave edilir edilmez başlatılmış ve 9 saatlik bir sürede tamamlanmıştır. Reaksiyonun tamamlanmasından sonra tüm reaksiyon karışımı, gliserolün yoğunluk farkı ile gece boyunca ayrılması için, ayırma hunisine aktarılmıştır. Elde edilen metil ester fazı (üst faz), trigliserid dönüşümünü (TG) ve metil ester verimini veya etil ester verimini (% ME veya EE verimi, biyodizelin saflığı) hesaplayabilmek için analiz edilmiştir.

Transesterifikasyon reaksiyonunda en önemli parametrelerinden reaktant besleme oranı (alkol/yağ: 6/1–15/1), reaktör sıcaklığı (298, 318 ve 333 K), alkol cinsi (metanol ve etanol), reaksiyon zamanı, katalizör miktarı ve katalizör tipi gibi çeşitli reaksiyon değişkenleri araştırılmıştır.

Yapılan reaksiyondan elde edilen metil ester veya etil ester fazı; AOCS Metodu Ca 14-56 kullanılarak, trigliserid dönüşümünü ölçmek amacı ile analiz edilmiştir [14]. Hesaplama (1) no.lu eşitlikte gösterildiği gibi yapılmıştır.

$$X_{TG} = \frac{TG(yağ) - TG(ester)}{TG(yağ)} \quad (1)$$

TG: Toplam Gliserin

Transterifikasyon reaksiyonu sonundaki ester içeriğinin verimi; alev iyonizasyon dedektörü (FID) ve kapiler bir kolon ile (CARBOWAX 20M) donatılmış, Agilent 6890 gaz kromatografisi kullanılarak analiz edildi. Numunelerin yağ asitleri ester içeriği TS EN 14103 standardına uygun olarak metilheptadekanoat iç standardı kullanılarak kalibre edilen gaz kromatografisi ile analiz edilmiş olup Denklem 2 ile hesaplanmıştır [15]. Bu analizde biyodizel numunesinde bulunmayan, numune pikleri ile aynı yerde sinyal vermeyen fakat kimyasal davranışı esterlere benzeyen metilheptadekanoat iç standart olarak seçilmiştir. Burada metilheptadekanoat çözeltisi tek başına gaz kromatografisine enjekte edilerek verdiği pikin kaçınıcı dakikada geldiği not edilerek bu pikin alanı (A_{EI}) hesaplanır. Metilheptadekanoat çözeltisi 500 mg metil heptadekonat 50 ml lik balon jodede çizgisine kadar n- heptan ile tamamlanarak hazırlanır. Numune ise; 250 mg biyodizel alınıp 10 ml'lik küçük kapaklı şişede üzerine 5 ml iç standart metilheptadekanoat çözeltisi konulup iyice çözülerek hazırlanır. Bu karışım gaz kromatografisine enjekte edilerek toplam pik alanı hesaplanır (ΣA).

$$C = \frac{(\Sigma A) - A_{EI}}{A_{EI}} \times \frac{C_{EI} \times V_{EI}}{m} \times 100\% \quad (2)$$

$\Sigma A = C_{14}$ 'teki metil esterden $C_{24:1}$ 'teki metil estere kadar olan toplam pik alanı.

A_{EI} = metil heptadekanoat'ın karşılığı olan pik alanı.

C_{EI} = metil heptadekanoat çözeltisinin konsantrasyonu (mg/ml) 10 mg/ml çözelti.

V_{EI} = metilheptadekanoat çözeltisinin hacmi (ml).

m = örneğin kütlesi (mg).

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

Başlangıç deneyleri, bir kesikli reaktör içinde, sentezlenmiş bazik ZnO katalizörlerin transterifikasyon deneylerindeki aktivitelerini test etmek üzere kanola yağı ve kısa zincirli bir metanol ile yapılmıştır. Katalizörlerin baziklikleri (mmol/g) ve bazik kuvvetleri (H_-) ile reaksiyonda vermiş oldukları tridliserid dönüşümleri ve ester verimleri Tablo 1'de özetlenmiştir. Sentezlenmiş bazik katalizörlerin kanola yağı ve metanol ile birlikte yapılan transterifikasyon reaksiyonlarında bütün aktivite ölçümleri aynı koşullar altında yapılmıştır (reaksiyon sıcaklığı: 60°C, alkol/yağ: 12/1, katalizör yüklemesi: %3 ağırlıkça, reaksiyon süresi: 9 saat).

Tablo 1'de görüldüğü gibi, sentezlenmiş katı bazik katalizörlerin aktivitelerini etkileyen en önemli faktör, katalizörlerin bazikliğidir. Hazırlanan katalizörlerin bazik kuvvetleri ve baziklikleri (mmol/g), Xie ve arkadaşlarının çalışmalarında bahsedilen Hammett

indikatör prosedürü ile titrasyonla belirlenmiştir [4-6]. Örnek olarak; ZnO/KOH (%15'lik KOH) katalizörünün bazik kuvveti $15 > H_- > 9.8$ aralığında ve toplam bazikliği 0,306 mmol /g olarak hesaplanmıştır. Bromthymol Blue ($H_- = 7.2$), phenolphthalein ($H_- = 9.8$), 2,4-dinitroaniline ($H_- = 15.0$) ve 4-nitroaniline ($H_- = 18.4$). indikatörlerinin her birinden 10 mg alınıp 10 ml metanol ilave edilerek 4 adet çözelti elde edilir. Bu çözeltiler sıra ile renk dönüşümü vermeyene kadar 50 mg katalizör örneği üzerine 1 ml ilave edilir. Örnekte 2,4-dinitroaniline ($H_- = 15.0$)) indikatör çözeltisi katalizöre ilave edilince 2 saat sonunda renk dönüşümü göstermemiştir. Bu nedenle ZnO/KOH (%15'lik KOH) katalizörünün bazik kuvveti $15 > H_- > 9.8$ aralığındadır yorumu yapılmıştır. Katalizörün bazikliğini hesaplarken 0,02 mol/L etanol-benzoik asit çözeltisi ile titre edilerek ve işlem renk dönüşümü ilk haline gelene kadar devam etmiştir. Bu sürede harcanan etanol-benzoik asit çözeltisi sarfiyatı not edilerek örneğin; ZnO/KOH katalizörü için etanol-benzoik asit çözeltisi sarfiyatı 6.5 ml olarak bulunmuş ve bazikliği 0.130 mmol/g olarak Tablo 1'de rapor edilmiştir.

Tablo 1. Sentezlenen katalizörlerin baziklik ve katalitik performansları* (Performances of basicity and catalytic activities of synthesized catalyst)

Katalizör	Bazik Kuvvet (H_-)	Baziklik (mmol/g)	X_{TG} (%)	ME (%)
ZnO	<7.2	-	-	-
ZnO/K ₂ CO ₃	15.0–18.4	0.306	96	97.8
₃	15.0–18.4	0.130	94	95.0
ZnO/KOH				

*Reaksiyon Koşulları (Reaction Conditions): Metanol/yağ=12:1, Sıcaklık: 60°C, Reaksiyon süresi=9 saat, Katalizör yüklemesi=%3 ağırlıkça. X_{TG} : Trigliserid Dönüşümü, ME (%): Metil Ester Verimi.

ZnO üzerine %15 oranında K₂CO₃ (ZnO/K₂CO₃) ve %15 oranında KOH ile birlikte emdirme yapılarak (ZnO/KOH) sentezlenmiş katı bazik katalizörler, baziklikleri ile doğru orantılı biçimde sırasıyla, %96 ve %94 oranlarında yüksek trigliserid dönüşümü (X_{TG}) değerleri vermiştir.

Bu katalizörlerin bazik kuvvetleri, temel bazik aktif merkezleri H_- ile gösterilirse, $15.0 < H_- < 18.4$ aralığında bulunmuştur. Bu katalizörler kuvvetli bazik yapıya sahip olarak değerlendirilebilirler. Sentezlenen katalizörün bazik kuvveti ile aktivite arasındaki güçlü bir ilişki olduğu bulunmuş ve bu bulgular, literatürle de iyi bir şekilde örtüşmüştür [4–6].

EDS analizi ile Zn/K oranı ZnO/K₂CO₃ katalizörü için transterifikasyon reaksiyon öncesi ve sonrası olarak belirlenmiştir. Zn/K oranı sentezleme sırasında teorik olarak ağırlıkça 8.14 olarak sabit tutulmuştur.. Buna rağmen Zn/K konsantrasyon değişimini belirlemek için katalizör hazırlandıktan sonra (emdirme ve kalsinasyon işlemlerinden sonra) hem

reaksiyon öncesi hem de birinci kullanım sonunda EDS analizleri yapılmıştır. EDS analizlerinin sonucuna göre; Zn/K oranı reaksiyon öncesi 11.9 ve sonrası ise 7.2 olarak bulunmuştur. Katalizör sentezleme sırasında sabit tutulan Zn/K oranı (ağırlıkça 8.14) destek malzemesi olarak kullanılan ZnO'nun su tutma kapasitesine göre belirlenmiştir ve idealde ZnO yapısında homojen bir dağılım sağlanması hedeflenmiştir. Fakat emdirmeye ve kalsinasyon sırasında Zn/K oranının yüksek çıkması (ağırlıkça 11.9) K_2CO_3 'ün daha çok ZnO destek malzemesinin yüzeyinde ve yüzeyine yakın bölgelerde yoğun bir şekilde tutunduğunu söyleyebiliriz.

Ayrıca reaksiyon sonrası ZnO/ K_2CO_3 katalizörünün yapısındaki Zn/K oranının düşmesi de (ağırlıkça 7.2) transesterifikasyon reaksiyonu sonunda katalizör yüzeyinde ki alkali K metalinin alkol içerisinde çözüldüğünü ve reaksiyonun hem homojen hem de heterojen olarak katalizlendiğini göstermektedir.

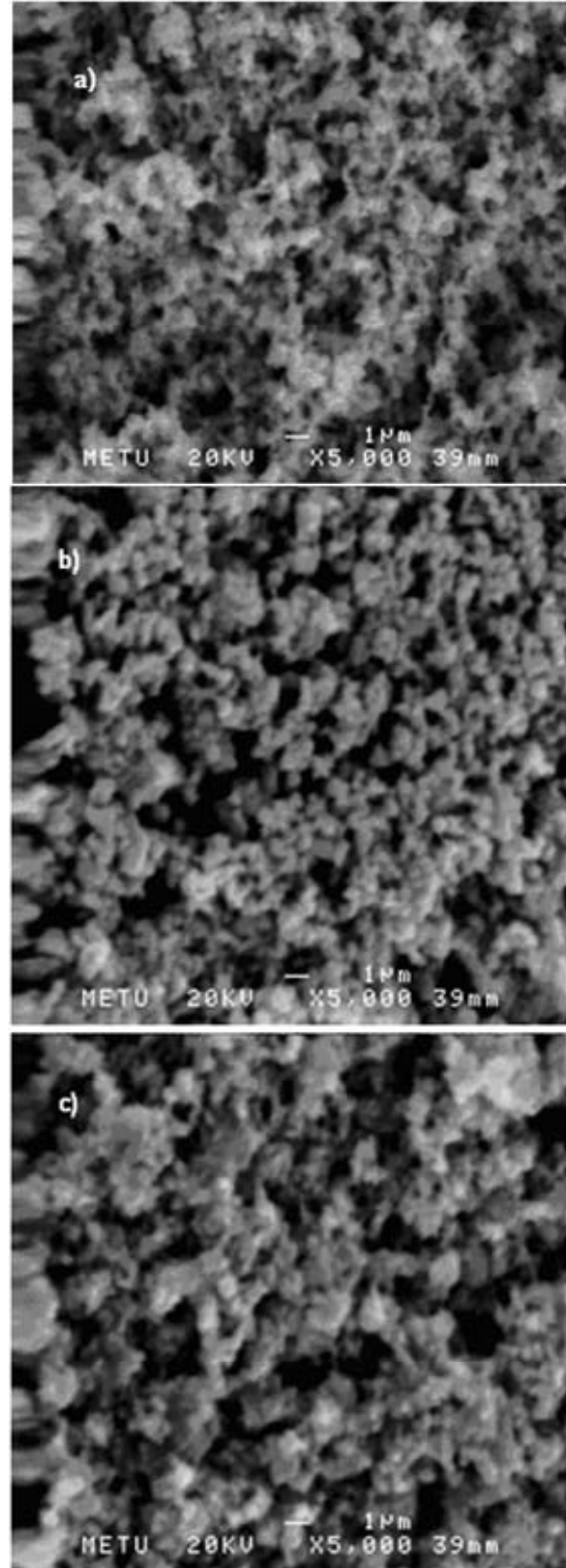
ZnO/ K_2CO_3 katalizörünün tekrar kullanılabilirliği kanola yağının metanolla transesterifikasyon reaksiyonunda üç kez denenmiştir (Alkol/yağ=12/1, katalizör miktarı=ağırlıkça %3, reaksiyon süresi=2 saat, 600 rpm, T=333 K). Trigliserid dönüşümü sırasıyla %94 (1. Kullanım), %61.3 (2. Kullanım) ve %60.2 (3. Kullanım) olarak bulundu. Bu sonuç, EDS tekniği ile bulunan Zn/K oranının transesterifikasyon sonrası azalma sonuçları ile uyum içindedir. Bu da katalizör yapısındaki özellikle yüzeyde yoğun olarak biriken potasyumun birinci reaksiyon sırasında çözüldüğünü ve ikinci kullanımdan sonra ise yüzeyde potasyum çok kalmadığı için dönüşümün değişmediği gözlemlenmiştir.

İkinci ve üçüncü kullanım sonucu trigliserid dönüşümleri yakın değerler bulunması katalizörün ancak ikinci kullanım sonrası kararlı bir yapıda olduğunu göstermektedir. Bu katalizörün çevre dostu bir katalizör olarak kullanılabilmesi için K miktarının çözünmesi problemi üzerine araştırmalar yapılmalıdır. Ek olarak katalizörün ikinci kullanım sonu tekrar potasyumca zenginleştirilmesi gibi yeniden yapılandırılması önerilebilir.

ZnO, KOH/ZnO ve K_2CO_3 /ZnO katalizörlerinin SEM fotoğrafları transesterifikasyon reaksiyon öncesi ve sonrası Şekil 1'de verilmiştir. Katalizör yapısındaki artikul çapı reaksiyon öncesi ve sonrası çok fazla değişmemiş ve yaklaşık 2-5 μ m aralığındadır.

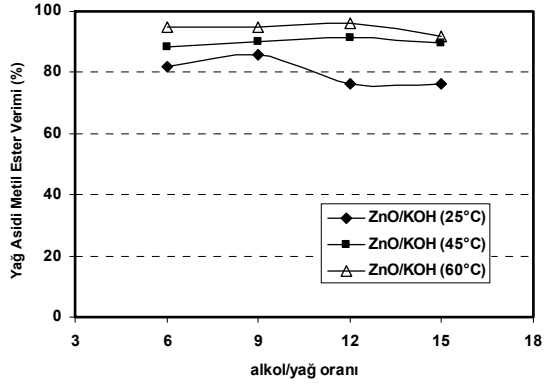
3.1. Alkol/Yağ Oranı, Zaman, Katalizör Miktarı ve Sıcaklık Etkisi (Effect of Alcohol to Oil Ratio, Time, Catalyst Amount and Temperature)

Şekil 2'de görüldüğü gibi farklı sıcaklıklarda ZnO/KOH katalizörü üzerinde gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonundaki alkol/yağ oranı etkisi araştırılmıştır. Metanolün kanola yağına olan stokiyo-metrik molar oranı 3/1'dir. Yapılan çalışmalarda;



Şekil 1. ZnO ve K_2CO_3 /ZnO katalizörünün SEM fotoğrafları: (a) ZnO, (b) K_2CO_3 /ZnO reaksiyon öncesi, (c) K_2CO_3 /ZnO reaksiyon sonrası (SEM micrographs of ZnO and K_2CO_3 /ZnO catalyst: (a) ZnO, (b) K_2CO_3 /ZnO before reaction, (c) K_2CO_3 /ZnO after reaction)

metanol/kanola yağı oranı, dengeyi esterlerin oluşum yönüne doğru kaydırmak amacı ile her zaman

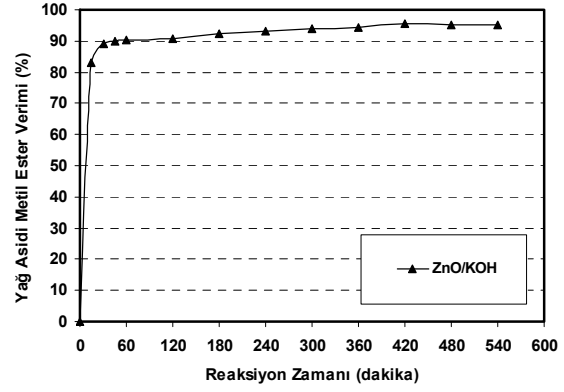


Şekil 2. ZnO/KOH katalizörü üzerinde kanola yağının metil estere dönüşümünün metanol/yağ oranına ve sıcaklığa bağlılığı (reaksiyon süresi: 9 saat, katalizör yüklemesi: ağırlıkça %3) (Conversion of canola oil to methyl ester as a function of methanol/oil ratio and temperature over ZnO/KOH catalyst)

stokiyometrik orandan daha yüksek seçilmiştir. Şekil 2'den de görülebileceği gibi, 6/1 ve 12/1'lik alkol/yağ oranlarında, sıcaklıktaki artışla birlikte dönüşüm de artmıştır. Optimum alkol/yağ oranı 60°C sıcaklığında 6/1 ile 12/1 arasında bir değer olarak seçilebilir. Metanol/yağ oranı 15/1 iken metil ester verimi düşmektedir. Bu durumda reaksiyon karışımındaki alkol miktarı arttıkça karışım hacimce artmakta ve yağ miktarına göre ağırlıkça %3 olarak kullanılan katalizör miktarı yetersiz kalmaktadır.

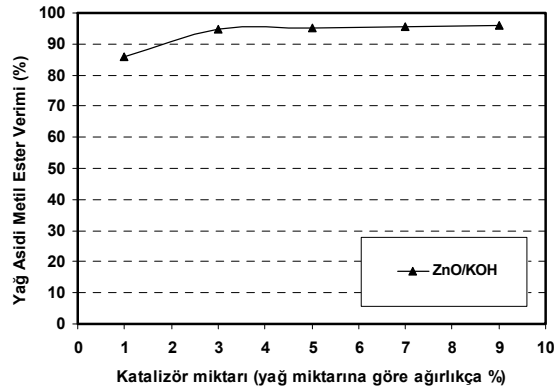
Transesterifikasyon reaksiyonlarında diğer önemli bir parametre reaksiyonun süresidir. Bu amaçla kanola yağının metanolle transesterifikasyon reaksiyonu ZnO/KOH katalizörü varlığında; 333 K reaksiyon sıcaklığında, 12/1 alkol/yağ oranında ve ağırlıkça %3 katalizör miktarının sabit tutulduğu reaksiyon şartlarında toplam 9 saat süreyle araştırılmıştır. İlk bir saat içinde onbeşer dakikalık aralıkla, bir saatten sonra ise her saat başı numune alınarak gaz kromatografisinde yağ asidi metil ester miktarı analiz edilmiştir. Yaklaşık 2-3 mL miktarında toplanan numuneler önce filtre kâğıdından geçirilip daha sonra santrifujle faz ayrımı sağlandıktan sonra üst faz (ester fazı) analize hazır hale getirilmiştir. Şekil 3'te görüldüğü gibi ilk bir saat içerisinde yaklaşık %90 metil ester verimine ulaşılmıştır. Transesterifikasyon reaksiyonu 7. saatten sonra dengeye ulaşmış ve %95 yağ asidi metil ester verimi elde edilmiştir. Bu tip katalizörlerde ortalama 8 saat reaksiyon süresi olarak önerilebilir.

Katalizör yüklemesinin transesterifikasyon reaksiyonlarına etkisi araştırılan diğer bir önemli parametredir. Literatürde heterojen bazik katalizörlerle yapılan çalışmalarda katalizör yüklemesi yağ miktarına göre ağırlıkça %2.5-3 aralığında değişmektedir [4-6, 9, 12]. Bu çalışmada katalizör yüklemesinin kanola yağının metil estere ZnO/KOH katalizörü varlığında dönüşümüne etkisi 333 K reaksiyon



Şekil 3. ZnO/KOH katalizörü üzerinde kanola yağının metil estere dönüşümünün zamana bağlılığı (metanol/yağ: 12/1, katalizör yüklemesi: %3 ağırlıkça, T:333 K) (Conversion of canola oil to methyl ester as a function of reaction time over ZnO/KOH catalyst)

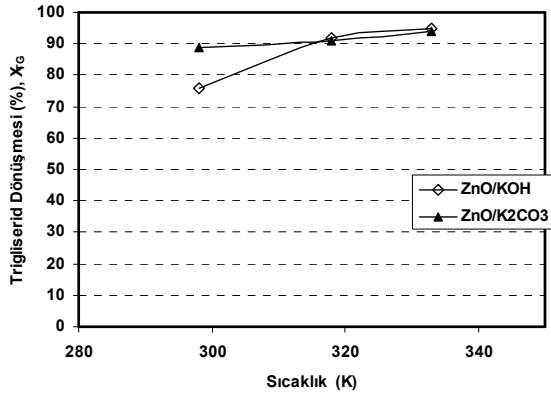
sıcaklığında, 12/1 metanol/yağ oranında ve 9 saat reaksiyon süresinde araştırılmıştır (Şekil 4). Katalizör yüklemesi ağırlıkça %3 iken yağ asidi metil ester verimi %95'lere ulaşmış ve %3-%9 yüklenme aralığında hemen hemen sabit kalmıştır. %3 katalizör yüklemesi optimum katalizör yüklemesi olarak alınabilir.



Şekil 4. ZnO/KOH katalizörü üzerinde kanola yağının metil estere dönüşümünün katalizör yüklemesine bağlılığı (metanol/yağ: 12/1, reaksiyon süresi: 9 saat, T: 333 K) (Conversion of canola oil to methyl ester as a function of catalyst amount over ZnO/KOH catalyst)

Sıcaklığın metil ester dönüşümüne etkisi ZnO/KOH ve ZnO/K₂CO₃ katalizörleri üzerinde, 298-333K sıcaklık aralığında, 12/1 metanol/yağ oranında çalışılmıştır. Şekil 5'te de görüldüğü gibi, transesterifikasyon reaksiyonunun ekzotermik doğasına bağlı olarak denge dönüşümü düşmesine rağmen, reaksiyonda yer alan her iki katalizör için de sıcaklıkla trigliserid dönüşümü artmış ve 333 K'de %94 (ZnO/KOH) ve %96'larda (ZnO/K₂CO₃) bu reaksiyon şartlarında denge dönüşümüne ulaşmıştır.

Aynı zamanda, her ikisi de aktif katalizörler olan ZnO/KOH ve ZnO/K₂CO₃ katalizörlerinin performanslarını karşılaştırmak amacı ile alkol/yağ oranının

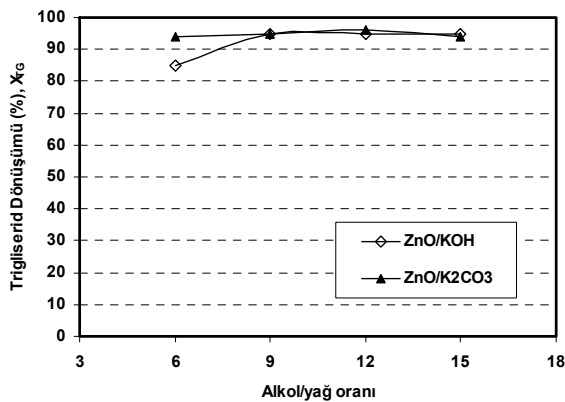


Şekil 5. ZnO/KOH ve ZnO/K₂CO₃ katalizörleri üzerinde trigliserid metil estere dönüşümünün sıcaklığa bağımlılığı (metanol/yağ: 12/1, reaksiyon süresi: 9 saat, katalizör yüklemesi: ağırlıkça %3) (Conversion of triglyceride to methyl ester as a function of temperature over ZnO/KOH and ZnO/K₂CO₃ catalyst)

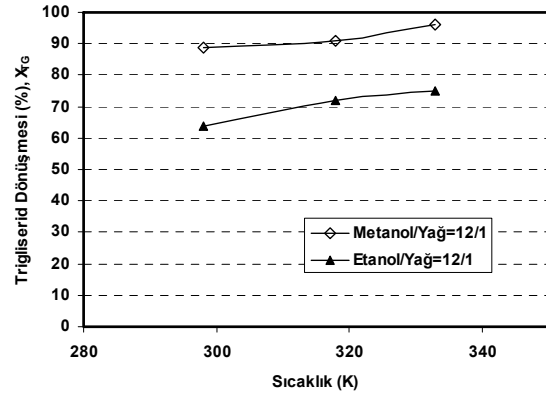
trigliserid dönüşümü üzerindeki etkisi 333 K reaksiyon sıcaklığında, ağırlıkça %3 katalizör yüklemesi miktarında ve 9 saat süre devam eden reaksiyonlarda incelenmiştir (Şekil 6). Her iki katalizör de maksimum değere 9/1 ve 15/1 metanol/yağ oranı aralığında ulaşmıştır. Bu tür heterojen katalizörlerde, optimum metanol/yağ oranı 9/1–15/1 arasında alınabilir.

3.2. Alkol Cinsi (Type of Alcohol Effect)

Geleneksel biyodizel üretim teknolojisinde, metil ester üretimindeki yüksek reaktivitesi nedeniyle metanol tercih edilmektedir. Aynı zamanda yine biyodizel olarak bilinen etil ester üretiminde transesterifikasyonda alkol olarak etanol de kullanılabilir. Çünkü, tarımsal ürünlerden elde edilmektedir, yenilenebilir ve çevre dostu olarak üretilebilir. Şekil 7’te gösterildiği gibi, 333 K’de etanol ile elde edilen dönüşüm değerleri (kullanılan besleme oranı, alkol/yağ=12/1) metanolün karşılığı olan değerlerden çok daha düşük



Şekil 6. ZnO/KOH ve ZnO/K₂CO₃ katalizörleri üzerinde trigliserid metil estere dönüşümünün metanol/yağ oranına bağımlılığı (reaksiyon süresi: 9 saat, katalizör yüklemesi: ağırlıkça %3, T: 333 K) (Conversion of triglyceride to methyl ester as a function of methanol/oil ratio over ZnO/KOH and ZnO/K₂CO₃ catalyst)



Şekil 7. Farklı sıcaklıklarda, metanol ve etanol ile yapılan reaksiyonlardaki trigliserid dönüşümlerinin karşılaştırılması (ZnO/K₂CO₃ katalizörü, reaksiyon süresi: 9 saat, katalizör yüklemesi: ağırlıkça %3) (Comparison of conversion of triglycerides for methanol and ethanol at different temperatures)

olarak bulunmuştur. Bu sonuç, bu tip bazik reaksiyonlarda metanolün daha reaktif olduğunu göstermektedir.

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

ZnO/KOH ve ZnO/K₂CO₃ katalizörleri kanola yağının transesterifikasyon reaksiyonlarında, 333 K ve 12/1 alkol/yağ oranında, (sırasıyla %94 ve %96) yüksek trigliserid dönüşümü ve seçicilik verdiler. Hazırlanan katalizörlerin bazik kuvvetleri, yüksek bazlıkta diyebileceğimiz bir düzeyde olan 15.0–18.4 aralığında bulundu. Sentezlenen katalizörlerin baziclikleri ile aktiviteleri arasında doğrudan bir ilişki mevcuttur. ZnO/K₂CO₃ katalizörü varlığında, iki saat reaksiyon süresinde ve 333 K’de, trigliserid dönüşümü sırasıyla %94 (1. Kullanım), %61.3 (2. Kullanım) ve %60.2 (3. Kullanım) olarak bulunmuştur. Bu sonuç, EDS tekniği ile bulunan Zn/K oranının transesterifikasyon sonrası azalma sonuçları ile uyum içindedir. Ayrıca reaksiyon sonrası ZnO/K₂CO₃ katalizörünün yapısındaki Zn/K oranının düşmesi de transesterifikasyon reaksiyonu sonunda katalizör yüzeyindeki alkali K metalinin alkol içerisinde çözündüğünü ve reaksiyonun hem homojen hem de heterojen olarak katalizlendiğini göstermektedir. Ayrıca, transesterifikasyon reaksiyonunda, metanolün etanolden daha reaktif olduğu bulunmuştur.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Yazarlar, bu çalışmanın gerçekleşmesinde gerekli araştırma ve burslu öğrenci ödeneğini karşılayan, TÜBİTAK’a (Tübitak, Proje No: 106M041 Kocaeli Üniversitesi) sonsuz teşekkürlerini sunarlar.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Peter, S.K.F., Ganswindt, R., Neuner, H.P., Weidner, E., ‘Alcoholysis of triacylglycerols by

- heterogeneous catalysis', **Eur. J. Lipid Sci. Technol.**, 104, 324-330, 2002.
2. Kim, H.J., Kang, B., 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**, 93-95, 315-320, 2004.
 3. Ebiura, T., Echizen, T., Ishikawa, A., Murai, K., Baba, T., 'Selective transesterification of triolein with methanol to methyl oleate and glycerol using alumina loaded with alkali metal salt as a solid-base catalyst', **Applied Catal. A: Gen.**, 283, 111-116, 2005.
 4. Xie, W., Li, H., 'Alumina-supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil', **J. Mol. Catal. A: Chem.**, 255, 1-9, 2006.
 5. Xie, W., Peng, H., Chen, L. 'Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst', **Applied Catal. A: Gen.**, 300, 67-47, 2006.
 6. Xie, W., Huang, X., 'Synthesis of biodiesel from soybean oil using heterogeneous KF/ZnO catalyst', **Catalysis Letters**, 107(1-2), 53-59, 2006.
 7. Serio M.D., Ledda, M., Cozzolino, M., Minutillo, G., Tesser, R., Santacesaria, E., 'Transesterification of soybean oil to biodiesel by using heterogeneous basic catalysts', **Ind. Eng. Chem. Res.**, 45, 3009-3014, 2006.
 8. Watkins, R.S., Lee, A.F., Wilson, K., 'Li-CaO catalyzed tri-glyceride transesterification for biodiesel applications', **Green Chem.**, 6, 335-340, 2004.
 9. Meher, L.C., Vidya Sagar, D., Naik, S.N., 'Technical aspects of biodiesel production by transesterification-a review', **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, 10, 248-268, 2006.
 10. Huaping, Z.H.U., Zongbin, W.U., Yuanxiong, C., Ping, Z., Shijie, D., Xiaohua, L.I.U., Zongqiang, M.A.O., 'Preparation of biodiesel catalyzed by solid super base of calcium oxide and its refining process', **Chin J Catal**, 27 (5), 319-396, 2006.
 11. 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, 61-66, 2006.
 12. Li, H., Xie, W., 'Transesterification of soybean oil to biodiesel with Zn/I₂ catalyst', **Catalysis Letters**, 107(1-2), 25-30, 2006.
 13. Zhou, W., Konar, S.K., Boocock, G.B., 'Ethyl esters from the single-phase base-catalyzed ethanolysis of vegetable oils', **J. Am. Oil Chem. Soc.**, 80(4), 367-371, 2003.
 14. AOCS. 'Official test method Ca 14-56 for total, free, and combined glycerol (iodometric-periodic acid method)', **In Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists Society**. Champaign, III.: AOCS, 1991.
 15. European Standard of EN 14103, 'Fat and oil derivatives-Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents', April 2003.