

BAZİK AMBERLİT REÇİNELER VARLIĞINDA TRANSESTERİFİKASYON REAKSİYONU VE YÜZEY CEVAP METODU İLE OPTİMİZASYONU

Nuray OKTAR*, Nalan ÖZBAY, Ferdi AYDIN, N. Alper TAPAN

Gazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 06570, Maltepe, Ankara

*nurayoktar@gazi.edu.tr

(Geliş/Received: 27.01.2011; Kabul/Accepted: 21.12.2011)

ÖZET

Bu çalışmada, ayçiçek yağının metanol ile transesterifikasyonu, Amberlit A-21 (A-21) ve Amberlit A-26 (A-26) tipi yüksek Hammett baziklik kuvvetine sahip iyon değiştirici reçineler varlığında test edilmiştir. Transesterifikasyon reaksiyonları üç boyunlu kesikli bir reaktörde, 40-55°C sıcaklık aralığında, metanol-yağ başlangıç molar oranları 3:1 ile 6:1 ve %1 ile %5 katalizör ağırlık yüzdesinde (yağın) yürütülmüştür. A-26 katalizörü, 50°C ve 6:1 metanol:yağ başlangıç molar oranında % 91 dönüşümle A-21 katalizörüne göre daha yüksek aktivite göstermiştir. Aynı reaksiyon şartlarında A-21 katalizörlüğünde % 88 dönüşüme ulaşılmıştır. Box-Wilson Deneysel Tasarım Yöntemi'ne göre belirlenen reaksiyon şartlarında elde edilen sonuçlar Design Expert 8.0.6.1 programı kullanılarak analiz edilmiştir. Sıcaklık ve reaktanların başlangıç molar oranındaki artışın trigliserit dönüşümünü artırdığı gözlenmiştir. Çalışılan reaksiyon koşullarında kütle transfer direncinin olmadığı belirlenmiştir. Her iki katalizörün de Hammett baziklik kuvvetleri $H_+ > 9,8$ olarak bulunmuştur. Polimerik yapılı bu katalizörlerin metanol içerisindeki şişme davranışları ise incelenen tüm reaksiyon sıcaklıklarında %100 olarak ölçülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Biyodizel, transesterifikasyon, Amberlit A-21, Amberlit A-26.

TRANSESTERIFICATION REACTION OVER BASIC AMBERLYST RESIN CATALYSTS AND OPTIMIZATION VIA RESPONSE SURFACE METHODOLOGY

ABSTRACT

In this study, transesterification activity of sunflower oil with methanol was tested over Amberlyst A-21 (A-21) and Amberlyst A-26 (A-26) type ion exchange resins which have high Hammett basic strength. Transesterification reactions were carried out in a three necked batch reactor at operating temperatures of 40 to 55°C, methanol-oil initial molar ratio of 3:1 to 6:1 and 1% to 5% (of oil) weight percentages of catalysts. A-26 catalyst was determined to be more active than A-21, with a % 91 conversion at 50°C and 6:1 methanol-oil initial molar ratio. % 88 conversion was achieved with the same reaction conditions over A-21 catalyst. Experiments were designed by using Box-Wilson experimental design method. Experimental results were analyzed by using "Design Expert 8.0.6.1" program. Mass transfer limitations was not significant. An increase in temperature and initial molar ratio of reactants caused an increase in biodiesel conversion. Hammett basic strength of these two catalysts were found as $H_+ > 9.8$. Swelling behaviour of the polymeric structured catalysts was measured %100 at all reaction temperatures.

Key Words: Biodiesel, transesterification, Amberlyst A-21, Amberlyst A-26.

1.GİRİŞ (INTRODUCTION)

Dünyadaki artan endüstriyelleşme fosil yakıtlarına olan talebi her geçen gün arttırmaktadır. Fosil yakıtlar

sınırlı kaynaklardan sağlandığı için yenilenebilir kaynaklardan elde edilebilen diğer alternatifleri değerlendirmek gereklidir [1]. Örneğin, bu alternatiflerden biri ve dizel motorları için diğer bir

seçenek olan biyodizel düşük karbonlu alkoller ile bitkisel, hayvansal ya da atık yemek yağlarının katalitik reaksiyonu ile kolayca elde edilebilmektedir [2,3]. Biyodizel, doğada biyolojik olarak parçalanabilmesi, sülfür ve aromatik içermemesi, yanma sırasında emisyon oranının düşük olması, yüksek oksijen içeriği, yüksek parlama ve setan sayısına sahip olması gibi bir çok avantaja sahiptir [3]. Aynı zamanda Türkiye'nin bir çok kırsal bölgesinde biyodizel üretimi için geniş ölçüde kaynaklar mevcuttur. Bu kaynakların etkili bir şekilde kullanımı kırsal ekonominin gelişiminde faydalı olacağı gibi belirtilen üstün özellikli biyodizel üretimi ile fosil yakıtlara alternatif bir enerji elde edilmiş olacaktır[4]. Biyodizel üretiminde kullanılan en yaygın metod; bitkisel yağların metanol, etanol, propanol, butanol veya amil alkoller ile tek basamaklı transesterifikasyonu veya alkolizidir. Biyodizel üretiminde dört farklı yol izlenebilir. Bunlar: alkali katalizör, asit katalizör, enzim katalizör ortamında (serbest yağ asitlerinin eş zamanlı esterleştirilmesi ile) ve süperkritik ortamda katalitik olmayan işlemlerdir [5,6]. Daha düşük tepkime sürelerinde ve düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesinden ötürü NaOH veya KOH gibi alkali katalizörler asidik katalizörlere göre daha çok tercih edilmektedirler [7,8]. Buna karşın alkali katalizör ortamında, istenmeyen sabunlaşma (trigliserit ile alkali katalizör arasında) yan reaksiyonu gerçekleşmektedir. Bununla birlikte, transesterifikasyon reaksiyonu sonrasında reaksiyon ortamında çözünmüş halde bulunan alkali katalizörü üründen ayırmak için ekstra bir işlem gerekmektedir ve bu da biyodizel üretim maliyetini arttırmaktadır. Biyodizel üretiminde saf yağa göre daha ucuz olan atık yağlar da kullanılabilir. Atık yağlar yüksek serbest yağ asidi içeriklerinden dolayı sabunlaşma yan reaksiyonuna neden olabirler. Bu nedenle atık yağ kullanımında, önce esterifikasyon [9] veya distilasyon [10-11] gibi işlemler ile atık yağın serbest yağ asidi miktarı düşürüldükten sonra transesterifikasyon işlemine geçilmektedir. Transesterifikasyon reaksiyonlarında Lipaz gibi enzim katalizörler de test edilmiştir [12]. Ancak, lipaz enziminin yüksek fiyatı ve kararsız katalitik aktivitesi endüstriyel uygulamalar için bu katalizörü elverişsiz kılmıştır [12-14]. Alkali katalizörlere alternatif olarak süperkritik şartlarda katalitik olmayan esterifikasyon da çalışılmıştır [15,16]. Bu metod yüksek sıcaklık ve basınç gerektirdiğinden, enzim katalizörlü işlemde olduğu gibi biyodizel üretim maliyetini arttırmaktadır. Bu

dört farklı homojen transesterifikasyon işleminin dezavantajları düşünüldüğünde, asidik ve bazık heterojen katalizörler yüksek seçicilikleri, tekrar kullanılabilirlikleri, çevresel uyumlulukları, korozyon etkilerinin olmaması ve işlem kolaylığı açısından farklı alternatifler olarak düşünülebilir [17-19]. Biyodizel üretim çalışmalarında, istatistiksel veri analiziyle incelemede birçok parametrenin aynı anda değişimine bakılarak, en çok bilgiye ulaşılacak noktalarda deney yapılması, sistem için en uygun işletme koşullarının belirlenmesi önemlidir. İstatistiksel veri analizlerinden Yüzey Cevap Metodu (Response Surface Methodology-RSM) literatürdeki birçok biyodizel üretim çalışmasına uygulanmıştır [20-22]. Bu çalışmada, amberlit tipi bazık iyon değiştirici reçinelerin katalitik aktivitesinin test edilmesi amacıyla, A-21 ve A-26 tipi bazık reçineler kullanılarak ayçiçek yağının metanol ile transesterifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sıcaklığının, metanol/yağ başlangıç molar oranının ve katalizör miktarının trigliserit dönüşümüne etkisi incelenmiştir. Çalışmada kullanılan reaktanlardan biri olan ayçiçek yağı ülkemizde fazla miktarda ve ucuz olarak üretilmektedir. Literatürde ayçiçeği yağı-metanol transesterifikasyon reaksiyonunun incelendiği çalışmalar arasında ticari bazık reçineler olan A-21 ve A-26'nın katalizör olarak kullanıldığı bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu çalışma ile literatürde ayçiçeği yağı-metanol transesterifikasyon reaksiyonunda ticari bazık reçine kullanımı ile ilgili eksik olan bilgilere katkıda bulunulması ülkemizdeki biyodizel üretimi açısından önemlidir.

2. MATERYAL VE METOT (MATERIAL AND METHOD)

2.1. Kimyasallar (Chemicals)

Çalışmada kullanılan ticari ayçiçek yağı Ankara'da yerel bir marketten temin edilmiştir. Analitik saflıktaki metanol Merck firmasından, A-21 ve A-26 tipi ticari bazık anyon değiştirici reçineler ise Sigma Aldrich'den satın alınmıştır. İyon değiştirici reçinelerinin bazı fiziksel özellikleri Tablo 1. de görülmektedir.

2.2. Katalizörlerin Hammett İndikatör Testi (Hammett Indicator Test of the Catalysts)

Anyonik yapılı iyon değiştirici reçinelerinin bazık kuvveti (H₊) Hammett indikatör testi ile

Tablo 1. İyon değiştirici reçinelerinin fiziksel özellikleri (Physical properties of ion exchange resins) [23]

Özellik	A-21	A-26
Matriks Yapı	MR, stiren divinilbenzen	MR, stiren divinilbenzen
İyon değişim kapasitesi (meq OH/g)	4,6	4,4
Yüzey alanı (m ² /g)	35	30
Ortalama gözenek çapı (Å)	110	290
Toplam gözenek hacmi (cm ³ /g)	0,10	0,20
Dayanım Sıcaklığı (°C)	100	60

belirlenmiştir. Bazikliği ölçmek amacıyla, 0,05 gram katalizör 1ml Hammett indikatör çözeltisi (Hammett indikatör çözeltisi 10ml metanol içinde 10mg Hammett indikatörün seyreltilmesi ile hazırlanmıştır.) ile karıştırılmıştır. Renk değişimi gözlenene kadar 2 saat süre ile beklenilmiştir. Ardından katalizör üzerindeki renk kaydedilmiştir. Hammett indikatörü olarak bromotimol mavisi ($H_-=7,2$) ve fenolftalein ($H_-=9,8$) kullanılmıştır. Katalizörün bazik kuvveti, renk değişimi veren zayıf indikatörden daha yüksek bazik, renk değişimi vermeyen kuvvetli indikatörden daha az bazik olacak şekilde tayin edilmiştir.

2.3. Şişme Deneyleri (Swelling Experiments)

Şişmenin katalitik aktiviteye etkisini incelemek amacıyla reçinelerin şişme kapasiteleri belirlenmiştir. Önce A-26 ve A-21 tipi bazik reçineler etüvde sırasıyla 50°C ve 90°C'de kurutulmuştur. 0,5 cm³ kuru reçine üzerine metanol enjekte edilerek 40-55°C arasında sıcaklık kontrollü su banyosunda 2 saat bekletilmiştir. Son olarak, iyon değiştirici reçinenin hacimsel değişimi kaydedilmiştir. Şişme kapasitesi eşitlik (1)'e göre belirlenmiştir:

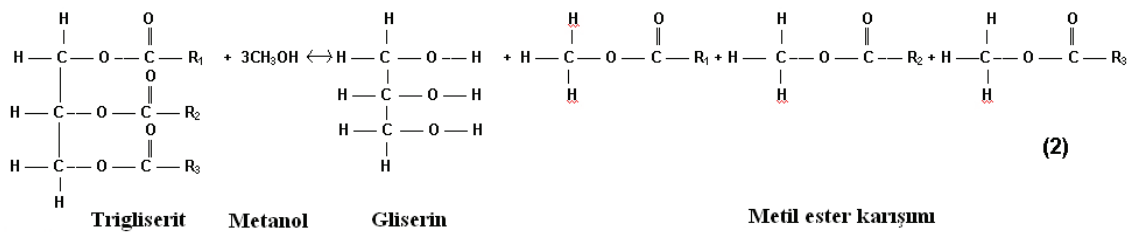
$$\text{Şişme Yüzesi (\%)} = \frac{\text{SKH (cm}^3\text{)}}{\text{BKH (cm}^3\text{)}} \times 100 \quad (1)$$

SKH: Son Katı Hacmi,

BKH: Başlangıç Katı Hacmi

2.4. Reaksiyon Deneyleri (Reaction Experiments)

Metanol ve ayçiçeği yağının transesterifikasyon reaksiyonları geri akımlı yoğunlaştırıcı ile birlikte çalışan üç boyunlu kesikli bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon denklemi aşağıda verilmektedir.



Reaktör sıcaklığı sıcaklık kontrollü bir su banyosu içeren Daihan marka manyetik karıştırıcılı ısıtıcı ile kontrol edilmiştir. Karıştırma hızı 600 rpm'e ayarlanmıştır. Transesterifikasyon reaksiyonu 40-55°C sıcaklık aralığında, atmosferik şartlarda gerçekleştirilmiştir. A-26 katalizörünün bozunma sıcaklığı 60°C'de olduğundan, maksimum reaksiyon sıcaklığı 55°C olarak seçilmiştir. Reaksiyon sonrasında, katı katalizör üründen filitasyon yolu ile ayrılmıştır. Sıvı ürün bir ayırma hunisi içinde oda sıcaklığında 24 saat bekletilerek, biyodizel ve gliserin fazlarına ayrılmıştır. Son olarak ayırma hunisinin altına çöken gliserin fazı, biyodizel fazından

ayrılmıştır. Trigliserit dönüşümü kütleli olarak eşitlik (3)'den hesaplanmıştır.

$$\text{Dönüşüm (\%)} = \frac{\text{OBM (g)}}{\text{BYM (g)}} \times 100 \quad (3)$$

OBM: Oluşan Biyodizel Miktarı

BYM: Başlangıç Yağ Miktarı

3. SONUÇLAR ve TARTIŞMA (RESULTS and DISCUSSION)

Çalışmada, kullanılan katalizörlerin baziklik kuvvetleri Hammett indikatör prosedürü ile belirlenmiştir. Ayrıca polimerik yapıli katalizörlerin şişme davranışları metanol içerisinde 40, 50 ve 55°C sıcaklıklarda incelenmiştir. Transesterifikasyon deneylerinde; reaksiyon sıcaklığı, reaktanların başlangıç molar oranı, katalizör tipi ve miktarı gibi reaksiyon parametrelerinin biyodizel dönüşümüne etkisi incelenmiştir. Dış difüzyon direncini elimine etmek ve homojen bir karışım elde etmek amacı ile 600 rpm karıştırma hızında çalışılmıştır. Ayçiçek yağının biyodizele dönüşümü 40, 50 ve 55°C reaksiyon sıcaklıklarında incelenmiştir. A-26 tipi reçinenin bozunmasını ve reaktanlardan biri olan metanolün buharlaşmasını engellemek amacıyla reaksiyon sıcaklığı maksimum 55°C olarak seçilmiştir.

3.1. Hammett İndikatör Test Metodu ile Baziklik Tayini (Basicity Determination with Hammett Indicator Test Method)

Hammett indikatörleri yardımı ile transesterifikasyon reaksiyonunda kullanılan A-21 ve A-26 anyonik reçinelerinin bazik kuvvetleri belirlenmiştir. Her iki reçinenin de bazik kuvveti 9,8'den yüksek ($H_->9,8$) olarak bulunmuştur.

3.2. İyon Değiştirici Reçinelerinin Şişme Kapasiteleri (Swelling capacity of Ion Exchange Resins)

Transesterifikasyon reaksiyonunda kullanılan polimerik yapıli A-21 ve A-26 anyonik reçinelerinin şişme davranışları çalışılan reaksiyon sıcaklıklarında (40, 50 ve 55°C) polar bir ortam olan metanol içerisinde incelenmiştir. Her iki katalizörün de metanol ortamındaki şişme davranışı incelendiğinde çalışılan tüm sıcaklıklarda %100 şişme gösterdiği gözlenmiştir.

3.3. Dış Difüzyon Direncinin Etkisi (Effect of External Diffusion Resistance)

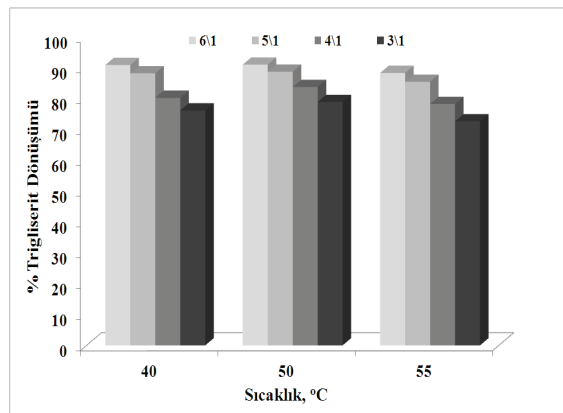
Reaksiyon çalışmalarında 600 rpm karıştırma hızında çalışılmıştır. Bu hızda, dış difüzyon direncinin etkisi incelenmiştir. Karıştırma hızının derecesi Reynolds sayısı (N_{Re}) ile ifade edilir ise:

$$N_{Re} = \frac{n D_i \rho}{\mu} \quad (4)$$

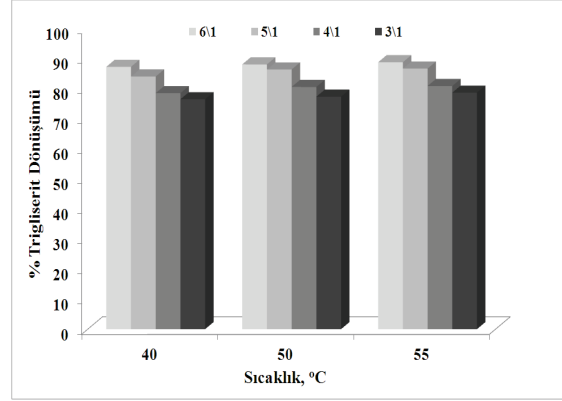
Burada n , karıştırıcının rotasyonel hızı; D_i karıştırıcının çapı; ρ , akışkanın yoğunluğu ve μ , akışkanın viskozitesini göstermektedir. $N_{Re} > 1500$ olduğu durum için dış difüzyon direncinin olmadığı kabul edilmektedir [24]. Çalışmada 40, 50 ve 55°C sıcaklıklarda sabit karıştırma hızında (600 rpm) N_{Re} sırasıyla 2400, 3150 ve 4068 olarak bulunmuştur. Bu durumda çalışılan reaksiyon şartlarında dış difüzyon direncinin önemsiz olduğu anlaşılmıştır.

3.4. Trigliserit Dönüşümüne Sıcaklık Etkisi (Effect of Temperature on Triglyceride Conversion)

A-21 ve A-26 katalizörleri varlığında, farklı metanol/yağ başlangıç molar oranlarında sıcaklığın trigliserit dönüşümüne etkisi Şekil 1 ve 2'de gösterilmektedir. Maksimum trigliserit dönüşümü 50°C reaksiyon sıcaklığında, 6:1 metanol/yağ molar oranında, A-26 katalizörü varlığında %91 olarak gözlenmiştir. Sıcaklık 55°C'ye yükseltildiğinde dönüşümde hafif bir düşme gözlenmiştir. Bunun nedeninin, reaksiyon sıcaklığının A-26'nın deaktivasyon sıcaklığı sınırına yakın olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. 6:1 metanol/yağ molar oranında, A-21 varlığında, maksimum trigliserit dönüşümü 50°C reaksiyon sıcaklığında %88 iken 55°C'de %89'dur. A-21'in deaktivasyon sıcaklığı (100°C) A-26'ya (60°C) göre daha yüksek olduğundan, 55°C'de dönüşümde herhangi bir düşme görülmemiştir. İncelenen tüm başlangıç molar oranlarında benzer davranış görülmüştür.



Şekil 1. Reaksiyon sıcaklığının trigliserit dönüşümüne etkisi - Katalizör: A-26, Metanol/Yağ: 3/1-6/1, Katalizör Miktarı: yağın ağırlıkça %5'i (Effect of reaction temperature on triglyceride conversion - Catalyst: A-26, Methanol/Oil:3/1-6/1, Catalyst Amount: 5% wt of oil)



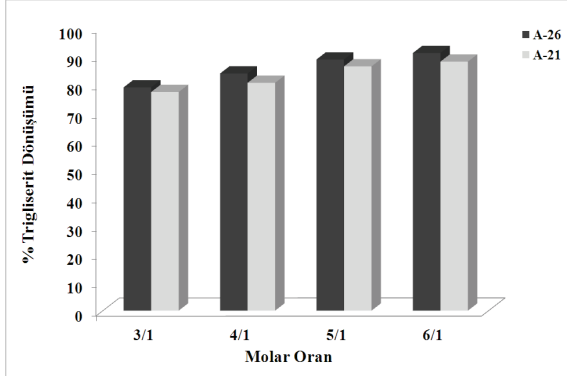
Şekil 2. Reaksiyon sıcaklığının trigliserit dönüşümüne etkisi - Katalizör: A-21, Metanol/Yağ: 3/1-6/1, Katalizör Miktarı: yağın ağırlıkça %5'i (Effect of reaction temperature on triglyceride conversion - Catalyst: A-21, Methanol/Oil:3/1-6/1, Catalyst Amount: 5% wt of oil)

Bazık iyon değiştirici reçineler polar reaksiyon ortamında şişme davranışı göstermektedirler. Ayrıca, katalitik aktivite de yüksek oranda bu reçinelerin şişme özelliklerine bağlıdır. Reaksiyon sıcaklığı arttıkça polimerik yapının şişme kapasitesi artar ve reaktanların polimer yapı içindeki aktif bölgelere erişimini kolaylaştırır. Sonuçta yüzey reaksiyon hızı sıcaklıkla beraber artar. Çalışmada kullanılan katalizörlerin şişme kapasiteleri metanol içerisinde 40, 50 ve 55°C reaksiyon sıcaklıklarında %100 olarak belirlenmiştir. Artan reaksiyon sıcaklığı ile dönüşümlerin kısmen artışı incelenen her reaksiyon sıcaklığında %100 olarak görülen şişme kapasitesi ile açıklanabilmektedir. A-26 katalizörlüğünde 40 °C'de %90 olan trigliserit dönüşümünün 50 °C'ye çıktığında %91; A-21 katalizörlüğünde 40 °C'de %87 olan trigliserit dönüşümünün 50 °C'ye çıktığında %88 olduğu görülmektedir. Katalizörlerin en düşük reaksiyon sıcaklığı olan 40 °C'de bile %100 şişme davranışı göstermesi, sıcaklık artışı ile ürün dönüşümünde belirgin bir etki gözlenmemesine neden olmakla birlikte düşük sıcaklıklarda bile oldukça yüksek dönüşüm elde edilmesini sağlamıştır.

3.5. Trigliserit Dönüşümüne Alkol/Yağ Başlangıç Molar Oranının Etkisi (Effect of Alcohol/Oil Initial Molar Ratio on Triglyceride Conversion)

Alkol/yağ başlangıç molar oranı trigliserit dönüşümüne etki eden bir başka önemli faktördür. Transesterifikasyon reaksiyonunda stokiometrik oran fazlası metanolün gerekliliği trigliserit dönüşümünde şekil 3'de görülmektedir. Alkol/yağ başlangıç molar oranının 3:1'den 6:1'e çıkarılması dönüşümde yaklaşık %20'lik bir artış sağlamaktadır. En yüksek dönüşüm A-26 ve A-21 katalizörleri varlığında 6:1 başlangıç molar oranında %91 ve %88'dir. Transesterifikasyon reaksiyonu bir denge reaksiyonudur ve reaktanların (alkol/yağ) başlangıç molar oranının artması reaksiyonun ürünler tarafına doğru ilerlemesini sağlayarak trigliserit dönüşümünü

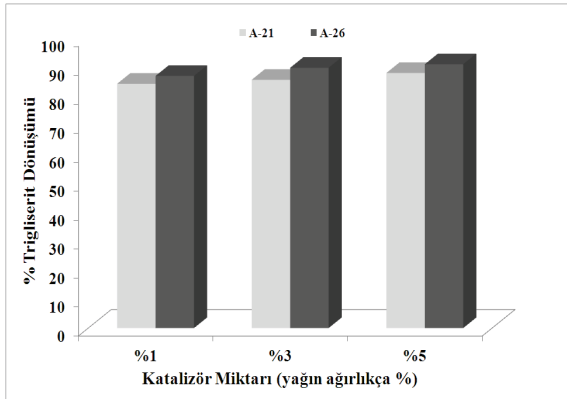
artırmaktadır. Bu nedenle stokiometrik oranın (alkol:yağ=3:1) fazlası olarak metanol miktarı arttıkça ürün dönüşümü artmaktadır. En yüksek dönüşümün elde edildiği 6:1 başlangıç molar oranı da stokiometrik oranın %100 fazlasına karşılık gelmektedir.



Şekil 3. Trigliserit dönüşümüne başlangıç molar oran etkisi - Sıcaklık: 50°C (Effect of initial molar ratio on triglyceride conversion – Temperature: 50°C)

3.6. Katalizörün Tipinin ve Miktarının Trigliserit Dönüşümüne Etkisi (Effect of Catalyst Amount and Type on Triglyceride Conversion)

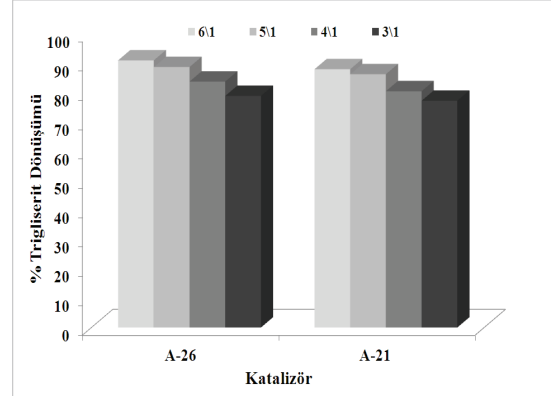
Çalışmada ayrıca, ayçiçek yağının dönüşümüne katalizör miktarının etkisi incelenmiştir. Bunun için, 50°C’de ve 6/1 alkol/yağ başlangıç molar oranında katalizörün ağırlık yüzdesi %1 ile % 5 aralığında değiştirilmiştir. Katalizör miktarının ürün dönüşümüne etkisi Şekil 4’de görülmektedir.



Şekil 4. Katalizör miktarının trigliserit dönüşümüne etkisi - Sıcaklık: 50°C, Metanol/Yağ: 6/1 (Effect of catalyst amount on triglyceride conversion – Temperature: 50°C, Methanol/Oil: 6/1)

Sabit reaksiyon sıcaklığında, katalizör miktarı artırıldığında, trigliserit dönüşümünde hafif bir yükselme görülmüştür. Maksimum trigliserit dönüşümü ağırlıkça %5 katalizör miktarında %91 olarak elde edilmiştir. Katalizör miktarı arttıkça reaksiyon ortamındaki aktif bölgelerin sayısı da artmaktadır. Buna bağlı olarak trigliserit dönüşümü katalizör miktarı arttıkça artmaktadır. Katalizör tipinin

trigliserit dönüşümüne etkisi 40-55°C reaksiyon sıcaklık aralığında ve metanol/yağ başlangıç molar oranı 3/1-6/1 aralığında incelenmiştir. Şekil 5’de Gözenek hacmi ve ortalama gözenek çapı açısından üstün özelliklerinden dolayı A-26 katalizörünün A-21’e göre daha yüksek aktivite verdiği görülmüştür.



Şekil 5. Katalizör miktarının trigliserit dönüşümüne etkisi - Sıcaklık: 50°C, Katalizör Miktarı: Yağın ağırlıkça %5’i (Effect of catalyst amount on triglyceride conversion – Temperature: 50°C, Catalyst Amount: 5% wt of oil)

3.7. İstatistiksel Veri Analizi (Statistical Data Analysis)

Çalışmada, metanol ve ayçiçeği yağının transesterifikasyon reaksiyonunda sıcaklık, katalizör miktarı ve metanol/yağ gibi reaksiyon parametrelerinin trigliserit dönüşümüne etkileri incelenmiştir. Box-Wilson yöntemine göre tasarlanan deneylerde ulaşılan sonuçlara Varyans Analizi (ANOVA-“Analysis of Variance”) ve Cevap Yüzey Metodu (RSM-“Response Surface Methodology”) uygulanmıştır. Bu yöntemlerin uygulanabilmesi için tasarlanan deneysel parametre ve sonuçlar Tablo 2’de verilmektedir.

A-21 ve A-26 katalizörlüğünde elde edilen trigliserit dönüşümlerinin sıcaklık, katalizör miktarı ve molar oran ile değişimleri varyans analizi (ANOVA) ile incelendiğinde Design Expert 8.0.6.1 programında hesaplanan katsayılar göre verilen model denklemleri aşağıdaki gibi bulunmuştur.

$$Y_{A-21} = 82,85 + 1,12X_T + 1,04X_C + 3,03X_{MR} + 0,84X_C^2 - 1,11X_{MR}^2$$

$$Y_{A-26} = 85,57 - 2,50X_T + 0,96X_C + 4,38X_{MR} - 0,14X_TX_C - 0,049X_TX_{MR} + 0,27X_CX_{MR} - 2,03X_T^2 + 0,6X_C^2 - 0,43X_{MR}^2$$

Burada X_T , X_C ve X_{MR} kodlu tasarım değişkenlerini göstermektedir. ANOVA analizi sonucunda sonucunda trigliserit dönüşümündeki değişim için elde edilen model denkleminin doğru olması için regresyon değerinin 1,0’e yakın olması ve yüzde hata değerlerinin küçük olması gerekmektedir. Böylece modelin doğruluğu belirlenir. Elde edilen model denkleminin ANOVA analizine göre kontrol edilmiş

Tablo 2. 2³ Faktoriyel deneysel matris: deneysel sonuçlar (2³ Factorial experimental matrix: experimental results)

Deney No	X _T	X _C	X _{MR}	T(°C)	C(wt%)	MR	Y _{A-21}	Y _{A-26}
1	1	1	1	60	5	6:1	88,76	88,40
2	1	1	-1	60	5	4:1	80,85	78,32
3	1	-1	-1	60	1	4:1	78,37	76,41
4	1	-1	1	60	1	6:1	86,01	85,81
5	-1	-1	-1	40	1	4:1	75,81	78,22
6	-1	-1	1	40	1	6:1	84,40	87,43
7	-1	1	1	40	5	6:1	87,24	90,98
8	-1	1	-1	40	5	4:1	78,49	80,32
9	α	0	0	66,82	3	5:1	86,65	72,69
10	$-\alpha$	0	0	33,18	3	5:1	84,02	88,26
11	0	α	0	50	6,364	5:1	86,35	88,79
12	0	$-\alpha$	0	50	0,364	5:1	84,32	87,04
13	0	0	α	50	3	6,682	88,04	91,08
14	0	0	$-\alpha$	50	3	3,318	77,30	78,94
15	0	0	0	50	3	5:1	82,21	85,58
16	0	0	0	50	3	5:1	82,46	85,49
17	0	0	0	50	3	5:1	82,34	85,53
18	0	0	0	50	3	5:1	82,34	85,53
19	0	0	0	50	3	5:1	82,34	85,53
20	0	0	0	50	3	5:1	82,34	85,53

* X_T, X_C ve X_{MR} kodlu tasarım değişkenlerini göstermektedir.

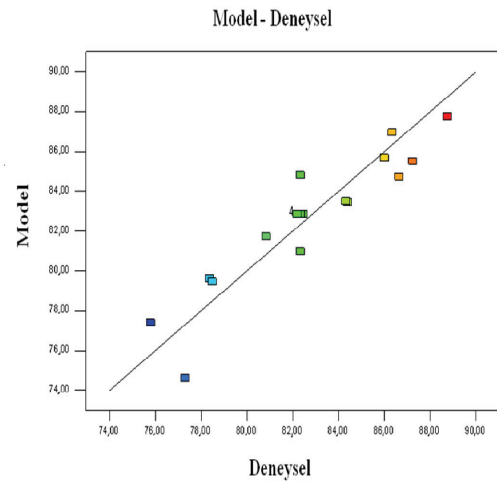
MR: Molar Oran

C (wt%): Katalizör miktarı

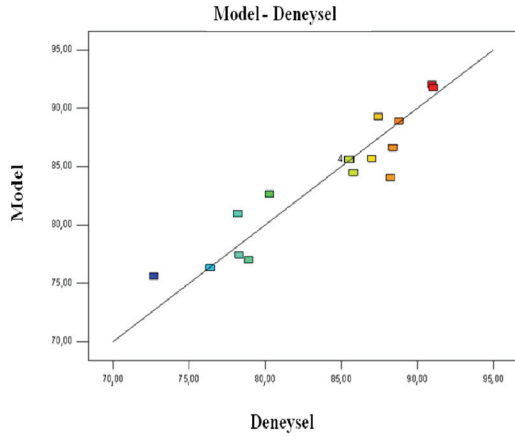
Y_{A-21} ve Y_{A-26}: A-21 ve A-26 katalizörleri varlığında ulaşılan trigliserit dönüşümleri

ve regresyon katsayısı Design Expert 8.0.6.1 programından hesaplanmıştır. A-21 varlığında trigliserit dönüşümü için R² değeri 0,85 ve yüzde hata değeri %3,1'dir. A-26 katalizörlüğündeki trigliserit dönüşümü için R² değeri 0,89 ve yüzde hata değeri %0,4'tür. Elde edilen sonuçlara göre model denkleminin doğruluğu kabul edilebilir.

A-21 ve A-26 katalizörlüğünde elde edilen trigliserit dönüşümlerinin sıcaklık, katalizör miktarı ve molar oran ile değişimleri ayrıca Cevap Yüzey Metodu (RSM) ile incelenerek modelden elde edilen sonuçlar ve gerçek deneysel sonuçlar arasındaki ilişkiler açıklanmıştır. Design Expert 8.0.6.1 programında Cevap Yüzey Metodu uygulanarak çizilen model grafikleri Şekil 6 ve Şekil 7 ve model sonuçları Tablo 3'de gösterilmektedir.



Şekil 6. Modelden elde edilen ve deneysel olarak bulunan sonuçlar arasındaki ilişki -Katalizör: A-21, Reaksiyon Süresi: 2 saat (The relationship between the results obtained by experimentally and from model – Catalyst: A-21, Reaction Time: 2 hours)

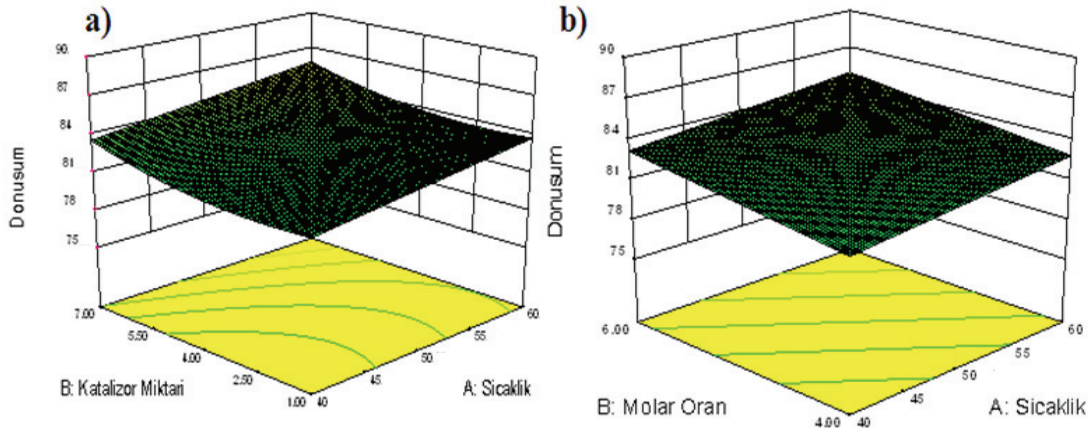


Şekil 7. Modelden elde edilen ve deneysel olarak bulunan sonuçlar arasındaki ilişki - Katalizör: A-26, Reaksiyon Süresi: 2 saat (The relationship between the results obtained by experimentally and from model – Catalyst: A-26, Reaction Time: 2 hours)

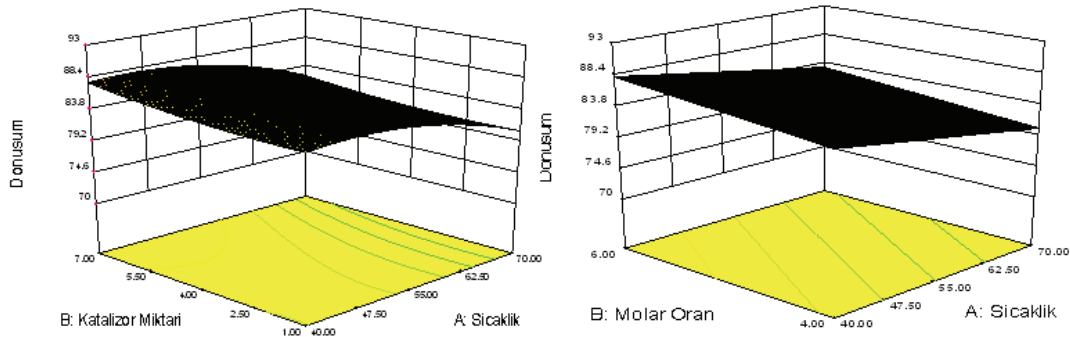
Tablo 3. Model Sonuçları (Model Results)

Özellik	A-21	A-26
F-değeri	0,9818	0,9927
Yüzde Hata	3,1	0,4
P-değeri (prob>F)	0,0163	0,0015
R ²	0,85	0,89

A-21 ve A-26 katalizörlüklerinde ulaşılan trigliserit dönüşümlerinin sıcaklık, katalizör miktarı ve molar oran ile değişimlerinin Cevap Yüzey Metodu'na göre Design Expert 8.0.6.1 programından elde edilen model sonuçları ve deneysel olarak elde edilen sonuçlar Şekil 6 ve Şekil 7'de gösterilmiştir. Buna göre model sonuçları ile deneysel sonuçların birbirine oldukça yakın olduğu belirlenmiştir. Sonuçlar yine Design Expert 8.0.6.1 programı kullanılarak çizilen 3 boyutlu cevap yüzey grafikleri ile de incelenmiştir. Çizilen grafikler Şekil 8a-8b ve Şekil 9a-9b'de gösterilmektedir.



Şekil 8. Cevap Yüzey Grafiği-Katalizör: A-21, Reaksiyon Süresi: 2 saat (Response Surface Graph – Catalyst: A-21, Reaction Time: 2 hours) **a)** Değişkenler: Sıcaklık-Katalizör Miktarı (Variables: Temperature-Catalyst Amount) **b)** Değişkenler: Sıcaklık-Molar Oran (Variables: Temperature-Molar Ratio)



Şekil 9. Cevap Yüzey Grafiği - Katalizör: A-26, Reaksiyon Süresi: 2 saat (Response Surface Graph – Catalyst: A-26, Reaction Time: 2 hours) **a)** Değişkenler: Sıcaklık-Katalizör Miktarı (Variables: Temperature-Catalyst Amount) **b)** Değişkenler: Sıcaklık-Molar Oran (Variables: Temperature-Molar Ratio)

Şekil 8 ve Şekil 9’da verilen 3 boyutlu cevap yüzey eğrilerinde trigliserit dönüşümünün katalizör miktarı ve sıcaklık parametreleri ile değişimi incelenmektedir. Şekil 8’de A-21 katalizörü varlığında elde edilen trigliserit dönüşümünün sıcaklığın ve katalizör miktarının artması ile az bir artış gösterdiği görülmektedir. A-26 katalizöründe elde edilen trigliserit dönüşümlerinin incelendiği Şekil 9’da ise yaklaşık 55°C’den sonra bir azalma göze çarpmaktadır. Polimerik yapı A-21 katalizörünün dayanım sıcaklığı 120°C, A-26 katalizörünün dayanım sıcaklığı ise 60°C’dir. A-26 katalizörünü varlığında çizilen 3 boyutlu cevap yüzey eğrisinde 55°C’den sonra meydana gelen bu azalmanın nedeni katalizör deaktivasyonudur.

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

A-21 ve A-26 tipi bazık iyon değiştirici reçineler üzerinde ayçiçek yağının metanol ile transesterifikasyon reaksiyonuna; reaksiyon sıcaklığının, metanol/yağ başlangıç molar oranının ve çözelti içindeki katalizör konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Sıcaklık artışı ve reaktanların (alkol/yağ) molar oranlarının artması ile ürün dönüşümleri artmaktadır. En yüksek trigliserit dönüşümüne, A-26 katalizörü varlığında, 50°C reaksiyon sıcaklığında, 6:1 metanol/yağ başlangıç molar oranında ve yağın ağırlıkça %5’i oranında katalizör miktarı ile çalışıldığında (%91) bulunmuştur. Aynı reaksiyon şartlarında A-21 katalizöründe trigliserit dönüşümü %88 olarak elde edilmiştir. A-26’nın A-21’e göre kısmen üstün performansının daha büyük gözenek çapı ve gözenek hacminden kaynaklandığı düşünülmektedir. Her iki katalizörün de Hammett bazıklık kuvvetleri $H_- > 9,8$ olarak bulunmuştur. Metanol içerisindeki şişme davranışları ise %100 olarak belirlenmiştir. Katalizörlerin birbirine yakın aktivite göstermeleri Hammett bazıklık kuvveti ve metanol içerisindeki şişme kapasiteleri gibi özelliklerinin benzer olması ile açıklanabilmektedir. Reaksiyon çözeltisindeki katalizör konsantrasyonunun artması ile ürün dönüşümlerinin artması ortamdaki katalitik özellik gösteren aktif bölge sayısının artması ile açıklanmaktadır. Çalışmada transesterifikasyon reaksiyonunda olası dış kütle aktarım dirençlerini engellemek için 600 rpm karıştırma hızında çalışılmıştır. Elde edilen deneysel sonuçların istatistiksel veri analizleri Design Expert 8.0.6.1 programı kullanılarak Varyans Analizi (ANOVA) ve Cevap Yüzey Metodu (RSM) ile gerçekleştirilmiştir. Bu analizlere göre elde edilen model sonuçları ile deneysel sonuçların tutarlı olduğu belirlenmiştir.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENTS)

Yazarlar değerli katkılarından dolayı Prof. Dr. Gülşen DOĞU’ya (Gazi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü), desteklerinden dolayı TÜBİTAK Yurtiçi Doktora Burs Programına (BİDEB-2211) ve Gazi

Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine (06/2008-20) teşekkür ederler.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Murugesan, A., Umarani, C., Subramanian, R. ve Nedunchezian, N., “Bio-diesel As An Alternative Fuel For Diesel Engines-A Review”, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Cilt 13, No 3, 653-662, 2009.
2. Hoydonckx, H.E., De Vos, D.E., Chavan, S.A. ve Jacobs, P.A. “Esterification And Transesterification Of Renewable Chemicals”, **Topics in Catalysis**, Cilt 27, No 1-4, 83-96, 2004.
3. Bozbas, K., ”Biodiesel As An Alternative Motor Fuel: Production And Policies In The European Union”, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Cilt 12, No 2, 542-552, 2008.
4. Demirbas, A., “Importance Of Biomass Energy Sources For Turkey”, **Energy Policy**, Cilt 36, No 2, 834-842, 2008.
5. Georgogianni, K.G., Katsoulidis, A.K., Pomonis, P.J., Manos, G. ve Kontominas, M.G., “Transesterification Of Rapeseed Oil For The Production Of Biodiesel Using Homogeneous and Heterogeneous Catalysis”, **Fuel Processing Technology**, Cilt 90, No 7-8, 1016-1022, 2009.
6. Sakai, T., Kawashima, A. ve Koshikawa, T. ”Economic Assessment Of Batch Biodiesel Production Processes Using Homogeneous And Heterogeneous Alkali Catalysts” **Bioresource Technology**, Cilt 100, No 13, 3268-3276, 2009.
7. Patil, P., Deng, S., Rhodes, J.I. ve Lammers P.J. ”Conversion Of Waste Cooking Oil To Biodiesel Using Ferric Sulfate And Supercritical Methanol Processes”, **Fuel**, Cilt 89, No 2, 360-364, 2010.
8. Liu, X., He, H., Wang, Y., Zhu, S. ve Piao, X.,”Transesterification Of Soybean Oil To Biodiesel Using CaO As A Solid Base Catalyst”, **Fuel**, Cilt 87, No 2, 216-221, 2008.
9. Ozbay, N., Oktar, N. ve Tapan, N.A., “Esterification Of Free Fatty Acids In Waste Cooking Oils (WCO): Role Of Ion-Exchange Resins”, **Fuel**, Cilt 87, No 10-11, 1789-1798 2008.
10. Keskin, A., Gürü, M. ve Altıparmak, D., “Investigation of 90% Blend of Tall Oil Biodiesel Fuel with Diesel Fuel As Alternative Diesel Fuel”, **Journal of the Faculty of Engineering & Architecture of Gazi University**, Cilt 22, No 1, 57-63, 2007.
11. Keskin, A., Gürü, M. ve Altıparmak, D.,”Influence Of Tall Oil Biodiesel With Mg And Mo Based Fuel Additives On Diesel Engine Performance And Emission”, **Bioresource Technology**, Cilt 99, No 14, 6434-6438, 2008.
12. Fukuda, H., Kondo, A. ve Noda H., “Biodiesel Fuel Production By Transesterification Of Oils” **Journal of Bioscience and Bioengineering**, Cilt 92, No 5, 405-416, 2001.

13. Gupta, M.N. ve Roy, I., "Enzymes In Organic Media-forms, Functions And Applications" **European Journal of Biochemistry**, Cilt 271, No 13, 2575–2583, 2004.
14. Jaeger, K.E. ve Eggert, T., "Lipases For Biotechnology" **Current Opinion in Biotechnology**, Cilt 13, No 4, 390–397, 2002.
15. Kusdiana, D. ve Saka, S., "Methyl Esterification Of Free Fatty Acids Of Rapeseed Oil As Treated In Supercritical Methanol", **Journal of Chemical Engineering of Japan**, Cilt 34, No 3, 383–387, 2001.
16. Kusdiana, D. ve Saka, S., "Two-step Preparation For Catalyst-free Biodiesel Fuel Production-hydrolysis And Methyl Esterification", **Applied Biochemistry and Biotechnology**, Cilt 113, 781–791, 2004.
17. Sharma, M. M., "Some Novel Aspects Of Cationic Ion-exchange Resins As Catalysts" **Reactive and Functional Polymers**, Cilt 26, No 1-3, 3-23, 1995.
18. Çelikten, İ ve Gürü, M., "Petrodiesel And Rapeseed Oil Biodiesel With Manganese Based Additive", **Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University**, Cilt 26, No 3, 643-648, 2011.
19. Balbaş, M., Bartan, A., Ar, İ., Gürü, M., "Development of low cost heterogeneous catalysts for biodiesel processes" **Energy Sources, Part A**, Cilt 33, No 11, 1035-1047, 2011.
20. Gao, Y.-Y., Chen, W.-W., Lei, H., Liu, Y., "Optimization of transesterification conditions for the production of fatty acid methyl ester (FAME) from Chinese tallow kernel oil with surfactant-coated lipase" **Biomass and Bioenergy**, Cilt 33, 277–282, 2009.
21. Ghadge, S.V., Raheman, H., "Process optimization for biodiesel production from mahua (*Madhuca indica*) oil using response surface methodology" **Bioresource Technology**, Cilt 97, 379–384, 2006.
22. Jeong, G.-T., Yang, H.-S., "Optimization of transesterification of animal fat ester using response surface methodology" **Bioresource Technology**, Cilt 100, 25–30 2009.
23. Rohm and Haas, <http://www.rohmhaas.com/history>
24. MacLeod, C., **Evaluation of Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production**, Doktora Tezi, Newcastle University, School of Chemical Engineering and Advanced Materials, 2008.

