

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ATIK YEMEKLİK YAĞDAN BİYODİZEL ÜRETİMİNDE BİR TEPKİMELİ
DAMITMA KOLONUNUN YAPAY SİNİR AĞLARI İLE BENZETİMİ**

Büşra GEDİKASLAN

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ANKARA
2020**

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Büşra GEDİKASLAN tarafından hazırlanan “Atık Yemeklik Yağdan Biyodizel Üretiminde Bir Tepkimeli Damıtma Kolonunun Yapay Sinir Ağları ile Benzetimi” adlı tez çalışması 05/02/2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Süleyman KARACAN

Ankara Üniversitesi/ Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı



Jüri Üyeleri:

Başkan: Prof. Dr. Ö. Murat DOĞAN

Gazi Üniversitesi / Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı



Üye : Prof. Dr. Hale HAPOĞLU

Ankara Üniversitesi/ Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı



Üye : Prof. Dr. Süleyman KARACAN

Ankara Üniversitesi/ Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı



Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Özlem YILDIRIM
Enstitü Müdürü

ETİK

Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içerisindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

05/02/2020

Büşra GEDİKASLAN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ATIK YEMEKLİK YAĞDAN BİYODİZEL ÜRETİMİNDE BİR TEPKİMELİ DAMITMA KOLONUNUN YAPAY SİNİR AĞLARI İLE BENZETİMİ

Büşra GEDİKASLAN

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Süleyman KARACAN

Laboratuvar ölçekli bir tepkimeli damıtma kolonunda atık yemeklik yağ ile ekonomik, yüksek saflık ve dönüşüm oranlarında biyodizel üretimi yapmak için gerekli olan proses koşulları ve parametreler belirlenmiştir. Bu amaca yönelik olarak 4 - 20 – 1 yapay sinir ağı modeli geliştirmiştir. 53 veri eğitim, 17 veri doğrulama ve 17 veri test için kullanılmak üzere toplamda 87 veri bulunmaktadır. Yapay sinir ağları modeli için girdi değişkenleri olarak yağ akış hızı, metanol/yağ molar akış oranı, kazana verilen ısı miktarı seçilmiştir. Model çıkış değişkeni olarak ise yağ asidi metil esteri (biyodizel) dönüşüm oranı seçilmiştir. Başlangıçta reaktöre beslenen yağ ve metanol miktarı 2L'dir. Metanol/yağ oranının 6.15, 7.8, 8.0, 9.4 ve 11 olması durumunda sisteme beslenen metanolün başlangıç derişimi sırasıyla 0.00646, 0.0061, 0.00625, 0.00703, 0.00786 mol/L olarak bulunmuştur. Tepkime hız denklemini bulmak için Aspen HYSYS programında oluşturulan düzenele ile sistem dinamik çalıştırılarak zamanla değişen derişim miktarları, dönüşüm miktarları tespit edilmiştir. Dinamik sistemde metanol/ yağ molar akış oranına, kolon sıcaklığına pozitif ve negatif yönde etkiler verilerek sonuçlar elde edilmiştir. Elde edilen veriler ile 2. dereceden bir tepkime hız denklemine ulaşılmış, denklemin k_1 ve k_2 hız parametreleri sırasıyla 0.00758, 0.01003 L.dk/mol olarak hesaplanmıştır.

Şubat 2020, 76 sayfa

Anahtar kelimeler: Biyodizel, yapay sinir ağı, benzetim, atık yemeklik yağ

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

SIMULATION OF A REACTIVE DISTILLATION COLUMN WITH ARTIFICIAL NEURAL NETWORKS IN BIODIESEL PRODUCTION FROM WASTE COOKING OIL

Büşra GEDİKASLAN

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Süleyman KARACAN

The process conditions and parameters required for producing economical, high purity and conversion rates of biodiesel with waste cooking oil were determined in a laboratory scale reactive distillation column. For this purpose, 4 - 20 - 1 artificial neural network model developed. There are 87 data in total to be used for 53 data training, 17 data verification and 17 data testing. As the input variables for the artificial neural network model, the flow rate, methanol / AYY molar ratio and the amount of heat supplied to the boiler were selected. Fatty acid methyl ester (biodiesel) conversion ratio was selected as the model output variable. Initially, the amount of oil and methanol fed to the reactor was 2L. When the methanol / oil ratio was 6.15, 7.8, 8.0, 9.4 and 11, the methanol initial concentration fed to the system was found to be 0.00646, 0.0061, 0.00625, 0.00703, 0.00786 mol / L, respectively. In order to find the reaction rate equation, the system was run dynamically with the mechanism created in Aspen HYSYS program and the concentration amounts and conversion amounts were determined. In the dynamic system, positive and negative effects on methanol / oil molar flow rate, column temperature were given and the results were obtained. With the data obtained, a second order reaction rate equation was reached. The k_1 and k_2 reaction parameters of the equation were 0.00758, 0.01003 L / min. mole.

February 2020, 76 pages

Key Words: Biodiesel, artificial neural network, simulation, waste cooking oil

TEŞEKKÜR

Araştırmalarımın her aşamasında bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyerek değerli fikirleriyle çalışmalarımı geliştirmeme katkıda bulunan, beni yönlendiren danışman hocam sayın Prof. Dr. Süleyman KARACAN'a, çalışmalarımın tüm aşamasında karşılaştığım zorluklarda yardımcı olan kardeşlerim Şeyda GEDİKASLAN ve Beyzanur GEDİKASLAN'a, çalışmalarım süresince birçok fedakarlık göstererek manevi destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan ablam Kübra GEDİKASLAN GÜRSOY'a, biricik annem Serpil GEDİKASLAN ve babam Ergun GEDİKASLAN'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Büşra GEDİKASLAN
Ankara, Şubat 2020



İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI	
ETİK	i
ÖZET	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	iv
SİMGELER DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1 Biyodizel	3
2.2 Biyodizelin Özellikleri	4
2.2.1 Biyodizelin kimyasal özellikleri	4
2.2.2 Biyodizelin çevresel özellikleri	5
2.3 Biyodizelin Kullanım Alanları	6
2.4 Biyodizel Üretim Yöntemleri	7
2.4.1 Seyreltme (dilüsyon) yöntemi	7
2.4.2 Mikroemülsiyon oluşturma yöntemi	7
2.4.3 Piroliz yöntemi	7
2.4.4 Transesterifikasyon yöntemi (iç ester değişim reaksiyonu)	8
2.5 Biyodizelin Transesterifikasyon ile Üretimi	9
2.6 Türkiye’de ve Dünyada Biyodizelin Önemi	12
3. KAYNAK ÖZETLERİ	14
4. MATERYAL VE YÖNTEM	39
4.1 Materyal	39
4.2 Deney Sistemi	39
5. ARAŞTIRMA BULGULARI	46
5.1 Tepkimeli Damıtma Kolonu Yapay Sinir Ağı Tahminleri	46
5.2 Tepkimeli Damıtma Kolonunun Kinetik Modelinin Oluşturulması	52
5.2.1 Yatışkın hal sonuçları	52
5.2.2 Dinamik hal sonuçları	60
6. TARTIŞMA VE SONUÇ	69
KAYNAKLAR	70
EKLER	72
EK 1 Aspen HYSYS’de kullanılan NRTL modelinin denklemi	73
EK 2 Farklı molar oranları için C_{A0} değerleri hesaplama yöntemi	74
EK 3 k_1 , k_2 hız sabitleri hesaplama yöntemi	75
ÖZGEÇMİŞ	76

SİMGELER DİZİNİ

B5	% 5 oranında biyodizelin dizel ile karışması
B20	% 20 oranında biyodizelin dizel ile karışması
B30	% 30 oranında biyodizelin dizel ile karışması
B40	% 40 oranında biyodizelin dizel ile karışması
B50	% 50 oranında biyodizelin dizel ile karışması
B80	% 80 oranında biyodizelin dizel ile karışması
B100	%100 oranında biyodizel

Kısaltmalar

Al ₂ O ₃	Alüminyumoksit
ANFIS	Uyarlanabilir Bulanık Sinir Ağı Yaklaşım Sistemi
ASTM	Amerikan Malzeme, Ürün ve Sistemler Kurumu
CCD	Merkezi Kompozit Tasarım
CO	Karbonmonoksit
CO ₂	Karbondioksit
EtOH	Etil alkol
FAME	Yağ Asidi Metil Esteri
HC	Hidrokarbon
KOH	Potasyum Hidroksit
MeOH	Metil alkol
MSE	Ortalama kareler hatası (Mean Squared Error)
NOME	Neem Yağı Metil Esterleri
PSO	Parçacık Sürü Optimizasyonu
Rcf	Bağıl Merkezkaç Kuvveti
RME	Kolza metil esterleri
Rpm	Dakikadaki devir sayısı
SFC	Yakıt tüketimi
TiO ₂	Titanyumdioksit
YSA	Yapay sinir ağı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1	Biyodizelin ağır taşıt motorlarında ortalama emisyon değeri.....	6
Şekil 2.2	Transesterifikasyon reaksiyonu.....	8
Şekil 2.3	Kimyasal yöntemlerle üretilen biyodizelin karşılaştırılması.....	9
Şekil 2.4	Biyodizelin transesterifikasyon ile üretiminin şematik gösterimi	10
Şekil 3.1	Deney sistemi.....	14
Şekil 3.2	Farklı yakıt karışımları için motor devri ve motor gücü arasındaki ilişki.....	17
Şekil 3.3	Farklı yakıt karışımları için motor devri ve tork arasındaki ilişki.....	17
Şekil 3.4	Tam yükte ve farklı hızlarda yakıt karışımlarının SFC üzerindeki etkisi.....	18
Şekil 3.5	Yakıt karışımlarının tam yükte ortalama CO emisyonuna etkisi.....	19
Şekil 3.6	Yakıt karışımlarının tam yükte ortalama HC emisyonuna etkisi.....	20
Şekil 3.7	Test hatası (MSE) eğrisi.....	20
Şekil 3.8	Tahmin edilen çıktı ile ölçülen değerle, a) motor torku b)SFC.....	21
Şekil 3.9	Tahmin edilen çıktı ile ölçülen değerlerin karşılaştırılması, a) CO b) HC.....	22
Şekil 3.10	Biyodizel üretmek için seramik membran reaktör şematik diyagramı..	24
Şekil 3.11	Üç katmanlı ileri geri besleme yayılma ağı.....	25
Şekil 3.12	İleri seçim yöntemi ile gizli katmanların sayısını seçme.....	25
Şekil 3.13	YSA modelinin topolojisinin tipik bir mimarisi.....	27
Şekil 3.14	Geliştirilen ANN modeli için eğitim, test ve doğrulama verileri.....	28
Şekil 3.15	Eğitim verileri için yineleme değerleri.....	29
Şekil 3.16	Test verileri için yineleme değerleri.....	29
Şekil 3.17	Doğrulama verileri için yineleme değerleri.....	29
Şekil 3.18	Tüm model için yineleme değerleri.....	29
Şekil 3.19	a) Tek katmanlı topoloji için MSE eğitimi b) Seçilen mimari için performans grafiği.....	32
Şekil 3.20	Modelleme için kullanılan 4-12-1 ağ topolojisi.....	33
Şekil 3.21	Ağ için regresyon grafikleri a) eğitim b) doğrulama c) test d) tümü...	34
Şekil 3.22	YSA model tahminleri.....	35
Şekil 3.23	Kinetik model tarafından tahmin edilen X_c ve deneysel X_c 'nin karşılaştırılması.....	37
Şekil 3.24	R-çıkarma kuralları, m-giriş parametreleriyle ANFIS model diyagramı.....	38
Şekil 4.1	Tepkimeli damıtma kolonu deney sistemi.....	40
Şekil 5.1	Eğitim sonunda çıkış değişkenleri ve hedef arasındaki regresyon.....	46
Şekil 5.2	Eğitim performans grafiği.....	47
Şekil 5.3	Tüm modelde çıkış değişkenleri ve hedef arasındaki regresyon.....	48
Şekil 5.4	YSA ile tahmin edilen dönüşüm oranları ve modelden elde edilen dönüşüm oranlarının karşılaştırılması.....	52
Şekil 5.5	Aspen HYSYS V9 biyodizel üretimi akış diyagramı.....	53

Şekil 5.6	Programda kullanılan distilasyon kolonunun özellikleri.....	54
Şekil 5.7	Programda kullanılan kazan ve yoğunlaştırıcunun özellikleri	55
Şekil 5.8	Programda tanımlanan reaksiyon bilgileri.....	56
Şekil 5.9	Kolon birim sayısı-sıcaklık grafiği.....	57
Şekil 5.10	Kolon birim sayısı-molar akış hızı grafiği.....	59
Şekil 5.11	Kolon birim sayısı-kolon özellikleri grafiği.....	59
Şekil 5.12	Kolon birim sayısı-kütle kesri grafiği.....	60
Şekil 5.13	Metanol molar akış oranına 0.5 birim basamak etki verildikten sonra zamana karşı alt ürün özelliklerinin değişimi	61
Şekil 5.14	Metanol molar akış oranına 0.5 birim basamak etki verildikten sonra zamana karşı üst ürün özelliklerinin değişimi	63
Şekil 5.15	Metanol molar akış oranına negatif birim basamak etki verildikten sonra zamana karşı alt ürün özelliklerinin değişimi.....	64
Şekil 5.16	Sıcaklığa birim basamak etki verildikten sonra zamana karşı alt ürün özelliklerinin değişimi.....	66
Şekil 5.17	Sıcaklığa birim basamak etki verildikten sonra zamana karşı üst ürün özelliklerinin değişimi.....	67

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1	Biyodizelin yakıt özellikleri.....	4
Çizelge 3.1	Test motorunun özellikleri.....	15
Çizelge 3.2	Deney matrisi	15
Çizelge 3.3	Dizel ve biyodizel yakıtların özellikleri.....	16
Çizelge 3.4	Yakıt karışımı kullanımının SFC değişimine etkisi.....	19
Çizelge 4.1	Deney verileri.....	41
Çizelge 4.2	Modelleme ile elde edilen veriler	43
Çizelge 5.1	Eğitim sonucunda elde edilen sonuçlar	46
Çizelge 5.2	Modele tanımlanan ve modelin hesapladığı çıktı verileri	49
Çizelge 5.3	Besleme akımındaki bileşenlerin bazı özellikleri	53
Çizelge 5.4	Besleme akımının özellikleri	54
Çizelge 5.5	Alt ürün ve üst ürün özellikleri	56
Çizelge 5.6	Reaksiyon sonrasında katmanlardaki girdi bileşenlerinin özellikleri...	57
Çizelge 5.7	Reaksiyon sonrasında katmanlardaki çıktı bileşenlerinin özellikleri...	58
Çizelge 5.8	Metanol molar akış oranına 0.5 birim basamak etki verildikten sonra alt ürün özellikleri	61
Çizelge 5.9	Metanol molar akış oranına 0.5 birim basamak etki verildikten sonra üst ürün özellikleri	62
Çizelge 5.10	Metanol molar akış oranına negatif birim basamak etki verildikten sonra alt ürün özellikleri	64
Çizelge 5.11	Metanol molar akış oranına negatif birim basamak etki verildikten sonra üst ürün özellikleri	65
Çizelge 5.12	Sıcaklığa birim basamak etki verildikten sonra alt ürün özellikleri....	66
Çizelge 5.13	Sıcaklığa birim basamak etki verildikten sonra üst ürün özellikleri...	67
Çizelge 5.14	Farklı molar oranlar için C_{A0} değerleri.....	68

1. GİRİŞ

Küresel olarak enerji tüketiminin artması nedeniyle, çevreye daha az etkisi olan alternatif enerji kaynaklarına yönelim başlamıştır. Sürdürülebilir enerji kaynaklarının, fosil yakıtlara olan bağımlılığı azaltmak için kullanılması düşünülmüştür. Bu bağlamda, biyodizel kullanımı, toplam yanmamış hidrokarbon emisyonlarında % 90'ın üzerinde bir düşüş sağladığından uygulanabilir bir seçenek olarak görülmüştür. Biyodizel üretmek için kullanılan çeşitli bitkisel yağ ham madde kaynakları tespit edilmiştir. Biyodizelin çoğunlukla güneş unu, soya fasulyesi ve kolza tohumu gibi yenilebilir kaynaklardan üretildiği belirlenmiştir. Bu uygulama, gıda ile rekabet edebildiği için yemeklik yağ ve biyodizelin maliyetini artıracığından sürdürülebilirliği elverişli bulunmamıştır. Bu nedenle, bu amaç için yenilebilir olmayan, hint yağı gibi, yağlar biyodizel üretimi için en umut verici kaynaklar olmuştur.

Biyodizel, konvansiyonel fosil dizellerine eşdeğer, petrol içermeyen fakat saf olarak ya da dizel yakıt ile karıştırılarak yakıt olarak kullanılabilen, fosil yakıtlara alternatif bir yakıttır. Oluşan yakıt harmanının oksijen içeriği daha fazladır ve dolayısıyla yanma için daha az oksijen gerektirir. Yakıtın oksijen içeriğinin fazla olması daha iyi yanmasını ve CO, HC emisyonunun azalmasını sağlar. Dizelle karşılaştırıldığında biyodizelin doğada parçalanarak bozunması daha kolay ve hızlı olduğu için ve aynı zamanda enerji açığına alternatif bir çözüm olduğu için günümüzde biyodizele olan yönelimi artmıştır. Biyodizel üretimi için piroliz, mikroemülsiyon oluşturma, seyreltme ve transesterifikasyon gibi çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Yenilenebilir olması, setan sayısının yüksek olması, karbondioksit emisyonunun düşük olması ve yanma veriminin yüksek olması gibi avantajları düşünüldüğünde transesterifikasyon en çok tercih edilen yöntemdir. Transesterifikasyon yönteminde prosesin karmaşıklığı ve çok değişkenli doğası nedeniyle diğer matematiksel ve sayısal algoritmalar yapılan deneylerden elde edilen sonuçlara yakın sonuçlar vermekte başarısız olabilirken yapay sinir ağı (Artificial Neural Network, ANN) biyodizel üretim analizinde doğruluk ve basitlik sağlamaktadır.

Bu tez çalışmasında kullanılan deneysel veriler araştırma grubunda daha önce elde edilmiş olan verilerdir. Yapılan deney koşullarında proses parametreleri ile uygun bir

algoritma oluşturulmuş ve kullanılacak yapay sinir ağı modeli belirlenmiştir. Belirlenen modelin doğruluğunun kontrolü için deney verileri ile karşılaştırma yapılmıştır. Modelden ve deney verileri arasındaki R, korelasyon katsayısı bulunmuş, modelin simüle edilen değerleri test edilmiştir. Deneysel veriler ve YSA modelinden tahmin edilen veriler kullanılarak kinetik model katsayıları elde edilmiştir.



2. KURUMSAL TEMELLER

2.1 Biyodizel

Biyodizel, bitkisel, hayvansal ve ya atık yağların metanol veya etanol gibi kısa zincirli bir alkol ile bir katalizör eşliğinde reaksiyonu sonucu oluşan ve yakıt olarak kullanılan bir üründür. Sabancı, A., (2006) biyodizel üretimi girdi maddeleri hakkındaki görüşlerini “en kullanışlı yağ kaynakları kolza tohumu, palm ve soya gibi yağlı ürünlerdir. Bunların içinden de biyodizel üretimi için en çok kullanılan ürün kolza tohumudur. Günümüzde üretilen çoğu biyodizel endüstriyel gıda üreticilerinin ve büyük restoranların atık bitkisel yağı kullanılarak yapılmaktadır. Kolza yağı gibi biyodizel üretimi amacıyla üretilen ekinlerin maliyeti, atık yağların maliyetinden çok daha yüksek olduğundan, atık yağdan üretilen biyodizel miktarı çok daha fazladır.” şeklinde ifade etmektedir.

Biyodizel, hayvansal yağlardan, bitkisel yağlardan ve atık yağlardan üretilir, fosil dizel yakıtlarına alternatif bir yakıttır. Biyoyakıtlar herhangi bir dizel motorunda, motor üzerinde küçük değişiklikler yapılarak veya herhangi bir değişiklik yapılmadan kullanılabilir. Biyodizelin dizel ile karışım oranları aşağıdaki gibidir:

- B5 = % 5 Biyodizel + % 95 Dizel
- B20 = % 20 Biyodizel + % 80 Dizel
- B50 = % 50 Biyodizel + % 50 Dizel
- B100 = % 100 Biyodizel

Dizel-biyodizel karışımlarının kullanılma amacı, yanma sonucu oluşan zararlı gazların çevreye salınımını azaltmak, motorun yağlanma derecesini arttırmak ve bu sayede motor gücünü azaltan birikintilerin çözülmesi sağlamaktır.

2.2 Biyodizelin Özellikleri

2.2.1 Biyodizelin kimyasal özellikleri

Biyodizel yakıtının özellikleri Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1 Biyodizelin yakıt özellikleri (Sabancı, A., 2006)

Yakıt özellikleri	Fosil dizel (EN590)	Biyodizel (EN14214)
Yoğunluk (kg/m ³) (15°C)	820-845	860-900
Vizkozite (mm ² /s) (40°C)	2,0-4,5	3,5-5,0
Parlama Noktası (°C)	>55	>=120
Yağlayıcılık (µm)	<=460	-
Su İçeriği (mg/kg)	<=200	<=500
Setan Sayısı	>=51	>=51
Alt ısı değeri (MJ/kg)	42,7	37,1

Çizelge 2.1’de de görüldüğü gibi petrol dizeli ile karşılaştırıldığında ısı değeri düşük olmasına rağmen biyodizelin yanma verimi iyidir. Ancak biyodizelin motorine eşit güç üretebilmesi için daha fazla yakıt tüketmesi gerekmektedir. Parlama noktası dizelden daha yüksektir ve bu sayede kullanımı, taşınması ve depolanması daha güvenli bir yakıttır.

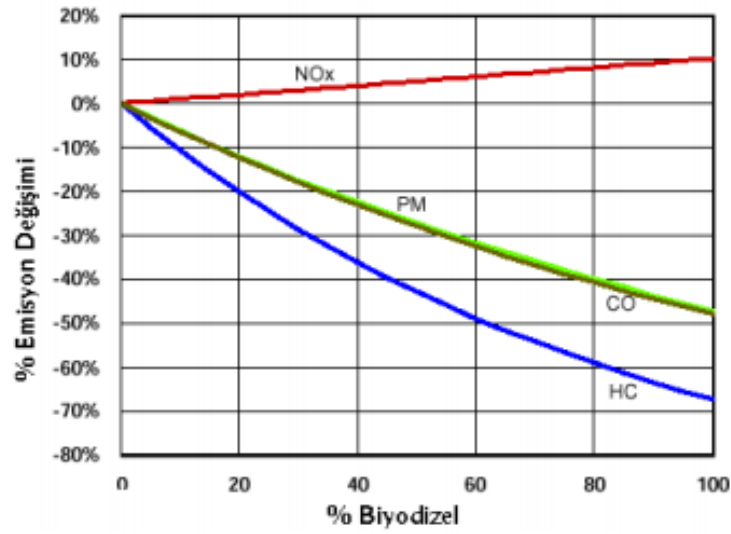
- Asit yağmurlarının oluşumuna sebep olan kükürt bileşenlerinin miktarı, dizel yakıtlara göre çok daha düşüktür.
- Biyodizel yakıt kullanımının ozon tabakasına olan olumsuz etkileri dizel yakıtlara göre %50 daha azdır.
- Biyodizel, yağlı tohum bitkilerinden elde edilmektedir, bu bitkiler fotosentez sayesinde CO₂’i dönüştürüp karbon döngüsünü hızlandırmaktadır. Bu sayede sera etkisini artırıcı etkisi bulunmamaktadır.

- Suda, 28 günlük bir sürede biyodizelin %95'i çözölmektedir.

2.2.2 Biyodizelin çevresel özellikleri

Karaosmanoğlu, F., (2005) biyodizelin çevre kirliliğı açısından çok önemi hakkındaki görüşlerini “Biyodizel yakıt olarak kullanıldıktan sonra karbondioksit formunda fazladan karbon çıkışına sebep olmamaktadır. Bu etkinin oluşma nedeni, biyodizel üretiminde kullanılan bitkilerin büyüme aşamasında, yakıt olarak yanma aşamasında etrafa saldığı miktarda karbondioksiti absorbe etmesidir. Ancak üretilen bitkilerin yetiştirme aşamasında kullanılan gübrelerin de önemli ölçüde karbondioksit salınımı yaptığı da unutulmamalıdır. Biyodizel üretimi ile ilgili olan kirlilik kaynaklarını da sadece gübre ile sınırlamak da doğru olmayacaktır. biyodizel üretimi esnasında karşılaşılan diğer kirlilik kaynakları da; esterifikasyon, yağın solvent ekstraksiyonu, rafinasyon, kurulama ve nakletme süreçleri olarak tanımlamıştır. Bütün bu süreçler elektrik veya yakıt formunda belirli bir miktar enerji girişi gerektirmekte ve her ikisi de sonuç olarak ortama sera gazı salmaktadır. Bununla birlikte toprakta hızlı bir şekilde bozunabilmesi ve hiçbir toksik etkisinin olmaması, biyodizel atıklarını fosil yakıtlarının atıklarından çok daha az riskli kılar ve bu özellikleri en önemli artılarından biri olarak sayılır. Önemli sayılabilecek bir detay da parlama noktasının fosil yakıtlara nazaran daha yüksek olmasıdır. Bu özelliğı de özellikle kazalarda patlama riskini daha aşağı çekmektedir.” şeklinde ifade etmektedir.

- Biyodizel yakıtların karbon monoksit salınımı dizel yakıtlara göre % 48 daha azdır.



Şekil 2.1 Biyodizelin ağır taşıt motorlarında ortalama emisyon değeri (Karaosmanoğlu, F, 2015)

Şekil 2.1’de de görüldüğü gibi biyodizel konsantrasyonun artması emisyonu önemli ölçüde azalmaktadır. Biyodizelin yakıtların en büyük üstünlüğü çevre dostu olması yani CO emisyonunu %43 oranında, CO₂ emisyonunu % 78 oranında, HC emisyonunu %56 oranında ve atık parçacık emisyonunu % 55 oranında azaltırken, azot emisyonunu % 5-10 oranında arttırmaktadır. Biyodizel kullanımı ile atık gazlar önemli ölçüde zararsız hale gelmektedir.

2.3 Biyodizelin Kullanım Alanları

Sabancı, A., (2006), biyodizelin yakıt olarak kullanımından başka tuğla üretiminde, çömlekçilikte, dökümcülükte, yağ, yapışkan, kimyasal ya da istenmeyen boyaların temizlenmesinde, ısıtıcılarda, model uçaklarda ve benzeri birçok alanda kullanımı olduğunu ifade etmiştir.

2.4 Biyodizel Üretim Yöntemleri

2.4.1 Seyreltme (dilüsyon) yöntemi

Tippayawong, N., (2012) seyreltme işlemini; “hayvansal, bitkisel ve atık yağların belirli bir oranda bir çözücü ile ya da bir dizel yakıtla karıştırılarak inceltilmesi” işlemi olarak tanımlamıştır. Bu işlemler arasından en çok uygulanan yağların dizel yakıt ile karıştırılması işlemidir. Bu karıştırma işleminin sonunda yağın viskozitesi düşürülür ve dizel yakıt kullanım oranı azaltılır. Yapılan uygulamalarda %20, %30, %40, %50 ve %80 oranlarında bitkisel, hayvansal veya atık yağların, dizel yakıtlarla karıştırılması gerçekleştirilmiştir, oluşan karışımlar ise sırasıyla B20, B30, B40, B50, B80 olarak ifade edilmiştir. Eryılmaz, T (2014), biyodizeli seyreltmek için kullanılan yağlara örnek olarak yer fıstığı yağı, kanola yağı, ayçiçek yağı ve atık yağları göstermiştir.

- ✓ Yenilenebilir, kullanıma hazır, portatif, doğal sıvı
- x Yüksek viskozite, düşük uçuculuk, doymamış hidrokarbon zincirlerin reaktivliği

2.4.2 Mikroemülsiyon oluşturma yöntemi

Acharya, B., vd (2016) mikroemülsiyon yöntemini, “birbiri ile karışmayan iki sıvı ile 1-150 nm boyutlarındaki organik karışımların aralarında oluşturduğu çözelti” olarak tanımlamıştır. Bu yöntemde MeOH ve EtOH gibi kısa zincirli alkoller kullanılmaktadır.

- ✓ Yanma sırasında daha iyi spreyleme, yakıt viskozitesinin düşük olması
- x Enerji içeriğinin ve setan sayısının düşük olması

2.4.3 Piroliz yöntemi

Zhenyi, C., Xing vd. (2004) pirolizi, “yüksek sıcaklıklardaki yüksek moleküllerin ısı bozunmalar ile düşük seviyeli moleküllere dönüştürülmesi” olarak tanımlamıştır. Piroliz işlemi iki farklı şekilde yapılır. İlk yöntemde, ısı etkisiyle bitkisel yağlar kapalı

bir kap içerisinde parçalanırken, diğer yöntemde ise bitkisel ve atık yağlar standart olarak hazırlanan maddeler ile damıtılarak, ısıtılarak parçalanması sağlanır. İkinci yöntem ile elde edilen biyodizel, dizel yakıtlara daha benzer özellikler göstermektedir.

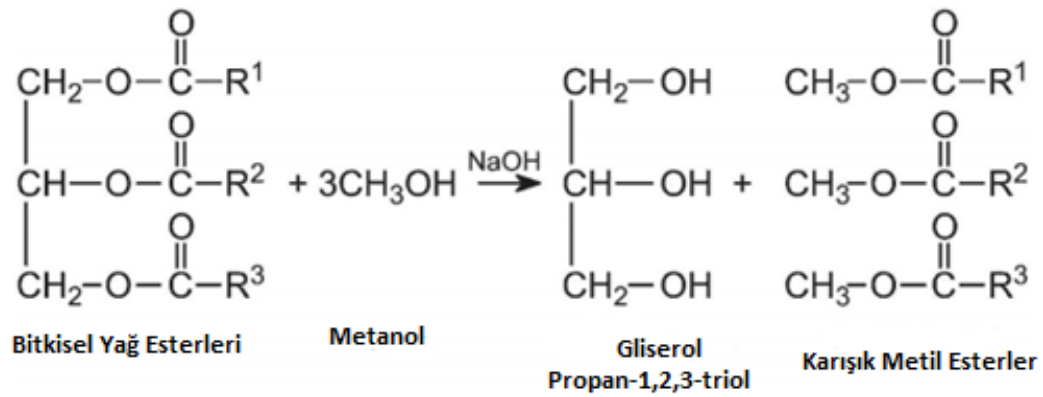
- ✓ Petrol türevi yakıtlara kimyasal olarak benzer
- x Harcanan yüksek enerji nedeniyle yüksek maliyet

2.4.4 Transesterifikasyon yöntemi (iç ester değişim reaksiyonu)

Chee Loong, T vd, (2014) transesterifikasyon yöntemini, “hayvansal, bitkisel veya atık yağların MeOH ve EtOH gibi kısa zincirli alkollerle reaksiyona girmesi sonucu biyodizel oluşturmaları” olarak tanımlamıştır.

- ✓ Yenilenebilir olması, setan sayısının yüksek olması, emisyonun düşük olması, yanma veriminin yüksek olması
- x Oluşan biyodizelden gliserol ve suyun ayrılma güçlüğü

Şekil 2.2’de transesterifikasyon reaksiyonu (iç ester değişimi) gösterilmektedir.



Şekil 2.2 Transesterifikasyon reaksiyonu

Yöntem	Avantajı	Dezavantajı
Seyreltme	Doğal sıvı, yenilenebilir özellik, kullanıma hazır.	Yüksek derecede viskozite, düşük miktarda uçuculuk, doymamış hidrokarbonların aktifliği.
Mikroemülsiyon	Yanma esnasında iyi derecede spreyleme, düşük viskozite.	Düşük miktarda enerji içeriği ve düşük setan sayısı.
Piroliz	Petrol kökenli olan dizel ve benzine kimyasal yönden benzerlik gösterir.	Maliyeti yüksektir.
Transesterifikasyon	Yüksek miktarda setan sayısı, yenilenebilir özellik, yüksek yanma verimi ve düşük miktarda emülsiyon içerir.	Biyodizelden suyun ve gliserinin ayrılması zordur.

Şekil 2.3 Kimyasal yöntemlerle üretilen biyodizelin karşılaştırılması

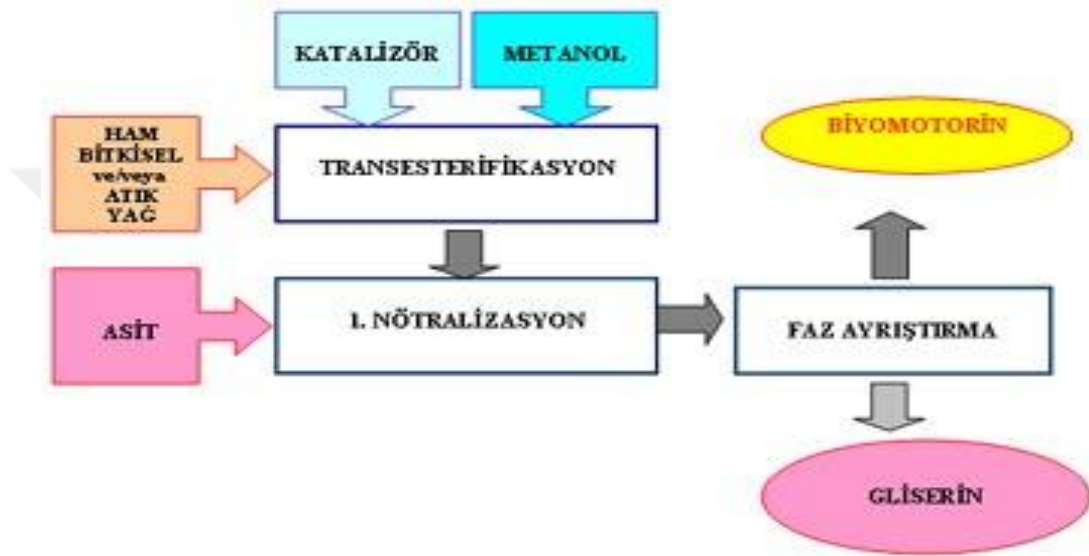
2.5 Biyodizelin Transesterifikasyon ile Üretimi

Aksoy, L. (2010), transesterifikasyon prosesi ile ilgili görüşlerini “trigliseridin alkol ile reaksiyona girip ester ve gliserol oluşturulmasıdır. Bir trigliseridin temel yapısı üç uzun zincirli yağ asidi bulunduran gliserin moleküllerinden oluşmaktadır. Yağın karakteristiği, yapısında bulunan gliserine bağlı olan yağ asidinin yapısı ile belirlenir. Yağ asitlerinin bu yapısı aynı zamanda biyodizelin de karakteristiğini belirlemektedir. Esterifikasyon prosesi sırasında, bir katalizör varlığında, trigliserid ile alkol molekülleri reaksiyona girerler. Yağ asitleri ile alkolün reaksiyonu sonucunda mono alkil ester veya biyodizel ve ham gliserol oluşur. Reaksiyon için seçilen alkol genellikle metanol veya etanoldür. Katalizör olarak genellikle kuvvetli bir baz olan sodyum hidroksit yada potasyum hidroksit kullanılmaktadır. Potasyum hidroksit biyodizel üretimi esnasında etil esterler için daha kullanışlı iken, metil esterler için her ikisi de kullanılabilir.

Başarılı bir transesterifikasyon reaksiyonu elde etmek için, reaksiyon tamamlandıktan sonra gliserol ve ester tabakalarının ayrılması gereklidir. Daha ağır olup dibe çöken gliserol ortamdan ayrıştırıldıktan sonra, ilaç ve kozmetik gibi farklı endüstrilerde kullanılmak amacı ile saflaştırılabilir. Bazı bitkisel yağlar da doğrudan fosil dizeli yerine kullanılabilir de ciddi motor problemlerine yol açma riski çok yüksektir. Çok yüksek viskoziteye sahip olan bazı bitkisel yağlar, yakıtın düşük atomlaşmasına, yanma aşamasının tamamlanmamasına, enjektörlerin kurum bağlamasına ve yakıtın makine

yağında birikmesine neden olur. Transesterifikasyon prosesi, oluşabilecek bu problemlerin engellenmesini sağlamaktadır.” şeklinde ifade etmiştir.

Aksoy, L. (2010), yağlarda transesterifikasyon prosesinin yapılmasının faydalarını “viskozitenin azalması, gliseridlerin uzaklaştırılması, kaynama ve parlama noktasının düşmesi, akışkanlık derecesinin artması” şeklinde belirtmiştir.



Şekil 2.4 Biyodizelin transesterifikasyon ile üretiminin şematik gösterimi (Aksoy, L., 2010)

- **Alkol ve katalizörün karışımı**

Aksoy, L. (2010), biyodizel üretiminde alkol ve katalizörün karışımı hakkındaki görüşlerini “Katalizör olarak sodyum hidroksit (kostik) ve potasyum hidroksit (potas) kullanılmaktadır. Bu katalizörler standart bir karıştırıcı yardımı ile alkolde çözünürler. Alkol/ katalizör karışımı daha sonra kapalı reaksiyon kaplarına aktarılarak üzerine reaksiyona gireceği yağ eklenir. Bu sistem, reaksiyon sırasında alkol kaybı yaşanmaması için tamamen kapalıdır. Reaksiyon karışımı, reaksiyon süresinin hızlı olması için alkolün kaynama noktasının hemen üzerinde bir sıcaklıkta tutulur. Tavsiye edilen reaksiyon zamanı 1-8 saatdir ve reaksiyonun oda sıcaklığında gerçekleştirilmesi önerilmektedir. Dönüşümün tamamen sağlanabilmesi için ortama alkolün aşırısı katılır. Reaksiyona katılacak olan yağdaki serbest yağ asitleri ve su miktarının iyi gözlenmesi

gerekir. Eđer yağ asidi veya su miktarı seviyesi artarsa, sabunlaşma ve gliserini ortamdan uzaklaştırma zorluğu gibi problemler yaşanabilir.” şeklinde ifade etmiştir.

- **Ayırma**

Aksoy, L. (2010), biyodizel üretiminde ayırma hakkındaki görüşlerini “Reaksiyon sonrasında gliserin ve biyodizel olmak üzere iki temel ürün oluşur. Her biri reaksiyonda kullanılan metanolün aşırısını içerir bu nedenle eğer istenirse bu aşamada nötralizasyon uygulanabilir. Gliserin fazı, biyodizel fazından çok daha fazla yoğun olduğu için basit bir işlemle gravimetrik olarak ayrılabilirler. Bazı durumlarda ayırmanın kolaylaştırılması için santrifüj kullanılabilir.” şeklinde ifade etmiştir.

- **Alkolün Uzaklaştırılması**

Aksoy, L. (2010), biyodizel üretiminde alkolün uzaklaştırılması hakkındaki görüşlerini “gliserin ve biyodizel fazları ayrıştırıldıktan sonra, her iki fazda da bulunan fazla alkolün distilasyon veya evaporasyon ile ayrıştırılabileceğini belirtmiştir.. Bazı sistemlerde alkol, gliserin ve biyodizel fazlarının ayrıştırılmasından önce de uzaklaştırılarak nötralize edilebilir. Her iki durumda içinde alkolün geri kazanımı ve yeniden kullanımı sağlanmaktadır. Bu aşamada dikkat edilecek nokta alkole su karışmasını önlemektir.” şeklinde ifade etmiştir.

- **Gliserin Nötralizasyonu**

Aksoy, L. (2010), biyodizel üretiminde gliserinin nötralizasyonu hakkındaki görüşlerini “Reaksiyonun yan ürünü olan gliserin, reaksiyonda kullanılmayan katalizör ve sabun içermektedir. Bu nedenle gliserin asitle nötralize edilerek farklı amaçlarla kullanılabilir hale gelir. Bazı durumlarda bu aşamada tuz oluşur ve oluşan bu tuz da gübre olarak kullanılabilir. Çoğu zaman bu tuz gliserin içerisinde kalmaktadır. Ham gliserin elde edebilmek için, elde edilen gliserinin alkol ve sudan uzaklaştırılarak % 80-88 saflığa erişmek gerekir. Bazı özel prosedürler uygulanarak, elde edilen gliserinin saflığı % 99 seviyesine dahi getirilebilir.” şeklinde ifade etmiştir.

- **Metil Ester Yıkaması**

Aksoy, L. (2010), biyodizel üretiminde metil esterin yıkanması hakkındaki görüşlerini “Gliserinden uzaklaştırılan biyodizel bazı zamanlarda sıcak su ile yıkanarak, barındırdığı katalizör veya sabun uzaklaştırılır ve ardından kurutularak tüketime hazır hale getirilir. Bazı proseslerde bu işleme ihtiyaç duyulmayabilir. Bu aşama üretim prosesinin son bölümüdür ve sonucunda yeşilimsi kehribar renkli ve viskozitesi petrol dizeli ile özdeş sıvı elde edilir. Bazı sistemlerde de biyodizel içerdiği renk maddelerinin uzaklaştırılması için son bir distilasyon aşamasına tabi tutulabilir. Bu aşamadan sonra renksiz biyodizel elde edilir. Elde edilen ürünün ticari kullanıma sunulmadan önce, gerekli spesifikasyonlara uyup uymadığını test etmek için özel bazı cihazlarla analiz edilerek içerdiği gliserin, katalizör, alkol ve serbest yağ asidi miktarlarına bakılabilir.” şeklinde ifade etmiştir.

2.6 Türkiye’de ve Dünyada Biyodizelin Önemi

Küresel enerjiye ihtiyaç ve talebin sürekli artması, yeni enerji kaynaklarının bulunmasını zorunlu hale getirmektedir. Türkiye enerji ihtiyacını genel olarak fosil yakıtlardan karşılamakta ve bu yakıtların neredeyse tamamını ithal etmektedir bu yüzden ekonomik açıdan sıkıntıları bulunmaktadır. Dizel yakıtların kullanımını azaltmak için ülkemizde bulunan yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımının artırılması hem ekonomik açıdan hem de çevresel açıdan oldukça büyük önem taşımaktadır. Biyodizel; yenilenebilir ve kolay bulunabilir olması, çevre üzerinde zararlı etkisi olmaması gibi önemli avantajlara sahip olan bir enerji kaynağıdır. Ülkemizde enerjide kullanmak üzere tarım yapılmasını destekleyecek, aynı zamanda petrole olan bağımlılığı ve sera gazı salınımlarını azaltacaktır. Biyodizel üretimi bu özellikler nedeni ile ülkemiz için önem kazanmıştır ve bu önem giderek artmaktadır.

Dünyada ise biyodizel yakıt kullanımını desteklemek amacıyla çeşitli uygulamalar yapılmaktadır. 2008 yılında Brezilya’da % 2 biyodizel kullanımı zorunlu hale getirilmiş, 2013 yılında bu %2’lik oran %5’e yükseltilmiştir. 2010 yılında Arjantin’de motorine zorunlu biyodizel karışım miktarı %5’den %7’ye yükseltilmiş, 10’dan fazla

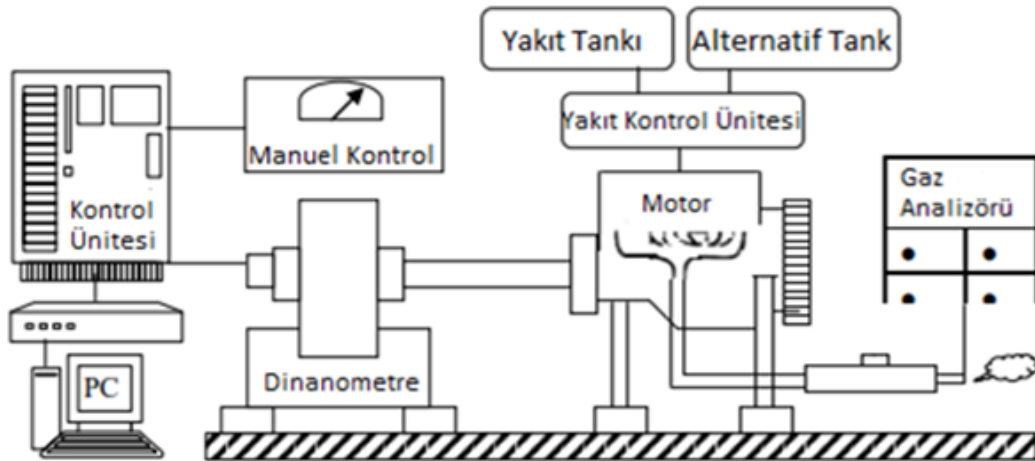
eyalette biyorafinerilere yatırım teşviği sağlanmıştır. Aynı sene Avustralya'da 350 milyon litre, Yeni Zelanda'da 65 milyon litre biyodizel üretimi hedefi olarak ve Kanada'da %5 biyoyakıt kullanım hedefi olarak belirlenmiştir. Avrupa'da, Endonezya'da, Malezya'da, Yeni Zelanda'da ise fosil yakıt kullanımının 2005'de %2'sinin ve 2010'da yaklaşık %5'nin biyodizel yakıtlardan karşılanması hedeflenmiştir. Avusturya'da, Fransa'da, İtalya'da, Hollanda'da, İngiltere'de kısmen, Almanya'da, İspanya'da, İsveç'te tamamen gümrük vergi muafiyeti uygulanmıştır.

3. KAYNAK ÖZETLERİ

3.1 Ghobadian, Barat and Rahimi, Hadi and Nikbakht, A. M. and Najafi, Gholamhassan and Yusaf, Talal (2009) Diesel Engine Performance and Exhaust Emission Analysis Using Waste Cooking Biodiesel Fuel With an Artificial Neural Network. Renewable Energy

Bir dizel motorun fren gücünü, torkunu, özgül yakıt tüketimini ve egzoz emisyonlarını tahmin etmek için atık pişirme yağları kullanılarak yapay sinir ağı modellenmesi yapılmıştır. Önerilen yapay sinir ağını test etmek ve veri elde etmek için, iki silindirli, dört zamanlı dizel motor kullanılmış, bir restoranın atık bitkisel yağları ve dizel yakıt karışımları ile besleme yapılmıştır. Veriler, İran'ın en büyük otomobil motoru üreticisi ve şanzıman-aksı olan Mega Motors Company'nin Ar-Ge laboratuvarından alınan gerçek deney sonuçlarıdır. Reaksiyonda 1,8 gr KOH (Alkali katalizörü olarak) ve 33.5 cc metanol (alkol olarak) 120 gr atık bitkisel yağ için uygulanmıştır.

Biyodizel üretim reaksiyon süresi ısıtma olmadan karıştırma işlemi ile 1 saattir. Ayırma ve yıkama işlemi için bir haftaya kadar süre gereklidir. Deney düzeneği iki silindirli dizel motor, bir motor test yatağı ve bir gaz analizöründen oluşur.



Şekil 3.1 Deney sistemi (Ghobadian vd.,2009)

Deney düzeneği Şekil 3.1’de gösterilmiştir. Biri dizel yakıt ve diğeri yakıt harmanları için olmak üzere iki yakıt tankı vardır. Test motoru bir Schenck W130 elektrikli girdap

akımı dinamometresine bağlanmıştır. CO ve HC emisyonlarını ölçmek için bir Horiba MEXA-324GB model gaz analizörü kullanıldı. Çalışmakta olan motor, su soğutmalı iki silindirli RD270 Ruggerini dizel motorudur, ana özellikleri Çizelge 3.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1 Test motorunun özellikleri (Ghobadian vd.,2009)

Motor Tipi	RD270 Ruggerini Dizel motor
Silindir Numarası	2
Strok (mm)	85
Silindir Çapı (mm)	95
Silindir Hacmi (cc)	1205
Sıkıştırma oranı	18:01
Nominal Hız (rpm)	3000
Güç (hp)	23,4
Tork (Nm / rpm)	67/2300
Soğutma sistemi	Hava soğutmalı

Motor tam yükte farklı hızlarda çalıştırıldı ve güç, tork, yakıt tüketimi ve emisyon ölçüldü. Deney verileri Çizelge 3.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.2 Deney matrisi (Ghobadian vd.,2009)

Parametreler	Seviyeler						
	1	2	3	4	5	6	7
Hız (rpm)	1200	1600	2000	2400	2800	3200	3600
Yük (%)	100	-	-	-	-	-	-
Biyodizel (%)	0	10	20	30	40	50	-
Dizel Yakıt (%)	100	90	80	70	60	50	-

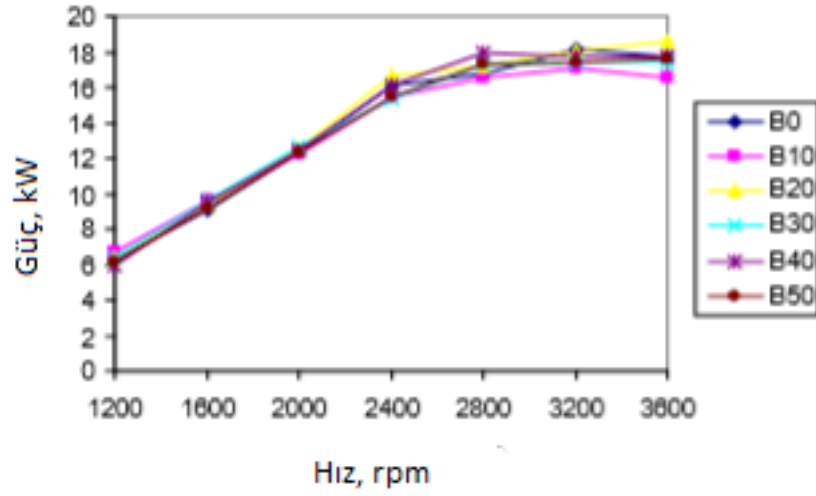
Atık bitkisel yağın sulandırılması, viskoziteyi 31.8 mm²/s’den 4.15 mm²/s’ye düşürdü. Bu başarı, üretilen biyoyakıtın hiçbir motor modifikasyonu olmaksızın dizel motor yakıtı olarak kullanılmasının yolunu açtı. Biyodizel sülfür içeriği, üretilen yakıtın sadece 18 ppm’lik bir başka ilginç avantajıdır. Üretilen biyodizelin 18 ppm’lik kükürt

içeriğinin, Tahran işletme dizel araçlarında kullanılan dizel yakıtın 500 ppm'lik kükürt içeriği ile karşılaştırılması sonucunda, biyodizelin dizel yakıt üzerinde çevresel faydalar açısından avantajı olduğu çıkarılabilir. Bu karşılaştırma, İran'daki atık bitkisel yağdan üretilen biyodizelin kükürt içeriğinin Tahran dizel araçlarında kullanılan dizel yakıtlardan 28 kat daha az olduğunu göstermektedir. Yakıt özellikleri Çizelge 3.3'de belirtilmiştir.

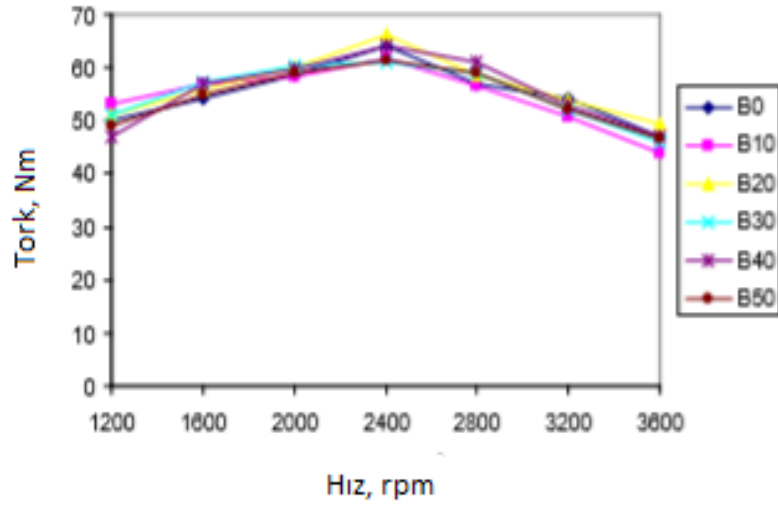
Öncelikle, tam yük koşulları için yakıt deposu maksimum yakıt enjeksiyon konumuna getirilmiş, daha sonra motora yavaşça yüklenilmiştir. Motor hızı bu sayede artan yük ile azalmıştır. Performans eğrileri (güç ve tork) eğilimi literatürde bahsedilenler gibi çok yaygındır. Hız aralığı 1200 - 3600 rpm arasında seçilmiştir. Net dizel yakıtla motor test sonuçları, maksimum torkun 2400 rpm'de gerçekleşen 64.2 Nm olduğunu göstermiştir. Maksimum güç 3200 rpm'de 18.12 kW'tır. Tam yükte yakıt karışımları için güç ve tork Şekil 3.2 ve Şekil 3.3 'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.3 Dizel ve biyodizel yakıtların özellikleri

Özellikler	Metot	Birim	Dizel	Biyodizel
Alevlenme Noktası, kapalı kap	D 93	°C	64	182
Akma Noktası	D 97	°C	0	-3
Kinematik Viskozite, 40 °C	D 445	mm ² /s	4.03	4.15
Sülfatlanmış Kül	D 874	wt. %		0.00
Toplam kükürt	D 5453	wt. %	0.0500	0.0018
Bakır korozyonu	D 130	-	1a	1a
Donma noktası	D 2500	°C	2	0



Şekil 3.2 Farklı yakıt karışımları için motor devri ve motor gücü arasındaki ilişki (Ghobadian vd.2009)

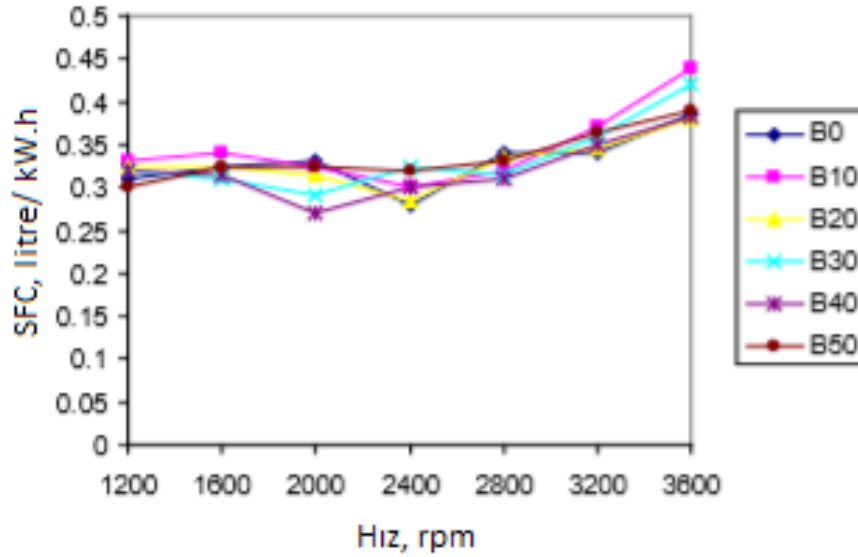


Şekil 3.3 Farklı yakıt karışımları için motor devri ve tork arasındaki ilişki (Ghobadian vd. 2009)

Yakıt karışımları ile güç ve tork performansı göz önüne alındığında bu parametrelerin hıza karşı trendinin, net dizel yakıtına benzediği görülmüştür. Şekil 3.2 ve Şekil 3.3, net dizel yakıt ve yakıt karışımlarını kullanarak tam yük durumunda motor devri ve motor gücü ilişkisini göstermektedir. Net dizel yakıt, karşılaştırma için bir temel olarak

kullanılmıştır. Yakıt karışımı davranışının, gelişmekte olan güçteki net dizel yakıtına benzediği görülmüştür.

Tam yükte net dizel yakıtın yakıt tüketimi eğrileri Şekil 3.4'de gösterilmiştir.



Şekil 3.4 Tam yükte ve farklı hızlarda yakıt karışımlarının SFC üzerindeki etkisi (Ghobadian vd.2009)

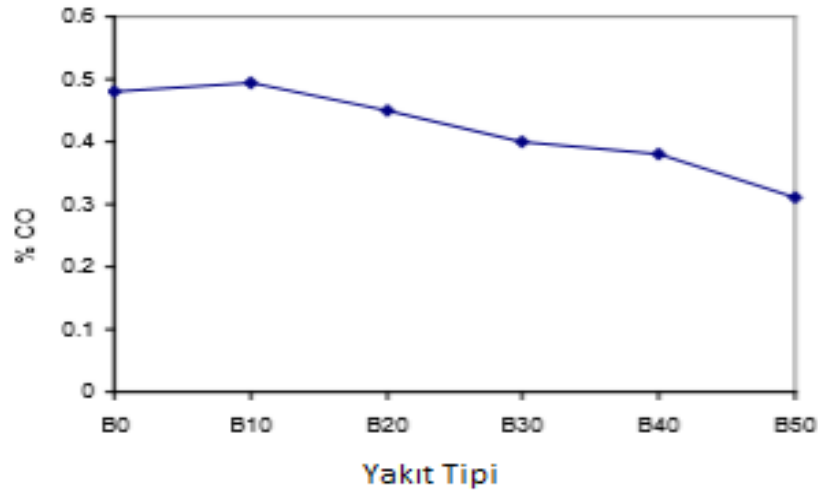
Eğriler, tam yük koşullarında ve düşük hızlarda yakıt tüketiminin yüksek olduğunu göstermektedir. Yakıt tüketimi önce azalır ve artan hız ile artar. Bunun nedeni, düşük hızlarda üretilen gücün düşük olması ve motor sürtünmesinin üstesinden gelmek için yakıtın ana kısmının tüketilmesidir. Düşük hızda (1200 rpm) yakıt tüketiminden bağımsız olarak, yakıt tüketimi artan hız ile artar. Bunun nedeni muhtemelen, sürtünme gücünün artan hız ile artmasıdır.

Çizelge 3.4 tam yük koşullarında ve çeşitli hızlarda net dizel yakıt ile karşılaştırıldığında artan motor spesifik yakıt tüketimini göstermektedir. Bu Çizelge, çeşitli motor hızları için 10, 20, 30, 40 ve % 50 karışımların motora özgü yakıt tüketiminin ortalama değerinin, sırasıyla dizel yakıttan % 4.0, 0.8, 0.6, -2.2 ve 1.4 olduğunu göstermektedir.

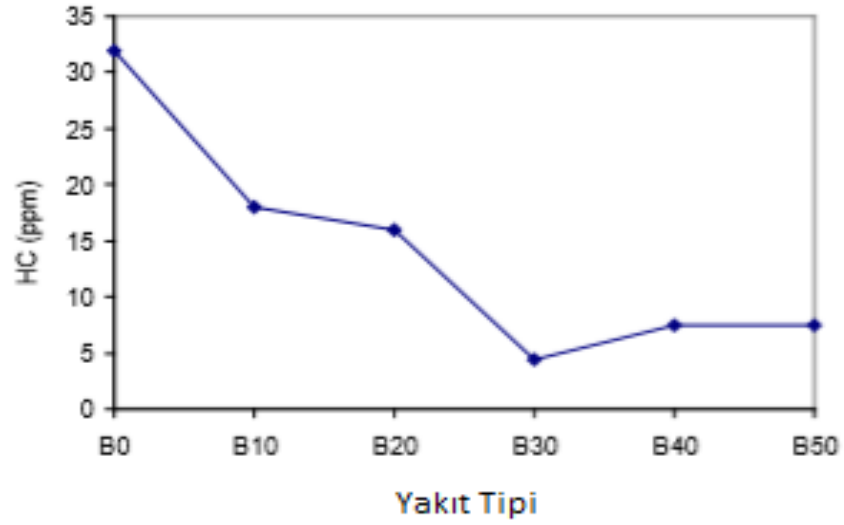
Çizelge 3.4 Yakıt karışımı kullanımının SFC değişimine etkisi (Ghobadian vd.,2009)

	B0	B10	B20	B30	B40	B50
1200	0	3.6868	2.3593	1.5032	2.0153	-2.5463
1600	0	5.2771	0.9023	-3.1159	-1.6121	1.4778
2000	0	-1.9060	-0.7225	-8.5342	-14.7285	-2.1261
2400	0	4.4496	1.2458	8.2038	4.7023	7.7951
2800	0	-3.4628	-0.6258	-3.6370	-7.2545	-2.7334
3200	0	8.5685	2.2998	4.6699	1.3063	7.4125
3600	0	11.5453	0.1600	5.2294	0.0420	0.7666
ortalama	0	4.0226	0.8027	0.6170	-2.2185	1.4352

Biyodizel, yapısında oksijen içerir. Dizel yakıtına biyodizel eklendiğinde, yakıt harmanının oksijen içeriği artar ve dolayısıyla yanma için daha az oksijen gerekir. Bununla birlikte, yakıtın oksijen içeriği daha iyi yanma ve CO ve HC emisyonunun azaltılmasının ana sebebidir. Şekil 3.5 ve Şekil 3.6 sırasıyla yakıt karışımları ve CO ve HC konsantrasyonları arasındaki ilişkiyi göstermektedir.



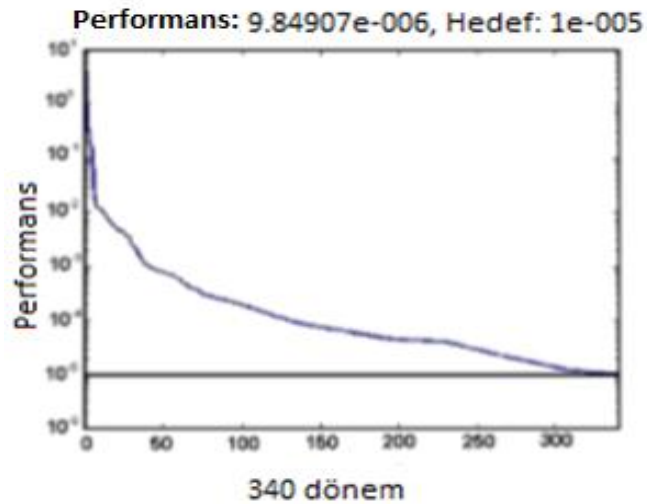
Şekil 3.5 Yakıt karışımlarının tam yükte ortalama CO emisyonuna etkisi (Ghobadian vd. 2009)



Şekil 3.6 Yakıt karışımlarının tam yükte ortalama HC emisyonuna etkisi (Ghobadian vd. 2009)

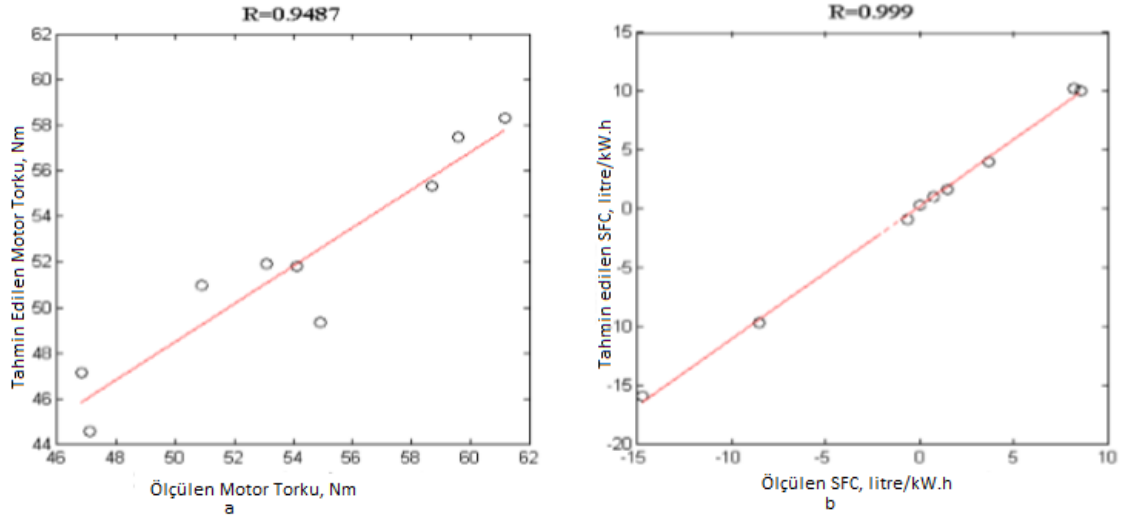
Dizel ve dizel motorlu dizel motor için test çalışmalarında toplanan veriler kullanılarak bir YSA modeli geliştirilmiştir. Modelde, veri kümesinin % 80'i eğitim seti olarak rasgele seçilmiştir, geri kalan % 20'si ise tahmin ve doğrulama için ayrılmıştır. Bir gizli katmanı ve 25 nöronlu bir ağ modeli tasarlanmıştır. R-değeri, gizli katmandaki 25 nöronun ötesine artmamıştır. Sonuç olarak, gizli katmandaki 25 nöronlu ağın tatmin edici olduğu görülmüştür.

Ağın eğitimdeki performansı Şekil 3.7'de gösterilmiştir.

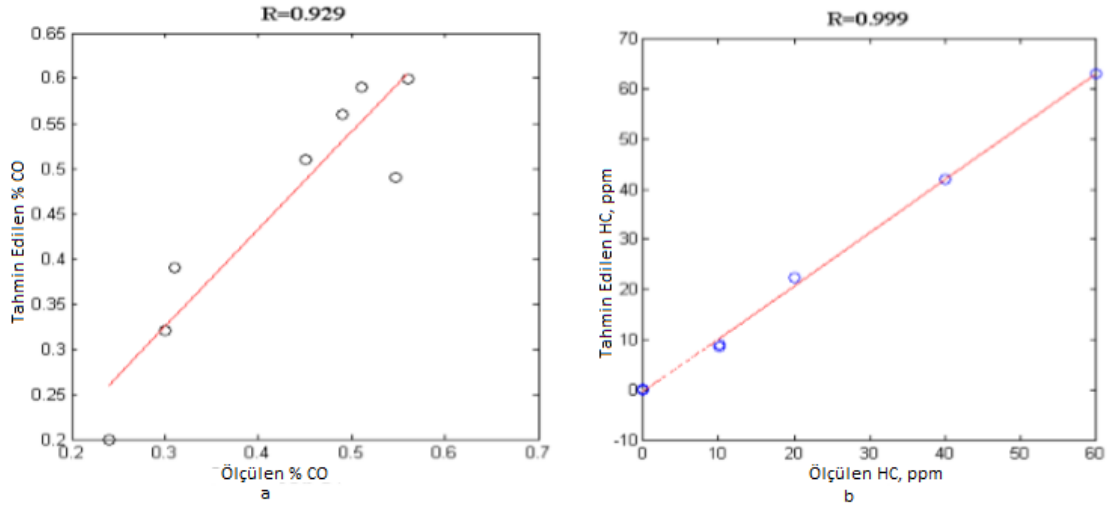


Şekil 3.7 Test hatası (MSE) eğrisi (Ghobadian vd. 2009)

Eğitimin hedefini 10^{-5} olarak ayarlamışlardır. Bu tatmin edici bir yanıt sağlamıştır. Eğitilen tüm ağlardan, en basit ağın seçildiği birkaç durum bu durumu sağlayabilmektedir. Modele daha kesin bir soruşturma yapılması için, çıktıların ve istenen hedeflerin bir regresyon analizi Şekil 3.8 ve Şekil 3.9'da gösterildiği gibi gerçekleştirilmiştir. YSA modelinin tahmin edilen değerler ile deneysel testlerden elde edilen ölçülen değerler arasında yüksek bir korelasyon vardır. Korelasyon katsayısı, tüm ağın analizinde 0.999'dur ve bu da modelin motor performansının tahmininde başarılı olduğunu göstermektedir. Şekil 3.7, Şekil 3.8 ve Şekil 3.9'daki veriler Şekil 3.5, Şekil 3.6'dan alınan deneysel verilerdir. Bu modelde toplam 42 örnek kullanılmış, verilerin % 80'i (34 örnek) seti eğitim seti olarak rasgele seçilmiş, geri kalan % 20'si (8 örnek) tahmin ve doğrulama için ayrılmıştır.



Şekil 3.8 Tahmin edilen çıktı ile ölçülen değerler, a) motor torku b) SFC (Ghobadian vd. 2009)



Şekil 3.9 Tahmin edilen çıktı ile ölçülen değerlerin karşılaştırılması, a) CO b) HC (Ghobadian vd. 2009)

Motor torkunun modellenmesinde Şekil 3.6’da da gösterildiği gibi güçlü bir korelasyon vardır. Bu korelasyon, Şekil 3.6’dan tasarlanan şebekeyi kullanarak motor torkunu ve SFC’yi ayrı ayrı tahmin edebilecek şekilde türetilmiştir. Şekil 3.7’de ayrıca, YSA’nın emisyon indekslerini (HC ve CO) modellemede en iyi doğruluğu sağladığını gözlemlenmiştir. R (R: korelasyon katsayısı) değerlerinin sırasıyla motor torku, SFC, CO ve HC emisyonları için 0,9487, 0,999, 0,929 ve 0,999 olduğu bulunmuştur. Modelin simüle edilen değerleri 0.0004 MSE (Ortalama Kare Hatası) hatası olarak elde edilmiştir.

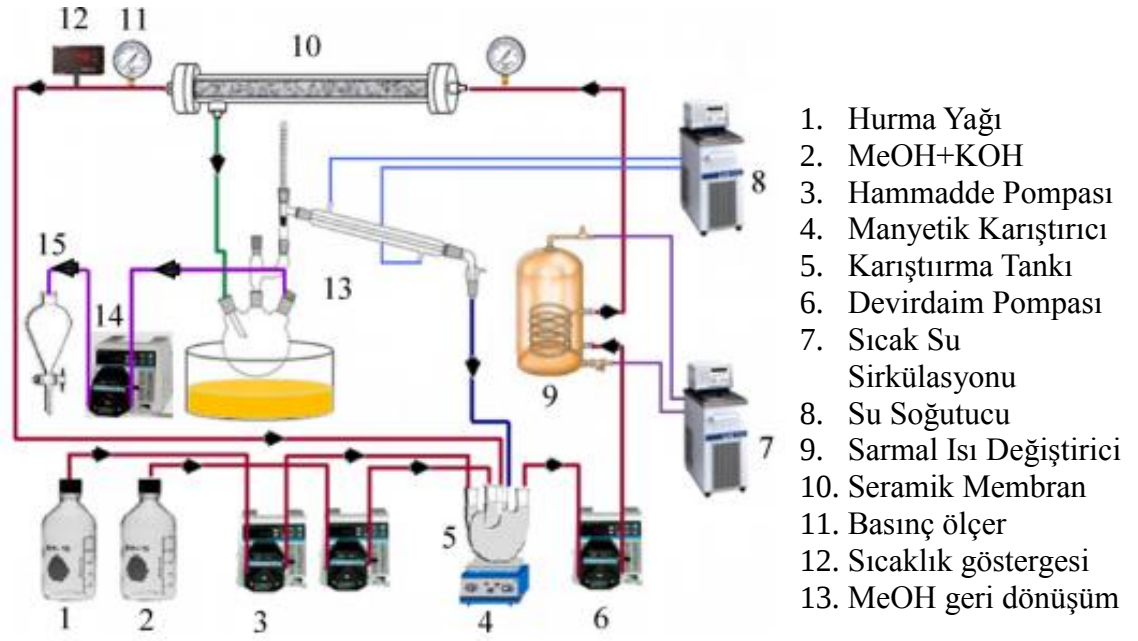
→ Dizel yakıt kullanılarak üretilen maksimum güç ve tork sırasıyla 3200 ve 2400 dev / dk’da 18.2 kW ve 64.2 Nm olmuştur. Atık bitkisel yağ metil esterinin % 20’sini eklendiğinde maksimum güç ve tork sırasıyla % 2,7 ve % 2,9 artarken, biyodizel kullanıldığında ise CO ve HC emisyonlarının yoğunluğunun da önemli ölçüde azaldığı görülmüştür.

→ Bu çalışmanın toplanan verileri ile eğitilmiş bir yapay sinir ağı (YSA) geliştirilmiştir. Sonuçlar eğitim algoritmasının farklı motor hızları ve farklı yakıt karışımları oranları için motor torkunu, spesifik yakıt tüketimini ve egzoz gazı bileşenlerini tahmin etmede yeterli olduğunu göstermiştir. MSE hatası 0.0004 iken R değerlerinin tork, SFC, CO ve HC için bire çok yakın olduğu sonucuna varılabilir.

YSA tarafından deneysel verilerin analizi, YSA'dan ve tahmin edilenlerden elde edilen tahmin edilen veriler arasında iyi bir korelasyon olduğunu ortaya koymuştur. Bu nedenle, YSA motor parametrelerinin değerlendirilmesinde arzu edilen bir tahmin yöntemi olduğunu kanıtlamıştır. Yapay sinir ağlarının kullanılmasında da bir öncelik vardır, çünkü problemin karmaşıklığı ve çok değişkenli doğası nedeniyle diğer matematiksel ve sayısal algoritmalar başarısız olabilir. Genel olarak, YSA motor performansının analizinde doğruluk ve basitlik sağlamıştır.

3.2 Saeid Baroutian, Mohamed K. Aroua Abdul Aziz A. Raman, Nik Meriam N. Sulaiman Methanol Recovery During Transesterification of Palm Oil in A TiO_2/Al_2O_3 Membrane Reactor: Experimental Study And Neural Network Modeling

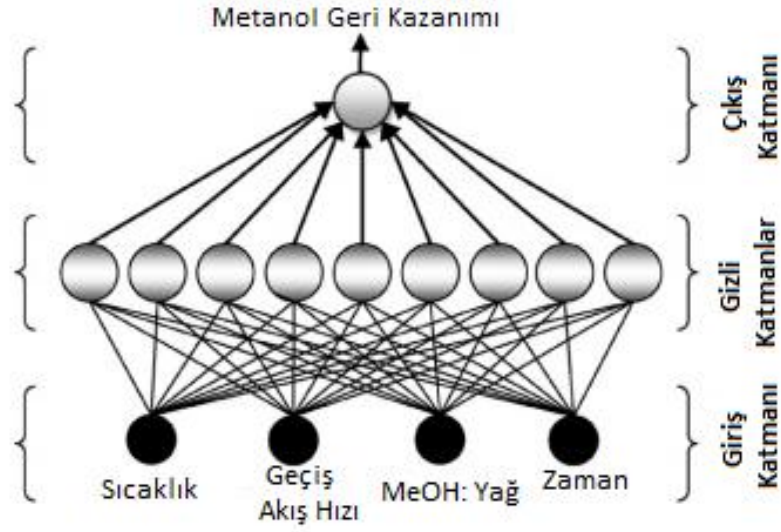
Bu çalışmada bir TiO_2 / Al_2O_3 seramik membranında metanolün geri dönüşümü incelenmiştir. Seramik membran, homojen alkali transesterifikasyon altında hurma yağından yüksek kaliteli metil esterler üretmek için kullanılmıştır. Metanol, temel transesterifikasyon reaktanlarından biri olduğundan, işlem sırasında geri kazanılması gerekmektedir. Küçük moleküler boyutundan dolayı, metanol molekülleri, ürünlerle birlikte zardan geçebilmektedir. Bu amaçla, seramik membran reaktör membran permeat akımından metanolü kurtarmak için basit bir damıtma ünitesi eklenmiştir. Şekil 3.10'da biyodizel üretmek için seramik membran reaktör diyagramı gösterilmiştir.



Şekil 3.10 Biyodizel üretmek için seramik membran reaktör şematik diyagramı (Baroutian vd. 2010)

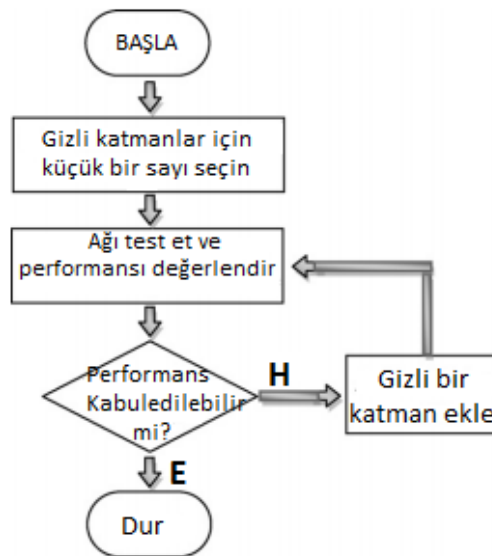
Isıtma sıcaklığı, tepkimeye girenler oranı, geçiş akış hızı dahil olmak üzere farklı operasyonel parametrelerin bu geri dönüşüme etkileri araştırılmıştır. Sonuçlar, bu parametrelerin metanol geri kazanımı oranına önemli etkileri olduğunu göstermektedir. Metanol geri kazanım oranını yapay sinir ağı ile simüle edilerek bulunmuştur. Bu çalışmada elde edilen deneysel veriler, yaratılan sinir ağını eğitmek ve doğrulamak için kullanılmıştır.

Bu çalışmada kullanılan yaklaşımın metodolojisi Matlab araç çubuğu ile gerçekleştirilmiştir. Bu yazılım geniş sinir ağı yeteneklerine sahiptir.



Şekil 3.11 Üç katmanlı ileri geri besleme yayılma ağı (Baroutian vd., 2010)

131 metanol toparlanma veri noktası arasında, farklı sıcaklıklarda (80–130°C), 122 ölçülen metanol geri kazanım oranı, geçiş akış oranları (2.4-12.3 ml / dk), metanol: yağ hacim oranı (1: 1, 1.5: 1 ve 2: 1) ve süre (0–59.37 dk) ağı test etmek için seçilmiştir. Ayrıca, yeni verilerin doğruluğunu simüle etmek ve değerlendirmek için 9 veri noktası kullanılmıştır. Bu çalışmada, optimum ağ mimarisini bulmak için ileri seçim yöntemini kullanarak deneme ve hata ile yapılan sinir ağının mimarisinin seçimi yapılmaktadır. İleri seçim yöntemi Şekil 3.12'de özetlenmiştir.



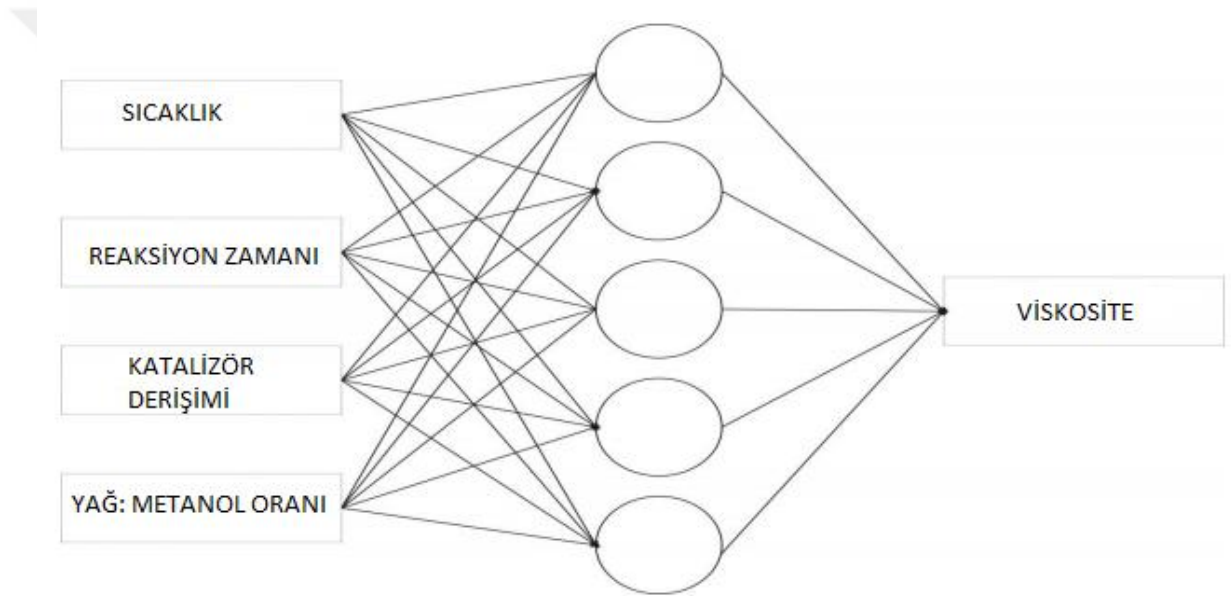
Şekil 3.12 İleri seçim yöntemi ile gizli katmanların sayısını seçme

Baroutian vd., 2010 yılında yaptıkları çalışmada, kullandıkları gizli katmanlarının sayısı bir ile iki arasında değişen bir YSA önermişlerdir. Her bir girdi değişkeninin YSA’da eşit katkı sağladığından emin olmak için Modelin girdileri önceden işlenip, ortak bir sayısal aralığa $[-1,1]$ ölçeklendirilmiştir. Gizli katman için aktivasyon fonksiyonu, log-sig olarak seçilmiştir. Bu fonksiyon, fonksiyon yaklaşımı problemleri veya modelleme düzenlemeleri işlemlerinde yaygındır ve daha iyi sonuçlar verir. Bununla birlikte, birçok fonksiyon ve topolojiye sahip diğer birçok ağ incelenmiş, ağları değerlendirmek ve aralarında en uygun olanı bulmak için üç kriter belirlenmiştir. Tüm YSA’lar için eğitim ve test performansı (MSE) .00001 olarak seçilmiştir. Ağın karmaşıklığı ve boyutunun önemli olması sebebiyle, daha küçük YSA’ların seçilmesi önceliği vardı. Ağ yanıtını daha ayrıntılı olarak araştırmak için ağ yanıtı ve ilgili hedefler arasında bir regresyon analizi gerçekleştirilmiştir. Farklı eğitim algoritmaları da test edilmiş ve sonunda Levenberg-Marquardt algoritmasını kullanılmıştır. YSA ile elde edilen veriler ve tahmin edilen veriler arasında iyi bir korelasyon olduğunu ortaya koyulmuş, bu nedenle, YSA’nın motor parametrelerinin değerlendirilmesinde doğru sonuçlar veren bir tahmin yöntemi olduğunu kanıtlamışlardır.

Baroutian, vd., 2010 yılında yaptıkları çalışmada ısıtma sıcaklığı, tepkimeye girenlerin oranı, geçiş akış hızı dahil olmak üzere farklı operasyonel parametrelerin biyodizel üretiminde kullanılan metanol geri dönüşüme etkileri araştırmışlar, ve geri kazanım oranını yapay sinir ağı ile simüle ederek bulmuşlardır. 131 metanol toparlanma veri noktası arasında, farklı sıcaklıklarda, farklı geçiş akış oranlarında, farklı metanol: yağ hacim oranlarını önerdikleri ağı test etmek için seçmişlerdir. Yeni verilerin doğruluğunu simüle etmek ve değerlendirmek için 9 veri noktası kullanılmışlardır. Optimum ağ mimarisini bulmak için ileri seçim yöntemini kullanarak deneme ve hata ile yapılan sinir ağının mimarisinin seçimi yapılmıştır. Elde edilen deneysel verilerin, yaratılan sinir ağını doğruladığı görülmüştür.

3.3 Y.C. Bhattacharyulu, V. N. Ganvir, Aditaya Akheramka, Amol Ramning, Modeling of Neem Oil Methyl Esters Production using Artificial Neural Networks, International Journal of Computer Applications

Bu çalışmanın amacı, neem yağ metil esterlerinin (NOME) çalışma koşullarının, titreşimli bir bölmeli reaktörde, yani sıcaklık, reaksiyon zamanı, metanole oranı ve katalizör konsantrasyonunun parametrelerin tahmin edilmesi üzerine etkisini belirleyen modeller Yapay Sinir Ağları tekniği kullanılarak geliştirerek biyodizel üretmektir. Deneyler laboratuvarında gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar MATLAB kullanılarak Şekil 3.13’de gösterilen topolojideki YSA modelinin geliştirilmesi için kullanılmıştır.



Şekil 3.13 YSA modelinin topolojisinin tipik bir mimarisi (Bhattacharyulu vd. 2013)

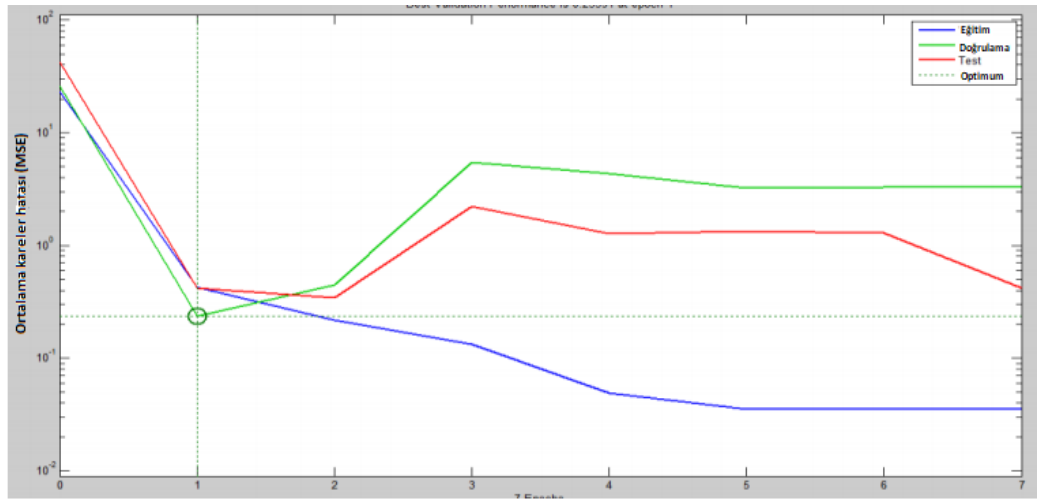
Geliştirilen modelin, deneysel değerler ile iyi bir uyum içerisine olduğu tespit edilmiştir (% + 1 içinde hata). Bu çalışmasının sonucuna göre, yapay sinir ağı modelinin biyodizel özelliklerinin tahmin edilmesinde büyük bir potansiyele sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

Ön işlem sürecinde, 100 ml Neem yağı, 300 ml'lik bir salınlımlı bölmeli reaktörde metanol ve % 1- 5 sülfürik asit ile karıştırılmış, reaktör, reaksiyon boyunca oda sıcaklığında (25°C) tutulmuştur. Daha sonra, karışım 10 saat boyunca konik tabanlı ayırma hunisinde iki katman oluşana kadar bekletilmiştir. Alt katman su ve yağ asitleri

içerirken, üst katman yağ asidi metil esterleri (FAME) ve işlenmemiş gliseritleri içermektedir. Daha sonra bu üst katman transterifikasyon işlemine tabi tutulmuştur.

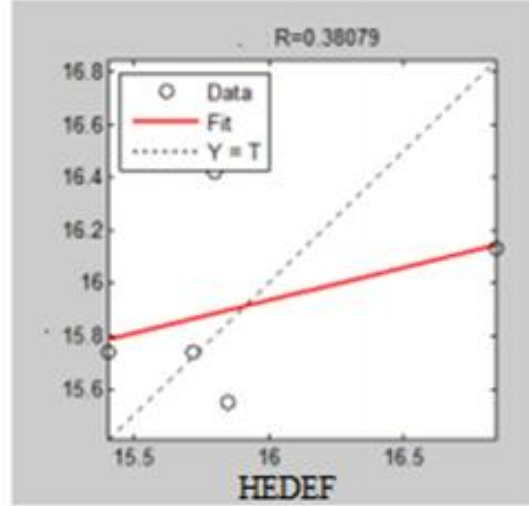
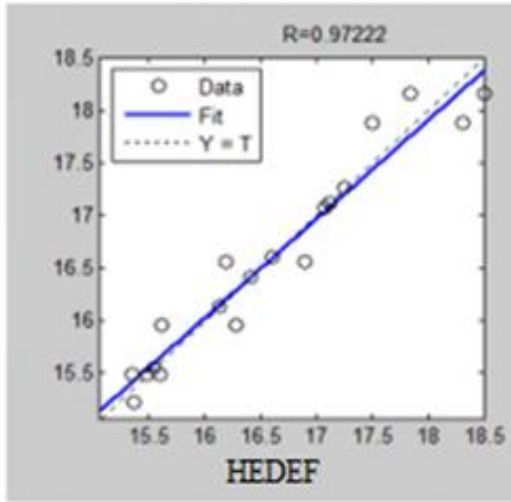
Transterifikasyon işlemi, 300 ml'lik bir salınlı bölmeli reaktörde gerçekleştirilmiştir. Gerekli miktarda KOH katalizörü metanol içinde çözündürülür ve birinci aşamada elde edilen 80 ml muamele edilmiş yağ reaktöre eklenir. Reaksiyon, sürekli titreşimli çalkalama altında oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Karışım konik tabanlı bir ayırma hunisine yerleşmeye bırakıldı. 10 saatlik çökeltme işleminden sonra, reaksiyon karışımı iki tabakaya ayrıldı, üst tabaka, Yağ asidi metil esterleri (FAME veya Biyodizel) ve alt tabaka çoğunlukla gliserol içerir. Analiz işleminde ise biyodizel numunelerinin viskozitesi, ASTM standartlarına göre ölçülmüştür.

MATLAB R2008b kullanılarak YSA modeli geliştirilmiş, toplam 30 veri seti kullanılmıştır. Şekil 3.21, eğitim, test ve doğrulama kapsamındaki tüm değerler için Ortalama Kare Hatalarını (MSE) göstermektedir. X eksenini yineleme sayısını ve y eksenini MSE değerlerini göstermektedir.

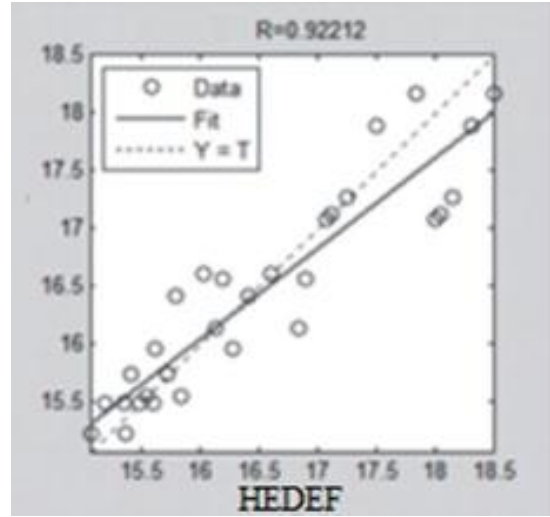
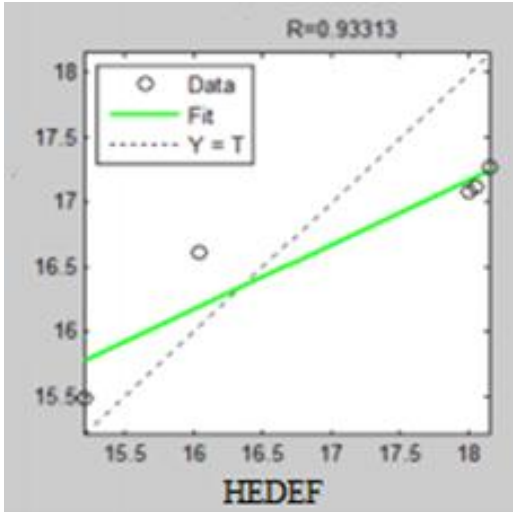


Şekil 3.14 Geliştirilen YSA modeli için eğitim, test ve doğrulama verileri (Bhattacharyulu vd. 2013)

Eğitim, test, doğrulama ve YSA kullanılarak geliştirilen genel modelin regresyon katsayıları Şekil 3.15- 3.17'de gösterilmektedir. X eksenindeki değerler, model geliştirmek için hedef değerler veya deneysel girdilerdir; y eksenindeki değerler ise, geliştirilen YSA modelinin öngördüğü değerlerdir.



Şekil 3.15 Eğitim verileri yineleme değerleri Şekil 3.16 Test verileri yineleme değerleri



Şekil 3.17 Doğrulama için yineleme değerleri Şekil 3.18 Tüm model için yinelemeler

Bu yüksek regresyon değerlerinden görülebileceği gibi, öngörülen değerler, tüm veri setleri için gerçek viskozite değerlerine çok yakındır ve geliştirilen YSA modelinin başarılı olduğunun göstergesidir.

3.4 Banarjee A., Varshney D., Kumar S., Chaudhary P., Gupta V. K.(2017) Biodiesel Production From Castor Oil: ANN Modeling And Kinetic Parameter Estimation

Bu çalışmada 1 L hint yağı, reaktöre aktarılmış ve istenen sıcaklığa ulaşana kadar ısıtılmıştır. Hem metanol hem de H₂SO₄ katalizörünün uygun miktarları önceden belirlenmiş sıcaklıkta ayrı ayrı iyice karıştırıldı. Elde edilen katalizör ve metanol karışımı daha sonra önceden belirlenmiş reaksiyon sıcaklığı ve 4 saat boyunca karışımın bağıl merkezkaç kuvvetine (relative centrifugal force, rcf= 32.29 g) eşdeğer bir hızda reaktöre aktarımı yapılmıştır. Deneylerin sabit metanol/ yağ molar oranı 6: 1, katalizör konsantrasyonu % 1 olarak 60°C 'lik reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilmeden önce optimize edilmiştir. Numuneler 20 dakikalık aralıklarla düzenli olarak 4 saate kadar alınmış ve bu süre zarfında toplam 12 numune toplanmıştır. Numuneler 15 mL santrifüj tüplerinde toplanmış, 5 mL distile su ile karıştırılmıştır. Numunelerin çalkalanması ve söndürülmesi hemen yapıldı ve numuneyle santrifüj tüpleri bir buz banyosunda tutulmuştur. Örnekler yıkanmış ve ester tabakasını ayırmak için 20 dakika boyunca (rcf= 8949 g'de) santrifüjlenmiştir. Numune santrifüj edildikten sonra alt tabakası su fazında gliserol ve katalizör, üst tabakası ester olan iki ayrı katman oluşmuştur.

Optimum reaksiyon koşulları, 1:11 yağ/ etanol molar oranı, % 1.75 KOH katalizör miktarı, 90 dakikalık reaksiyon süresi ve % 86.32 biyodizel verimi olarak belirlenmiştir. Bu tasarımı uygulamak için, her değişken için varyasyon seviyeleri açıkça belirtilmelidir. Bunun için değişkenler, aşağıdaki ilişkileri taşıyan kodlanmış değişkenlere dönüştürülmüştür.

$$X_j = (x_j - x_{j0}) / \Delta x_j \dots \dots \dots (1)$$

$$x_{j0} = (x_{j\max} + x_{j\min}) / 2 \dots \dots \dots (2)$$

$$\Delta x_j = (x_{j\max} - x_{j\min})/2 \dots \dots \dots (3)$$

X_j : Değişkenlerin kodlanmış değeri,

x_{j0} : Temel seviye,

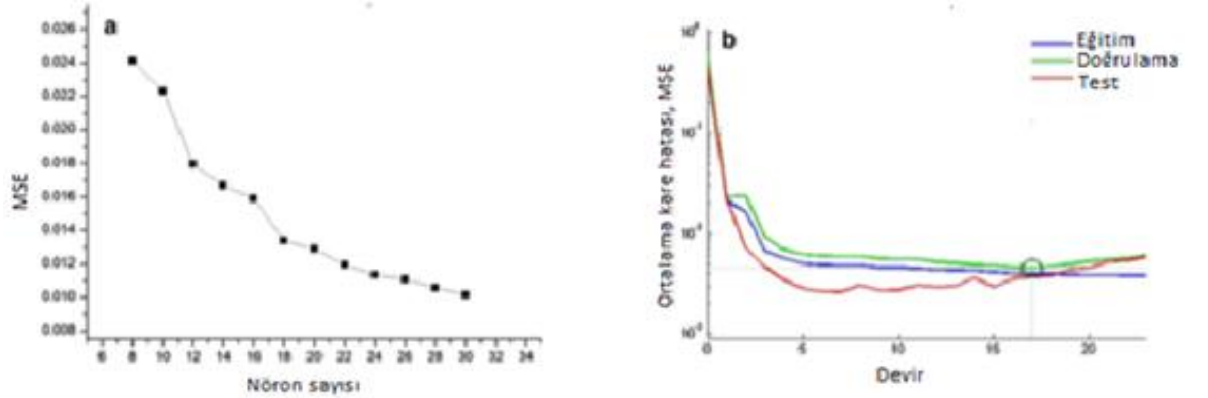
x_j : gerçek değer,

Δx_j : değişim düzeyi

Merkezi kompozit tasarım (CCD), deneylerin optimizasyonu için en yaygın kullanılan tekniklerden biridir. Bu araştırmada da, merkezi kompozit tasarım (CCD), optimize edilmiş koşullarda FAME'nin kesirli oluşum sürecini öngörmektedir. Merkezi kompozit tasarım, bir grup eksenel noktayla (yıldız noktaları olarak da adlandırılır) takviye edilen merkez noktalara sahip bir faktöriyel tasarımıdır. Bu çalışmada CCD, % FAME verimini artırmak için metanol/ yağ molar oranı, katalizör miktarı ve sıcaklık parametrelerini optimize etmek için kullanılmıştır. CCD'de toplam deneysel kombinasyon sayısı, k ; bağımsız değişkenlerin sayısı ve n ; merkezi hata noktasında saf hatayı azaltmak için yapılan deneylerin tekrar sayısı olmak üzere $2k+2k+n$ ile bulunur. Toplamda, bu çalışma için 20 deney gereklidir.

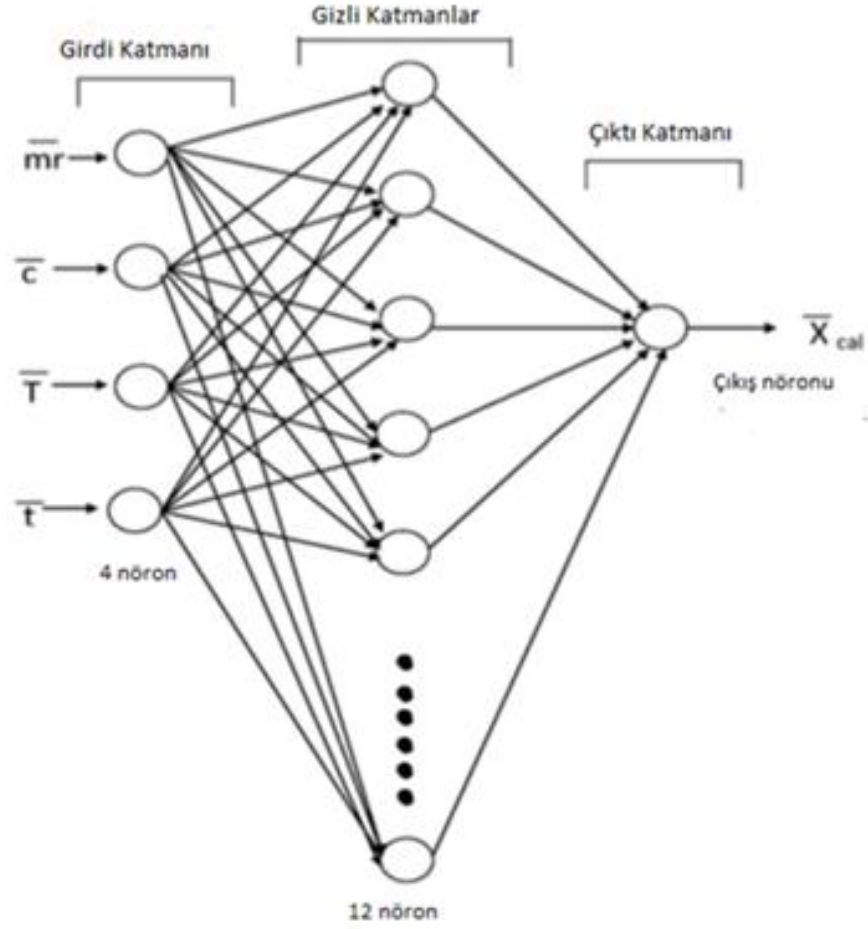
Bu çalışmada, parametre değerleri MATLAB 7.6 (R2008a) kullanılarak hesaplanmıştır. MATLAB kodu 'fminsearch' optimizasyon aracından oluşuyordu. Diferansiyel denklem, sembolik olarak "dsolve" komutu kullanılarak çözülmüştür. "Fminsearch" işlevi, ilk tahminde başlayarak, birkaç değişkenli bir skalar fonksiyonun minimumunu bulur. Buna genel olarak sınırlandırılmamış doğrusal olmayan optimizasyon denir. Fminsearch, arama yöntemini kullanır. N , x 'in uzunluğuysa, boyutsal uzayda tek yönlü, köşeleri olan $n + 1$ farklı vektörlerle karakterize edilir. İki boyutlu uzayda tek yönlü bir üçgendir; üç boyutlu alanlarda bir piramittir. Aramanın öğretim basamağı, mevcut örneklem içinde veya yakınında yeni bir nokta oluşturulur. Yeni noktadaki fonksiyon değeri örneklem, fonksiyonun basit x 'in köşelerinde bulunan değerlerle karşılaştırılır ve genellikle en kötü fonksiyon değerine karşılık gelen köşelerden biri, yeni bir örneklem vererek, yeni nokta ile değiştirilir. Bu adım, örneklem boyutu belirtilen toleranstan küçük olana kadar tekrarlanır.

İleri besleme ağı, bir ve iki gizli katmandaki çeşitli sigmoidal nöron kombinasyonları ile eğitilerek geliştirilmiştir. MSE tüm tek katmanlı mimari için hesaplanmış ve gizli katmanların büyüklüğü arttırıldığında MSE eğitimi için Şekil 3.19a'daki gibi azalan bir davranış gözlenmiştir. Sistemin genel minimumunu veren en iyi doğrulama performansı, Şekil 3.19b 'de de gösterildiği gibi eğitim boyunca 17. devirde ağ için 0.0045476 olarak rapor edilmiştir Bir devir, ağın arka yayılım algoritmasını kullanarak bir kez eğitilmesi için geçen süreyi tarif etmektedir.



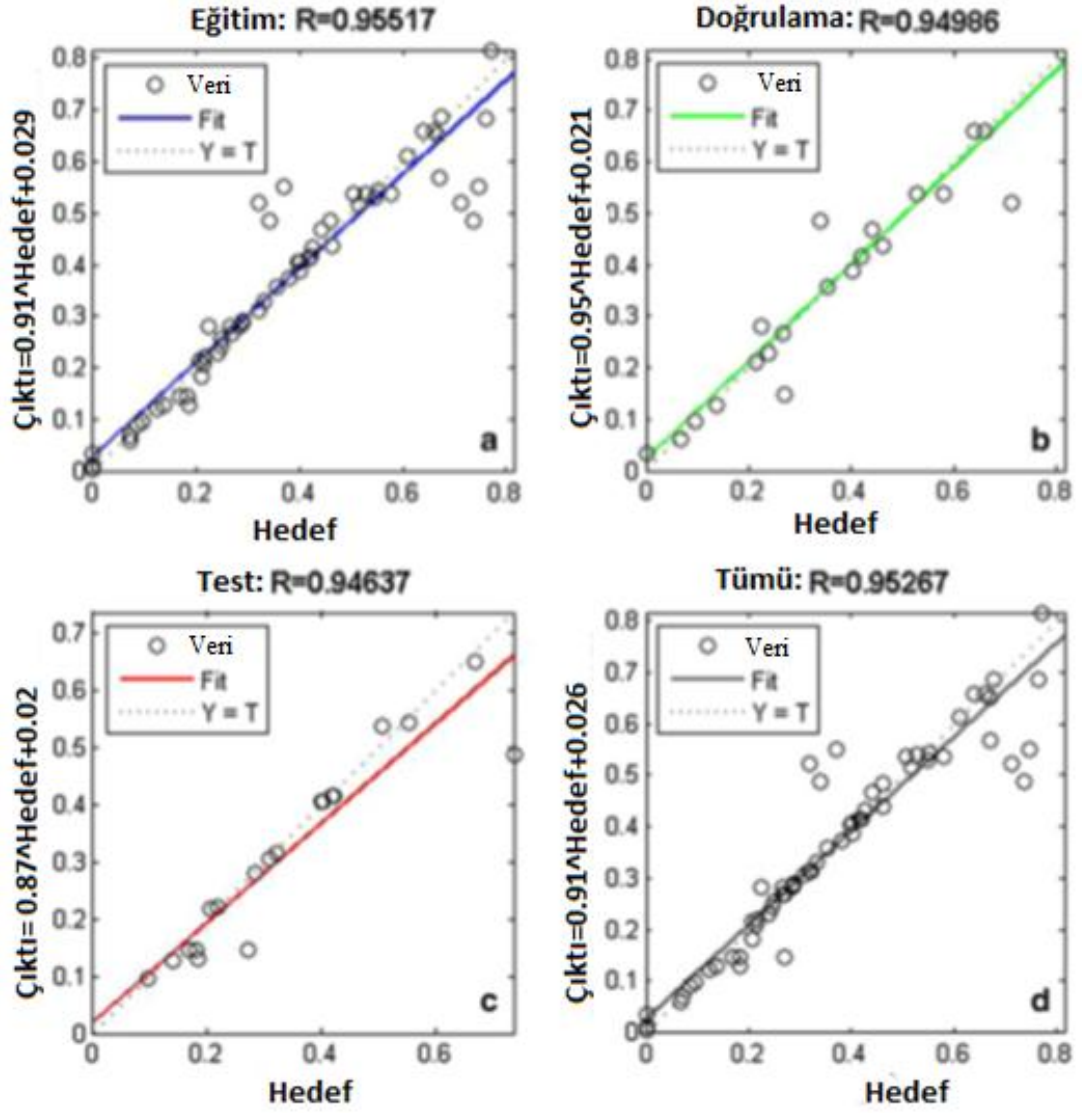
Şekil 3.19 a) Tek katmanlı topolojide MSE eğitimi b) Mimarinin performans grafiği (Banarje vd. 2017)

Dört farklı ölçeklendirilmiş girdi değişkenine ve bir çıktı değişkenine sahip olduğundan, oluşturulan YSA modelinde Şekil 3.20'da gösterilen 4-12-1 ilişkisi bulunmaktadır.



Şekil 3.20 Modelleme için kullanılan 4-12-1 ağ topolojisi (Banarje vd., 2017)

Gereken çıktılar ağın çıktı katmanından elde edilmiştir. Ağın yeterli düzeyde eğitildiğini gösteren regresyon katsayısı Şekil 3.21’de de gösterildiği gibi 0.953 olarak elde edilmiştir. Deneysel hata, gözlemsel hata vb. gibi çeşitli faktörler nedeniyle herhangi bir sinir ağı gelişiminde yaygın olan birkaç aykırı gözlenmiştir. Bu eğitilmiş ağ, doğrulama ve test prosedürleri için ayrıca kullanılmıştır.

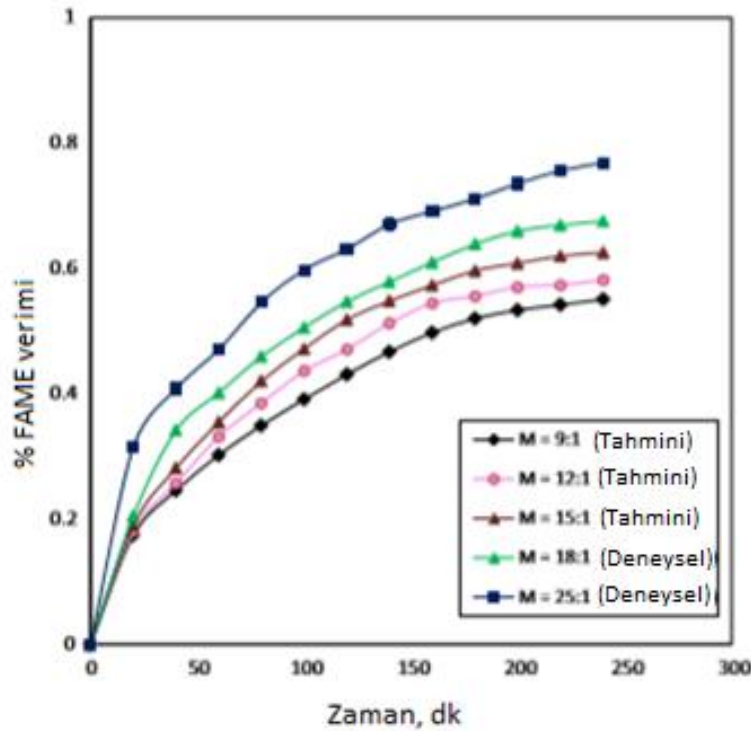


Şekil 3.21 Ağ için regresyon grafikleri a) eğitim b) doğrulama c) test d) tümü (Banarje vd. 2017)

Optimize edilmiş YSA modu, her birinde 13 veri bulunan YSA modelinin geliştirilmesinde kullanılanlar dışında iki farklı deneysel veri seti kullanılarak onaylanmıştır. Bu amaçla MATLAB 8.1 (2013a) sinir ağı araç kutusu kullanılmıştır. Bu ilave veriler, aynı laboratuvar reaktörü üzerinde sırasıyla 45 ve 60°C'de deneyler yapılarak elde edildi. YSA tahminlerine ve bu iki ayrı doğrulama setinin deneysel verileri arasındaki karşılaştırmaya bakıldığında, tüm model tahminlerinin $\pm \% 8$ sapma içinde olduğu görülmektedir. 12 gizli nöronlu üç katmanlı 4 - 12 - 1 topolojideki yapı çıktı değişkenini, hint yağı transesterizasyon işlemine çok yaklaşık şekilde tahmin

edebilmiştir. Yukarıdaki incelemeden, ağırlık girdi değişkenlerindeki farklılığı iyi hesapladığı ve geliştirilen YSA modelinin, FAME veriminin, dikkate alınan değişkenler arasındaki koşullarda tahmin edilmesinde başarıyla uygulanabileceği sonucuna varılabilir.

Deneysel verilere karşı eğitilmiş ve test edilmiş YSA modeli, farklı girdi veri kümelerinde FAME verilerini tahmin etmek için kullanılmıştır. Kullanılan laboratuvar reaktörü için daha önce belirlenmiş, optimize edilmiş koşullarda kinetik bir model geliştirmenin uygun olduğu düşünülmüştür. Bu nedenle molar oranın FAME verimi üzerindeki etkisini incelemek için katalizör = % 3 h/ h, sıcaklık = 60 °C, zaman = 0- 4 saat seçilmiş ve gelişmiş YSA modeli kullanılarak tahminler yapılmıştır. Farklı molar oranlarındaki tahminler Şekil 3.22'de gösterilmektedir.



Şekil 3.22 YSA model tahminleri (Banarje vd. 2017)

Kinetik model, genel olarak hem ileri hem de geri tepkimelerin ikinci derece olduğu geri tepkili reaksiyon modeli olup, girdilerin ve ürünlerin her birine göre ilk sıradadır.

Takip eden kinetik model, YSA tarafından elde edilen verileri göstermek için kullanılmıştır.

$$\frac{dX_c}{dt} = k_1 \cdot C_{A0} \cdot (3 - X_c)(M - X_c) - k_2 \cdot C_{A0} X_c^2 \dots \dots \dots (4)$$

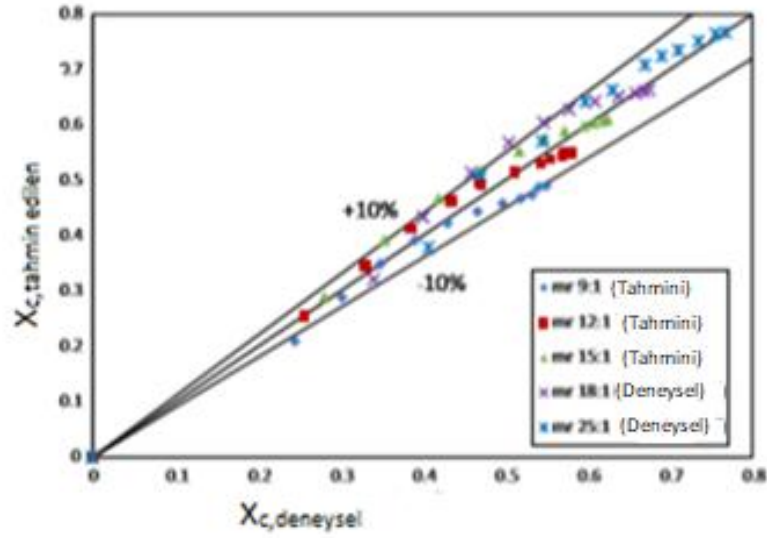
$X_c = 0$, $t = 0$ 'da başlangıç hintyağı yağı konsantrasyonu C_{A0} (mol / L),

X_c : FAME'nin fraksiyonel oluşumu,

M: metanol/ hint yağına molar oranı,

k_1 , k_2 : hız sabitleri (L.dk/ mol)

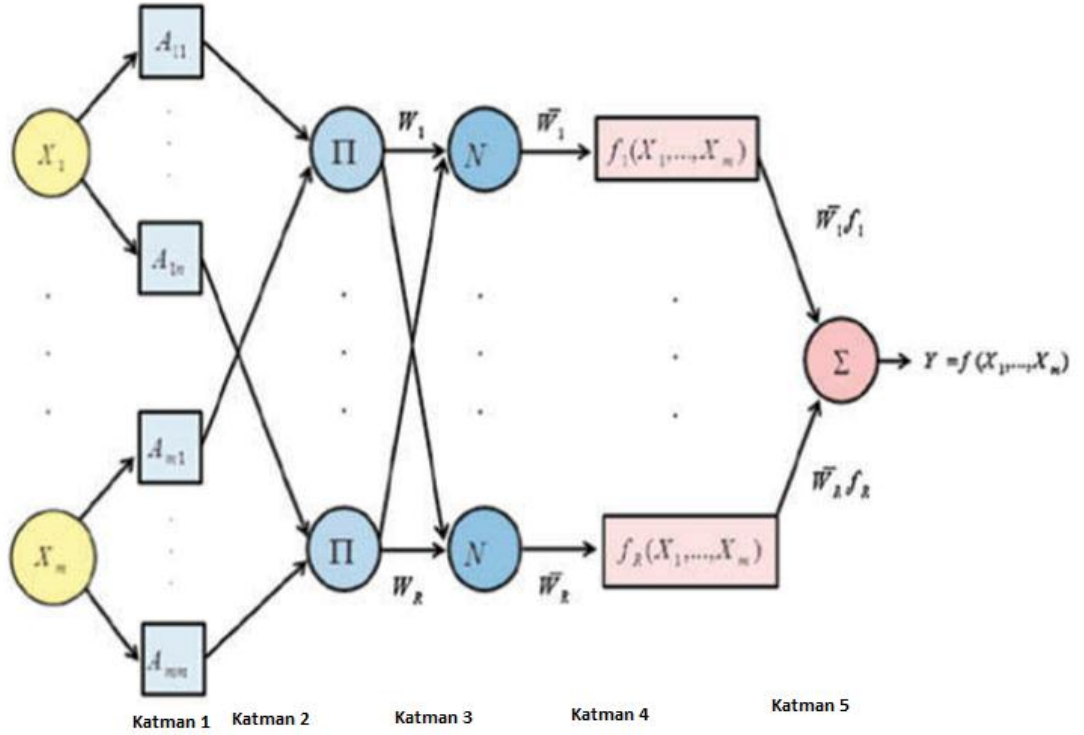
k_1 ve k_2 değerleri kinetik modelleme prosedürü kullanılarak sırasıyla 0.000262, 0.023178'dir (L.dk/ mol) olarak hesaplanmıştır. Korelasyon katsayısı değerleri ve farklı molar oranlar için normalize edilmiş % standart sapmalar yani 9: 1, 12: 1, 15: 1, 18: 1 ve 25: 1 için sırasıyla (0.933453,% 8.783124), (0.989036, 3.637967), (% 0.994593,% 2.760923), (% 0.983285,% 4.831601) ve (% 0.974017,% 5.589103). Daha yüksek korelasyon katsayısı değerleri ve düşük normalize % standart sapma değerleri, kinetik modelin iyiliğini gösterir. Modelin doğruluğunu karşılaştırmak için, kinetik model tarafından tahmin edilen X_c ve X_c 'nin deneysel değerleri tüm molar oranlar için Şekil 3.23'de çizilmiştir. Bu durum, tahminlerin çoğunun $\pm$ %10 sapma içinde olduğunu göstermiştir.



Şekil 3.23 Kinetik model tarafından tahmin edilen X_c ve deneysel X_c 'nin karşılaştırılması (Banarje vd., 2017)

3.5 Yue, X., Chen, Y. Chang, G., (2018) Accurate Modelling of Biodiesel Production from Castor Oil Using ANFIS, Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects

Yue, vd., (2018) yılında çevresel faydalar ve enerji güvenliği nedeniyle fosil yakıtlara alternatif olarak yenilebilir enerji olarak biyodizel kullanılması üzerine çalışma yapmışlardır. “ Bulanık Sinir Ağı Yaklaşımı kullanılarak Hint Yağından Biyodizel Üretim Modelinin Doğrulanması” adlı çalışmalarında hint yağı ile metanolün transesterifikasyonunu Uyarlanabilir Bulanık Sinir Ağı Yaklaşım Sistemi (ANFIS) ile modellemeye çalışmışlardır. ANFIS modellemesi ilk kez geliştirilmiş ve ANFIS parametreleri Parçacık Sürü Optimizasyonu, PSO tekniği kullanılarak optimize edilmiştir. Giriş parametresi olarak; metanol/yağ molar oranını, zamanı, sıcaklığı ve katalizör miktarını, çıkış parametresi olarak ise yağ asidi metil esterini kullanmışlardır. Kullandıkları giriş paramterelerini [0-1] arasına oranlamışlardır. Kullandıkları yapıda 5 sinir ağı tabakası ve bunların bağlantıları ve düğümleri yer almaktadır. Bu çalışmada, literatürden çıkarılan çeşitli çalışma koşullarında hint yağı kaynaklı biyodizel üretimi için 156 veri seti bulunmaktadır. 156 veri setinden 130 tanesi eğitim için kullanılmıştır.



Şekil 3.24 R-çıkarma kuralları, m-giriş parametreleriyle ANFIS modeli diyagramı

Sonuç olarak belirledikleri ANFIS Modeli ile 40-60 °C sıcaklık arasında, 0-240 dk sürede, 1-3 gr katalizör varlığında, Metanol: yağ oranı 6-25 arasında iken biyodizel üretim verimi için uygulanabilir tahminlerini yapabilmışlardır. Deneysel verileri ve model sonuçlarını karşılaştırdıklarında 0.98704 doğruluk oranı elde etmişlerdir.

Deneysel veriler ve modelleme sonuçları arasındaki karşılaştırmalar, biyodizel üretimini belirleme katsayısı, ortalama mutlak bağıl sapma ve tüm veri noktaları için küçük kareler hatası gibi büyük istatistiksel parametreler de göz önünde bulundurulduğunda ANFİS'i öngörmenin doğru ve güvenilir bir yaklaşım olduğunu göstermiştir.

4. MATERİYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada kullanılan veriler çalışma grubumuz tarafından yapılan deneyler sonucu elde edilmiş verilerdir.

4.1 Materyal

CaO katalizörü (~3-20 mm) küçük parçalar halinde, metanol ise analitik saflıktadır. Kullanılan bu iki kimyasal bileşen MERCK firmasından temin edilmiştir. Deneylerde kullanılmış olan yaklaşık 60 litre atık yemeklik yağ ise özel bir kuruluştan temin edilmiştir. İçerdiği su ve tortu miktarı; kalın ve ince süzme ve ısıtma gibi işlemlerle tamamen uzaklaştırılmış, serbest yağ asidi miktarı ise; nötralizasyon ile kabul edilebilir seviyeye ($< 0.5\%$ civarına) düşürülmüştür.

4.2 Deney Sistemi

Deneyler, Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Laboratuvarındaki ölçekli camdan yapılmış olan bir dolgulu kolonda araştırma grubumuz tarafından yapılmıştır. Sistem genel olarak üst ürün ve alt ürün toplama hattı, metanolü ve yağı besleyen iki tane besleme hattı, kolonunun kaynatma kazanı, dolgulu kolon, yoğunlaştırıcı, kolonun altından çıkan biyodizel ve gliserini ayırmak için dekantör, kolonun üstünden alınan fazla metanolün bir kısmını kolona geri gönderip bir kısmının da ürün olarak alınmasını sağlayan geri akma oranı cihazından oluşmaktadır.

Kolon tepkime ve sıyırma bölgesi olmak üzere iki bölüme ayrılmıştır. Beslemenin yapıldığı kolonunun üst bölümü 5 cm çapında ve 80 cm dolgu boyunda camdan yapılmış bir kolon olup içi metal oksit katalizörü ile doldurulmuştur. Tepkime bu bölgede gerçekleştirilmiştir. Tepkime sonucu oluşan maddeleri birbirinden ayırmak için tepkime bölgesinin altında 40 cm boyunda ve içi rashing halkalı dolgu maddesi ile doldurulmuş olan sıyırma bölgesi kurulmuştur. Sistemde 3 litre hacminde cam balon kazan olarak kullanılmıştır. Cam balon içindeki çözeltiyi kaynatma işlemi için bir balon

ısıtıcısı kullanılmıştır. Sisteme online ölçümlerin yapılması ve bilgisayarla kontrol sağlanması için kontrol ünitesi bağlanmıştır.



Şekil 4.1 Tepkimeli dolgulu damıtma kolonlu deney sistemi

Kurulan deney sistemi Şekil 4.1’de gösterilmiştir. Deney sisteminde cam balon kazan kısmının, kolonun sıyırma bölgesinin, reaksiyon bölgesinin, zenginleştirme bölgesinin ve kolonun üst bölgesinin sıcaklıklarını otomatik ölçmek için 5 adet Thermochip Modül proses kontrol sisteminin içinde bulunmaktadır.

Bilgisayardan balon ısıtıcısına verilen ısıyı ayarlamak amacıyla proses kontrol ünitesi 2000W Triac Kontrol Modül’ü de içermektedir. Böylece ısıtma gücü otomatik olarak ayarlanacaktır. Ayrıca otomatik olarak geri akma oranının bilgisayardan ayarlanabilmesi için proses kontrol ünitesinde Geri Beslemeli Kontrol Ünitesi de yer

almıştır. Yukarıda bahsedilen tüm online işlemler için Bilgisayar online kontrol edici olarak sisteme bağlanmıştır.

Deney sırasında CaO metal katlizöründeki Ca metalinin biyodizele geçmediği ve biyodizel nem oranının sabit olduğu varsayılmıştır.

Çizelge 4.1’de gösterilen atık yağ akış hızı, metanol/yağ molar oranı, giriş sıcaklığı, kazan ısısı ve yağ asidi metil esteri dönüşüm oranı verileri bu deney sisteminden yapılan çalışmalar sonucu elde edilmiştir.

Çizelge 4.1 Deney verileri

Deney no	Atık yağ akış hızı, ml/dk	Metanol/yağ molar oranı	Giriş sıcaklığı (°C)	Kazan Isısı (watt)	Yağ asidi metil esteri dönüşümü (%)
1	1,8	6;1	45	280	90
2	1,8	8;1	50	350	91,6
3	1,8	12;1	55	420	96,56
4	3,3	6;1	55	350	91,35
5	3,3	8;1	45	420	98,17
6	3,3	12;1	50	280	99,52
7	4,4	6;1	50	420	72,99
8	4,4	8;1	55	280	86,66
9	4,4	12;1	45	350	97,38

Verilerden atık yağ akış hızı, metanol/yağ molar oranı, giriş sıcaklığı ve kazan ısısı girdi verisi iken, yağ asidi metil esteri dönüşüm oranı çıktı verisi olarak kullanılmıştır. Eldeki veriler yapay sini ağı modelinde kullanabilmek için öncelikle MATLAB R2007b’de girdi ve çıktı verileri olarak tanıtılmıştır. Tanıtılma aşağıda yer alan komutlarla yapılmıştır.

```
>> veri=xlsread ('veri.xlsx')  
>>input= veri(:, (1:4))  
>>output=veri(:, end)
```

Matlab R2007b araç çubuğundan Yapay Sinir Ağları'na ulaşılmış ve tanımlanan girdi ve çıktı değerleri seçilmiştir. Bu aşamada 4 girdi değişkeni ve 1 çıktı değişkeni tanımlaması yaptığımız için en az 15 veri tanımlamamız gerektiği konusunda model uyarı vermiştir. Giriş sıcaklığı değeri yok sayılarak 3 girdi ve 1 çıktı değişkeni ile modelin çalıştırılması tekrar denenmiş ancak 3 girdi ve 1 çıktı değişkeni tanımlamasında en az 12 veri olması gerektiğiyle ilgili uyarı vermiştir. Bu durumda eldeki verilerin Yapay Sinir Ağı modellemesi için yetersiz olduğu görülmüş ve daha önce çalışma grubumuz (Çağatay, M.T ve Karacan, S, 2019) tarafından Taguchi metodu kullanılarak türetilen aşağıdaki modelden yararlanılarak daha fazla veri elde edilmiştir.

$$\text{Dönüşüm} / \text{Yatışkın durum süresi oranı} = 0.97 + 0.19 B + 0.10 C - 0.42 A^2 - 0.20 B^2 + 0.11 A B + 0.10 A C + 0.019 B C \dots\dots\dots(5)$$

A: Atık yağ akış hızı, (1.8<A<4.4)

B: Methanol/yağ molar oranı, (6<B<12)

C: Giriş sıcaklığı, (280 °K <C<420 °K)

Veri modellemesinden sonra elde edilen veriler Çizelge 4.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.2 Modelleme ile elde edilen veriler

A	B	C	Dönüşüm
4,35	7,3	364	84,19043
4,3	7,2	362	84,63375
4,3	7,5	418	85,55842
4,2	7,1	360	85,90919
4,2	7,4	416	86,69323
4,1	7,0	358	87,06394
4,0	6,9	346	88,30672
3,9	6,8	344	89,25003
4,35	8,4	419	89,58395
4,35	8,6	332	89,66729
3,8	6,7	342	90,08543
4,3	8,5	330	90,11274
1,85	6,15	281	90,75209
3,7	6,6	340	90,81602
1,85	7,4	366	91,10515
1,9	6,1	282	91,17483
4,2	8,4	328	91,27169
3,6	6,5	338	91,44446
3,8	7,3	414	91,544
2,8	6,15	402	91,83996
1,9	7,5	368	91,89067
3,5	6,4	336	91,97293
3,7	7,2	412	92,09491
2,0	6,2	284	92,23293
1,85	8,5	281	92,29318
4,1	8,3	326	92,32031
3,4	6,3	334	92,40323
3,6	7,1	410	92,54754
3,3	6,2	332	92,7368
1,85	8,7	334	92,88302
3,5	7,0	408	92,90339
3,2	6,1	330	92,97473
1,9	8,6	288	92,99363
3,4	6,9	406	93,16364
2,1	6,3	286	93,18427
2,0	7,6	370	93,18605
4,0	8,2	324	93,26249
3,3	6,8	404	93,32911
1,9	8,8	336	93,62371

Çizelge 4.2 Modelleme ile elde edilen veriler (devamı)

A	B	C	Dönüşüm
3,1	6,15	328	93,64252
2,2	6,4	288	94,03225
3,9	8,1	322	94,10157
2,0	8,7	296	94,28241
2,1	7,7	372	94,36987
2,3	6,5	290	94,77978
3,8	8,0	320	94,84044
2,0	8,9	338	94,92913
2,1	9,6	298	95,38364
2,4	6,6	292	95,42932
2,2	7,8	374	95,44648
1,85	11,4	388	95,44861
3,7	7,9	318	95,48152
2,5	6,7	294	95,98297
3,6	7,8	316	96,02688
2,1	9,0	340	96,12483
2,3	7,9	376	96,41963
2,6	6,8	296	96,44246
2,2	9,7	300	96,45329
3,5	7,7	314	96,4782
2,7	6,9	298	96,80919
3,4	7,6	312	96,83688
2,3	10,7	302	97,04785
2,8	7,0	300	97,08427
3,3	7,5	310	97,104
2,2	9,1	342	97,21504
2,9	7,1	302	97,26852
3,2	7,4	308	97,28033
2,4	8,0	378	97,29258
3,0	7,2	304	97,36247
3,1	7,3	306	97,36641
2,4	10,8	304	97,97928
2,5	8,1	392	98,08415
2,3	9,2	344	98,20344
2,6	8,2	394	98,78402
2,5	10,9	306	98,81295
4,35	11,3	386	98,87288

Çizelge 4.2 Modelleme ile elde edilen veriler (devamı)

A	B	C	Dönüşüm
4,3	11,2	384	99,13808
3,9	11,0	314	99,17494
2,7	8,3	396	99,39071
3,7	10,8	296	99,50998
2,6	11,0	308	99,55146
3,6	10,7	288	99,62202
2,5	9,4	348	99,88715
2,8	8,4	398	99,90601
4,2	11,1	382	99,92695
3,8	10,9	298	99,05046
2,4	9,3	346	99,09322

5. ARAŞTIRMA BULGULARI

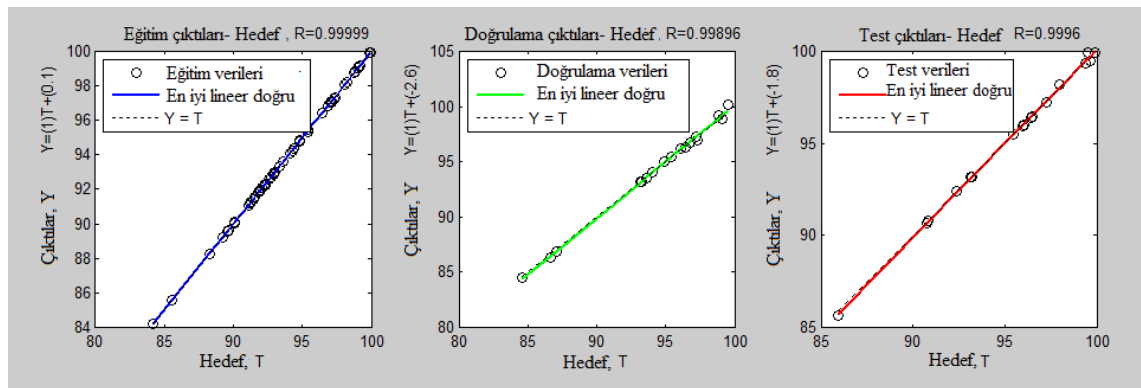
5.1 Tepkimeli Damıtma Kolonu Yapay Sinir Ağı Tahminleri

Elde edilen yeni veriler tekrar MATLAB'a girilmiş, yapay sinir ağı modeli üzerinden girdi ve çıktı değişkenleri olarak tanımlanmıştır. Her satırın 3 girdi ve 1 çıktıdan oluşan bir örnek olduğu işaretlenmiştir. 87 örnek elde edilmiştir. Bu 87 örneğin % 60'ı, 53 örnek kurulacak modelin eğitimi, % 20'si, 17 örnek kurulacak modelin testi ve kalan % 20'si 17 örnek ise modelin doğrulanması için kullanılmıştır. Ağ yapısı kısmından gizli katmanlarının sayısı 20 olarak belirlenmiş, ağı eğitimi için Levenberg-Marquardt optimizasyonu uygulanmıştır. 4-20-1 topolojisinde tasarlanan yapay sinir ağının eğitimi sonunda elde edilen MSE, küçük kareler hatası ve R, korelasyon değeri Çizelge 5.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 5.1 Eğitim sonucunda elde edilen sonuçlar

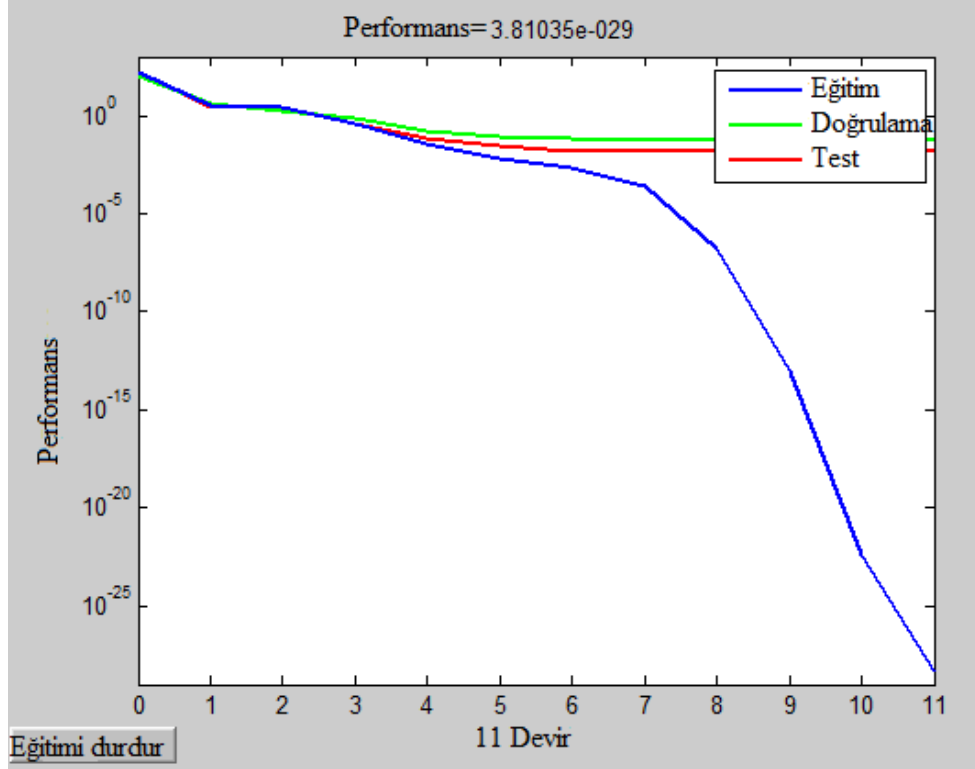
Sonuçlar	Örnek sayısı	MSE	R
Eğitim	53	2.53648e-4	0.999993
Doğrulama	17	5.34478e-2	0.998964
Test	17	1.64431e-2	0.999597

Tanımlanan çıktı verileri ve ağı modellemesi sonucunda elde edilen çıktı verilerinin karşılaştırılması Şekil 5.1'de ve eğitimin performans grafiği Şekil 5.2'de gösterilmiştir.



Şekil 5.1 Eğitim sonunda çıkış değişkenleri ve hedef arasındaki regresyon

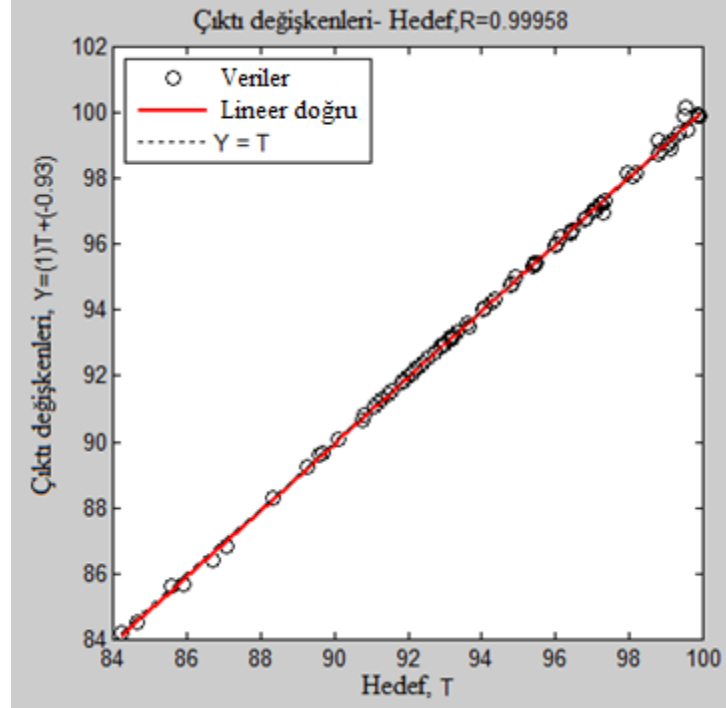
Şekil 5.1 incelendiğinde modele tanımlanan sonuç verileri ve modelin bulduğu veriler arasında yüksek oranda benzerlik saptanmıştır ($R=0.99$).



Şekil 5.2 Eğitim performans grafiği

Devir; ağırlık yayılım algoritmasını kullanarak bir kez eğitilmesi için geçen süreyi ifade etmektedir. Şekil 5.2’de sistemin genel minimumunu veren en iyi eğitim performansı 11. devirde 3.81035×10^{-29} olarak gösterilmiştir.

Eğitim, test ve doğrulama aşamaları tamamlandıktan sonra modelin değerlendirilmesi yapılmıştır. Tüm modeldeki MSE, küçük kareler hatası 1.38113×10^{-2} ve R , korelasyon katsayısı 9.99576×10^{-1} olarak bulunmuştur. Çıkış değişkenleri ve hedef arasındaki regresyon Şekil 5.3’de gösterilmiştir.



Şekil 5.3 Tüm modelde çıkış değişkenleri ve hedef arasındaki regresyon

Şekil 5.3 incelendiğinde modele tanımlanan sonuç verileri ve modelin bulduğu veriler arasında yüksek oranda benzerlik saptanmıştır ($R=0.99$), sonuçlar Şekil 5.1'i doğrulamaktadır. Grafiğin eğimi:0.99, kayma değeri (Δ s):84 olarak bulunmuştur.

Oluşturulan modelin hesapladığı çıktı değerleri ve sisteme tanımlanan girdi değerleri Çizelge 5.2'de yer almaktadır.

Çizelge 5.2 Modele tanımlanan ve modelin hesapladığı çıktı verileri

Modelin hesapladığı veriler	Modele tanımlanan veriler	Fark
84,18753189	84,19043198	-0,002900089
84,51434967	84,63375265	-0,11940298
85,60696501	85,55842325	0,048541758
85,67094202	85,90919455	-0,238252524
86,37085318	86,69323481	-0,322381632
86,82989321	87,06394015	-0,234046946
88,2844471	88,30672256	-0,022275463
89,23536782	89,25003308	-0,014665255
89,58993162	89,5839516	0,005980018
89,65629085	89,66728639	-0,010995535
90,07661619	90,0854265	-0,008810303
90,10359	90,11274	-0,00915
90,68349	90,75209	-0,0686
90,81083	90,81602	-0,00519
91,09469	91,10515	-0,01046
91,17733	91,17483	0,002492
91,26331	91,27169	-0,00838
91,44008	91,44446	-0,00438
91,55573	91,544	0,011731
91,8309	91,83996	-0,00906
91,87963	91,89067	-0,01103
91,9679	91,97293	-0,00502
92,10484	92,09491	0,009937
92,23459	92,23293	0,00166
92,26639	92,29318	-0,02678
92,30988	92,32031	-0,01043
92,39699	92,40323	-0,00624
92,55633	92,54754	0,008791
92,7285	92,7368	-0,0083

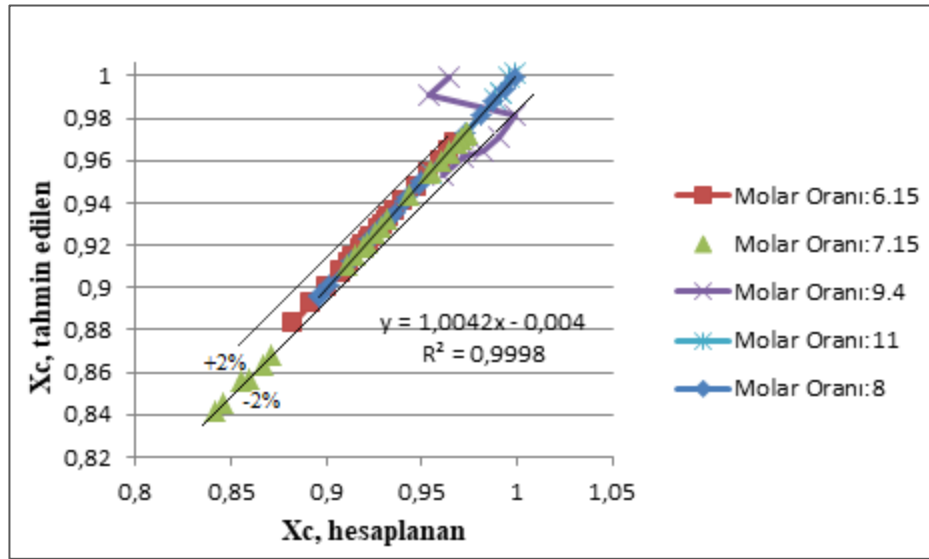
Çizelge 5.2 Modele tanımlanan ve modelin hesapladığı çıktı verileri (devamı)

Modelin hesapladığı veriler	Modele tanımlanan veriler	Fark
92,86588	92,88302	-0,01714
92,91044	92,90339	0,00705
92,96421	92,99363	-0,02942
92,96578	92,97473	-0,00895
93,15658	93,18605	-0,02947
93,16544	93,16364	0,0018
93,20466	93,18427	0,020389
93,24934	93,26249	-0,01315
93,32970891	93,32911439	0,00059452
93,50943197	93,64251505	-0,133083085
93,60553688	93,62371104	-0,018174165
94,04857413	94,03225242	0,016321714
94,08738042	94,10157423	-0,014193811
94,24962722	94,28240514	-0,032777928
94,35772975	94,36986809	-0,012138336
94,77606094	94,77977638	-0,003715441
94,82600587	94,84043934	-0,014433474
95,01897	94,92913	0,089834
95,3537	95,38364	-0,02994
95,40914	95,42932	-0,02018
95,43531	95,44648	-0,01116
95,44622	95,44861	-0,0024
95,46744	95,48152	-0,01408
95,95785	95,98297	-0,02512
96,0134	96,02688	-0,01347
96,21507	96,12483	0,090234
96,32641	96,41963	-0,09322
96,41929	96,44246	-0,02316
96,42891	96,45329	-0,02438
96,46498	96,4782	-0,01323

Çizelge 5.2 Modele tanımlanan ve modelin hesapladığı çıktı verileri (devamı)

Modelin hesapladığı veriler	Modele tanımlanan veriler	Fark
96,78724	96,80919	-0,02196
96,82293	96,83688	-0,01395
96,98366	97,29258	-0,30892
97,03271	97,04785	-0,01514
97,06017	97,08427	-0,02411
97,0879	97,104	-0,01609
97,24186	97,26852	-0,02666
97,2527	97,21504	0,037659
97,2608	97,28033	-0,01954
97,33604	97,36247	-0,02643
97,34294	97,36641	-0,02347
98,08271	98,08415	-0,00145
98,16699	97,97928	0,187717
98,19451	98,20344	-0,00894
98,78355	98,78402	-0,00047
98,86222	98,87288	-0,01066
98,8963	99,13808	-0,24178
99,04779	99,05046	-0,00268
99,08755	99,09322	-0,00567
99,16996	99,17494	-0,00498
99,19854	98,81295	0,385585
99,38009	99,39071	-0,01062
99,49518	99,62202	-0,12684
99,90806	99,92695	-0,01889
99,90838	99,90601	0,002366
99,90886	99,50998	0,398877
99,95156	99,88715	0,064413
100,1738	99,55146	0,622342

Çizelge 5.2’de yer alan fark değerleri de göz önüne alındığında elde edilen dönüşüm verilerinin ± 2 sapmada olduğu görülmüştür. Farklı molar oranları için YSA ile tahmin edilen dönüşüm oranları ve modelden elde edilen dönüşüm oranlarının karşılaştırılması ve sapması Şekil 5.4’te gösterilmiştir. Şekil 5.4’te gösterilen eğilim denklemi molar oranın 7.15 olduğu durum için oluşturulmuştur.



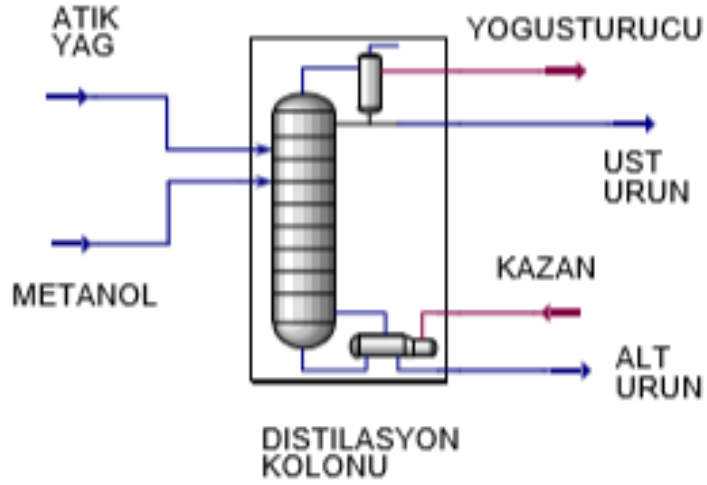
Şekil 5.4 YSA ile tahmin edilen dönüşüm oranları ve modelden elde edilen dönüşüm oranlarının karşılaştırılması

Şekil 5.4 incelendiğinde verilerin ± 2 sapmada olduğu gözlemlenmektedir.

5.2 Tepkimeli Damıtma Kolonunun Kinetik Modelinin Oluşturulması

5.2.1 Yatışkın hal sonuçları

Kinetik model zamana karşı dönüşüm verileri kullanılarak elde edilir ancak eldeki veriler incelendiğinde zamana karşı veri olmadığı görülmüştür. Zamanla değişen veriler elde etmek için sistem Aspen HYSYS V9’da dinamik çalıştırılmıştır. Şekil 5.5’de yer alan akış diyagramı ile sistem öncelikle yatışkın halde çalıştırılmış, daha sonra sisteme basamak etki uygulanarak dinamik çalışma gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.5 Aspen HYSYS V9 biyodizel üretimi akış diyagramı

Sisteme atık yağ ve metanol sıvı fazda, 40°C’de ve 101.3 kPa basınç altında beslenmiştir. Atık yağın molar akış hızı 2.000e-004 kgmol/h ve metanolün molar akış hızı 1.200e-003 kgmol/h’dir.

Beslemede kullanılan atık yağ ve metanole ait bazı özellikler Çizelge 5.3’de, besleme akımının özellikleri Çizelge 5.4’de gösterilmiştir.

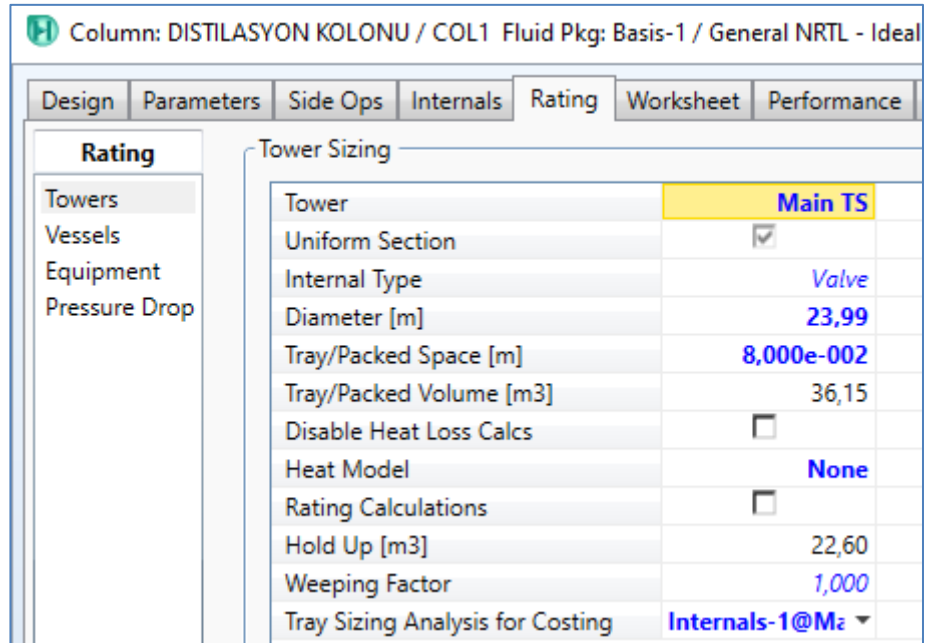
Çizelge 5.3 Besleme akımındaki bileşenlerin bazı özellikleri

Özellikler	Atık yağ	Metanol
Moleküler ağırlık (kg)	865.1	32.04
Mole yoğunluk (kgmol/m ³)	1.024	23.35
Kütlece yoğunluk (kg/m ³)	885.8	748.2
Isı kapasitesi (kJ/kgmol.C)	1636	119.6
$C_p/(C_p-R)$	1.005	1.075
C_p/C_v	1.087	1.388
Kinematik viskozite (cSt)	70.89	0.4639
Viskozite (kg/s.m)	6,280e-002	3,471e-004
Termal İletkenlik (W/m.K)	0.1327	0.1649

Çizelge 5.4 Besleme akımının özellikleri

	Besleme Akımı	
	Atık yağ	Metanol
Akış hızı, kgmol/h	0.0002	0.0012
Mol kesri		
Metanol	0.0000	1.0000
Tripalmitin	0.2399	0.0000
Tristearin	0.0509	0.0000
Triolein	0.3972	0.0000
Trilinolein	0.3120	0.0000

15 kademeli, sürekli çalışan, dolgu maddesi Raschig halkaları olan bir damıtma kolonu kullanılmıştır. Kullanılan kolon 23.99 m çapındadır. Kullanılan kazan 0.1969 m çapında ve boyunda, kullanılan yoğunlaştırucu ise 0.2249 m yüksekliğindedir. Aspen HYSYS programından alınan Şekil 5.6 ve Şekil 5.7 görüntülerinde kullanılan damıtma kolonunun, kazanın ve yoğunlaştırucunun özellikleri verilmiştir.

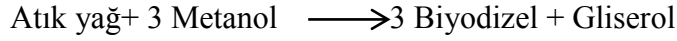


Şekil 5.6 Programda kullanılan distilasyon kolonunun özellikleri

Column: DISTILASYON KOLONU / COL1 Fluid Pkg: Basis-1 / General NRTL - Ideal			
Design	Parameters	Side Ops	Internals
Rating	Worksheet	Performance	Flowsheet
Rating	Vessel Sizing		
Towers	Vessel	Reboiler	Condenser
Vessels	Diameter [m]	0,1969	5,000e-002
Equipment	Height [m]	0,1969	0,2249
Pressure Drop	Volume [m3]	4,000e-003	4,416e-004
	Orientation	Vertical	Vertical
	Vessel has a Boot	☐	☐
	Boot Diameter [m]	<empty>	<empty>
	Boot Length [m]	<empty>	<empty>
	Hold Up [m3]	5343	3,259e-004

Şekil 5.7 Programda kullanılan kazan ve yoğuşturucunun özellikleri

Besleme birinci kademededen yapılmıştır. Dönüşüm; ileri yöndeki reaksiyon dikkate alınarak aşağıdaki reaksiyon denklemine göre gerçekleştirilmiştir, geri yöndeki tepkime dikkate alınmamıştır.



Tepkimenin temel bileşeni tripalmitin seçilmiş, Tripalmitinin sitokiyometrik katsayısı -1, M-palmitate'nin sitokiyometrik katsayısı 3, metanolün sitokiyometrik katsayısı -3, ve gliserolün sitokiyometrik katsayısı 1 olarak sisteme tanımlanmıştır. Tepkime sıvı fazda gerçekleşmiştir ve tepkime ısısı 3.53e+05 kJ/kgmol olarak tanımlanmıştır. Tepkime hız sabiti k aşağıda verilen Arrhenius denklemine göre sisteme tanımlanmıştır.

$$k = A \cdot \exp(-E/RT) \dots \dots \dots (6)$$

Birla vd.,(2012) tarafından kullanılan A: $2.98 \times 10^{10} \text{ min}^{-1}$ ve E: 79000 j/mol değerleri referans alınarak sistemde kullanılmıştır, T sıcaklık birimi Kelvin alınmıştır.

Şekil 5.8 Aspen HYSYS V9'da tanımlanan reaksiyon bilgilerini içermektedir.

Stoichiometry and Rate Info

Component	Mole Wt.	Stoich Coeff	Fwd Order	Rev Order
Tripalmitin*	807,340	-1,000	1,00	0,00
Methanol	32,042	-3,000	0,00	0,00
M-Palmitate	270,454	3,000	0,00	0,00
Glycerol	92,095	1,000	0,00	0,00
Add Comp				

Balance

Balance Error: 0,00000
Reaction Heat (25 C): 3,5e+05 kJ/kgmole

Ready

Basis

Basis: Molar Conc
Base Component: Tripalmitin*
Rxn Phase: LiquidPhase
Min. Temperature: -273,1 C
Max Temperature: 3000 C

Basis Units: kgmole/m3
Rate Units: kgmole/m3-s

Forward Reaction

A: 2,9800e+010
E: 79000
b: 0,00000

Reverse Reaction

A': <empty>
E': <empty>
b': <empty>

Equation Help

$r = k \cdot f(\text{Basis}) - k' \cdot f'(\text{Basis})$
 $k = A \cdot \exp \{ -E / RT \} \cdot T^b$
 $k' = A' \cdot \exp \{ -E' / RT \} \cdot T^{b'}$
T in Kelvin

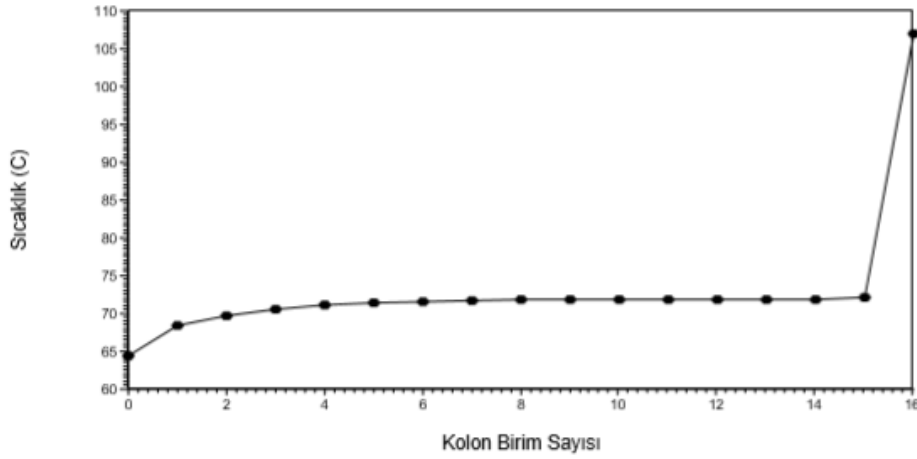
Şekil 5.8 Programa tanımlanan reaksiyon bilgileri

Reaksiyon gerçekleştikten sonra alt ürün ve üst üründe toplanan bileşenlerin mol kesirleri, molar akış hızları, kütle kesirleri ve kütsel akış hızları Çizelge 5.5’de verilmiştir.

Çizelge 5.5 Alt Ürün ve Üst Ürün Özellikleri

Bileşenler	ALT ÜRÜN				ÜST ÜRÜN			
	Mol kesri	Molar akış hızı kgmol/h	Kütle kesri	Kütsel akış hızı, kg/h	Mol kesri	Molar akış hızı kgmol/h	Kütle kesri	Kütsel akış hızı, kg/h
Metanol	0.2679	0.0003	0.0462	0.0093	1.0000	0.0003	1.0000	0.0101
Tripalmitin	0.0005	0.0000	0.0021	0.0004	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Tristearin	0.0001	0.0000	0.0005	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Triolein	0.0008	0.0000	0.0039	0.00008	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Trilinolein	0.0006	0.0000	0.0030	0.0006	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Gliserol	0.1825	0.0002	0.0905	0.0182	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
M-Palmitate	0.1314	0.0001	0.1912	0.0385	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
M-stearate	0.0279	0.0000	0.0448	0.0090	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
M-Oleate	0.2175	0.0002	0.3470	0.0699	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
M-Linoleate	0.1708	0.0002	0.2707	0.0545	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Toplam	1.0000	0.0011	1.0000	0.2013	1.0000	0.0003	1.0000	0.0101

Alt üründe biyodizel; M-Palmitate, M-stearate, M-Oleate, M-Linoleate ve gliserol oluşumu gözlenirken, üst üründe metanol kaldığı gözlenmiştir. Reaksiyon gerçekleşirken her bir katmanda sıcaklık değişimi Şekil 5.9’de gösterilmiştir.



Şekil 5.9 Kolon birim sayısı-sıcaklık grafiği

Şekil 5.9 incelendiğinde reaksiyon süresince kolonda sıcaklık değişiminin olmadığı, sıcaklığın sabit kaldığı gözlenmiştir. Reaksiyon sonrasında her bir katmandaki girdi bileşenlerinin değişimi Çizelge 5.6’da, gösterilmiştir.

Çizelge 5.6 Reaksiyon sonrasında katmanlardaki girdi bileşenlerinin özellikleri

	Metanol	Tripalmitin	Tristearin	Triolein	Trilinolein
1. Katman	1.00	1,786e-006	7.928e-019	1.562e-010	6.807e-019
2. Katman	0.8629	1.112e-002	2.360e-003	1.840e-002	1.445e-002
3. Katman	0.8232	6.953e-003	1.476e-003	1.151e-002	9.040e-003
4. Katman	0.7984	4.348e-003	9.232e-004	7.197e-003	5.653e-003
5. Katman	0.7829	2.719e-003	5.774e-004	4.501e-003	3.535e-003
6. Katman	0.7732	1.701e-003	3.611e-004	2.815e-003	2.211e-003
7. Katman	0.7671	1.064e-003	2.259e-004	1.761e-003	1.383e-003
8. Katman	0.7633	6.656e-004	1.414e-004	1.102e-03	8.655e-004
9. Katman	0.7609	4.164e-004	8.844e-005	6.895e-004	5.416e-004
10. Katman	0.7594	2.606e-004	5.534e-005	4.314e-004	3.389e-004
11. Katman	0.7585	1.631e-004	3.463e-005	2.700e-004	2.121e-004
12. Katman	0.7585	1.631e-004	3.463e-005	2.700e-004	2.121e-004
13. Katman	0.7585	1.631e-004	3.463e-005	2.700e-004	2.121e-004
14. Katman	0.7585	1.631e-004	3.464e-005	2.700e-004	2.121e-004
15. Katman	0.7520	1.631e-004	3.556e-005	2.772e-004	2.178e-004
Kazan	0.2679	4.942e-004	1.050e-004	8.184e-004	6.428e-004

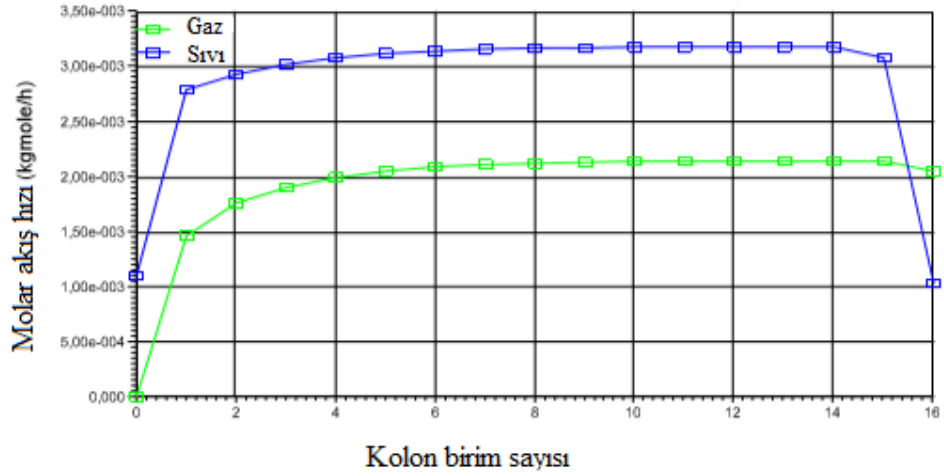
Çizelge 5.6 incelendiğinde 1. kademedan kazana kadar metanolün yaklaşık %80'inin reaksiyona katıldığı gözlemlenmiştir.

Reaksiyon sonrasında her bir katmandaki çıktı bileşenlerinin değişimi Çizelge 5.7'de gösterilmiştir.

Çizelge 5.7 Reaksiyon sonrasında katmanlardaki çıktı bileşenlerinin özellikleri

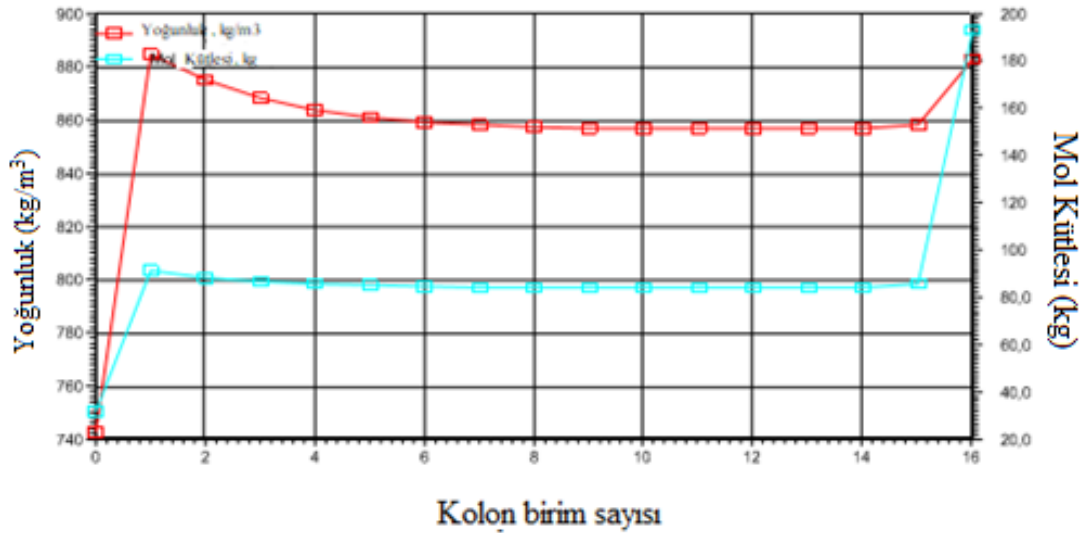
	Gliserol	M-Palmitate	M-stearate	M-Oleate	M-Linoleate
1. Katman	4.666e-007	2.204e-007	1.599e-008	4.170e-008	5.707e-010
2. Katman	2.270e-002	1.634e-002	3.469e-003	2.705e-002	2.124e-002
3. Katman	3.695e-002	2.660e-002	5.648e-03	4.403e-002	3.458e-002
4. Katman	4.587e-002	3.302e-002	7.012e-003	5.466e-002	4.293e-002
5. Katman	5.145e-002	3.703e-002	7.864e-003	6.131e-002	4.815e-002
6. Katman	5.494e-002	3.954e-002	8.397e-003	6.546e-002	5.142e-002
7. Katman	5.712e-002	4.111e-002	8.730e-003	6.806e-002	5.346e-002
8. Katman	5.848e-002	4.210e-002	8.939e-003	6.986e-002	5.473e-002
9. Katman	5.934e-002	4.271e-002	9.069e-003	7.070e-02	5.553e-002
10. Katman	5.987e-002	4.309e-002	9.151e-003	7.134e-002	5.603e-002
11. Katman	6.020e-002	4.333e-002	9.202e-003	7.173e-002	5.634e-002
12. Katman	6.020e-002	4.333e-002	9.202e-003	7.173e-002	5.634e-002
13. Katman	6.020e-002	4.333e-002	9.202e-003	7.173e-002	5.634e-002
14. Katman	6.021e-002	4.334e-002	9.204e-003	7.175e-002	5.635e-002
15. Katman	6.186e-002	4.451e-002	9.450e-003	7.367e-002	5.786e-002
Kazan	0.1825	0.1314	2.789e-002	0.2175	0.1708

Çizelge 5.7 incelendiğinde 1. kademedan kazana kadar ürün bileşenlerinin miktarlarında artış gözlemlenmiştir. Reaksiyon gerçekleşirken her bir katmanda molar akış hızı değişimi gaz ve sıvı faz için Şekil 5.10'da gösterilmiştir.



Şekil 5.10 Kolon birim sayısı-molar akış hızı grafiği

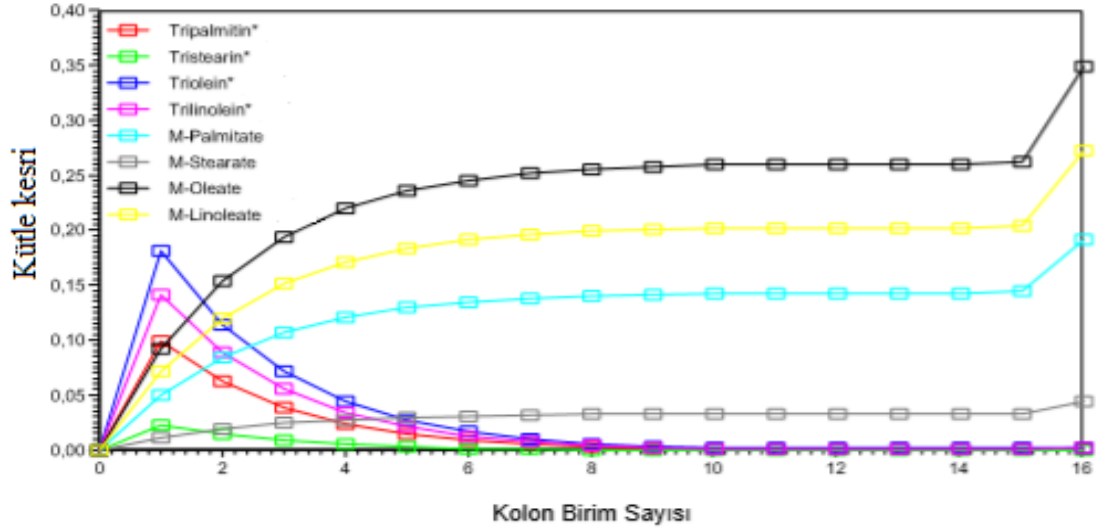
Şekil 5.10 incelendiğinde hem gaz hemde sıvı fazdaki bileşenlerin molar akış hızlarının reaksiyon süresince kolon boyunca değişmediği, sabit kaldığı gözlemlenmiştir. Reaksiyon gerçekleşirken her bir katmanda yoğunluk ve mol kütlesi değişimi Şekil 5.11'de gösterilmiştir.



Şekil 5.11 Kolon birim sayısı-kolon özellikleri grafiği

Şekil 5.11 incelendiğinde yoğunluk ve mol kütlesi değişimlerinin de reaksiyon boyunca değişmediği, sabit kaldığı gözlemlenmiştir.

Reaksiyon gerçekleşirken her bir katmanda kütle kesrinin değişimi Şekil 5.12’de gösterilmiştir.



Şekil 5.12 Kolon birim sayısı-kütle kesri grafiği

Şekil 5.12 incelendiğinde girdi bileşenleri; Tripalmitin, Tristearin, Triolein ,Trilinolein kütle kesri azalırken, çıktı bileşenleri; M-Palmitate, M-stearate, M-Oleate, M-Linoleate kütle kesirlerinin arttığı gözlemlenmiştir.

5.2.2 Dinamik hal sonuçları

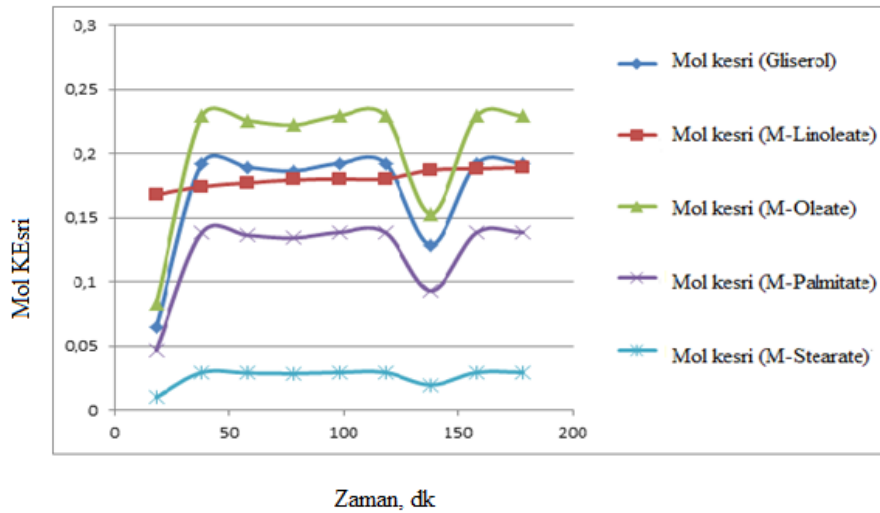
Sistem yatışkın halde çalıştırıldıktan sonra metanol molar akış hızına pozitif yönde 0.5 birim basamak etki verilmiştir. Zamanla alt ürün ve üst üründe bileşenlerin mol kesirlerindeki değişim sırasıyla Çizelge 5.8 ve Çizelge 5.9’da belirtilmiş, Şekil 5.13 ve Şekil 5.14’de gösterilmiştir.

Çizelgeler ve şekiller incelendiğinde metanolün akış hızının artmasının biyodizel ve gliserol oluşumunu alt üründe artırırken, üst üründe kayda değer bir değişime sebep olmadığı görülmüştür.

Çizelge 5.8 Metanol molar akış oranına 0.5 birim basamak etki verildikten sonra alt ürün özellikleri

Zaman dk	ALT ÜRÜN							Sıcaklık °C
	Mol kesri (Gliserol)	Mol kesri (M- Linoleate)	Mol kesri (M- Oleate)	Mol kesri (M- Palmitate)	Mol kesri (M- Stearate)	Mol kesri (Metanol)	Üst ürün molar akış hızı	
18	0,064688	0,167978	0,0826	0,0466473	0,009797	0,6283102	7,8761	57,07
38	0,192596	0,174251	0,229491	0,1386283	0,029437	0,2288406	9,5649	57,07
58	0,189314	0,177180	0,225581	0,1362663	0,028936	0,2419803	12,845	57,07
78	0,186443	0,179492	0,222159	0,1341995	0,028497	0,2534777	28,654	57,07
98	0,192596	0,180251	0,229491	0,1386283	0,029437	0,2288406	45,282	57,07
118	0,192596	0,180251	0,229491	0,1386283	0,029437	0,2288406	20,037	57,07
138	0,128886	0,187193	0,152916	0,0928621	0,019577	0,4182766	18,286	76,70
158	0,192596	0,188251	0,229491	0,1386283	0,029437	0,2288406	14,194	57,07
178	0,192596	0,189251	0,229491	0,1386283	0,029437	0,2288406	8,4359	57,07

Çizelge 5.8 incelendiğinde metanol mol kesrinde azalma olduğu, aynı oranda gliserol ve esterlerin mol kesrinin arttığı ve sıcaklıkta değişim olmadığı gözlemlenmiştir.



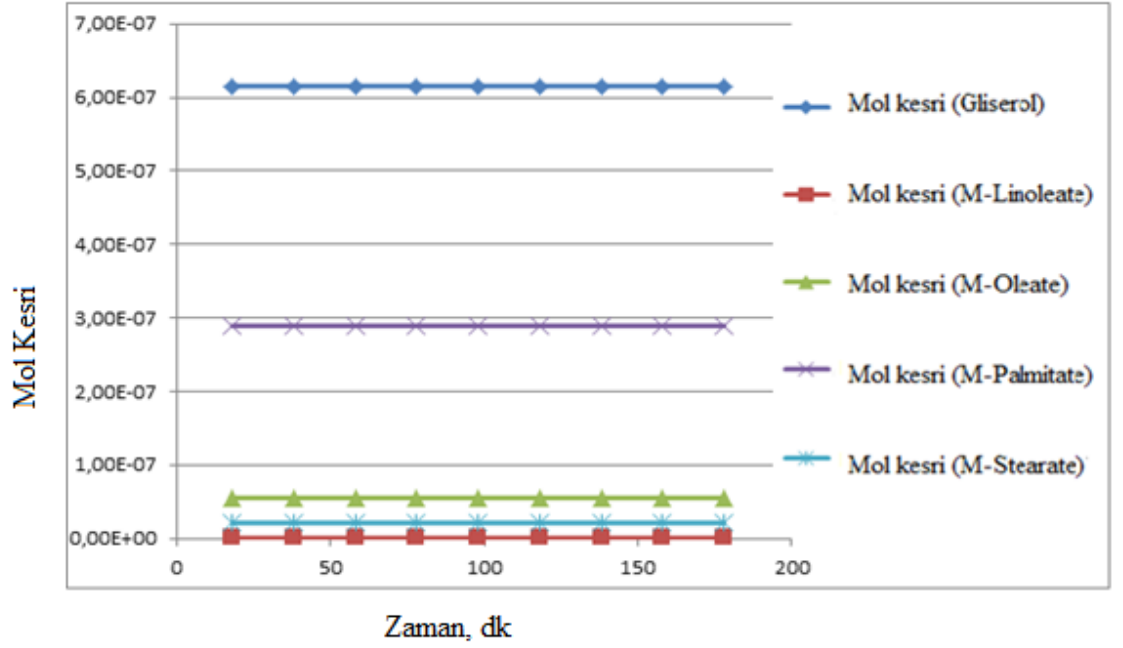
Şekil 5.13 Metanol molar akış oranına 0.5 birim basamak etki verildikten sonra zamana karşı alt ürün özelliklerinin değişimi

Şekil 5.13 incelendiğinde 0 ile 50. dakikalar arasında gliserol ve ester bileşenlerinin mol kesirlerinde artış gözlemlenmiş, daha sonra 150. dakikaya kadar sabit kaldığı gözlemlenmiştir.

Çizelge 5.9 Metanol molar akış oranına 0.5 birim basamak etki verildikten sonra üst ürün özellikleri

Zaman dk	ÜST ÜRÜN							
	Mol kesri (Gliserol)	Mol kesri (M- Linoleate)	Mol kesri (M-Oleate)	Mol kesri (M- Palmitate)	Mol kesri (M- Stearate)	Mol kesri (Metanol)	Üst ürün molar akış hızı	Sıcaklık °C
18	6,16E-07	7,73E-10	5,54E-08	2,89E-07	2,09E-08	0,9999973	20,39554	54,272
38	6,16E-07	7,73E-10	5,54E-08	2,89E-07	2,09E-08	0,9999973	35,41419	54,272
58	6,16E-07	7,73E-10	5,54E-08	2,89E-07	2,09E-08	0,9999973	47,97372	54,272
78	6,16E-07	7,73E-10	5,54E-08	2,89E-07	2,09E-08	0,9999973	47,68551	54,272
98	6,16E-07	7,73E-10	5,54E-08	2,89E-07	2,09E-08	0,9999973	47,8774	54,272
118	6,16E-07	7,73E-10	5,54E-08	2,89E-07	2,09E-08	0,9999973	47,50187	54,272
138	6,16E-07	7,73E-10	5,54E-08	2,89E-07	2,09E-08	0,9999973	73,68484	54,272
158	6,16E-07	7,73E-10	5,54E-08	2,89E-07	2,09E-08	0,9999973	35,64491	54,272
178	6,16E-07	7,73E-10	5,54E-08	2,89E-07	2,09E-08	0,9999973	34,98805	54,272

Çizelge 5.9 incelendiğinde metanolun molar akış hızına 0.5 brim basamak etki verilmesinin metanol, gliserol ve esterlerin mol kesirlerinde kayda değer bir değişim olmadığı, sıcaklığın sabit kaldığı gözlemlenmiştir.



Şekil 5.14 Metanol molar akış oranına 0.5 birim basamak etki verildikten sonra zamana karşı üst ürün özelliklerinin değişimi

Şekil 5.14 incelendiğinde molar akış oranına 0.5 birim basamak etki verilmesinin üst üründe değişikliğe sebep olmadığı gözlemlenmiştir.

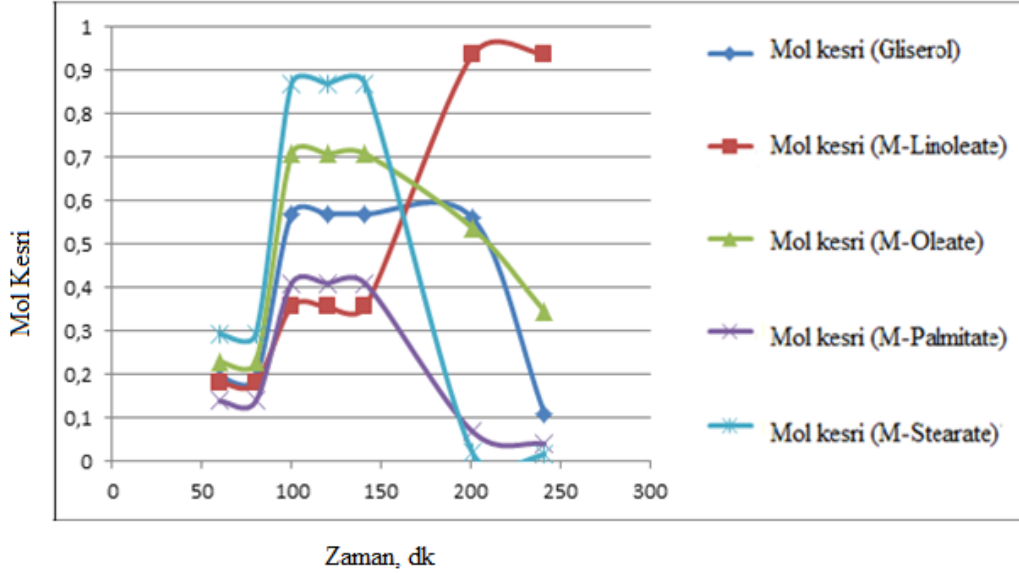
Sistem yatışkın halde çalıştırıldıktan sonra metanol molar akış hızına negatif yönde birim basamak etki verilmiştir. Zamanla alt ürün ve üst üründe bileşenlerin mol kesirlerindeki değişim sırasıyla Çizelge 5.10 ve Çizelge 5.11’de gösterilmiştir. Metanol molar akış oranına birim basamak etki verildikten sonra zamana karşı alt ürün bileşenlerin mol kesirlerindeki değişim Şekil 5.15’de gösterilmiştir.

Çizelgeler ve şekiller incelendiğinde metanolün akış hızının azalması alt üründe biyodizel ve gliserol oluşumunu azaltırken, üst üründe değişiklik olmamıştır.

Çizelge 5.10 Metanol molar akış oranına negatif birim basamak etki verildikten sonra alt ürün özellikleri

Zaman dk	ALT ÜRÜN							Sıcaklık °C
	Mol kesri (Gliserol)	Mol kesri (M- Linoleate)	Mol kesri (M- Oleate)	Mol kesri (M- Palmitate)	Mol kesri (M- Stearate)	Mol kesri (Metanol)	Alt ürün molar akış hızı	
60	0,1926	0,1803	0,2295	0,1386	0,294	0,2288	8,4	57.07
80	0,1926	0,1803	0,2295	0,1386	0,294	0,2288	8,2	57.07
100	0,57	0,356	0,708	0,41	0,87	0,4662	4,4	57.07
120	0,57	0,356	0,708	0,41	0,87	0,4662	3,6	57.07
141	0,57	0,356	0,708	0,41	0,87	0,4662	3,1	57.07
201	0,56	0,9361	0,537	0,068	0,019	0,149	3,1	169,6
241	0,11	0,9381	0,346	0,04	0,015	0,015	3,1	170,5

Çizelge 5.10 incelendiğinde negatif birim basamak etki verildiğinde reaksiyonun gerçekleştiği ancak oluşan gliserol ve ester mol kesirlerinin düşük olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 5.15 Metanol molar akış oranına negatif birim basamak etki verildikten sonra zamana karşı alt ürün özelliklerinin değişimi

Şekil 5.15 incelendiğinde 50 ile 100. dakikalar arasında gliserol ve ester bileşenlerinin mol kesirlerinde azalış gözlemlenmiş, daha sonra reaksiyonun başlamasıyla ani bir

yükseliş olduğu ve reaksiyon süresince mol kesri değişimin sabit kaldığı ve 150. dakikadan sonra tekrar azalışın başladığı gözlemlenmiştir.

Çizelge 5.11 Metanol molar akış oranına negatif birim basamak etki verildikten sonra üst ürün özellikleri

Zaman dk	ÜST ÜRÜN							
	Mol kesri (Gliserol)	Mol kesri (M- Linoleate)	Mol kesri (M- Oleate)	Mol kesri (M- Palmitate)	Mol kesri (M- Stearate)	Mol kesri (Metanol)	Alt ürün molar akış hızı	Sıcaklık °C
60	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,00E+00	11,4	54.27
80	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,00E+00	15,7	54.27
100	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,00E+00	28,9	54.27
120	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,00E+00	40,2	54.27
141	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,00E+00	56,5	54.27
201	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,00E+00	60,2	54.27
241	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,00E+00	62,8	54.27

Çizelge 5.11 incelendiğinde molar akış oranına negatif birim basamak etki verilmesinin üst üründe değişikliğe sebep olmadığı gözlemlenmiştir.

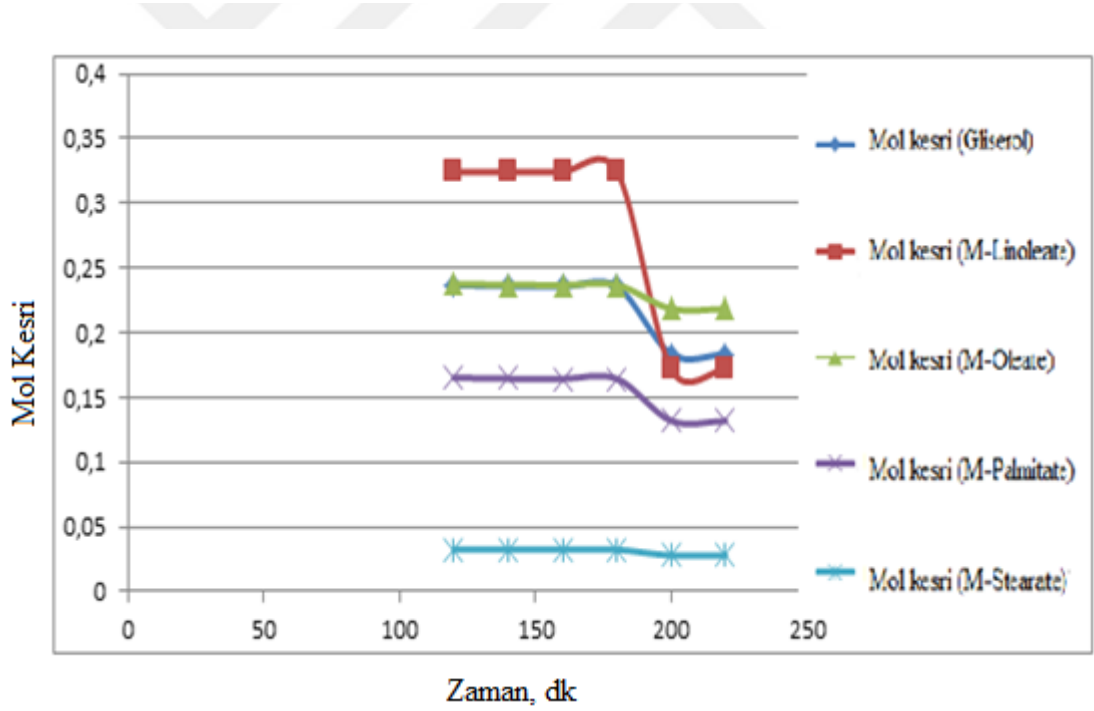
Sistem yatışkın halde çalıştırıldıktan sonra sıcaklığa pozitif yönde birim basamak etki verilmiştir. Zamanla alt ürün ve üst üründe bileşenlerin mol kesirlerindeki değişim sırasıyla Çizelge 5.12 ve Çizelge 5.13’de gösterilmiştir. Sıcaklığa birim basamak etki verildikten sonra zamana karşı alt ürün ve üst üründe bileşenlerin mol kesirlerindeki değişim ise sırasıyla Şekil 5.16 ve Şekil 5.17’de gösterilmiştir.

Çizelgeler ve şekiller incelendiğinde sıcaklığın artmasının biyodizel ve gliserol oluşumunu arttırdığı görülmüştür.

Çizelge 5.12 Sıcaklığa birim basamak etki verildikten sonra alt ürün özellikleri

Zaman dk	ALT ÜRÜN							Sıcaklık °C
	Mol kesri (Gliserol)	Mol kesri (M- Linoleate)	Mol kesri (M- Oleate)	Mol kesri (M- Palmitate)	Mol kesri (M- Stearate)	Mol kesri (Metanol)	Alt ürün molar akış hızı	
120	0,2368	0,324	0,2378	0,1652	0,0325	0,00E+00	10,92	89.2
140	0,236	0,324	0,237	0,1646	0,0324	0,0022	8,343	89.27
160	0,2357	0,3245	0,2368	0,1645	0,0324	0,0023	6,193	89.23
180	0,2357	0,3248	0,2369	0,1645	0,0324	0,0018	4,682	89.19
200	0,1834	0,1716	0,2185	0,132	0,028	0,2655	2.154	96.81
220	0,1834	0,1716	0,2185	0,132	0,028	0,2655	1.207	96.81

Çizelge 5.12 incelendiğinde sıcaklığın artmasıyla birlikte gliserol ve esterlerin mol kesrinde alt üründe azalma, metanolün mol kesrinde artış gözlemlenmiştir.



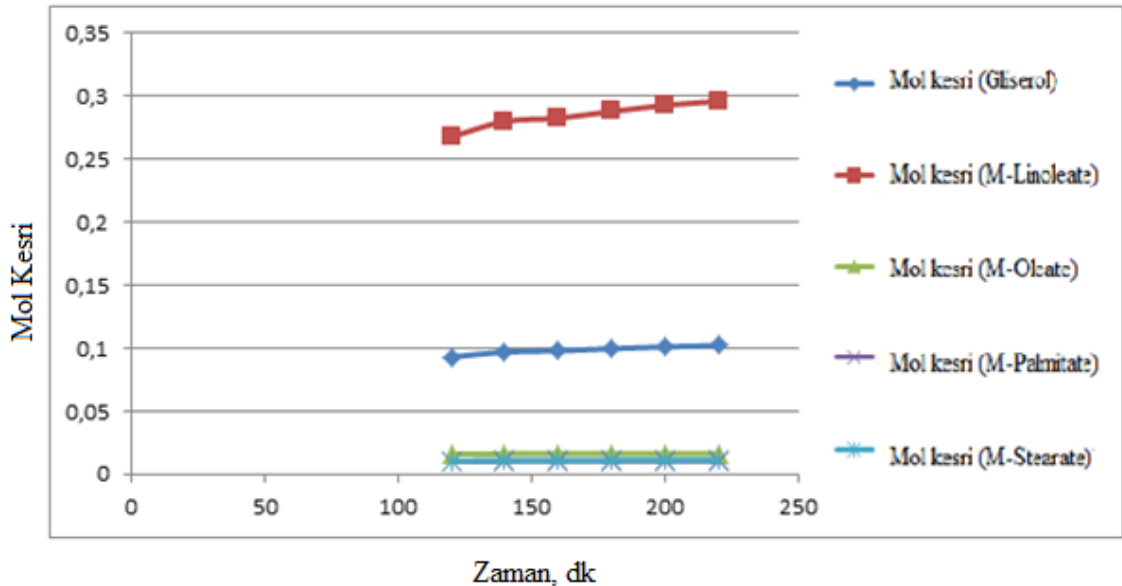
Şekil 5.16 Sıcaklığa birim basamak etki verildikten sonra zamana karşı alt ürün özelliklerinin değişimi

Şekil 5.16 incelendiğinde 100-200. dakikalar arasında sıcaklık artışından etkilenme gözlenmezken, 200. dakikadan sonra çıktı bileşenlerinin mol kesrinde azalma gözlemlenmiştir.

Çizelge 5.13 Sıcaklığa birim basamak etki verildikten sonra üst ürün özellikleri

Zaman dk	ÜST ÜRÜN							
	Mol kesri (Gliserol)	Mol kesri (M- Linoleate)	Mol kesri (M- Oleate)	Mol kesri (M- Palmitate)	Mol kesri (M- Stearate)	Mol kesri (Metanol)	Alt ürün molar akış hızı	Sıcaklık °C
120	0,0932	0,2679	0,0161	0,0103	0,0107	0	5.272	126.7
140	0,0971	0,28	0,0164	0,0105	0,0111	0	6.774	130.0
160	0,098	0,2826	0,0164	0,0105	0,0111	0	6.775	130.8
180	0,0997	0,288	0,0165	0,0106	0,0112	0	6.818	132.3
200	0,1012	0,2928	0,0165	0,0106	0,0113	0	6.943	133.7
220	0,1022	0,2959	0,0165	0,0105	0,0114	0	7.008	134.7

Çizelge 5.13 incelendiğinde sıcaklığa birim basamak etki verilmesinin üst üründe gliserol ve esterlerin mol kesirlerini arttırdığı gözlemlenmiştir.



Şekil 5.17 Sıcaklığa birim basamak etki verildikten sonra zamana karşı üst ürün özelliklerinin değişimi

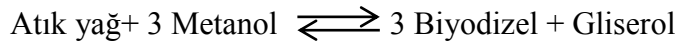
Şekil 5.17 incelendiğinde üst üründe 200. dakikaya kadar sıcaklık artışının değişime sebep olmadığı gözlemlenirken, 200. dakikadan sonra küçük artışlar gözlemlenmiştir.

Methanol/yağ molar oranındaki değişimin biyodizel oluşumundaki etkisi incelenerek kinetik model oluşturulmaya çalışılmıştır. Farklı molar oranları için hesaplanan C_{A0} başlangıç değerleri Çizelge 5.14’de verilmiştir. Örnek hesaplama için Ek 2’ye bakınız.

Çizelge 5.14 Farklı molar oranları için C_{A0} değerleri

Sıra No	Metanol /yağ molar oranı (M)	C_{A0} mol/L
1	6,15	0,00646
2	7,80	0,0061
3	8,00	0,00625
4	9,40	0,00703
5	11,00	0,00786

Kullanılan kinetik model genel olarak girdi ve ürün bileşenlerine göre birinci dereceden, ileri ve geri tepkimelerinin ikinci dereceden olduğu tersinir tepkime modelidir, Banarjee vd. tarafından kullanılan tepkime temel alınarak oluşturulmuştur.



$$\frac{dX_C}{dt} = -r_A = (k_1 \cdot C_{A0} \cdot X_C^3 - k_2 \cdot C_{A0} \cdot X_C^3) \cdot (3M - MX_C - 3X_C) \dots\dots\dots(7)$$

X_C : Biyodizel dönüşüm oranı

C_{A0} : Atık yağın başlangıç derişimi (mol/L)

M : Metanol/ yağ molar oranı

k_1, k_2 : hız sabitleri (L min/mol)

Elde bulunan veriler, belirlenen kinetik model kullanıldığında k_1 ve k_2 hız sabitleri sırasıyla 0.00758, 0.01003 L.dk/mol⁻¹ olarak bulunur. Örnek hesaplama için Ek 3’e bakınız.

6. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu çalışmada yapay sinir ağı yöntemi ile 4-20-1 modelinde sinir ağı kullanılmıştır, Banarjee vd. çalışmalarında 4-12-1 yapay sinir ağı modeli kullanmıştır. Bu farklılık kullanılan veri gruplarının farklı olması ve verilerin model tarafından anlaşılma derecesinden kaynaklandığı düşünülmüştür. Elde edilen bu model ile deney koşullarında biyodizel dönüşüm oranının (X_C) tahmini yapılabilmektedir. Deneyler sonucunda elde edilen veriler ve modelden elde edilen veriler kıyaslanmış, $R=0,9992$ korelasyon katsayısı olarak hesaplanmıştır.

Yapay sinir ağlarının biyodizel üretimi ile ilgili tahmin problemlerini ele almada büyük potansiyele sahip olduğu görülmüştür. Yapay sinir ağları modeli, problemin karmaşıklığı ve çok değişkenli olması nedeniyle diğer matematiksel ve sayısal algoritmaların modellemesinin zor/ başarısız olması durumunda avantaj sağlamıştır. Genel olarak, YSA motor performansının analizinde doğruluk ve basitlik sağlamaktadır. Biyodizel üretiminde yapay sinir ağları ile modelleme çalışmaları oldukça hız kazanmıştır. Tahmin edilen değerler ve alınan sonuçlar arasında korelasyonlar kurularak gerçeğe yakın sonuçlar elde edilmesi, bu artışın en önemli sebepleridir.

Bu çalışmada kinetik verilerin hesaplanması için sistem Aspen HYSYS V9 programında yatışkın durumda çalıştırılmış, daha sonra pozitif (+) ve negatif (–) yönlerde çeşitli basamak etkiler uygulanarak ürün derişimlerinin nasıl değiştiği saptanmış, zamanla değişen veriler; derişim ve dönüşüm oranları elde edilmiştir. Tepkime hız denklemi oluşturulduktan sonra elde edilen veriler yardımıyla k_1 ve k_2 hız sabitleri sırasıyla 0.00758, 0.01003 L.dk/mol olarak hesaplanmıştır.

KAYNAKLAR

- Acharya, B., Guru, P. S., and Dash, S., Tween-80-n-butanol/isobutanol-(Diesel + Kerosene)-Water microemulsions - Phase behavior and fuel applications, Fuel, vol. 171, pp. 87–93, 2016
- Aksoy.L., Alternatif Enerji Kaynağı Olarak Biyodizel ve Üretim Prosesleri, Taşıt Teknolojileri Elektronik Dergisi 2010, (2) 45-52
- Alaaddin Sabancı, Mehmet Atal, Abdulkadir Yaşar Tarım Makinaları Bilim Dergisi 2006, 2 (1) 33-39
- Aspen, 2012, Aspen HYSYS V.8.0 installation guide. U.S.A: Aspen Technology.
- Banerjee A., Varshney D., Kumar S., Chaudhary P., Gupta V. K.(2017) Biodiesel production from castor oil: ANN modeling and kinetic parameter estimation. Int J Ind Chem (2017) 8:253–262
- Birla, A., Singh, B., Upadhyay, S.N. and Sharma, Y.C., 2012, “Kinetics studies of synthesis of biodiesel from waste frying oil using a heterogeneous catalyst derived from snail shell”, Bioresource Technology, 106, 95–100.
- Chee Loong, T. and Idris, A., Rapid alkali catalyzed transesterification of microalgae lipids to biodiesel using simultaneous cooling and microwave heating and its optimization”, Bioresour. Technol., vol. 174, pp. 311–315, 2014
- Çağatay, M.T ve Karacan, S, Optimisation of biodiesel synthesis from waste cooking oil in the reactive distillation column using taguchi methodology, sayfa no: 198, 22nd Congress on Thermal Science and Technology (ULIBTK 2019), 11-14 Eylül Kocaeli/Türkiye
- Eryılmaz, T., „Yozgat İli Şartlarında Yetiştirilen Aspir (Carthamus tinctorius L.) Dinçer Çeşidinden Üretilen Biyodizelin Yakıt Özelliklerinin Belirlenmesi”, J. Agric. Fac. Gaziosmanpasa Univ., vol. 31, no. 2014–1, pp. 63–63, 2014
- Ghobadian, Barat and Rahimi, Hadi and Nikbakht, A. M. and Najafi, Gholamhassan and Yusaf, Talal (2009) Diesel Engine Performance and Exhaust Emission Analysis Using Waste Cooking Biodiesel Fuel With an Artificial Neural Network. Renewable Energy, 34 (4). pp. 976-982. ISSN 0960-1481
- Karaosmanoğlu, F Biyodizel ve Otomotiv Endüstrisi Otomotiv sanayi derneği konferansı, İstanbul. 2005
- Matlab 11, The MathWorks, Inc., Apple Hill Drive, Natick, MA.,2016.

Saeid Baroutian, Mohamed K. Aroua Abdul Aziz A. Raman, Nik Meriam N. Sulaiman
Methanol Recovery During Transesterification of Palm Oil in A $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
Membrane Reactor: Experimental Study And Neural Network Modeling,
Volume: 76, Issue:1, Pages 58-63 December 2010

Tippayawong, N., Chumjai, P., and Preparation, A. S., „Characterization and
Performance of Biofuel from Passion Fruit Processing Residues“, vol. II, pp. 24–
27, 2012

Y.C. Bhattacharyulu, V. N. Ganvir, Aditaya Akheramka, Amol Ramning, Modeling of
Neem Oil Methyl Esters Production using Artificial Neural Networks,
International Journal of Computer Applications (0975 – 8887) Volume 70 -
No.27, May 2013

Yue, X., Chen, Y. Chang, G., (2018) Accurate Modelling of Biodiesel Production from
Castor Oil Using ANFIS, Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and
Environmental Effects, 40:4, 432- 438

Zhenyi, C., Xing, J., Shuyuan, L., and Li, L., Thermodynamics Calculation of the
Pyrolysis of Vegetable Oils, Energy Sources, vol. 26, no. 9, pp. 849–856, 2004

EKLER

EK 1 Aspen HYSYS’de kullanılan NRTL modelinin denklemi

EK 2 Farklı molar oranları için C_{A0} değerleri hesaplama yöntemi

EK 3 k_1 , k_2 hız sabitleri hesaplama yöntemi

EK 1 Aspen HYSYS'de kullanılan NRTL modelinin denklemi

NRTL denklemi aşağıdaki gibidir;

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum_j \frac{x_j G_{ji}}{\sum_k G_{kj} x_k} \left[\tau_{ij} - \frac{\sum_k x_k \tau_{ki} G_{kj}}{\sum_k G_{kj} x_k} \right]$$

$$\tau_{ji} = A_{ji} + B_{ji}/T + C_{ji} * \ln(T) + D_{ji} * T$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} * \tau_{ji})$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$$

$$T = \text{Sıcaklık (°K)}$$

NRTL denklemi üç parametrelili (Bji, Bij ve α_{ij}), beş parametrelili (Aji, Aij, Bji, Bij ve α_{ij}), yedi parametrelili (Aji, Aij, Bji, Bij, Cji, Cij ve α_{ij}) veya dokuz parametrelili (Aji, Aij, Bji, Bij, Cji, Cij, Dji, Dij ve α_{ij}) olabilir.

NRTL denkleminin en yaygın kullanımı üç parametrelili denklemdir.

İkili Parametreleri (BIP) Literatürden Dönüştürme

$$\tau_{ij} = \frac{(g_{ij} - g_{ji})}{RT}$$

Birçok veri kaynağı veri elde ederken DECHEMA denklemini kullanırken, CHEMCAD gerçek BIP'leri RT'ye böler. Alternatif formatı kullanarak bir kaynaktan gelen BIP'leri kullanmak için, R (1.97842) ve T ile bölünür.

Örneğin: DECHEMA'dan alınan verileri kullanarak,

$$A_{12} = A + B * T \text{ ise,}$$

CHEMCAD BIP'leri $B_{ij} = A / R$ ve $A_{ij} = B / R$ şeklindedir.

EK 2 Farklı molar oranları için C_{A0} değerleri hesaplama yöntemi

$$MA_{\text{Metanol}}: 32.04 \text{ g/mol} \quad d_{\text{Metanol}}: 0.792 \text{ g/mL}$$

$$MA_{\text{Yağ}}: 862.2 \text{ g/mol} \quad d_{\text{Yağ}}: 0.9039 \text{ g/mL}$$

Metanol/yağ molar oranı:8 için;

$$\text{Molar oran} = \frac{\frac{n_{\text{Metanol}}}{V_{\text{Çözelti}}}}{\frac{n_{\text{yağ}}}{V_{\text{Çözelti}}}} = \frac{n_{\text{Metanol}}}{n_{\text{yağ}}} = \frac{\frac{m_{\text{Metanol}}}{MA_{\text{Metanol}}}}{\frac{m_{\text{Yağ}}}{MA_{\text{Yağ}}}} = \frac{\frac{d_{\text{Metanol}} \cdot V_{\text{Metanol}}}{MA_{\text{Metanol}}}}{\frac{d_{\text{Yağ}} \cdot V_{\text{Yağ}}}{MA_{\text{Yağ}}}} = 8$$

$$V_{\text{Metanol}} + V_{\text{Yağ}} = 2$$

$$V_{\text{Yağ}} = 2 - V_{\text{Metanol}}$$

$$\frac{V_{\text{Metanol}}}{2 - V_{\text{Metanol}}} = \frac{8 \times 0.939 \times 32.04}{0.792 \times 862.2}$$

$$V_{\text{Metanol}} = 0.339 \times (2 - V_{\text{Metanol}})$$

$$V_{\text{Metanol}} = 0.5067 \text{ L} \quad m_{\text{Metanol}} = 0.4013 \text{ g} \quad n_{\text{Metanol}} = 0.0125 \text{ mol}$$

$$V_{\text{Yağ}} = 1.4933 \text{ L} \quad m_{\text{Yağ}} = 1.3498 \text{ g} \quad n_{\text{Yağ}} = 0.016 \text{ mol}$$

$$C_{\text{Metanol},0} = \frac{n_{\text{Metanol}}}{V_{\text{Çözelti}}} = \frac{0.0125}{2} = 0.00625 \text{ mol/L}$$

EK 3 k_1 , k_2 hız sabitleri hesaplama yöntemi

Banarjee vd., tarafından da kullanılan aşağıdaki tepkime hız denklemi referans alınmıştır.

$$\frac{dX_c}{dt} = -r_A = (k_1 \cdot C_{A_0} \cdot X_c^3 - k_2 \cdot C_{A_0} \cdot X_c^3) \cdot (3M - MX_c - 3X_c)$$

$$C_{A_0}=0.0061, M=7.8, X_c=96.02688, t=100 \text{ dk}, T=54.27^\circ\text{C} (327.27 \text{ K})$$

$$96.02688 \cdot 100 = (k_1 \cdot (0.0061) \cdot (96.02688)^3 - k_2 \cdot (0.061) \cdot (96.02688)^3) \cdot (3 \times 7.8 -$$

$$7.8 \times 96.02688 - 3 \times 0.061)$$

$$96.02688 \cdot 100 = 5401.424 (k_1 - k_2) \cdot (-725.6279)$$

$$\underline{-k_1 + k_2 = 0.00245}$$

$$k_1 = A \cdot \exp(-E/RT) \dots \dots \dots (6)$$

$$k_1 = 2.98 \times 10^{10} \cdot \exp(-79000/8.314 \cdot 327.27)$$

$$k_1 = 0.00758 \text{ L.dk/mol}, k_2 = 0.01003 \text{ L.dk/mol}$$

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Büşra Gedikaslan
Doğum Yeri : Yenimahalle, Ankara
Doğum Tarihi: 23.07.1994
Medeni Hali : Bekar
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Fatih Sultan Mehmet Lisesi (2011)
Lisans : Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği
(2016)
Yüksek Lisans: Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği
Anabilim Dalı (Eylül 2016, Ocak 2020)

Uluslararası Kongre Sunum

8th International Conference on Advanced Technologies (ICAT'2019), 1(1),
440-446. (Tam Metin Bildiri/Sözlü Sunum)

Karacan Süleyman, Çağatay Mehmet Tuncay, Gedikaslan Büşra (2019) “Modeling of a reactive distillation column with artificial neural networks in biodiesel production from waste cooking oil.”