

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

Zerrin ÖNER

**BİYODİZEL ÜRETİMİNDE ADSORBAN MADDELERİN ROLÜNÜN
İNCELENMESİ**

ANORGANİK KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA, 2011

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BİYODİZEL ÜRETİMİNDE ADSORBAN MADDELERİN ROLÜNÜN
İNCELENMESİ**

Zerrin ÖNER

DOKTORA TEZİ

ANORGANİK KİMYA ANABİLİM DALI

Bu Tez 14/02/2011 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından
Oybirliği/Oyçokluğu ile Kabul Edilmiştir.

.....
Prof. Dr. Selahattin SERİN
DANIŞMAN

.....
Prof. Dr. Osman SERİNDAĞ
ÜYE

.....
Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL
ÜYE

.....
Doç. Dr. Mehmet TUNÇEL
ÜYE

.....
Prof. Dr. Mesut BAŞIBÜYÜK
ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Anorganik Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No:

Prof. Dr. İlhami YEĞİNGİL
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma Sanayi Bakanlığı Tarafından Desteklenmiştir.

Proje No: 000197.STZ.2007-2

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZ

DOKTORA TEZİ

BİYODİZEL ÜRETİMİNDE ADSORBAN MADDELERİN ROLÜNÜN İNCELENMESİ

ZERRİN ÖNER

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA BÖLÜMÜ ANORGANİK KİMYA ANABİLİMDALI

Danışman :Prof. Dr. Selahattin SERİN
Yıl: 2011, Sayfa: 79
Jüri :Prof. Dr. Selahattin SERİN
:Prof. Dr. Osman SERİNDAĞ
:Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL
:Prof. Dr. Mesut BAŞIBÜYÜK
:Doç. Dr. Mehmet TUNÇEL

Biyodizel üretimi yağın katalizör eşliğinde metil alkol ile yağ asidi metil esteri oluşturması şeklinde gerçekleşir. Sonra biyodizel fazı, gliserin fazından ayrılır. Biyodizel fazı içinde bulunan safsızlıkları (gliserin, su, sabun, metanol vb.) gidermek için su ile yıkanır ve kurutma işlemi yapılır. TSE EN14214 standardına uygun biyodizel elde etmek için yıkama işlemi yerine uygun adsorbanlar kullanılarak, safsızlıkların giderilebileceği düşünülmüştür. Yıkama ve kurutma işlemi yapılmadan biyodizel adsorban ile muamele edilmiştir. Çalışmalarda farklı adsorbanlar kullanılarak en uygun adsorbanın geliştirilmesine çalışılmıştır. Denemelerde magnesol, talk, tonsil, sentezlenen silikajel ve farklı kimyasallar kullanılmıştır. Biyodizelin adsorban ile muamelesi sonrasında analizler yapılarak adsorbanın etkisi incelenmiştir.

Piyasadan temin edilen ve bu çalışmada sentezlenen adsorban maddelerin tanecik büyüklüğü, yüzey alanı, yağ ve su adsorbsiyon özelliği, XR-D, XR-F analizleri yapılmıştır. Bu adsorbanları kullanarak elde edilen biodizelin sabun, su, Na, K, Ca, Mg, P değerleri analiz edilmiş ve sonuçlar değerlendirilmiştir. Çalışmalar da sentezlenen silikajel temelli adsorban maddenin kullanılabilir olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Biodizel, silikajel, adsorban, metilester

ABSTRACT

PhD THESIS

INVESTIGATION OF THE ROLE ADSORBENT OF BIODIESEL PRODUCTION

Zerrin ÖNER

**ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

Supervisor	:Prof. Dr. Selahattin SERİN Year: 2011, Pages: 79
Jüry	:Prof. Dr. Selahattin SERİN :Prof. Dr. Osman SERİNDAG :Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL :Prof. Dr. Mesut BAŞIBÜYÜK :Assoc.Prof. Dr. Mehmet TUNÇEL

The production of biodiesel occurs as a result of the formation of fatty acid methyl ester through the combination of oil and methyl alcohol accompanied by a catalyst. Then, the phase of biodiesel is separated from the glycerin phase. Biodiesel phase is washed with water to remove the impurities (glycerin, water, soap, methanol, etc.) contained in it and the drying process is carried out. In order to achieve a biodiesel conforming to the TSE EN14214 standard, the use of adsorbents to replace washing to remove the impurities was thought to be effective. In this process, the biodiesel was treated with adsorbents without the washing and drying process. Throughout the studies, the most suitable adsorbent was tried to be developed using different adsorbents. Magnesol, talc, tonsil, synthesized silica gel and different chemicals were used in the course of the experiments. The effects of adsorbents were investigated through analyses after the treatment of biodiesel with adsorbents.

The particle size, surface area, oil and water adsorption properties, XR-D, XR-F analyses of the adsorbent materials obtained from the market and used in this study were conducted. The soap, water, Na, K, Ca, Mg, P values of the biodiesel obtained through the use of these adsorbents were analyzed and the results were evaluated. The silica gel-based adsorbent material synthesized in this study was observed to be suitable for the target purpose.

Key words: Biodiesel, silica gel, adsorbent, methyl ester.

TEŞEKKÜR

Tez konumun belirlenmesi ve çalışmalarımın her aşamasında yardımlarını esirgemeyen, engin deneyimlerinden faydalandığım, yönlendirici fikirleri ile bana daima yol gösteren danışman hocam Sayın Prof. Dr. Selahattin SERİN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ç.Ü.'de devam eden eğitimim boyunca destek ve yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL ve Prof. Dr. Osman SERİNDAG'a teşekkürlerimi sunarım.

Doktora çalışmalarım esnasında tüm olanaklarından yararlanmamı sağlayan Ç.Ü. FEF Kimya Bölüm Başkanlığı'na, maddi destek veren Sanayi Bakanlığı'na (Proje no:SANTEZ 000197.STZ.2007-2) ve Çukobirlik Merkez Yağ Fabrikası'na teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım esnasında yardımcı olan Kimya Bölümündeki tüm arkadaşlarıma, desteğini hiç esirgemeyen arkadaşım Arş. Gör. Oğuz Yunus SARIBIYIK ve Anıl DELİKANLI'ya teşekkürlerimi sunarım.

Akademik eğitimim boyunca sabrı, her türlü yardımı ve sonsuz desteği için sevgili eşim Özkan ÖNER'e, sevimliliği ile çalışmalarına renk katan, çalışmalarım esnasında zamanını çaldığım biricik oğlum Ali ÖNER'e, ayrıca maddi manevi desteklerini benden esirgemeyen, bugünlere gelmemde büyük payı bulunan annem Yeter ERDOĞAN, babam Fikret ERDOĞAN, kardeşlerim Zeliha ve Ülker ERDOĞAN'a, bana olan güvenleriyle her zaman kendilerini yanımda hissettiğim Huriye ve Mehmet ÖNER'e içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ.....	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ	X
SİMGELER VE KISALTMALAR	XII
1. GİRİŞ.....	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	25
3. MATERYAL VE METOD	33
3.1. Materyal.....	33
3.1.1.Kullanılan Kimyasallar.....	33
3.1.2.Kullanılan Cihazlar.....	33
3.2. Metod	34
3.2.1. Biodizel Üretimi.....	34
3.2.1.1. Tek Kademeli Esterdeğişim Reaksiyonu ile Biodizel Üretimi.....	34
3.2.1.2. İki Kademeli Esterdeğişim Reaksiyonu ile Biodizel Üretimi	35
3.2.1.3. Sodyum Hidroksit Katalizörü Kullanılarak Biyodizel Üretimi.....	35
3.2.1.4. Üretilen Biodizeli Su ile Yıkama.....	35
3.2.1.5. Üretilen Biyodizelin Suyunu Uzaklaştırma.....	36
3.2.1.6. Üretilen Biyodizelin Metanolünü Uzaklaştırma.....	36
3.2.1.7. Dekantasyon Yöntemi ile Biyodizel Üretimi.....	36
3.2.2. Biodizel Üretiminde Adsorban Madde Kullanımı.....	36
3.2.2.1. Biyodizelin %1 Magnezyum Silikat ($MgSiO_3$) ile Muamele Edilmesi Yöntemi.....	37

3.2.2.2. Biyodizelin %1, %1.5, %2 Bentonit (Ağartma Toprağı) ile Muamele Edilmesi Yöntemi.....	37
3.2.2.3. Biyodizelin %1 [Bentonit (Ağartma Toprağı) + $MgSiO_3$] ile Muamele Edilmesi Yöntemi.....	37
3.2.2.4. Biyodizelin %1 Sodyum Sülfat (Na_2SO_4) ile Muamele Edilmesi Yöntemi.....	38
3.2.2.5. Biyodizelin %1, %1.5, %2, Silikajel ile Muamele Edilmesi Yöntemi.....	38
3.2.2.6. Biyodizelin %1 Magnezyum Sülfat ($MgSO_4$) ile Muamele Edilmesi Yöntemi.....	38
3.2.2.7. Biyodizelin %1, %1.5, %2 Alüminyum Silikat ($Al_2O_3SiO_2$) ile Muamele Edilmesi Yöntemi.....	39
3.2.2.8. Biyodizelin %1 Gritalk ile Muamele Edilmesi Yöntemi.....	39
3.2.2.9. Biyodizelin %1 Kalsiyum Klorür ($CaCl_2$) ile Muamele Edilmesi Yöntemi.....	39
3.2.2.10. Yıkama İşlemi Eklenerek Üretilen Biyodizelin %1 $MgSiO_3$ ile Muamele Edilmesi Yöntemi.....	40
3.2.2.11. Yıkama İşlemi Eklenerek Üretilen Biyodizelin %1, %1.5 Bentonit ile Muamele Edilmesi Yöntemi.....	40
3.2.2.12. Yıkama İşlemi Eklenerek Üretilen Biyodizelin %1 (Bentonit+ $MgSiO_3$) ile Muamele Edilmesi Yöntemi.....	40
3.2.2.13. Yıkama İşlemi Eklenerek Üretilen Biyodizelin %1, %1.5 Na_2SO_4 ile Muamele Edilmesi Yöntemi.....	41
3.2.2.14. Yıkama İşlemi Eklenerek Üretilen Biyodizelin %1, %1.5 $CaCl_2$ ile Muamele Edilmesi Yöntemi.....	41
3.2.2.15. Yıkama İşlemi Eklenerek Üretilen Biyodizelin %1 Silikajel ile Muamele Edilmesi Yöntemi.....	41

3.2.2.16. Yıkama İşlemi Eklenerek Üretilen Biyodizelin %1	
Al ₂ O ₃ SiO ₂ ile Muamele Edilmesi Yöntemi.....	41
3.2.2.17. Yıkama İşlemi Eklenerek Üretilen Biyodizelin %1.5	
Magnesol ile Muamele Edilmesi Yöntemi.....	42
3.2.2.18. Yıkama İşlemi Eklenerek Üretilen Biyodizelin %2	
CaCl ₂ +Bentonit ile Muamele Edilmesi Yöntemi.....	42
3.2.2.19. Methanolü Uzaklaştırılarak Üretilen Biyodizelin (Al ₂ O ₃ SiO ₂ , Silikajel,MgOSiO ₃ ,Magnesol) ile Muamele Edilmesi Yöntemi.....	42
3.2.2.20. NaOH ile Üretilen Biyodizelin Magnesol+Bentonit ile Muamele Edilmesi Yöntemi.....	43
3.2.2.21. NaOH ile Üretilen Biyodizelin Magnesol+Bentonit+Perlit ile Muamele Edilmesi Yöntemi.....	43
3.2.2.22. Sodyum Metilat ile Üretilen Biyodizelin Magnesol+Bentonit i le Muamele Edilmesi Yöntemi.....	43
3.2.2.23. Sodyum Metilat ile Üretilen Biyodizelin Magnesol+Bentonit+Perlit ile Muamele Edilmesi Yöntemi.....	44
3.2.2.24. Suyu Uçurulan Biyodizelin Adsorbanlar ile %1.5 Oranında Muamele Edilmesi Yöntemi.....	44
3.2.2.25. Suyu Uçurulan Biyodizelin Adsorbanlar ile %2 Oranında Muamele Edilmesi Yöntemi.....	44
3.2.2.26. Biyodizelin %1 Silikajel (300 ⁰ C'de) ile Muamele Edilmesi Yöntemi.....	45
3.2.2.27. Biyodizelin %1 Silikajel(400 ⁰ C'de) ile Muamele Edilmesi Yöntemi.....	45

3.2.2.28. Biyodizelin %1 Tonsil 215, 570, 919, Magnezyum Nitrat (Mg(NO ₃) ₂), Kalsiyum Nitrat (Ca(NO ₃) ₂) ile Muamele Edilmesi Yöntemi.....	45
3.2.2.29. Biyodizelin %1 (Jelakril+Silikajel) ile Muamele Edilmesi Yöntemi.....	45
3.2.3. Silikajel Sentezi.....	46
3.2.3.1. Silikajel 1 Sentez Yöntemi.....	46
3.2.3.2. Silikajel 2 Sentez Yöntemi.....	46
3.2.3.3. Silikajel 3 Sentez Yöntemi.....	47
3.2.3.4. Silikajel 4 Sentez Yöntemi.....	47
3.2.3.5. Silikajel 5 Sentez Yöntemi.....	47
3.2.3.6. Silikajel 6 Sentez Yöntemi.....	47
3.2.3.7. Sentezlenen Silikajellerin Farklı Elek Boyutuna Ayrılması....	47
3.2.3.8. Silikajel Üretim Miktarı.....	48
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	49
4.1. Biodizel Üretimi ile İlgili Bulgular	49
4.2. Biodizel Üretiminde Adsorban Madde Kullanımı ile İlgili Bulgular	51
4.3. Sentezlenen Silikajellerin Biodizel İle Muamelesi Sonucu Elde Edilen Bulgular.....	60
4.4. Sentezlenen Silikajel ile İlgili Bulgular	62
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	71
KAYNAKLAR.....	75
ÖZGEÇMİŞ	79

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 1.1. Petrodizel ve Biyodizelin bazı özelliklerinin karşılaştırılması.....	11
Çizelge.1.2. B100 veB20 biyodizel karışımlarının dizelle emisyon sonuçlarının karşılaştırılması.....	17
Çizelge 2.1. Farklı arıtma yöntemlerinden sonra oluşan biyodizellerin karakterizasyonu.....	30
Çizelge 4.1. B1,B2,B3,B4 Biyodizel analiz sonuçları.....	50
Çizelge 4.2. B5,B6 Biyodizel analiz sonuçları.....	50
Çizelge 4.3. B7,B8 biyodizel analiz sonuçları.....	51
Çizelge 4.4. Farklı oranlarda değişik adsorbanlar kullanıldığında oluşan biyodizellerin analiz sonuçları.....	52
Çizelge 4.5. Biyodizel yıkama işlemi eklenerek üretilip, adsorbanlarla muamele sonrası elde edilen biyodizellerin analiz sonuçları.....	53
Çizelge 4.6. Biyodizel üretildikten sonra metanolü uzaklaştırılıp adsorbanlar ile muamele edilen biyodizellerin analiz sonuçları.....	54
Çizelge 4.7. Farklı katalizörler ile üretilen biyodizeller ve adsorban ile muamele sonrası oluşan biyodizellerin analiz sonucu.....	55
Çizelge 4.8. Üretildikten sonra suyu uçurulup, adsorbanlarla muamele sonrası elde edilen biyodizellerin analiz sonuçları.....	56
Çizelge 4.9. Farklı adsorban maddelerle muamele edilen biyodizellerin analiz sonucu.....	57
Çizelge 4.10. Silikajel ile muamele sonrası elde edilen biyodizelin analiz sonucu...	59
Çizelge 4.11. Sentezlediğimiz silikajel numuneleri ile muamele edilen biyodizelin analiz sonucu.....	61
Çizelge 4.12. XrD –6000 cihazı ile Cu X-ışını tüpü kullanılarak yapılan analiz Sonuçları.....	63
Çizelge 4.13. Xr-F cihazı ile yarı kantitatif element analizi sonuçları.....	64
Çizelge 4.14. Tane boyutu dağılım analizi sonuçları.....	68
Çizelge 4.15. Yüzey alanı, Yağ emme, Su emme analiz sonuçları.....	69

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1.1. Bitkisel yağın tranesterifikasyonu.....	3
Şekil 1.2. Kesikli Sistem Biyodizel Üretim Şeması.....	4
Şekil 1.3. Sürekli Sistem Biyodizel Üretim Şeması.....	6
Şekil 1.4. Yüksek Serbest Yağ Asit Biyodizel Üretim Yöntemi.....	7
Şekil 1.5. Biox Yöntemi ile Biyodizel Üretim Sistemi.....	8
Şekil 1.6. Süperkritik Yöntem ile Biyodizel Üretim Sistemi.....	9
Şekil 2.1. 2-etilhekzanol tarafından oleic asidin <i>p</i> -TSA katalizörlüğünde, esterifikasyon sırasında varsayımsal reaktif yapılar.....	26
Şekil 2.2. Silikajel yüzeyine SİTMG(silisyum tetra metilguanidin eklenmesiyle katalizör oluşum reaksiyonu.....	28
Şekil 3.1. Silikajel üretim akış şeması.....	46
Şekil 4.1. Su muhtevasının başlangıçtaki miktarı (su muh 1) ve etüvde bekleme sonrası (su muh 2) değişimi.....	58
Şekil 4.2. Su muhtevası analiz sonucunun zamanla değişimi.....	60
Şekil 4.3. Farklı elek boyutuna ayrılan silikajellerin biyodizelle muamelesi sonrasında su muhtevası değişimi.....	62

SİMGELER VE KISALTMALAR

FFA	: Serbest yağ asidi
°C	: Santigrat derece
T	: Sıcaklık
P	: Basınç
dak.	: Dakika
S	: Saniye
mg	: Miligram
g	: Gram
kg	: Kilogram
l	: Litre
MJ	: Megajoule
KJ	: Kilojoule
kW	: Kilowatt
cm ³	: Santimetreküp
mm ²	: Milimetrekare
FAME	: Serbest Yağ Asidi Metil Ester (Free Acid Methyl Ester)
FFA	: Serbest Yağ Asidi
TSE EN14214	: Biyodizel TSE standardı
NaOCH ₃	: Sodyum metilat
CH ₃ OH	: Metanol
MgSiO ₃	: Magnezyum Silikat
Na ₂ O.2SiO ₂	: Sodyum Silikat
Mg(NO ₃) ₂	: Magnezyum nitrat
Ca(NO ₃) ₂	: Kalsiyum nitrat
B20	: %20 Biyodizel - %80 Dizel
B50	: %50 Biyodizel - %50 Dizel
B100	: %100 Biyodizel
Be	: Bome

1. GİRİŞ

Enerji kaynaklarının giderek azaldığı ve herşeyin enerji gerekliliği ile çözümlenebilir olduğu dünyamızda, bildiğimiz enerji kaynaklarının azalıp yok olması riskinde gözönüne alınarak gelişmiş ülkeler tükenebilir ve yenilenebilir enerji kaynaklarının çeşidini arttırma çalışmaları yapmaktadır. Ayrıca doğanın korunması ve çevre kaynaklarının koruma altına alınması için insanlar seferber olup çalışmalar yapmaktadırlar. Bu durumda yeni ve çevreci enerji kaynakları ile ilgili çalışmalar önem kazanmaktadır.

Biyodizel, bitkisel ve hayvansal yağlar gibi yenilenebilir biyolojik kaynaklardan kimyasal ve biyolojik yöntemler yardımıyla elde edilen, dizel motorlarda yakıt olarak kullanılan alternatif enerji kaynağıdır. Biyodizelin yenilenebilir bir enerji kaynağı olması, zehirli atık içermemesi, üretiminin kolay olması, tarımsal sanayinin güçlenmesine imkan tanınması gibi üstünlükleri vardır. Biyodizel, doğada biyolojik olarak kolaylıkla parçalanabilir yapıda olup toksik değildir. Yandığında düşük emisyon değerlerine sahip olduğu için çevre dostudur. Buna ek olarak yanma işlemi esnasında ortaya çıkan yanmamış hidrokarbon miktarı da dizel yakıtı göre daha düşüktür.

Biyodizel petrol ve türevlerini içermez, fakat saf olarak ya da her oranda petrol kökenli fosil yakıtlarla karıştırılarak yakıt olarak kullanılabilir. Biyodizel ve her orandaki fosil kökenli yakıtlarla karışımı, dizel araçlarda herhangi bir aaparata gerek kalmadan kullanılabilir. Biyodizel, dizel ile karışım oranları aşağıdaki gibi adlandırılmaktadır;

B5	:	%5 Biyodizel	+	%95 Dizel
B20	:	%20 Biyodizel	+	%80 Dizel
B50	:	%50 Biyodizel	+	%50 Dizel
B100	:	%100 Biyodizel	+	%0 Dizel

Biyodizelin petrol kökenli yakıtlarla performans açısından karşılaştırılması yapıldığında, fosil yakıtlara yakın bir performans sergilediği ortaya çıkmıştır.

Biyodizel; kanola, ayçiçeği, aspir, soya gibi tüm yağlı tohumlardan elde edilen bitkisel yağlardan, hayvansal yağlardan ya da atık kızartma yağlarından bir katalizör kullanılarak kısa zincirli bir alkol ile reaksiyonu sonucunda oluşan ve yakıt olarak kullanılan bir üründür. Üretim prosesinde oluşan yan ürün gliserindir.

Gliserin özellikle sabun, emülgatör üretimi, patlayıcı maddelerin üretimi gibi sektöründe kullanılabilen bir ürün olup özellikle cilt bakım ürünlerinin imalinde yer alan önemli bir kimyasal maddedir. Kısaca gliserin kozmetik hammaddesidir diyebiliriz ve bu açıdanda biyodizel üretiminde yan ürün olan gliserinin kazanımına yönelik çalışmalar önem kazanmaktadır.

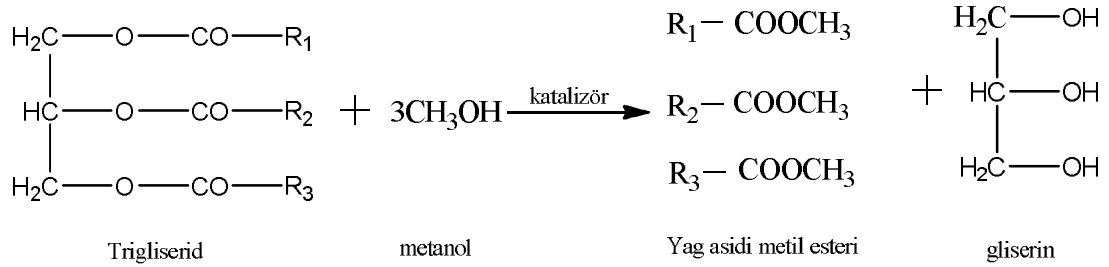
1.1. Biyodizel Üretim Yöntemleri

Dünya’da biyodizel üretim amacı ile farklı metotlar geliştirilmiştir. Bitkisel yağların yakıt olarak kullanımını sağlamak amacıyla bu yönde çalışma yapılmaktadır. Bitkisel yağların viskozitelerinin azaltılması için ısı ve kimyasal yöntemler uygulanmaktadır. Üretim amaçlı uygulamada günümüzde en yaygın olarak kullanılan metot, transesterifikasyon yöntemi olup bu yöntemde kimyasal reaksiyonlar ve bunlara bağlı parametreler hassasiyetle takip edilir.

Transesterifikasyon; trigliserid yapısında olan yağların (bitkisel yağlar, evsel atık yağlar, hayvansal yağlar) bazik bir katalizör eşliğinde, alkol (metanol, etanol vb) ile esterleşim reaksiyonudur. Bitkisel yağların, dizel yakıt alternatifi olarak uygunlaştırılmasında izlenen en önemli kimyasal yöntemdir. Bu yöntemde alkoliz reaksiyonu adı da verilmektedir. Bitkisel yağın, küçük molekül ağırlıklı alkolle, katalizör eşliğinde gliserin ve yağ asidi esteri oluşturmak üzere reaksiyona girmesidir. Bu reaksiyon sonucu biyodizel elde edilmektedir. Bitkisel yağlarda transesterifikasyon uygulanması Şekil 1.1’de verilmiştir. Bitkisel yağlar, Trigliserid olarak adlandırılır. Gliserin bitkisel yağı kalın ve yapışkan yapar. Transesterifikasyon sırasında gliserin bitkisel yağdan uzaklaştırılır. Böylece yağ daha ince hale gelir ve viskozitesi azalır.

Üretim tekniği olarak kesikli, yarı kesikli ve sürekli üretim yöntemleri uygulanmaktadır. İlk yatırım maliyeti açısından kesikli sistem en ekonomik üretim

yöntemi olmasına rağmen üretim maliyeti açısından en pahalı olanıdır. Üretim esnasında elde edilen gliserin %50 saflıkta olup ticari olarak bir önem arz etmemektedir. Ayrıca EN 14214 standardına uygun biyodizel üretmek her zaman mümkün olmamaktadır.



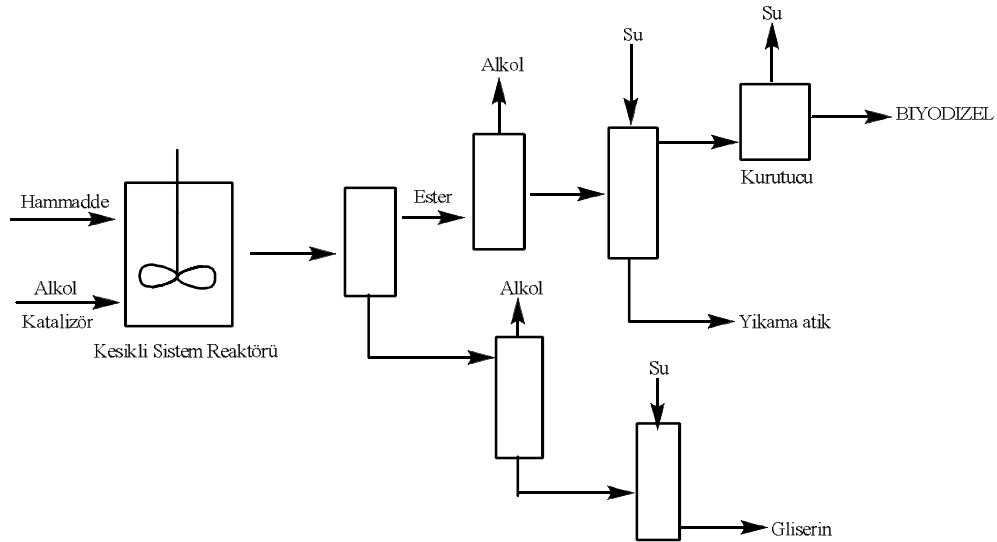
Şekil 1.1. Bitkisel yağın tranesterifikasyonu

1.1.1. Kesikli Yöntem

Biyodizel üretiminin en basit ve yatırım maliyeti en düşük metodu olan kesikli yöntem, karıştırıcılı tank reaktörlerden oluşan kesikli üretim metodudur (şekil 1.2). Bu üretim yönteminde alkol/trigliserit oranı 4:1 ile 20:1 (mol/mol) arasında kullanılmakta olup en yaygın kullanılan oran 6:1'dir. Proses sıcaklığı 25 °C ile 85 °C arasında olmakla birlikte genellikle 65 °C olarak tanımlanmıştır. Bu sistemde en çok kullanılan kimyasal, sodyum hidroksit olup yeni üretimlerde genelde sodyum metoksit kullanılmaktadır. Katalizör oranları %0.3 ile %1.5 arasında değişmekte olup katalizör ve alkol reaksiyon başlamadan önce homojen denge sağlayana kadar karıştırılmalı ve daha sonra yağ ile reaksiyona girmesi sistemin temelini oluşturur (Garpen, 2004).

Biyodizel üretimi sonucu oluşan esterleşmenin %94-98'e çıkarılması için çift basamaklı reaksiyon uygulanmaktadır. Reaksiyon sıcaklıkları ve alkol/yağ oranı artırıldıkça reaksiyon verimliliği artmaktadır. Kesikli sistemlerde reaksiyon zamanı 20 dk ile 60 dk arasında seçilebilmektedir. Sistemde öncelikle yağ reaktöre alınır, bu esnada susuz alkol ve katalizör karışımı hazırlanır. Karışım reaktöre alınır ve belirlenen reaksiyon süresince karıştırıcılı ve ısıtıcılı tankta belirlenen sıcaklıkta reaksiyon tamamlanıp karıştırma işlemi durdurulur. Ester ve gliserin ayırma işlemi

reaksiyon sonunda başlamaktadır. Tam bir ayırışma için yeterli süre bekletildikten sonra, alt faz olan gliserin, sistemden ayrılarak başka bir toplama ünitesine alınır. İstenirse bu ünite de gliserin içerisindeki alkol geri kazanılarak tekrar işletme kullanımına verilir. Reaksiyona girmemiş alkol bazı işletmelerde hemen reaksiyon sonunda kazanılabilmektedir. Alkol buharlaştırma ya da flaş ünitesi ile geri kazanılır. Reaksiyon sırasında alkolün susuz olması önemli olduğu için geri kazanılan alkoldeki su moleküler elekler vasıtasıyla alınmalıdır. Gliserin ayrıldıktan sonra, nötralizasyon işlemleri için ester pompalar vasıtasıyla yıkama ünitesine alınır. Yumuşak ılık su ile yıkama işlemi yapılır. Sistem içerisinde kalan atık alkol, tuz, safsızlıklar yıkama işlemi ile sistemden alınır (Aydın, 2006).



Şekil 1.2. Kesikli Sistem Biyodizel Üretim Şeması

Kesikli sistemlerde bazı zamanlar asitli yıkama tercih edilmektedir. Bu işlem ortamda bulunan alkol ve tuzların daha etkin bir şekilde dışarı atılmasını sağlar. Asit kullanılmadığı durumlarda 2 hatta 3 yıkama işlemi mevcut sistemlerde uygulanmaktadır. Yıkama sonrası ester kurutma tankına alınır ve burada ester içerisinde kalan su, buharlaşma yoluyla sistemden atılır. Ülkemizdeki tesislerde kurutma işlemi $120^{\circ}\text{C} - 130^{\circ}\text{C}$ civarlarında gerçekleştirilmekte buda oksidasyon nedeniyle biyodizel kalitesini düşürmektedir. Bunun önlenmesi için kurutma işlemi

vakum altında yapılarak 80 °C – 90 °C’de süreç tamamlanmalıdır. Kurutma işlemi sonucunda elde edilen biyodizel stok tanklarına sevk edilir (Aydın, 2006).

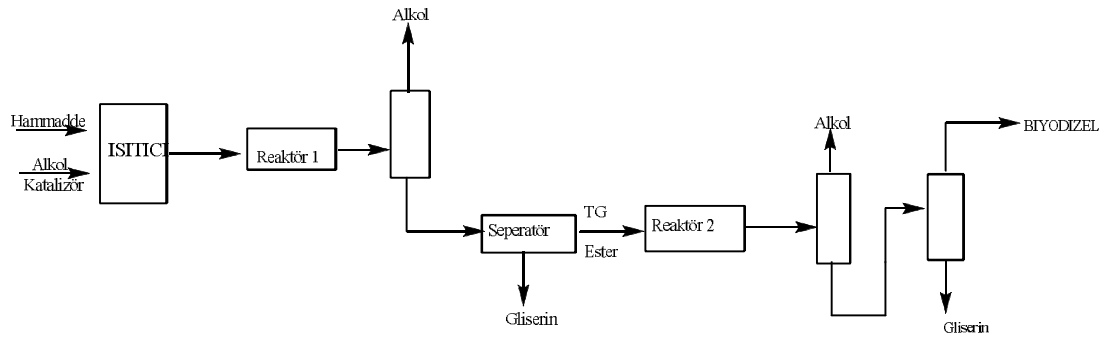
1.1.2. Yarı Kesikli Yöntem

Yarı kesikli yöntem kesikli yöntemin modifiye edilerek modernleştirilmiş halidir. Sistemde seperatör kullanılması sebebiyle kesikli sisteme göre yatırım maliyeti daha yüksektir. Üretilen biyodizel kalitesi TSE EN 14214 standardını karşılamakla birlikte üretilen gliserinin saflığı %60-70 civarındadır. Gliserin saflaştırma ünitesi ilavesi ile saflığı %85’e çıkarmak mümkündür. Yarı kesikli sistem günlük biyodizel üretim kapasitesi 100 tonun üzerindeki tesisler için önerilmemektedir. Yarı kesikli biyodizel üretim tesisi için en fazla 50 – 60 ton kapasite uygun bulunmaktadır. Reaksiyon şartları kesikli yöntem ile büyük ölçüde aynıdır. Burada farklı olarak gliserin ve esterleşmiş yağ seperatör kullanılarak daha hızlı ve çok daha iyi ayrışmaktadır. Yarı kesikli biyodizel üretim prosesinde, reaktörde esterleştirilen yağ ve sodyum metoksit karışımı seperatöre gönderilir. Seperatörde yoğunluk farkından dolayı gliserin ve biyodizel fazları ayrılır. Seperatörden ayrılan biyodizel, içerisinde kalan alkolden arındırılmak üzere bir geri kazanım tankından geçirilir. Daha önce bahsedildiği gibi alkol geri kazanımı isteğe bağlı olarak gliserinden de kazanılabilir. Ya da reaksiyon işlemi gerçekleştikten sonra reaktörden alkol kazanımı yapılabilir. Böylelikle seperatöre giren gliserin ester fazlarında alkol bulunmaz. Alkolden arınmış olan biyodizel sırasıyla yıkama ve kurutma işlemlerine tabii tutulur. Kurutma işleminde de biyodizelin içerisindeki suyu uzaklaştırmak için ikinci bir seperatör de bazı sistemlerde tercih edilmektedir. Son ürün olarak çıkan biyodizel kullanıma hazırdır (Aydın,2006).

1.1.3. Sürekli Yöntem

Biyodizel üretim teknikleri arasında en popüler olan sistemdir. Sürekli karıştırıcılı tank reaktörlerin seri bağlanması ile oluşan prosestir. İşlenecek olan hammadde önce ilk reaktöre gelir burada işlendikten sonra seperatörden geçer ve ikinci reaktöre girer.

Burada reaksiyon daha hızlı gerçekleşir ve esterleşme %98 oranında meydana gelir. Biyodizel üretim aşamalarında birkaç çeşit karıştırma yöntemi kullanılmaktadır. hareketsiz mikserler, pompalar vasıtasıyla da karıştırma işlemi gerçekleştirilebilir. Bu tip karıştırıcıların tüp şeklinde olması sürekli sistemin özelliğidir (Harvey, 2003). Reaksiyon girdileri tüp şeklinde kanallardan geçerken aynı zamanda karışım gerçekleşir. Böylelikle seri bağlanmış tank reaktör görevi görür. Sürekli sistemde reaksiyon zamanı normal karıştırıcılı sisteme göre oldukça kısadır. Reaksiyon veriminin yüksek olması için bu tarz sistemlerde yüksek sıcaklık ve basınç uygulaması tercih edilmektedir (Aydın, 2006). Reaksiyon sonrasında diğer üretim yöntemlerine benzer şekilde ürün yıkama ve kurutma işlemine tabi tutulur.



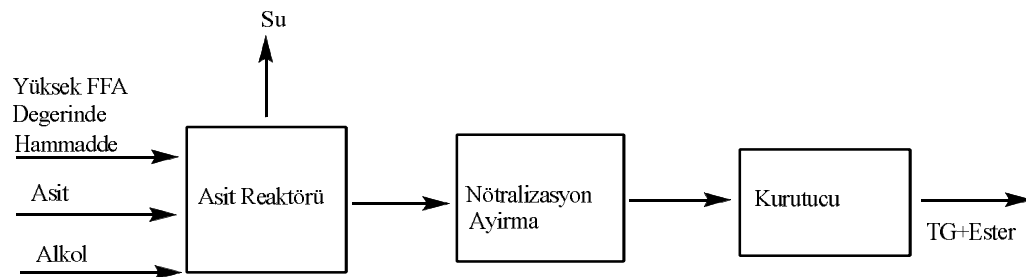
Şekil 1.3. Sürekli Sistem Biyodizel Üretim Şeması

1.1.4. Yüksek Serbest Yağ Asit Yöntemi

Normal katalizörlü sistemlerde, yüksek serbest yağ asidi değerine sahip hammaddeler, katalizör eşliğinde reaksiyona girdiğinde sabun oluşumu meydana gelir. Kabul edilebilir serbest yağ asidi (FFA) değeri %2'den az olması gerekmektedir. Özellikle tercih edilen değer ise %1'in altındaki değerlerdir. Serbest yağ asidi oranının yüksek olması durumunda, ön esterleştirme olarak adlandırılan asit esterifikasyonu uygulanmaktadır. Yapılan çalışmalarda, yüksek serbest yağ asitli mamullerde serbest yağ asitlerini sodyum hidroksit nötralize etmek suretiyle ayırmak veya asit katalizör kullanılarak asit esterifikasyon ünitesinde yağ asidi metil esteri oluşturma işlemi tercihli olarak uygulanabilmektedir. Karışım sodyum hidroksit

eklenir ve sonuç olarak oluşan sabun merkezkaç etkisi kullanılarak atılır. Buna kostik ayrışma ya da nötralizasyon denmektedir.

Bazı trigliseridler kostik ayrışma esnasında sabunla beraber kaybedilir. Sabun karışımı asitle etkinleştirilerek yağ asitleri ve ayırma tankında kaybedilen yağlar geri kazanılır. Arıtılmış yağlar kurutulur ve transesterifikasyon için gerekli prosese gönderilir. Bu durumda açığa çıkan serbest yağ asitleri, asit ester oluşumu prosesi ile metil esterine dönüştürülebilir.



Şekil 1.4. Yüksek Serbest Yağ Asit Biyodizel Üretim Yöntemi

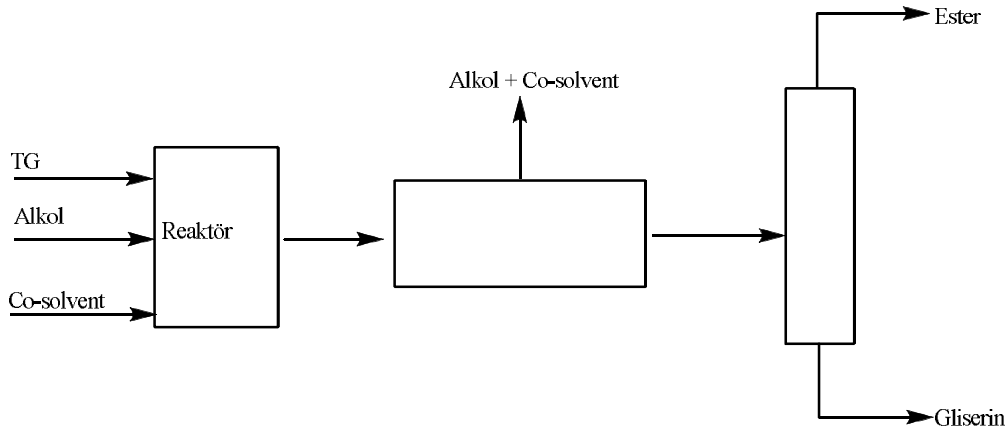
Daha önce belirtildiği gibi asit kataliz prosesi FFA değeri yüksek olan yağların direk esterifikasyonunda kullanılır. Özellikle don yağı ve iç yağ yüksek FFA değerlerine sahip hammaddelerdir. Bu tip hammaddeler daha ucuza temin edilebilmektedir. FFA değerleri %15 civarında ya da daha azdır. Bu tarz hammaddelerin direk asit esterifikasyonunda, reaksiyon esnasında su ortamdan atılmalıdır. Proses kullanımına uygun olarak bu sistemin oldukça fazla asit katalizör tüketeceği de unutulmamalıdır (Garpen, 2004).

1.1.5. Katalizörsüz Yöntemler

1.1.5.1. Biox Yöntemi:

Biox yöntemi, alkolün yağ fazı içinde çok yavaş çözülmesinden kaynaklanan yavaş reaksiyon zamanını düzenlemek için tasarlanmıştır. Bu sistemde alkolü çözmede co-solvent olarak tetrahidrofuran kullanılmaktadır. Reaksiyon zamanı 5 – 10 dakikadır. Ester ve gliserin fazlarında atık katalizör bulunmaz. Tetrahidrofuranın

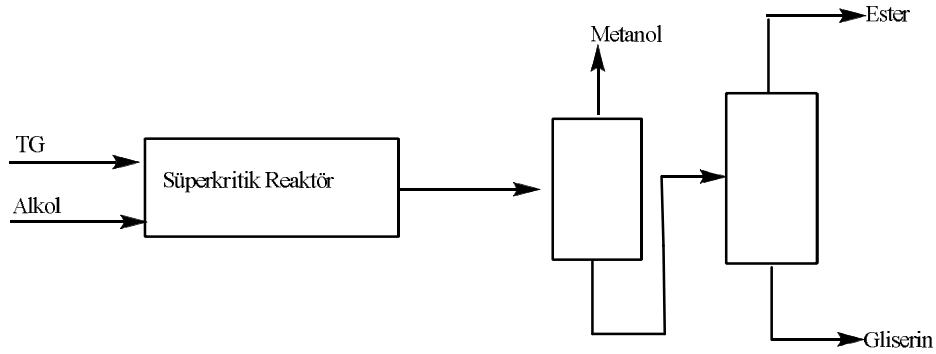
co-solvent olarak seçilmesinin sebebi, kaynama noktasının alkolünkine çok yakın olmasıdır. Reaksiyondan sonra kalan alkol ve tetrahydrofuran geri kazanılabilir. Bu işlem $30^{\circ}\text{C} - 40^{\circ}\text{C}$ reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilir. Tetrahydrofuranın toksik özelliği nedeniyle bu sistemlerde kullanımı sırasında çok dikkatli olunması ve gerekli önlemlerin alınması gerekmektedir (Aydın, 2006).



Şekil 1.5. Biox Yöntemi ile Biyodizel Üretim Sistemi

1.1.5.2. Süperkritik Yöntem:

Bir sıvı yahut gaz, kritik noktalarını aşan sıcaklık ve basınç altında kalırsa, orada alışılmamış özelliklere rastlanır. Sıvı ve gaz fazları yerine, sadece tek bir akış fazı bulunur. Hidroksil grubu içeren su veya başlıca alkoller, süper asit görevi görürler. Bu tür katalizörsüz yöntemde alkol yağ oranı 42:1 olarak tespit edilmiştir. Süperkritik şartlar altında ($350^{\circ}\text{C} - 400^{\circ}\text{C}$ aralığında sıcaklık ve 80 atm'den daha yüksek basınçta) reaksiyon zamanı 4 dakikadır. Bu sistemin yatırım ve işletme maliyetleri son derece yüksek olup bunun yanında enerji tüketimi de oldukça fazladır. Japonya'da bir modeli yapılmış olan sistemde 3 – 5 dakikada reaksiyon tamamlanmış, ester ve gliserin fazları hızlı bir şekilde oluşmuştur(Warabi, 2003).



Şekil 1.6. Süperkritik Yöntem ile Biyodizel Üretim Sistemi

1.2. Biyodizelin Dizel Motor Yakıtına Göre Avantajları ve Dezavantajları

Biyodizel gelecekte dizel yakıtının yerini alabilecek, yenilenebilir, toksin etkisi olmayan, doğada kolay bozunabilir bir yakıttır. Bunun yanı sıra biyodizelin, yakıt özellikleri bakımından dizel yakıtına göre birçok avantajı vardır. Biyodizel dizel yakıtına göre emisyonlar, setan sayısı, parlama noktası ve yağlayıcı özelliği bakımından daha üstündür.

Biyodizelin diğer yakıt türlerine göre üstünlükleri;

- Yenilenebilir karakterli olması, yerel imkanlarla üretilebilmesi,
- Biyolojik olarak ayrışabilmesi ve zehirli olmaması; yapılan testlere göre, kolzadan elde edilmiş biyodizelin 21 günde %99,6 sının ayrıştığı görülmüştür,
- Emisyonlarında CO, partikül madde, yanmamış hidrokarbonun daha az olması ve aromatik bileşikler ile kükürtün hemen hemen hiç olmaması,
- Fosil yakıtlar ile mukayese edildiğinde CO₂ atmosferde birikimine ve bunun sonucu olarak da sera etkisine neden olmaması,
- Parlama noktasının fosil yakıtlara göre yüksek olması, bu özelliğin sonucu olarak taşıma ve kullanım güvenliği olması ayrıca dolum sırasında depodan zehirli gaz açığa çıkmaması,
- Motor üzerinde teknik bir değişim yapılmadan kullanılabilmesi, motorun yağlanması sağlanması, iyileştirmesi ayrıca yakıt filtrelerinde veya yakıt pompalarında herhangi bir probleme rastlanmaması

- Donma noktası uygun olduğu takdirde soğuk hava şartlarında da kullanılabilmesi ve herhangi bir problem oluşturmaması,
- Kanola yağından elde edilen metil esteri kullanımı sonucu atmosferdeki CO₂ oranının azaltılmasının mümkün olması,
- Biyodizelin yanması sonucunda çevreye atılan zararlı gazların, dizel yakıtına göre; %15 daha az CO, %27 daha az HC, sadece %5 daha fazla NO_x, %22 daha az partikül, %50 daha az is ve %10 daha düşük ısı değeri, buna karşın ortalama yakıt tüketiminin yaklaşık olarak dizelden %3 fazla olması,
- Bitkisel yağların asıl avantajının, yağların biyolojik olarak çözünebilir olduğu, özellikle gemilerde, koruma altındaki su bölgelerinde, endüstri bölgelerinde veya benzer şekildeki hassas bölgelerde kullanılmasının daha da anlamlı ve kaçınılmaz olması, olarak sıralanabilir.

1.2.1. Setan Sayısı

Biyodizelin setan sayısı petrol kökenli dizel motor yakıtına göre daha fazladır. Setan sayısı, dizel yakıtın en önemli özelliklerinden olan yakıtın enjektörlerle silindir içine püskürtülmesi ile içerideki mevcut basınç ve sıcaklıklarda kendiliğinden tutuşabilirliğin göstergesidir. Setan sayısı yüksek olan yakıtların tutuşma gecikmeleri ve aynı zamanda yanma ön hazırlık aşama süreleri kısa olmaktadır. Günümüzde birçok alternatif biyodizel yakıtının setan sayısı dizel motor yakıtının setan sayısından yüksek durumdadır. Literatürden elde edilen bilgilere göre üretilen biyodizelin setan sayısı, hammadde olarak kullanılan yağa göre 48 – 65 aralığında değişmektedir. Soya yağından elde edilen biyodizelin setan sayısı; 48 – 52 arasında iken, sarı içyağından elde edilen biyodizelin setan sayısı ise 60 – 65 aralığındadır (Garpen, 2002).

1.2.2. Emisyonlar

Petrol kökenli dizel yakıtları, yüksek aromatik bileşiklerinden dolayı yüksek enerji içeriğine sahiptir. Biyodizel aromatik içermeyen ve yapısında %10 – 12

oksijen içeren alternatif bir yakıt dizel yakıttır. Dizel yakıt içerisinde bulunan tüm karbonlar yanarak karbondioksit ve yine tüm hidrojen yanarak su buharına dönüşür. Bununla birlikte, yakıt içerisindeki kükürt var ise kükürtdioksit oksitlenmesi meydana gelmektedir. Bu oksitler su buharı ile temas ettiklerinde ise sülfirik asit ve diğer sülfat bileşikler meydana gelir. Sülfatlar egzozda parçacık oluşumuna sebebiyet verir.

Çizelge 1.1.Petrodizel ve Biyodizelin bazı özelliklerinin karşılaştırılması (EİE)

Yakıt Özelliği	Birim	Petrodizel	Biyodizel
Yakıt Standardı		ASTM D 975	ASTM PS 121
Yakıt Bileşimi		C10-C21 HC	C12-C22 FAME
Kapalı Formül		$C_{12,226}H_{23,29}S_{0,0575}$	$C_{19}H_{35,2}O_2$
Molekül ağırlığı	g/mol	120 - 320	296
Alt ısı değer			
Kütlesel	MJ/kg	42,7	37,1
Hacimsel	MJ/l	35,5	32,6
Yoğunluk (15 ⁰ C)	g/cm ³	0,82-0,86	0,87-0,88
Kinematik Vizkozite	(40 ⁰ C) mm ² /s	2,5 – 3,5	4,3
Su	ppm	<200	<300
Karbon (Ağ. %si)		87	77
Hidrojen (Ağ.%si)		13	12
Oksijen (Ağ.%si)		0	11
Kükürt (Ağ.%si)		Max %0,05	0,0-0,0024
Kaynama Noktası	⁰ C	188-343	182-338
Parlama Noktası	⁰ C	60-80	100-170 min
Bulutlanma Noktası	⁰ C	-15...+5	-3....+12
Akma Noktası	⁰ C	-35....-15	-15....+10
Setan Sayısı		40-55	48-65
Hava/Yakıt oranı		15	13,8
Kül	% kütlesel	<0,01	<0,01

1993 yılında Amerikan Çevre Koruma Kurumu dizel yakıtının maksimum 500 ppm değerinde kükürt içermesini yönetmelikte beyan etmiştir. Günümüzde bu rakam 50 ppm ve hatta 15 ppm civarına kadar düşürülmüştür. Bu da doğal olarak oluşacak sülfat bileşiklerinin oranını azaltmaktadır. Biyodizelin genel olarak kükürt içeriği düşüktür. Ancak hayvansal yağlardan elde edilen biyodizelin kükürt içeriği yüksektir. Yapılan çalışmalar biyodizelin motorlarda kullanımı esnasında CO, HC ve partikül emisyonlarında azalma görülmekte, ancak NO_x miktarlarında kısmen artış gözlemlenmiştir (Garpen, 2002; Knothe, 2005). Biyodizelin avantajlarından biri de yağlayıcı özelliğidir. Özellikle düşük kükürt içerikli dizel yakıtlarında azalan yağlayıcılığı biyodizel kullanarak arttırmak mümkündür. Biyodizelin yağlayıcılığını etkileyen ana bileşikler yağ asidi metil esterleri ve monogliseritlerdir. Yakıtların içinde bulunan kükürt yanma sonucu havadaki nem ile birleşerek asit yağmurlarına sebep olur. Biyodizelin içinde kükürt bulunmaması çevreci bir yakıt olduğunu göstermektedir. Ayrıca kozmetik ve ilaç sanayi gibi birçok alanda kullanılan gliserin, biyodizel üretilirken yan ürün olarak elde edilir.

1.2.3. Yakıt Özelliği

Enerji içeriği düşük yakıtlar, motorun düşük güç üretmesine neden olurlar. Yakıtın enerji içeriği, silindir içerisinde yandıktan sonra ortama yaydığı ısı miktarıdır. Dizel yakıtı için gerçek enerji değeri, petrol hammaddesine, rafineri çeşidine ve üretim yılına göre değişiklik gösterir. Daha önce bahsettiğimiz gibi dizel yakıtlar yüksek aromatik bileşiklerden oluşmuştur ve yüksek enerji içeriğine sahiptirler. Biyodizel ise yapısında aromatik bileşik içermeyen doymamış yağ asitleri bulunduran bir yakıt türüdür. Fazla derecede doymamış yağ içeriği olan biyodizelin enerjisi düşüktür. Yağ asitlerinin doymunluk oranı arttıkça verdikleri enerji yükselir. Özellikle motorun kısmi yüklenmelerinde, yakıtın enerji içeriği düşük ise, motorun ihtiyaç duyduğu gücü daha fazla miktarda yakıtı ihtiyaç duyulacak, bunun sonucunda yakıt tüketimi artacaktır. Bir örnek verilecek olursa motorinin enerji içeriği 42,6 MJ/kg iken soya yağından elde edilen bir biyodizel yakıtının enerji muhtevası 37,2 KJ/kg'dır. Bu konuda yapılan testler, biyodizelin özgül yakıt

tüketiminin, normal dizel yakıtına göre %10 civarında daha fazla olduğunu göstermektedir (Garpen, 2002). Buradan biyodizel kullanıldığında yakıt tüketiminin, normal dizel yakıtı kullanımına kıyasla bir miktar arttığı sonucuna varılabilir.

1.2.4. Korozyon Özelliği

Dizel motorda birçok parça yüksek karbon çeliğinden yapılmaktadır. Su ile temasında bu malzemeler korozyona uğramaktadır. ASTM D2907 dizel yakıtındaki su ve tortu miktarını belirleyen standarttır. Bu standarda göre dizel yakıtında bulunması gereken su ve tortu %0.05civarında olmalıdır. İçerisinde bu değerden fazla su içeren dizel yakıtı özellikle enjeksiyon sistemleri üzerinde malzemenin korozyona uğraması nedeniyle geri dönüşü olmayan tahribatlara neden olur. Özellikle biyodizel üretim yönteminde kullanılan yıkama ve kurutma işlemleri, çıkan ürün içerisindeki su oranını belirlemede çok önemlidir. Kurutma sonrası biyodizel içerisinde su kalmaması çok önemlidir (Knothe, 2005).

1.2.5. Tortu Miktarı

Dizel motor sistemlerinde kullanılmak üzere üretilen yakıtlarda filtreleme büyük önem arz etmektedir. 10 mikrondan büyük parçacıkların sistemde olması istenmez. Bu nedenle yapılan filtreleme işleme oldukça önemlidir. Bazı yeni nesil dizel enjeksiyon sistemlerinde 2 mikrondan büyük parçacıkların sisteme girmesi engellenmektedir. Her ne kadar engellensede, bazı durumlarda özellikle yüksek sıcaklık ve bol oksijenin olduğu ortamlarda kimyasal değişimler olmakta ve yapıları değişen yakıt bileşenleri, filtrelerden geçerek, sistemin farklı bölgelerine yapışmak suretiyle tıkamalara yol açmaktadır. Birçok çalışmada dizel yakıtının bu tarz tortu oluşumuna eğilimi incelenmektedir. Biyodizel, yüksek konsantrasyondaki doymamış bileşenlerinden ötürü, normal dizel yakıtına oranla tortu oluşturmaya daha meyillidir (Garpen, 2002).

1.2.6. Viskozite

Yakıtın viskozitesini düşük olması sistemden sızıntılara bu da güç kaybına neden olacaktır. Eğer viskozite yüksek ise enjeksiyon pompası yakıtı yeterince püskürtemeyeceğinden yine güç kaybı meydana gelecektir. Bu nedenle dizel yakıtın viskozitesi belirli bir limit değerinde olmalıdır. Bitkisel yağlardan elde edilen biyodizelin viskozitesi, dizel yakıtı oranla daha yüksektir (Garpen, 2004).

1.2.7. Soğuk Hava Koşulları

Dizel motorlarda, özellikle soğuk havalarda ilk hareket zorluğu ve performans problemi yaşanmaktadır. Sıcaklığın belli değerlerin altında olması durumunda, dizel yakıtında vaks kristali denilen yapılar meydana gelmektedir. Bu yapı öncelikle kısa zincirli sıvı hali almaktadır. Böylelikle gerek ilk harekette gerekse performans özelliklerinde motora negatif bir etki yapmaktadır. Soğuk havalarda bu durumun önüne geçmek için bir çok katkı maddeleri geliştirilmiştir. Bu sayede yakıtın yapısının bozulma sıcaklıkları daha düşük seviyelere indirilmektedir. Bu özellik biyodizel alternatif yakıtında da aynı şekildedir. Biyodizelin soğuk akış özellikleri dizel yakıtına oranla daha kötüdür ve soğuk havalarda ilk çalıştırma esnasında sorunlara neden olabilir Değişen hammaddeye göre farklı özellikler göstermekle birlikte, örneğin soya yağından elde edilen biyodizel 0 °C'de kristalleşmeye başlarken, kızartma ya da hayvansal yağlar dan elde edilen biyodizelin kristalleşme sıcaklığı 12 – 13 °C'dir. Bu kristalleşme eğiliminin ölçümü bulutlanma noktası olarak adlandırılan metod ile sağlanmaktadır. Bir ileriki aşama ise yakıtın akma noktasıdır. Biyodizelin yağ asidi kompozisyonuna ve alkil gruplarına göre soğuk iklim koşulları değişkenlik gösterir (Knothe, 2005). Yüksek miktarda doymuş yağ asidi içeren biyodizeller kış aylarında yakıt filtresinin ve yakıt hattı borularının tıkanmasına sebep olabilir. Yakıt sistemine yakıt filtresinden hemen sonra veya filtre ile akupile edilmiş bir ısıtıcı ilavesi biyodizelin soğuk havalarda kullanımı sırasında oluşan viskozite problemine çözüm sağlamaktadır (Aydın, 2006).

1.3. Biyodizelin Çevresel Özellikleri

- Çevre dostudur,
- Yenilenebilir hammaddelerden üretilir,
- Atık yemeklik yağlardan üretilir,
- Hayvansal yağlardan üretilir,
- Anti-toksik etkilidir,
- Biyolojik olarak kolay ve hızlı bozulur,
- Kanserojen madde ve kükürt içermez,
- Kolay depolanır, alevlenme noktası yüksektir,
- Biyolojik karbon döngüsü içinde sera etkisi oluşturmaz,
- Yanma sonunda, çevre kirliliğine neden olan diğer CO ve SO_x gazlarını, partikülleri ve yanmamış hidrokarbanları daha az oluşturur, CO'ı petrol kaynaklı motordan %50 oranında daha az çevreye yayar,
- Emisyonları yaklaşık %13 oranında daha yüksektir,
- Kükürt içermediği için kükürt kaynaklı çevre kirliliği oluşturmaz, asit yağmurlarının oluşmasına neden olmaz,
- Ozon tabakasına olan zararlı etkisi petrol kökenli mazottan çok daha azdır (yaklaşık %50)
- 1 litre ham petrol 1 milyon litre içme suyunu kirlitebilirken, biyodizelin sudaki canlılara herhangi bir toksik etkisi yoktur.

Gelişen ve nüfusu artan dünyamızda enerji gereksinimi hızla artmakta, bununla birlikte mevcut enerji talebinin büyük bir kısmını karşılayan fosil yakıtların rezervleri aynı hızla tükenmektedir. Bu tüketim hızına ilave olarak ortaya çıkan en önemli çevre sorunu şüphesiz fosil yakıtların yanması sonucu açığa çıkan zararlı gazların atmosfere salınması ile gerçekleşen sera etkisi, dolayısıyla küresel ısınmadır. Global ısınma, yanma sonrası açığa çıkan başta CO₂ emisyonu olmak üzere SO_x ve NO_x gibi diğer zararlı emisyonların bir sonucudur. Global ısınma, sera etkisinden kaynaklanıyor olup en önemli çevre sorunu olarak gösterilmektedir. Yanma sonucu

açığa çıkan ve sera gazları arasında yer alan CO, SO_x, NO_x, emisyonları insan sağlığına zararlıdır.

Fosil yakıtların çevreye verdiği zararların irdelenmesi biyoyakıtların dünyamızın doğal geleceği için ne derece önemli olduğunu daha net bir biçimde ortaya koymaktadır. AB tarafından yayınlanan araştırma raporu sonuçlarına göre; aynı miktarda motorin ve biyodizel ile yapılan çalışmada motorin tüketimi ile 3,2 kg CO₂ emisyonu oluşurken, biyodizel tüketiminde bu miktar 2 – 2.5 kg azalarak 0,7 kg seviyesine kadar düşmektedir. Enerji bitkilerinden elde edilen biyodizel yanma sonucu oluşan sera etkisinin ve asit yağmurlarının azalması gibi çevreye olumlu etkileri vardır. Ayrıca CO₂ SO_x emisyonları ve yanmamış HC' ların azaldığı kanıtlanmıştır. Yapılan bir çalışmada dizel yakıtı ve kullanılmış kızartma yağından transesterifikasyon yöntemi ile elde edilen yağ asidi metil ester(biyodizel) fiatdoblo model taşıtta (4 zamanlı, 4 silindirli ve 46 kW gücünde) kullanılarak, motor güç ve emisyon değerleri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Araştırma sonucunda, biyodizel alternatif yakıt olarak dizel araçlarda kullanılmasının çevre açısından olumlu olduğu sonucuna varılmıştır.

Biyodizelin genelde tarımsal bitkilerden elde edilmesi nedeniyle, biyolojik karbon döngüsü içerisinde, fotosentez ile CO₂'i dönüştürüp karbon dönüşümünü hızlandırdığı için sera etkisini arttırıcı yönde etki göstermez. Yani biyodizel CO₂ emisyonlarının, partikül madde ve yanmamış hidrokarbonların (HC) daha az salındığı kanıtlanmıştır.

Ozon tabakasında meydana gelen tahribatların bir kısmı biyodizel kullanılmasıyla azaltılabilir. Asit yağmurlarına neden olan kükürt bileşenleri biyodizel yakıtlarında yok denecek kadar azdır. Özellikle fosil yakıtlardan ortaya çıkan ve asit yağmurlarına neden olan çeşitli gazlar biyodizel de yok denecek kadar azdır.

Biyodizelin NO_x emisyonu dizel yakıtı göre daha fazladır. Emisyon miktarı motorun biyodizel yakıtı uygunluğuna bağlı olarak değişir. NO_x emisyonlarının %13 oranına kadar arttığı test edilmiştir. Bununla birlikte biyodizel kükürt içermez, bu nedenle NO_x kontrol teknolojileri biyodizel yakıtı kullanan sistemlere uygulanabilir.

Konvansiyonel dizel yakıtı kükürt içeriği için NO_x kontrol teknolojilerine uygun değildir.

Biyodizelin yakıt olarak kullanılması sonucu ortaya çıkan CO miktarı dizel yakıtların kullanılması sonucu oluşan CO miktarından %50 daha azdır.

Saf biyodizel B100 ve B20 kullanılması sonucu ortaya çıkabilecek emisyon değerlerinin dizel yakıtlarla karşılaştırmalı değerleri Tablo2’de verilmektedir.

Çizelge.1.2. B100 veB20 biyodizel karışımlarının dizelle emisyon sonuçlarının karşılaştırılması (EİE)

	B100	B20	Dizel
Yanmamış HC	-% 93	-% 30	%100
Karbon Monoksit	-% 50	-% 20	%100
Partikül Madde	-% 30	-% 22	%100
NO _x (Azot Oksitler)	+% 13	+% 2	%100
Sülfatlar	-% 100	-% 20	
Aromatik HC	-% 80	-% 13	
Nitratlı Bileşikler	-% 90	-% 50	
Ozon Tabakasına Etkisi	-% 50	-% 10	

Biyodizelin olumsuz bir toksik etkisi bulunmamaktadır. Biyodizel için ağızdan alındığında öldürücü doz 17,4 gbiyomotorin/kg vücut ağırlığı şeklindedir. Sofra tuzu için bu değer 1,75 g tuz/ kg vücut ağırlığı olup, tuz biyomotorinen 10 kat daha fazla öldürücü etkiye sahiptir. İnsanlar üzerinde yapılan elle temas testleri biyomotorinin ciltte %4’lük sabun çözeltisinden daha az toksik etkisi olduğunu göstermiştir. Biyodizel toksik olmamasına karşın, biyodizel ve biyodizel motorin karışımlarının kullanımında; motorin için zorunlu olan standart koşulların (göz koruyucular, havalandırma sistemi vb.) kullanılması önerilmektedir. Ayrıca biyodizelin sudaki canlılara karşı herhangi bir toksik etkisi yoktur. Buna karşın 1 litre ham petrol 1 milyon litre içme suyunun kirlenmesine sebep olmaktadır.

Biyodizeli oluşturan C16-C18 metil esterleri doğada kolayca ve hızla parçalanarak bozunur. Biyodizel doğada %99,6 oranında biyolojik olarak

parçalanabilir. 10.000 mg/l'ye kadar herhangi bir olumsuz mikrobiyolojik etki göstermezler. Suyu bırakıldığında biyodizelin 28 günde %95'i motorinin ise %40'ı bozunabilmektedir. Biyodizelin doğada bozunabilme özelliği dekstroza(şeker) benzemektedir.

Biyodizelin diğer bir dezavantajı da oksitlenmeye karşı olan eğilimidir. Havayla temas eden biyodizel, özellikle yüksek sıcaklıklarda hızla oksitlenmeye başlar. Bununla birlikte biyodizelin parlama noktası daha yüksektir, bu yanmaya doğrudan etki etmemesine rağmen, biyodizeli depolanması ve taşınabilirliği açısından daha güvenli hale getirmektedir. Motorin için gerekli depolama yöntem ve kuralları biyodizel içinde geçerlidir. Biyodizel temiz, kuru, karanlık bir ortamda depolanmalı, aşırı sıcaktan kaçınılmalıdır. Depo tankı malzemesi olarak yumuşak çelik, florlanmış polietilen ve florlanmış polipropilen seçilebilir. Depolama, taşıma ve motor malzemelerinde bazı elastomerlerin, doğal ve bütül kauçukların kullanımı sakıncalıdır; çünkü biyomotorin bu malzemeleri çözmemektedir. Bu gibi durumlarda biyodizele uyumlu Viton B tipi elastomerik malzemelerin kullanımı önerilmektedir.

1.4. Biyodizelin Kullanım Alanları

Biyodizel, dizel yakıt kullanan motorlarda herhangi bir teknik değişiklik yapılmadan ya da çok soğuk bölgelerde kullanımında filtre modifikasyonu ve ısıtıcı ilavesi yapılarak kullanılabilir. Ancak, biyodizel 1996 yılı öncesinde üretilen bazı araçlarda kullanılan doğal kauçuk ile uyumlu değildir. Çünkü biyodizel, doğal kauçuktan yapılan hortum ve contaları tahrip etmektedir. Bu problemler B20 ve daha düşük oranlı biyodizel/motorin karışımlarında görülmez. Bununla birlikte biyodizelin çözücü özelliği nedeniyle dizel yakıtının depolanmasından kaynaklanan yakıt deposu duvarlarındaki ve borulardaki kalıntıları ve tortuları çözdüğü için filtrelerin tıkanmamasına yönelik önlemler alınmalıdır. Almanya'da 1996 yılından itibaren piyasaya sürülen VW ve AUDI motorlu araçların hepsinde ve Mercedes kamyonlarında biyodizel kullanımı tamamıyla serbest bırakılmıştır. Taksi amaçlı kullanılan Mercedes otomobillerde kullanımı da serbesttir.

Biyodizelin sahip olduğu özellikler, alternatif yakıtın dizel motorları dışında da yakıt olarak kullanımına olanak vermektedir. Biyodizel bu nedenle, “Acil Durum Yakıtı” ve “Askeri Stratejik Yakıt” şeklinde adlandırılabilir. Biyodizelinjenaratör yakıtı, kalorifer yakıtı, kapalı alanlarda çalışmak zorunda olan araçlar da, kükürt içermeyen biyomotorin seralar da, gıda kurutulmasında, sanayide, yer altı madenciliğinde, gemi ve uçak gibi ulaşım araçlarında kullanımı mümkündür.

Ülkemizde biyodizel çok soğuk bölgelerimiz dışında dizelin kullanıldığı her yerde kullanılabilecek bir yakıttır. Biyodizel ulaştırma sektöründe dizel yakıtı yerine kullanıldığı gibi konut ve sanayi sektörlerinde de fueloil yerine kullanılabilecek bir yakıttır.

Ülkemizde dizel yakıtı deniz taşıtlarında da yaygın olarak kullanılmaktadır. Dünyada biyodizelin dizel yerine deniz taşıtlarında kullanımı oldukça yaygındır. Sudaki canlılara toksik etkisi olmaması, doğada kolay ve kısa sürede bozunması kısaca çevre dostu bir yakıt olması sebebiyle deniz taşıtlarında kullanımı önerilmektedir.

Biyodizel, model uçaklar, yapışkan kimyasal, sprey boyaların ve otomobillerdeki istenmeyen boyaların temizlenmesinde çözücü olarak, motor parçalarındaki yağ ve kurumun temizlenmesinde, tuğla üretiminde ve çömlekçilikte, araziye ya da suya kazara dökülen petrolün temizlenmesinde, hidrolik sıvı olarak demiryolu yağlayıcısı olarak kullanımı gibi birçok alanda kullanılabilmektedir.

1.5. Adsorban Maddeler

Katı veya akışkanlar içinde moleküller her yönden çekildikleri için, bu çekim kuvvetleri dengededir. Fazlar arası yüzeyde ise, moleküllere etki eden çekim kuvvetleri farklılık göstermektedir. Bu yüzden malzemenin derişimi ara yüzeye yakın bölgede ara yüzeyi oluşturan fazlar içerisindeki yığının derişiminden farklıdır. Dolayısıyla katı yüzeylerine değmekte olan gazlar, sıvılar veya bunların içerisinde çözülmüş olan maddeler bu yüzeyler tarafından tutulur. Katı yüzeyindeki atom ve moleküllerin etkileşim kuvvetlerinden dolayı adsorbsiyon katı yüzeyinde meydana gelir. Yüzey tarafından tutunan, gaz veya sıvı olabilir. Adsorbsiyon, malzemelerin

derişiminin ara yüzeyde (katı yüzeyinde) yığın derişimine göre artışı şeklinde tanımlanabilir. Yüzeyde tutunan malzemeye “adsorblananmaddde” ve üzerinde adsorbsiyonun gerçekleştiği katıya “adsorbent” ismi verilmektedir. Adsorbsiyon, adsorbe edilenin yüzeyde tutulmasını sağlayan kuvvet çeşitlerine göre “fiziksel adsorbsiyon” ve “kimyasal adsorbsiyon “ olmak üzere ikiye ayrılır.

Fiziksel Adsorbsiyon; Adsorbe edilen malzeme zayıf van der Waals kuvvetleri yardımı ile yüzeyde tutulmaktadır. İşlem tersinirdir ve işlem şartlarının değiştirilmesi ile adsorbe edilen malzeme kolaylıkla yüzeyden uzaklaştırılabilir. Fiziksel adsorbsiyon ekzotermik bir olaydır. Adsorbe edilen molekül başına yaklaşık 10.000 kalori gibi düşük bir adsorbsiyon ısı ile karakterize edilir. Fiziksel adsorbsiyon işleminin tersine, yüzeyde derişimin azalmasını gösteren “negatif adsorbsiyon” ile de sıkça karşılaşmaktadır. Bu işlem “desorbsiyon” olarak isimlendirilmektedir. Genellikle yüzey serbest enerjisinde artışa neden olan bileşenler veya işlem şartları (adsorbe edilen, T, P, derişim) negatif adsorbsiyona yol açar. Her iki türlü yüzey olayları (yüzey derişimi artışı ve azalması) “sorbsiyon” terimi ile ifade edilmektedir.

Kimyasal Adsorbsiyon; Adsorblanan taneciklerin, adsorblanan yüzeyine rastlayan atomlar tarafından kimyasal bağ ile tutunması ile oluşan adsorbsiyon şeklidir. Kimyasal bağın dayanıklılığı farklılıklar göstermektedir. Bununla beraber oluşan bağlar fiziksel adsorbsiyondaki bağlardan kuvvetlidir. Kimyasal adsorbsiyon genellikle katı-katalizörlü reaksiyon sistemlerinde karşılaşılır. Adsorbsiyon enerjisi adsorbe edilenin molu başına 20.000 – 100.000 kalori arasındadır. Bu değer de, olayın ekzotermik ve endotermik olmasına bağlı olarak, kimyasal reaksiyonlardaki reaksiyon ısı ile yaklaşık aynı değerdedir. Kimyasal adsorbsiyon “aktif adsorbsiyon” olarak da tanımlanır ve genellikle heterojen katalizörler ile etkileşim meydana gelir.

Kimyasal adsorbsiyon yalnızca bir tabakalı olabildiği halde, fiziksel adsorbsiyon bir tabakalı veya çok tabakalı olabilir. Fiziksel adsorbsiyon genellikle tersinir bir olaydır. İşlem şartlarının (derişim, P, T vb.) değiştirilmesi ile desorbsiyon meydana gelirken kimyasal adsorbsiyon, kuvvetli bağ oluşumu söz konusu olduğu için tersinmez bir işlemdir. Fiziksel adsorbsiyon genellikle sıcaklık yükseltilmesi ile

azaldığı halde, kimyasal adsorbsiyon, adsorbsiyonun ekzotermik veya endotermik olmasına ve aktivasyon enerjisine bağlı olarak sıcaklık yükseltilmesi ile artış veya azalma gösterebilir.

Fiziksel adsorbsiyon (özellikle düşük derişim aralıklarında ayırmanın gerekli olduğu durumlarda) önemli endüstriyel ayırma işlemlerinin temelini teşkil etmektedir. Belirli katıların karışım içerisinde bazı malzemeleri seçici olarak adsorbe edebilme özelliği ayırma işleminin temel prensibidir. Su buharının havadan veya diğer gazlardan uzaklaştırılması, endüstriyel gaz karışımı içerisindeki karbondioksit, kükürtdioksit gibi safsızlıkların giderilmesi, gaz ve sıvı karışımlardan istenmeyen kokuların uzaklaştırılması, şeker çözeltisinin renginin giderilmesi, organik sıvılar içerisinde çözünen suyun uzaklaştırılması endüstriyel uygulamalar arasında yer alan tipik örneklerdir. Kimyasal adsorbsiyon ile özellikle katı katalizör uygulamalarında önemli bir yer tutmaktadır. Adsorbsiyon bir yüzey işlemi olduğu için adsorblama gücü yüzey özelliklerinin önemli bir fonksiyonudur. Adsorbantın yüzey özellikleri arasında adsorbsiyon işlemini etkileyen en önemli parametre yüzey alan değeridir ve artan yüzey alan değeri ile adsorbsiyon miktarı artış gösterir. Dolayısıyla gözenekli malzemeler veya çok ufak parçalara bölünmüş katılar yüksek adsorbsiyon kapasitesi sağlamaktadırlar. Spesifik yüzey alanı 10 ile 1500 m²/g arasında değişen değişik gözenekli malzemeler adsorbent olarak kullanılabilir. Sıkça kullanılan adsorbentler arasında aktif kömür, silika (SiO₂), alumina (Al₂O₃), zeolit ve moleküler elekler yer almaktadır. Bir katı tarafından adsorblanan akışkan madde miktarı, adsorbe eden ve edilenin yapısına, adsorbe edenin yüzey özelliklerine, adsorbe edilenin yığın derişimine, işlem sıcaklığı ve basıncına bağlıdır. Adsorbsiyon verileri genellikle “adsorbsiyon izotermi” şeklinde sunulur.

Adsorbentleri dört grupta toplamak mümkündür; Aktif karbon, Aktif alümina, Silikajel, Molekül eleği zeolitler

Aktif Karbon; Aktif karbon, karbon atomlarının safsızlıklarından arındırılarak düzgün bir kristal yapıya kavuşmuş halidir. Bu yapısı sayesinde, içinden geçmeye çalışan yabancı atom veya molekülleri adsorbe eder. En kaliteli aktif karbon hindistan cevizi kabuğunun, kontrollü kömürleştirilmesiyle elde edilmektedir.

Silikajel; Silikanın granüler (tanecikli) formudur ve sentetik olarak sodyum silikattan (sodiumsilicate) üretilmektedir. Endüstride birçok kurutma operasyonunda adsorban olarak silikajeller kullanılmaktadır. Uzun kullanım ömrü, ucuz oluşu, yüksek aşınma direnci ve düşük rejenarasyon enerjisi ihtiyacı silika jelin en önemli avantajlarından. Bazı silikajel çeşitleri, silikajel beyaz, silikajel mavi, silikajelorange'dır.

Aktif alümina: Aktif alümina (Al_2O_3), yarı kristal yapıda, granüler, yüksek poroziteli, ticari olarak da kurutucu olarak kullanılan inorganik bir adsorbandır. Düşük tozlanma ve yüksek kapasiteye sahip nem tutucudur. Rejenarasyon için daha az enerji gereklidir. Yüksek kimyasal safliktadır. Parçalanmaya ve ufalanmaya karşı dirençlidir.

Molekül eleği zeolitler; dehidrasyonla zeolitten su moleküllerinin uzaklaştırılması sonucu, angström seviyesinde boyuta sahip birçok ince gözenek yapıdan uzaklaşır ve dehidrate zeolit bu gözeneklerden daha küçük molekülleri seçici olarak adsorbe eder.

1.6. Amaç

Dünyanın gelecekte yaşayacağı enerji sıkıntısına çözüm olmak ve atık yağlardan oluşan çevre kirliliğini en aza indirmek ihtiyacı, yenilenebilir ve alternatif enerji kaynağı olan biyodizelin oluşumu ve üretim teknolojilerinin geliştirilmesini gündeme getirmiştir. Bu noktadan hareket ile bu konudaki çalışmaların arttırılarak, verimli üretim yöntemleri geliştirilip kullanım kalitesi yüksek biyodizel üretiminin sağlanmasının ülkemiz ekonomisi menfaatine olacağı kanaatindeyiz. Avrupa ülkelerinin önemli bir kısmı ve Amerika, konu ile fazlası ile alakadar olmakta ve üretim teknolojilerini geliştirerek ekonomilerine önemli ölçüde katkı sağlamayı hedeflemektedirler. Biyodizeleldesi, teoride ve pratikte kolay olsa da sürekli üretim metotlarında stabil üretim ve istenilen standartlara uygun şarj eldesi, bu konuda üretim yapan sanayicilerin en çok karşılaştığı problemlerden olmaktadır. Bu problemlerin çoğu bilimsel destekle çözülerek araştırma geliştirmeye yönelik çalışmalar ile aşılabilecek niteliktedir. Bu gerekçelerden yola çıkarak, çalışmamda

biyodizel üretim kolaylığı sağlamak amaçlanmıştır. Biyodizel üretimi sırasında yaşanan önemli problem, elde edilen biyodizelin yıkanması esnasında yaşanan aksaklıklardır (sabunlaşma, ürün kaybı vb). Öte yandan yıkama için kullanılan yıkama suyu işletmenin atık su rezervini arttırmakta ve çevre kirliliğini etkileyen önemli bir etken olarak önümüze çıkmaktadır. Tezimin yapılma gerekçesi yukarıda değindiğim sorunların giderilmesini hedef olarak kapsamaktadır.

Sanayide karşılaşılan teknolojik sorunlara çözüm aramak amacıyla, biyodizel üretimi sırasında gliserin ayırma sonrasında üründe bulunan safsızlıkların (su, methanol, gliserin, sabun vb....) giderilmesi için farklı adsorban maddeler ve yöntemler uygulanarak üretimin kolay ve ekonomik olması için çalışmalar yapılmıştır. Çalışmalarında en ekonomik ve en etken adsorban madde bulunması için laboratuvar ortamında denemeler yapılmıştır.

Piyasada değişik isimler altında özellikle magnesol ismi ile (magnezyum silikat) adsorban madde pazarlanmaktadır. Bu çalışmada; farklı içeriklerde adsorban maddeler kullanılmıştır. Ürünlerin biyodizel üretiminde uygulanan yöntemle göre özellikleri analiz edilmiştir. Daha ekonomik ve safsızlıkları gidermedeki etkisi açısından daha etkili adsorban maddeler elde etmek hedeflenmiş ve bu hedefe ulaşılmıştır.

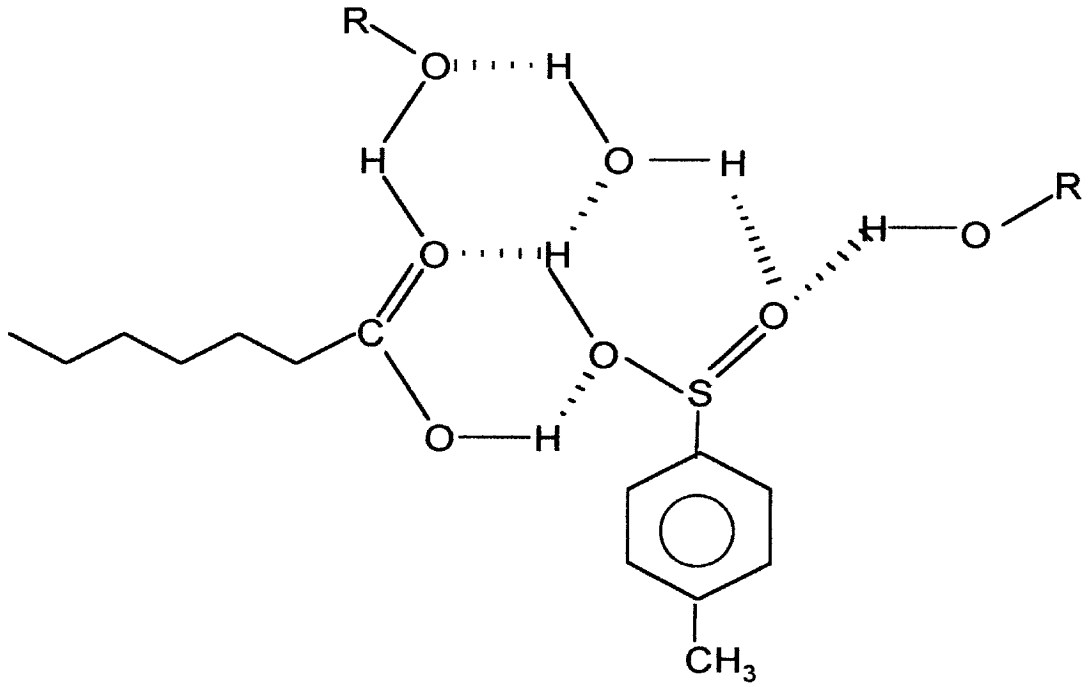
Üretilen biyodizel gliserinden ayrıldıktan sonra hazırlanan adsorbanların değişik miktarlarını uygulayarak safsızlıkların giderilip giderilmediği analiz edilmiştir.

Mg, Na, Al ve bazı metal silikat ve tuzlarının (doğal veya sentetik) yalnız veya belirli oranlarda karışımları halinde uygun şartlarda ve uygun oranda (%1, %2) biyodizel ile karıştırılmak suretiyle istenmeyen safsızlıkların ne miktarda adsorplanabildiği, adsorpsiyon öncesi ve sonrası yapılacak analizlerle belirlenmeye çalışılmıştır. En iyi adsorban maddenin ne olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmalar sonucunda standarda uygun biyodizel üretimi için yıkama işlemi olmadan adsorban maddeler kullanılarak standarda uygun hale getirilip getirilemeyeceği araştırılmıştır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Gryglewicz (1999), Yağ asitlerinden metil ester üretiminin klasik metodu (yani FAME) üretiminin, metil esterlerin tirgliseritlerle transesterifikasyonu temeline dayandığını bildirmiştir. Katalizör olarak metanol eşliğinde sodyum hidroksit kullanmıştır. Çalışmasında, kolza yağından metil esterleri üretirken kullanılacak kalsiyum bileşiklerinden oluşan bir heterojen katalizörü incelemeyi amaçlamıştır. Kolza yağından metil alkol ile transesterifikasyon reaksiyonunda, kalsiyum metoksit, kalsiyum oksit ve baryum hidroksit gibi toprak alkali metallerin reaksiyonu katalize edebileceğini göstermiştir. Kalsiyum katalizörlerin orta reaksiyondaki zayıf çözünürlükleri nedeni ile sodyum hidroksitten daha az aktif olduğunu belirtmiştir. Ancak kalsiyum katalizörlerin daha ucuz olup, eldeleri esnasında uygulama yöntemlerinin daha sade ve kısa, istenmeyen atık miktarının ise daha az olduğunu bildirmiştir. Reaktörde uygun bir kolza yağı ile metanol eşliğinde kullanılan kalsiyumlu katalizörün transesterifikasyon reaksiyon hızını artırdığı (ultrasound vasıtası ile) tespit etmiştir. Tetrahidrofuran, transesterifikasyon sürecini hızlandırmak için katkı olarak kullanmıştır.

Corinne ve ark.(2000), Para toluen sulfonik asit (*p*-TSA) oleik asit ve 2 etilhekzanol arasında katalizörlü ve katalizörsüz esterifikasyonunu incelemişlerdir. 140-170 °C'de yağ asidi açısından stokiometrik miktarda ya da iki kez alkol stokiometrik miktar varlığında reaksiyonları gerçekleştirmişlerdir. Ksilende %1 katı *p*-TSA monohidrat varlığında, reaksiyonu 140 °C'de 50 dk'da tamamlamışlardır. Ksilen olmadan, %1 *p*-TSA içeren konsantre alkollü ortamda %93 esterli kütle konsantrasyonuna 10 dakika sonra ulaşmışlardır. Katalizör eklemeyen, kinetik hızda ve konsantre alkollü ortamda 170 °C'de 280 dakikada reaksiyonu tamamlamışlardır. Reaktif moleküllerin ve reaksiyon ürünlerinin konsantre oleofobik ortamda hidrofilik büyüklükleri düzenlemiş olduğunu bildirmişlerdir (şekil 2.1). Yağ asidinin karboksilik grupları daha sonra aktifleşmiş ve yüksek katalitik aktiviteleri görmüşlerdir.



Şekil 2.1. 2-etilhekzanol tarafından oleic asidin *p*-TSA katalizörlüğünde esterifikasyonu sırasında varsayımsal reaktif yapılar (Corinne, 2000)

Musavi (2002), Rafine soya yağını farklı sıcaklık derecelerinde 600 devir/dk karıştırma hızı ve %0.2-0.5 oranları arasında katalizör (NaOCH_3) uygulanarak interesterifiye etmiştir. Reaksiyonlar süresince, trigliseritlerin 2-yerleşimindeki palmitik ve toplam doymuş yağ asitlerinin olasılık yasasına göre gerçekleşen dağılımlarının birinci dereceden olmasının yanında, uygulanan farklı sıcaklık ve katalizör oranlarında reaksiyon hız sabitlerini (k) $0.015\text{-}1.498\text{ dk}^{-1}$ arasında tespit etmiştir.

Klinkesorn (2003), Katalizör olarak sodyum metoksit kullanılarak $n - 3$ yağ asidi metil ester (FAME) ile ton balığı yağının tranesterifikasyonu üzerinde reaksiyon şartlarının etkisini araştırmışlardır. Yağın ve reaksiyon ürünlerinin yağ asidi kompozisyonunu analiz etmişlerdir. Reaksiyon zamanı, eikosapentaenoik asit (EPA) ve dokosahekzaenoik asit (DHA) in en yüksek birleşmesini 5 saat sonra gösterdiğini sonraki 20 saat ($P \geq 0.05$) süresince önemli bir değişiklik olmadığını gözlemlemişlerdir. Reaktanların w/w %1.5 katalizör konsantrasyonunda EPA ve DHA'nın en yüksek birleşme gösterdiğini gözlemlemişlerdir. EPA ve DHA'nın birleşmesi reaksiyon sıcaklığı ($P < 0.05$) arttıkça arttığını ve en yüksek birleşmenin 80

^0C 'de gözlemlendiğini bildirmişlerdir. En yüksek EPA ve DHA birleşmesi ton balığı yağı ve $n - 3$ FAME 1:4 1 mol oranı ile oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Triglicerit geri dönüşümü tüm reaksiyon şartlarının artmasıyla azalmış olduğunu bildirmişlerdir. Yağ asitleri ile zenginleştirilmiş ton balığı yağını başarıyla kimyasal interesterifikasyon ile üretmişlerdir.

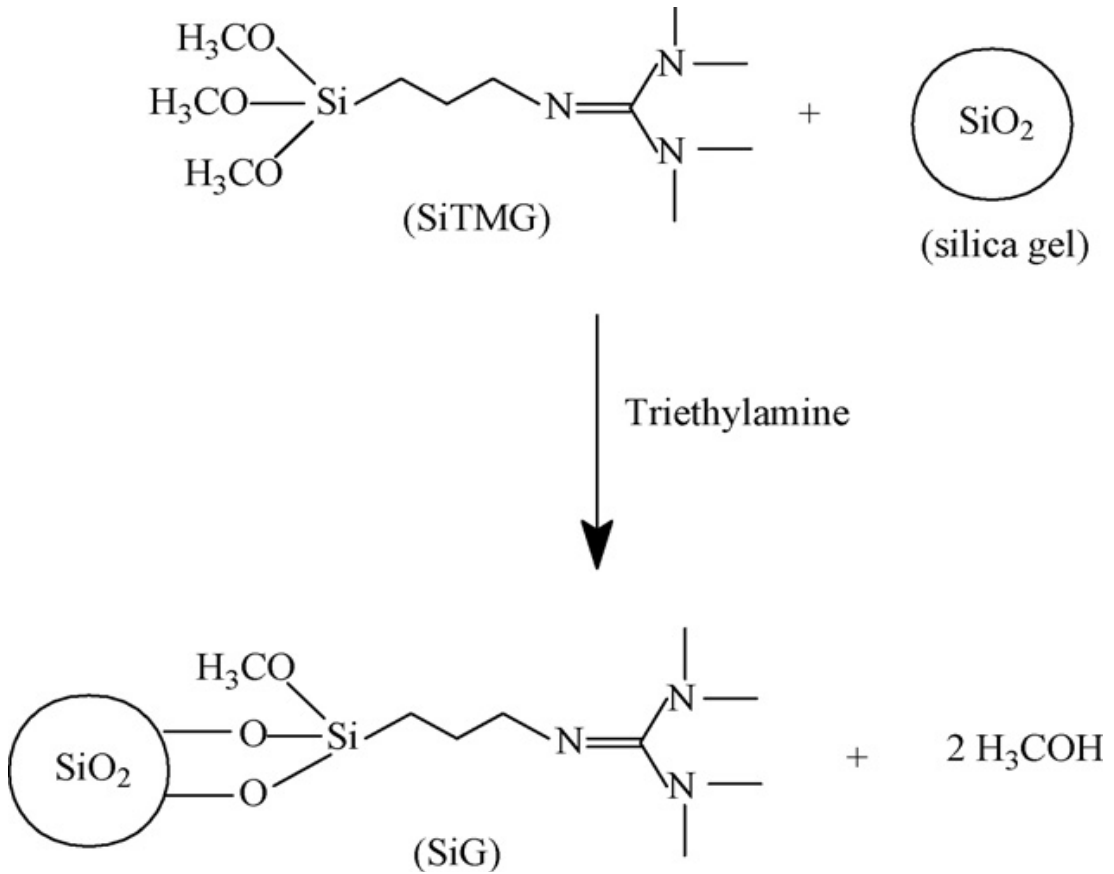
Vicente ve ark.(2004), Biyodizel üretimi için en yaygın katalizörün homojen katalizörler olduğunu bildirmişlerdir. Çalışmalarında ayçiçeği yağının metanolizi için farklı katalizörler (sodyum metoksit, potasyum metoksit ve sodyum hidroksit, potasyum hidroksit) ile karşılaştırma yapmışlardır. Bütün reaksiyonları karıştırmalı bir reaktör ve ayırma, saflaştırma işlemleri bir dekantör içinde aynı deney şartların altında yapmışlardır. Çalışmalarındaki analitik yöntemlerin katı ve sıvı yağların konvansiyel parametrelerinin belirlenmesini ve gas kromatografisini içerdiğini belirtmişlerdir. Tüm katalizörler için biyodizel saflığının %100'e yakın olduğunu bildirmişlerdir. Ancak %100'e yakın biyodizel verimini sadece metoksit katalizörlerde elde etmişlerdir. Prosesin materyal dengesine göre, glicerol içerisinde metil ester dağılması, sabunlaşma ve trigliserid oluşumu nedeniyle verim kayıpları olduğunu bildirmişlerdir. Elde edilen biyodizelde ölçülen özelliklerin, iyot değeri hariç, Alman ve AB standart taslaklarına uyduğunu belirtmişlerdir. Tüm transesterifikasyon reaksiyonlarının hızlı olmasına ve nerdeyse %100 metil ester konsantrasyonları elde etmelerine rağmen NaOH kullandıkları reaksiyonun en hızlı olduğu sonucuna varmışlardır.

Ramu ve ark. (2004), Palmitik asidin metanol ile esterleşme reaksiyonunu zirkonya destekli tungsten oksit (WO_3/ZrO_2) katı asit katalizörlüğünde gerçekleştirmişlerdir. Ayrıca yüksek aktiflik için zirkonyanın tetragonal WO_3 'ün amorf fazda olması gerektiğini belirtmişlerdir. Ayrıca ağırlıkça %6 tungstenoksit içeren katalizörün en yüksek aktifliği gösterdiğini belirtmişlerdir.

Usta ve arkadaşları (2005), Fındık yağının (soap stock)/ atık yağından ve ayçiçeği yağının karışımından metanol kullanılarak, sülfirik asit ve sodyum hidroksit kullanarak iki basamakta biyodizel sentezi gerçekleştirmişlerdir. Deneyler, 4 silindirli Turbo dizel enjeksiyon sistemli motorda gerçekleştirilmiş olup 2 no'lu dizel ile atık fındık yağından ve ayçiçeği yağının karışımından elde edilen yakıtlarla

yapmışlardır. Sonuçlara göre herhangi bir aparat gereksinimi olmadan motorun sağlıklı bir şekilde çalışabildiğini ve en iyi şartların dizel-biyodizel karışımı olduğunu bildirmişlerdir.

Faria ve ark. (2008), Katı baz bir katalizörü silikajel yüzeyine tetrametilguanidin bağlanması yoluyla elde etmişlerdir (şekil 2.2). İnfrared spektroskopi ve ^{13}C , ^{29}Si NMR verilerinin önerilen yapı ile uyum içinde olduğunu bildirmişlerdir. SEM görüntülerinde katalizörün $216.14 \pm 34 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ yüzey alanı ile $1\mu\text{m}$ 'den yüksek homojen küresel partiküller sunduğunu göstermişlerdir. Elde edilen materyali biyodizel üretmek için soya yağı transesterifikasyonunda katalizör olarak kullanmışlardır. Katalitik etkinliği izlemişler ve biyodizel dönüşüm reaksiyonunun 3 saatte 86.73 ± 2.2 bir verim sunduğunu bildirmişlerdir. Katalizörü yeniden 9 kez kullanmış ve katalitik etkinliğinin %62 devam ettiğini bildirmişlerdir.



Şekil 2.2. Silikajel yüzeyine SİTMG(silisyum tetra metilguanidin) eklenmesiyle katalizör oluşum reaksiyonu (Faria, 2008)

V.A. Mazzieri ve ark. (2008), Silikajel üzerine adsorpsiyon ile biyodizel rafinasyonunu incelemiştir. Gliserol ve monogliseridlerin adsorpsiyonu için silikajel numunelerini kullanmışlardır. Sadece yağ asidi metil esteri içeren biyodizel numuneleri veya su, metanol, monogliserit ve sabunlar gibi alkollü kirletici numunelerinin oda sıcaklığı gliserol adsorpsiyon izotermini ölçmüşlerdir. Gliserol ve monogliserit içeren biyodizel numuneleri üzerine silikanın çok etkili ve dayanıklı olduğu sonucuna ulaşmışlardır. Gliserol adsorpsiyonunun küçük miktarlarda su ve sabunun bulunmasından etkilenmediğini belirtmişlerdir. Aynı adsorpsiyon alanında monogliseritlerin bulunması gliserolün adsorpsiyon kapasitesini düşürdüğü sonucuna ulaşmışlardır. Metanol adsorpsiyon alanında monogliseritlerin bulunması gliserolün adsorpsiyon kapasitesini düşürdüğü sonucuna ulaşmışlardır. Metanol adsorpsiyonu farklı bir yolla olumsuz şekilde etkilediğini belirtmişlerdir. Sıvı fazda gliserolün aktivitesini arttırdığı ve silikanın adsorpsiyon kapasite ve eğilimini azalttığını bildirmişlerdir. Dekante etme/yıkama veya santrifügasyon/yıkama gerçekleştiren düşey biyodizel rafine transesterifikasyon reaktörleri, uygun bir şekilde dekanete etme ve silika adsorpsiyonu ile yerdeğiştirebileceğini bildirmişlerdir. Böylece fazla miktarda atık su çıkışı önlenebileceğini belirtmişlerdir.

Predojevic J.(2008), Bu çalışmanın amacını, metanol ve katalizör olarak KOH kullanılarak atık ayçiçeği yağından (AAY) iki basamaklı alkali transesterifikasyonu ile üretilen biyodizelin karakterize edilmesi ve elde edilen ürünlerin verimleri ve özellikleri üzerine farklı arıtım sistemlerinin etkisini aynı anda araştırmak olduğunu belirtmiştir. Transesterifikasyon reaksiyonundan sonra ürün karışımının arıtımı için üç farklı metod seçmiştir : (a) silicagel, (b) %5 fosforik asit (c) sıcak saf su ile karışımı yıkamıştır. Elde edilen biyodizel ve kullanılan hammaddenin fiziksel ve kimyasal özelliklerini, ürün özellikleri, verimi üzerine arıtma yöntemleri ve AAY özelliklerinin etkisini incelemek amacıyla karşılaştırmış ve belirlemiş olduğunu bildirmiştir. Genelde, biyodizel özelliklerinin hammaddeninkileri yansıttığının söylendiğini belirtmiştir. Kriterlere uygun üretilen biyodizelin 15 °C’de yoğunluk, 40 °C’de kinematik vizkozite, asit değeri (Tablo2.1)(asit değeri 3 mg KOH/g’dan daha büyük AAY ile elde edilen biyodizel olması durumu hariç), iyod değeri, linoleic asitin metil ester içeriği ve saflık açısından bir

disel yerine geçmesinin gerektiğini vurgulamıştır. Biyodizel veriminin hammaddenin asit değeri ve vizkozitesi ile ters bağlantılı olduğunu söylemiştir. Sonuçlar, sıcak su arıtımında en düşük verimin (%89) iken , silicagel ve fosforik asit arıtımında en yüksek (%92) verdiğini gösterdiğini bildirmiştir. İki basamaklı alkali transesterifikasyon reaksiyonu ile atık kızartma yağlarının dönüştürülmesinden sonra elde edilen ham metilesterinin daha uygun arıtımı için silicagel ve fosforik asit arıtımını tavsiye etmiştir.

Çizelge 2.1. Farklı arıtma yöntemlerinden sonra oluşan biyodizellerin karakterizasyonu

Özellikler	Silicagel	%5 H ₃ PO ₄	Saf su
Yoğunluk(15 ⁰ C g/cm ³)	0.887	0.886	0.887
Kinematik Vizkozite(40 ⁰ C m ² /s)	4.20	4.51	4.59
Asit Değeri (mgKOH/gyağ)	0.10	0.23	0.43
İyot Sayısı gj ₂ /100g	71	70	71
Su muhtevası %	0.04	0.11	0.10
Sabunlaşma değeri (mgKOH/gyağ)	209	212	208
Setan Sayısı	47.0	46.3	46.0

Xiangmei ve ark. (2008), Atık yağların değerlendirilmesi, özellikle nüfusu fazla olan Çin gibi ülkelerde büyük önem arz etmektedir. Bu sebeple atık yağlardan biyodizel elde etmek için optimum şartları araştırmışlardır. Bunun için en uygun şartların Alkol/Yağ oranının 9:1, %0.1 NaOH, sıcaklığın 50 ⁰C olduğu ve reaksiyon süresinin 90 dk olması gerektiğini ortaya çıkarmışlardır. Sentezlenen biyodizelin ekzost emisyonlarına bakmışlar ve B20, B50, B100 gibi farklı değerlerdeki biyodizel karışımlarının performans testlerini yapmışlardır.

Helwani ve ark. (2009), Biyodizel üretiminin, akademi ve endüstride hızlı süregelen teknolojik gelişmeler olduğunu söylemişlerdir. Yakıta bağımlılığın çevresel sonuçlarla ilişkisinde bilinçlenmenin artmasından ve son zamanlarda petrol fiyatlarındaki artıştan bu teknolojik gelişmelerin daha açık ve amacına uygun hale geldiğini belirtmişlerdir. Makalelerinde, akademi ve endüstride kullanılan biyodizeli

üretmek için çeşitli teknolojik yöntemler irdelemişlerdir. Biyoyakıt üretiminde en yaygın metot olan katalitik transesterifikasyonu bu çalışmada vurgulamışlardır. Katalizörlerin en yaygın tipi olan sıvı homojenler ve katı heterojenleri çalışmalarında detaylı olarak tartışmışlardır. Yaygın iki üretim şekli olan kesikli ve sürekli prosesleride sunmuşlardır. Büyük ölçekli çalışmalar ve birçok laboratuarda kesikli sistemle biyodizel üretimi sürekli sisteme tercih edilmesine rağmen, biyodizeli uzun vadeli elde etmek için düşük üretim maliyeti ve yüksek üretim kapasitesi ile ilişkili avantajlarını göz önüne alarak yakın gelecekte sürekli sistemin daha geniş alanda kabul görmesini beklediklerini belirtmişlerdir.

Masoud Zabeti ve ark. (2009), Heterojen katalizörler yardımıyla bitkisel yağların transesterifikasyonu ile biyodizel üretmeyi umut etmişlerdir. Heterojen katalizörlerin, homojen katalizörlerin aksine çevreye zararsız olduklarını ve bu katalizörlerle kesintisiz işlemlerde çalışılabileceğini belirtmişlerdir. Dahası yeniden kullanılabileceklerini söylemişlerdir. Ancak yağ alkolün yüksek mol oranı, biyodizel üretmek için büyük miktarda katalizör, yüksek sıcaklık ve basınçta heterojen katalizörlerden faydalanmak gerektiğini aktarmışlardır. Bu yazıda, birkaç katı baz ve asit katalizörler, özellikle metal oksit ve desteklenen metal oksitlerle katalitik etkinliği gözden geçirmişlerdir. Katı asit katalizörlerle, aynı anda transesterifikasyon ve esterifikasyon reaksiyonlarıyla yüksek miktarda FFA içeren yağları değiştirmeyi başarmışlardır. Ancak, katı baz katalizörler varlığında reaksiyonun daha hızlı olduğunu söylemişlerdir. Katalizör verimliliğinin spesifik yüzey alanı, gözenek büyüklüğü, gözenek hacmi ve aktif nokta, konsantrasyon gibi çeşitli faktörlere bağımlı olduğunu belirtmişlerdir.

E. Rashtizadeh ve ark. (2010), Soya yağının metil alkol ile metil esterlere trans esterifikasyonunun bazı oksitler (Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2), mikro gözenekli materyaller (zeolite Y, clinoptilolite), mezo gözenekli materyaller ve heterojen katalizör silikajel, katmanlar üzerine aluminasilikat yüklü KOH varlığında başladığını belirttiler. KOH ağırlık %'si, katalizör miktarı, reaksiyon zamanı, reaksiyon sıcaklığı, metanol ve yağın mol oranı gibi reaksiyon parametrelerinin etkisini ve soya yağı transesterifikasyonun %99 verimini bu çalışmada

tartışmışlardır. Çevre dostu ve ekonomik olan bentonit ve kaoliniti katı destek olarak kullanmayı umut etmişlerdir.

3. MATERYAL VE METOD

3. 1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

Metanol (CH_3OH) (Merck)

Sodyum hidroksit (NaOH) (Merck)

Kanola yağı

Sodyum silikat (40 Be', 2 modül :% Na_2O :11, % SiO_2 :22, %33'lük)

HCl(aq) (%36,5 Merck)

Sodyum metilat (NaOCH_3) (%30 BASF)

Magnezyum silikat (MgSiO_3) (Tarafımızdan sentezlenmiştir)

Bentonit (Ağartma Toprağı Süd Chemie)

Sodyum Sülfat (Na_2SO_4) (Merck)

Kalsiyum Klorür (CaCl_2) (Merck)

Silikajel (Tarafımızdan sentezlenmiştir)

Magnezyum Sülfat (MgSO_4) (Merck)

Alüminyum Silikat (Tarafımızdan sentezlenmiştir)

Gritalk (temin edilmiştir)

Magnesol (temin edilmiştir)

Tonsil 215 (Süd-Chemie Adsorbanı)

Tonsil 570 (Süd-Chemie Adsorbanı)

Tonsil 919 (Süd-Chemie Adsorbanı)

Magnezyum Nitrat ($\text{Mg(NO}_3)_2$) (temin edilmiştir)

Kalsiyum Nitrat ($\text{Ca(NO}_3)_2$) (temin edilmiştir)

Jelakril (temin edilmiştir)

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

ICP (Perkin Emler)

GC (Perkin Emler)

Lovibond tintometre

Su muhtevası tayin cihazı (Karl Fischer)

Oksidasyon Kararlılığı Tayin Cihazı

Soğuk Filtre Tıkama Noktası Tayin Cihazı

Karıştırıcı ısıtıcı

Etüv

Kül Fırını

3.2. Metod

3.2.1. Biyodizel Üretimi :

Planlanan çalışmalarda kullanılabilecek uygun özelliklere sahip biyodizel sentezi ile ilgili deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Biyodizel sentezi deneysel çalışması aşağıda verilmiştir. Biyodizel üretiminde öncelikle yağ, katalizör eşliğinde yağ asitleri metil esterine dönüştürülmüştür. Ester oluşum reaksiyonundan sonra gliserin ayrılmış, biyodizel içerisinde kalan safsızlıkları (gliserin, sabun, su, metanol vb.) giderebilmek için yıkama ve kurutma uygulanmıştır. Biyodizel üretimi sırasında uygulanan yıkama ve kurutma işlemi üretim uygulamalarında zorluklara sebep olmakta ve üretim sonrası elde edilen biyodizelin analiz sonuçlarının TSE EN14214 standartlarına uymayabildiği görülmektedir. Bu nedenle, yıkama ve kurutma işlemi uygulanmadan, adsorban maddeler ile biyodizelin muamelesi işlemi denenmiş ve sonuçlar belirlenmiştir.

3.2.1.1. Tek Kademeli Esterdeğişim Reaksiyonu ile Biyodizel Üretimi:

100 gr kanola yağı alınmış (yağ özellikleri; %FFA : 0,112, Sabun : 39 ppm, Renk: 7,7K/ 70S/ 2,2M), düzenek balonuna konulmuş, 1 g sodyum metoksit 20 g metanol içerisinde çözülüp yağa ilave edilmiştir. 60-65 °C'de 1 saat reaksiyon devam ettirilmiş, reaksiyon tamamlandıktan sonra ayırma hunisinde 8

saat dinlendirilmiş, gliserin ve metilester (biyodizel) fazı ayrılmış, oluşan metilester analizleri yapılmıştır(B1).

3.2.1.2. İki Kademeli Esterdeğişim Reaksiyonu ile Biyodizel Üretimi :

Tek kademeli esterdeğişim reaksiyonu ile üretilen biyodizelin ester içeriğinin düşük olduğu görülmüş, bu nedenle biyodizel eldesi iki aşamalı ester değişim reaksiyonu ile yapılmıştır.

Bunun için; 1. aşamada 100 g yağ düzenek balonuna alınmış, 0,7 g sodyum metilat 17 g metanol içerisinde çözülüp yağa ilave edilmiştir. 60-65⁰C’de 1 saat reaksiyon devam ettirilmiş, faz ayırımına kadar ayırma hunisinde bekletilmiştir. Gliserin alt fazı alındıktan sonra biyodizel (metilester) ihtiva eden üst faz düzenek balonuna alınmıştır. 2. Aşamada: 0,5 g sodyum metoksit 10 g metanol içerisinde çözülerek 1. aşamada elde edilen biyodizel fazına ilave edilmiştir. Tekrar 60-65 ⁰C’de 1 saat reaksiyon devam ettirilmiş, ayırma hunisinde 8 saat dinlendirildikten sonra gliserin ve biyodizel fazı ayrılmıştır(B2).

3.2.1.3. Sodyum Hidroksit Katalizörü Kullanılarak Biyodizel Üretimi:

Biyodizel üretimi yapılırken sodyum metilat yerine NaOH de kullanılmaktadır. Katalizörün etkisini incelemek amacıyla NaOH’de denemelerimizde kullanılmış, 3.2.1.2’de verilen yöntemde anlatıldığı gibi iki kademeli ester değişim reaksiyonu uygulanmıştır (B3).

3.2.1.4. Üretilen Biyodizeli Su ile Yıkama:

Biyodizel, 3.2.1.2’de verilen yöntem ile üretilmiş ve biyodizel’in % 20’si miktarında 80 ⁰C’ lik su ile ayırma hunisinde bir kez yıkanmıştır. Daha sonra n su ve biyodizel fazı ayrılmıştır (B4). Yıkamış olan biyodizel ile adsorban maddelerin muamelesi denemeleri yapılmıştır.

3.2.1.5. Üretilen Biyodizelin Suyunu Uzaklaştırma:

Biyodizelin su muhtevası yeterince düşüremediğinden evaporatör ile suyu uzaklaştırmaya çalışılmıştır. 3.2.1.3.'de verilen yöntemle biyodizel üretilmiştir (B5). Biyodizelin, 100 °C'de 1 saat süre ile evaporatörde suyu uçurulmuştur (B6).

3.2.1.6. Üretilen Biyodizelin Metanolünü Uzaklaştırma:

Çalışmalarda, metanolü uzaklaştırılmamış biyodizel, adsorbanla muamele edildiğinde su muhtevası düşürülememiştir. 3.2.1.2.'de verilen yöntemle üretilen biyodizel (B7), evaporatörde 65 – 70 °C'de 1 saat süre ile metanolden arındırılmıştır. Elde edilen biyodizelin (B8) analizleri yapılmıştır.

3.2.1.7. Dekantasyon Yöntemi ile Biyodizel Üretimi:

Biyodizel üretimi sırasında 3.2.1.2'de anlatıldığı gibi reaksiyon tamamlandıktan sonra filtreleme işlemi yapılmaktadır. Dekantasyon yönteminde ise, en son yapılan filtreleme işlemi yapılmadan, üretilen biyodizel 10 dk dinlendirilmiş, üst kısımdan alınan örneklerde analizler yapılmıştır.

3.2.2. Biyodizel Üretiminde Adsorban Madde Kullanımı

Çalışmalarda adsorban maddelerin etkisini ölçmek için bazı deneyler yapılmıştır. Adsorban madde oranının analiz sonuçlarına etkisinin anlaşılması için, deneylerde adsorban madde oranı değiştirilmiştir. Ayrıca deneyler sırasında adsorban maddeler eşit veya farklı oranlarda karıştırılarak, adsorban madde karışımları kullanılmıştır. Sentezlenen adsorban maddeler yanında ticari olarak satılan ve biyodizel üretimi dışında başka sektörlerde de kullanılan adsorban maddeler de denemelerde kullanılmıştır. Adsorban madde satan bir firma olan Süd-cheime firmasından 3 değişik adsorban madde temin edilerek deneysel çalışmalarda kullanılmıştır. Çalışmalar sırasında kullanılan bütün adsorban maddeler 3.1'de verilmiştir.

3.2.2.1. Biyodizelin %1 Magnezyum Silikat (MgSiO_3) ile Muamele Edilmesi**Yöntemi:**

Biyodizel, 3.2.1.2.'deki yöntemle göre sentezlenmiştir. Biyodizelden alınan 100 g'lık kısım 80 – 90 $^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar ısıtılmıştır. 1 g MgSiO_3 (%1 oranında) biyodizel üzerine ilave edilerek 1 saat 80 – 90 $^{\circ}\text{C}$ 'de karıştırılmış, soğutulup, mavi bant süzgeç kağıdından 2 kez süzölmüştür. Elde edilen biyodizelin analizleri yapılmıştır.

3.2.2.2. Biyodizelin %1, %1.5, %2 Bentonit (Ağartma Toprağı) ile Muamele Edilmesi Yöntemi:

Biyodizel 3.2.1.2.'deki yöntemle göre sentezlenmiştir. Üretilen biyodizelden alınan 100 g'lık kısım 80 – 90 $^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar ısıtılmıştır. Sırasıyla 1, 1.5, 2 g bentonit (%1, %1.5, %2 oranında bentonit) biyodizel üzerine ilave edilerek 1 saat 80 – 90 $^{\circ}\text{C}$ 'de karıştırılmış, soğutulup mavi bant süzgeç kağıdı ile 2 kez süzölmüştür. Biyodizelin analizleri yapılmıştır.

3.2.2.3. Biyodizelin %1 [Bentonit (Ağartma Toprağı) + MgSiO_3] ile Muamele Edilmesi Yöntemi:

Biyodizel 3.2.1.2.'deki yöntemle göre sentezlenmiştir. Üretilen biyodizelden alınan 100 g'lık kısım 80 – 90 $^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar ısıtılmış ve 0.5 g bentonit + 0.5 g MgSiO_3 (%1 oranında) karışımı, biyodizel üzerine ilave edilerek 1 saat 80 – 90 $^{\circ}\text{C}$ 'de karıştırılmış, soğutulup, mavi bant süzgeç kağıdı ile 2 kez süzölmüştür. Biyodizelin analizleri yapılmıştır.

3.2.2.4. Biyodizelin %1 Sodyum Sülfat (Na_2SO_4) ile Muamele Edilmesi**Yöntemi:**

Biyodizel 3.2.1.2.'deki yönteme göre sentezlenmiştir. Üretilen biyodizelden alınan 100 g'lık kısım 80 – 90 °C'ye kadar ısıtılmıştır. 1 g Na_2SO_4 (%1 oranında) biyodizel üzerine ilave edilerek 1 saat 80 – 90 °C'de karıştırılmış, soğutulup, mavi bant süzgeç kağıdı ile 2 kez süzülmüştür. Biyodizelin analizleri yapılmıştır.

3.2.2.5. Biyodizelin %1, %1.5, %2, Silikajel ile Muamele Edilmesi Yöntemi:

Biyodizel 3.2.1.2.'deki yönteme göre sentezlenmiştir. Üretilen biyodizelden alınan 100 g'lık kısım 80 – 90 °C'ye kadar ısıtılmıştır. Sırasıyla (1, 1.5, 2) g silikajel (%1, %1.5, %2 oranında silikajel) biyodizel üzerine ilave edilerek 1 saat 80 – 90 °C'de karıştırılmış, soğutulup, mavi bant süzgeç kağıdı ile 2 kez süzülmüştür. Biyodizelin analizleri yapılmıştır.

3.2.2.6. Biyodizelin %1 Magnezyum Sülfat (MgSO_4) ile Muamele Edilmesi**Yöntemi:**

Biyodizel 3.2.1.2.'deki yönteme göre sentezlenmiştir. Üretilen biyodizelden alınan 100 g'lık kısım 80 – 90 °C'ye kadar ısıtılmıştır. 1 g MgSO_4 (%1 oranında) biyodizel üzerine ilave edilerek 1 saat 80 – 90 °C'de karıştırılmış, soğutulup, mavi bant süzgeç kağıdı ile 2 kez süzülmüştür. Biyodizelin analizleri yapılmıştır.

3.2.2.7. Biyodizelin %1, %1.5, %2 Aluminyum Silikat ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$) ile**Muamele Edilmesi Yöntemi:**

Biyodizel 3.2.1.2.'deki yönteme göre sentezlenmiştir. Üretilen biyodizelden alınan 100 g'lık kısım 80 – 90 °C'ye kadar ısıtılmıştır. Sırasıyla (1, 1.5, 2 g) aluminyum silikat (%1, %1.5, %2 oranında) biyodizel üzerine ilave edilerek 1 saat 80 – 90 °C'de karıştırılmış, soğutulup, mavi bant süzgeç kağıdı ile 2 kez süzülmüştür. Biyodizelin analizleri yapılmıştır.

3.2.2.8. Biyodizelin %1 Gritalk ile Muamele Edilmesi Yöntemi:

Biyodizel 3.2.1.2.'deki yönteme göre sentezlenmiştir. Üretilen biyodizelden alınan 100 g'lık kısım 80 – 90 °C'ye kadar ısıtılmıştır. 1 g gritalk (%1 oranında) biyodizel üzerine ilave edilerek 1 saat 80 – 90 °C'de karıştırılmış, soğutulup, mavi bant süzgeç kağıdı ile 2 kez süzülmüştür. Biyodizelin analizleri yapılmıştır.

3.2.2.9. Biyodizelin %1 Kalsiyum Klorür (CaCl_2) ile Muamele Edilmesi**Yöntemi:**

Biyodizel 3.2.1.2.'deki yönteme göre sentezlenmiştir. Üretilen biyodizelden alınan 100 g'lık kısım 80 – 90 °C'ye kadar ısıtılmıştır. 1 g CaCl_2 (%1 oranında) biyodizel üzerine ilave edilerek 1 saat 80 – 90 °C'de karıştırılmış, soğutulup, mavi bant süzgeç kağıdı ile 2 kez süzülmüştür. Biyodizelin analizleri yapılmıştır.

3.2.2.10. Yıkama İşlemi Uygulanarak Üretilen Biyodizelin %1 MgSiO₃ ile Muamele Edilmesi Yöntemi:

Biyodizel üretim işlemi tamamlandıktan sonra 3.2.1.4.'de verilen yöntemle 1 kez yıkama işlemi uygulanmış ve daha sonra üretilen biyodizelden alınan 100 g'lık kısım 80 – 90 °C'ye kadar ısıtılmıştır. 1 g MgSiO₃ (%1 oranında) tartılıp biyodizel üzerine ilave edilerek 1 saat 80 – 90 °C'de karıştırılmış, soğutulup, mavi bant süzgeç kağıdı ile 2 kez süzülmüştür. Biyodizelin analizleri yapılmıştır.

3.2.2.11. Yıkama İşlemi Uygulanarak Üretilen Biyodizelin %1, %1.5 Bentonit ile Muamele Edilmesi Yöntemi:

Biyodizel üretim işlemi tamamlandıktan sonra 3.2.1.4.'de verilen yöntemle 1 kez yıkama işlemi uygulanmıştır. Biyodizelden alınan 100 g'lık kısım 80 – 90 °C'ye kadar ısıtılmıştır. Sırasıyla 1g ve 1.5 g bentonit (%1 ve %1.5 oranında bentonit) biyodizel üzerine ilave edilerek 1 saat 80 – 90 °C'de karıştırılmış, soğutulup, mavi bant süzgeç kağıdı ile 2 kez süzülmüştür. Biyodizelin analizleri yapılmıştır.

3.2.2.12. Yıkama İşlemi Uygulanarak Üretilen Biyodizelin %1 (Bentonit+MgSiO₃) ile Muamele Edilmesi Yöntemi:

Üretim işlemi tamamlanan biyodizele, 3.2.1.4.'de verilen yöntemle 1 kez yıkama işlemi uygulanmıştır. Biyodizelden alınan 100 g'lık kısım 80 – 90 °C'ye kadar ısıtılmıştır. 0,5 g Bentonit ve 0,5 g MgSiO₃ (%1 oranında) biyodizel üzerine ilave edilip 1 saat 80 – 90 °C'de karıştırılmış, soğutulup, mavi bant süzgeç kağıdı kullanılarak 2 kez süzülmüş, analizleri yapılmıştır.

3.2.2.13. Yıkama İşlemi Uygulanarak Üretilen Biyodizelin %1, %1.5 Na₂SO₄ ile Muamele Edilmesi Yöntemi:

Üretim işlemi tamamlanan biyodizele, 3.2.1.4.'de verilen yöntemle 1 kez yıkama işlemi uygulanmıştır. Biyodizelden alınan 100 g'lık kısım 80 – 90 °C'ye kadar ısıtılmıştır. 1g ve 1.5 g Na₂SO₄ (%1 ve %1.5 oranında) biyodizel üzerine ilave edilip, 1 saat 80 – 90 °C'de karıştırılmış, soğutularak, mavi bant süzgeç kağıdı ile 2 kez süzölmüş ve biyodizelin analizleri yapılmıştır.

3.2.2.14. Yıkama İşlemi Uygulanarak Üretilen Biyodizelin %1, %1.5 CaCl₂ ile Muamele Edilmesi Yöntemi:

3.2.1.4.'de verilen yöntemle 1 kez yıkama işlemi uygulanarak üretilen biyodizelden alınan 100 g'lık kısım 80 – 90 °C'ye kadar ısıtılmıştır. 1g ve 1.5g CaCl₂ (%1 ve %1.5 oranında) biyodizel üzerine ilave edilip 1 saat 80 – 90 °C 'de karıştırılmış, soğutulup, mavi bant süzgeç kağıdı ile 2 kez süzölmüş ve biyodizelin analizleri yapılmıştır.

3.2.2.15. Yıkama İşlemi Uygulanarak Üretilen Biyodizelin %1 Silikajel ile Muamele Edilmesi Yöntemi :

3.2.1.4.'de verilen yöntemle 1 kez yıkama işlemi uygulanarak üretilmiş biyodizelden alına 100 g'lık kısım 80 – 90 °C'ye kadar ısıtılmıştır ve 1 g Silikajel (%1 oranında) biyodizel üzerine ilave edilip 1 saat 80 - 90 °C'de karıştırılmış, soğutulup, filtre işleminde mavi bant süzgeç kağıdı kullanılmış, 2 kez süzölmüştür. Biyodizelin analizleri yapılmıştır.

3.2.2.16. Yıkama İşlemi Uygulanarak Üretilen Biyodizelin %1 Al₂O₃SiO₂ ile Muamele Edilmesi Yöntemi :

Üretim işlemi tamamlanan biyodizel 3.2.1.4.'de verilen yöntemle 1 kez yıkama işlemi uygulanmış ve biyodizelden alınan 100 g'lık kısım 80 – 90 °C'ye

kadar ısıtılmıştır. 1 g $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ (%1 oranında), biyodizel üzerine ilave edilip 1 saat $80 - 90^\circ\text{C}$ 'de karıştırılmış, soğutulup, filtre işleminde mavi bant süzgeç kağıdı kullanılmış, 2 kez süzülen biyodizelin analizleri yapılmıştır.

3.2.2.17. Yıkama İşlemi Uygulanarak Üretilen Biyodizelin %1.5 Magnesol ile Muamele Edilmesi Yöntemi:

Üretim işlemi tamamlanan biyodizel 3.2.1.4.'de verilen yöntemle 1 kez yıkama işlemi uygulanmış ve biyodizelden alınan 100 g'lık kısım $80 - 90^\circ\text{C}$ 'ye kadar ısıtılmıştır. 1.5 g magnesol (%1.5) biyodizel üzerine ilave edilip 1 saat $80 - 90^\circ\text{C}$ 'de karıştırılmış, soğutulup, filtre işleminde mavi bant süzgeç kağıdı kullanılmış, 2 kez süzölmüş, analizleri yapılmıştır.

3.2.2.18. Yıkama İşlemi Uygulanarak Üretilen Biyodizelin %2 CaCl_2 +Bentonit ile Muamele Edilmesi Yöntemi:

Üretim işlemi tamamlanan biyodizel 3.2.1.4.'de verilen yöntemle 1 kez yıkama işlemi uygulanmış ve biyodizelden 100 g'lık kısım $80 - 90^\circ\text{C}$ 'ye kadar ısıtılmıştır. 1 g CaCl_2 , 1 g bentonit (%2 oranında) biyodizel üzerine ilave edilip 1 saat $80 - 90^\circ\text{C}$ 'de karıştırılmış, soğutulup, filtre işleminde mavi bant süzgeç kağıdı kullanılmış, 2 kez süzölmüş, analizleri yapılmıştır.

3.2.2.19. Metanolü Uzaklaştırılarak Üretilen Biyodizelin ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$, Silikajel, MgOSiO_3 , Magnesol) ile Muamele Edilmesi Yöntemi:

Biyodizel üretiminden sonra metanolü 3.2.1.6.'da verilen yöntemle uzaklaştırılmıştır. Biyodizelden alınan 100 g'lık kısım $80 - 90^\circ\text{C}$ 'ye kadar ısıtılmıştır. 1 g adsorban (%1 oranında) , biyodizel üzerine ilave edilip 1 saat $80 - 90^\circ\text{C}$ 'de karıştırılmış, soğutulup, filtre işleminde mavi bant süzgeç kağıdı kullanılmış, 2 kez süzölmüş, analizleri yapılmıştır.

3.2.2.20. NaOH ile Üretilen Biyodizelin Magnesol+Bentonit ile Muamele**Edilmesi Yöntemi:**

Biyodizel üretiminde farklı katalizörlerin etkisini incelemek amacıyla 3.2.1.3.'de verilen yöntemle biyodizel üretilmiştir(B3). Bentonit ve magnesol adsorbanlarının karışımı kullanılmıştır. Biyodizelden alınan 100 g'lık kısım 80 – 90 °C'ye kadar ısıtılmıştır. 1 g magnesol, 1 g bentonit (%2 oranında) biyodizel üzerine ilave edilip 1 saat 80 – 90 °C'de karıştırılmış, soğutulup, filtre işleminde mavi bant süzgeç kağıdı kullanılmış 2 kez süzülmüştür. Adsorban kullanımı sonucu elde edilen biyodizel (A1) analizleri yapılmıştır.

3.2.2.21. NaOH ile Üretilen Biyodizelin Magnesol+Bentonit+Perlit ile**Muamele Edilmesi Yöntemi:**

Biyodizel üretiminde farklı katalizörlerin etkisini incelemek amacıyla 3.2.1.3.'de verilen yöntemle biyodizel üretilmiştir(B3). Magnesol perlit ve bentonit 1:1 oranında karıştırılarak deneme sırasında bu karışım kullanılmıştır. Biyodizelden alınan 100 g'lık kısım 80 – 90 °C'ye kadar ısıtılmıştır. Hazırlanan karışımdan alınan 2 g biyodizel üzerine ilave edilip 1 saat 80 – 90 °C'de karıştırılmış, soğutulup, mavi bant süzgeç kağıdı kullanılmış 2 kez süzülmüştür. Adsorban kullanımı sonucu elde edilen biyodizel (A2) analizleri yapılmıştır.

3.2.2.22. Sodyum Metilat ile Üretilen Biyodizelin Magnesol+Bentonit ile**Muamele Edilmesi Yöntemi:**

Biyodizel üretiminde farklı katalizörlerin etkisini incelemek amacıyla 3.2.1.2.'de verilen yöntemle biyodizel üretilmiştir(B2). Bentonit ve magnesol adsorbanlarının karışımı kullanılmıştır. Biyodizelden alınan 100 g'lık kısım 80 – 90 °C'ye kadar ısıtılmıştır. 1 g magnesol, 1 g bentonit biyodizel üzerine ilave edilip 1 saat 80 – 90 °C'de karıştırılmış, soğutulup, mavi bant süzgeç kağıdından 2 kez süzülmüştür. Adsorban kullanımı sonucu elde edilen biyodizel (A3) analizleri yapılmıştır.

3.2.2.23. Sodyum Metilat ile Üretilen Biyodizelin Magnesol+Bentonit+Perlit ile Muamele Edilmesi Yöntemi:

Biyodizel üretiminde farklı katalizörlerin etkisini incelemek amacıyla 3.2.1.2.'de verilen yöntemle biyodizel üretilmiştir(B2). Magnesol perlit ve bentonit 1:1 oranında karıştırılarak deneme sırasında kullanılmıştır. Biyodizelden alınan 100 g'lık kısım 80 – 90 °C'ye kadar ısıtılmıştır. Hazırlanan adsorban karışımından alınan 2 g biyodizel üzerine ilave edilip 1 saat 80 – 90 °C'de karıştırılmış, soğutulup, filtre işleminde mavi bant süzgeç kağıdı kullanılmış 2 kez süzülmüştür. Adsorban kullanımı sonucu elde edilen biyodizelin (A4) analizleri yapılmıştır.

3.2.2.24. Suyu Uçurulan Biyodizelin Adsorbanlar ile %1.5 Oranında Muamele Edilmesi Yöntemi:

3.2.1.5'de verilen yöntem ile suyu evaporatörde uçurulmuş olan biyodizel %1.5 oranında bentonit, magnesol, CaCl_2 , Na_2SO_4 adsorbanları ile muamele edilmiştir. Biyodizelden alınan 100 g'lık kısım 80 – 90 °C'ye kadar ısıtılmıştır. 1 g adsorban biyodizel üzerine ilave edilip 1 saat 80 – 90 °C'de karıştırılmış, soğutulup, mavi bant süzgeç kağıdından 2 kez süzülmüştür. Biyodizellerin analizleri yapılmıştır.

3.2.2.25. Suyu Uçurulan Biyodizelin Adsorbanlar ile %2 Oranında Muamele Edilmesi Yöntemi:

3.2.1.5.'de verilen yönteme göre biyodizel elde edildikten sonra %2 oranında 1:1 hazırlanmış bentonit+ CaCl_2 ve bentonit+ Na_2SO_4 , karışımları ile muamele edilmiştir. Yöntemde anlatıldığı şekilde üretilen biyodizelden alınan 100 g'lık 80-90 °C'ye kadar ısıtılmıştır. Hazırlanmış olan homojen adsorban karışımından 2g ilave edilerek 80-90 °C'de 1 saat karıştırılmış, soğutulup, mavi bant süzgeç kağıdından 2 kez süzülmüştür. Biyodizellerin analizleri yapılmıştır.

3.2.2.26. Biyodizelin %1 Silikajel (300⁰C’de) ile Muamele Edilmesi Yöntemi:

Biyodizel 3.2.1.2.’deki yönteme göre sentezlenmiştir. Ayrıca 3.2.3.1’de verilen yöntemle (300⁰C’de kurutularak) silikajel1 sentezlenerek bu denemede kullanılmıştır. Silikajel %1 oranında kullanılarak 3.2.2.5.’de verilen yöntemle biyodizel ile muamele edilmiştir. Biyodizelin (S1) analizleri yapılmıştır.

3.2.2.27. Biyodizelin %1 Silikajel (400⁰C’de) ile Muamele Edilmesi Yöntemi:

Biyodizel 3.2.1.2.’deki yönteme göre sentezlenmiştir. Sentezlenen silikajel 3.2.3.1’de verilen yöntemden farklı olarak 400⁰C’de kurutularak sentezlenmiş %1 oranında 3.2.2.5’deki yönteme göre biyodizel ile muamele edilmiştir. Deney sonucu elde edilen biyodizelin (S2) analizleri yapılmıştır.

3.2.2.28. Biyodizelin %1 Tonsil 215, 570, 919, Magnezyum Nitrat (Mg(NO₃)₂), Kalsiyum Nitrat (Ca(NO₃)₂) ile Muamele Edilmesi Yöntemi:

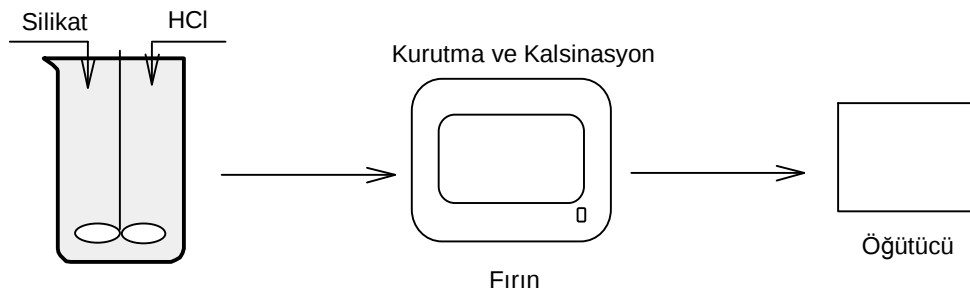
Biyodizel 3.2.1.2.’deki yönteme göre sentezlenmiştir. Ağartma toprağı konusunda uzman bir firma olan Süd-Chemie’den Tonsil 215, 570, 919 ağartma toprağı alınmış ve analizlerimizde kullanılmıştır. Tonsil 215, 570, 919 ve Mg(NO₃)₂, Ca(NO₃)₂ adsorbanları denemelerde kullanılmıştır. Biyodizelden alınan 100 g’lık kısım 80 – 90 ⁰C’ye kadar ısıtılmıştır. 1 g adsorban (%1 oranında) biyodizel üzerine ilave edilerek 1 saat 80 – 90 ⁰C’de karıştırılmış, soğutulup mavi bant süzgeç kağıdından 2 kez süzölmüştür. Biyodizellerin analizleri yapılmıştır.

3.2.2.29. Biyodizelin %1 (Jelakril+Silikajel) ile Muamele Edilmesi Yöntemi:

Biyodizel 3.2.1.2.’deki yönteme göre sentezlenmiştir. Biyodizelden alınan 100 g’lık kısım 80 – 90 ⁰C’ye kadar ısıtılmıştır. 0.1 g jelakril, 0,90 g silikajel (%1 oranında) biyodizel üzerine ilave edilerek 1 saat 80 – 90 ⁰C’de karıştırılmış, soğutulup, mavi bant süzgeç kağıdından 2 kez süzölmüş, analizleri yapılmıştır.

3.2.3. Silikajel Sentezi:

Adsorban olarak kullanılan ve tarafımızdan sentezlenen silikajellerin endüstriyel ölçekte kolay ve ekonomik bir şekilde üretimini gerçekleştirebilmek için deneyler yapılmıştır. Aşağıda silikajel sentezi ile ilgili üretim yöntemleri ve akış şeması verilmiştir.



Şekil 3.1. Silikajel Üretimi Akış Şeması

3.2.3.1. Silikajel 1 Sentez Yöntemi:

Silikajel sentezi için porselen kroze içerisine 100 g %33'lük $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ (2 modül :% Na_2O :11, % SiO_2 :22) ve üzerine 19 g HCl (aq) (%36,5) eklenmiş, beyaz bir çökelti oluşmuştur. Etüvde 120 $^{\circ}\text{C}$ 'de 2 saat kurutulup, kül fırınında 300 $^{\circ}\text{C}$ 'de 2-3 saat kalsine edilmiş, kül fırınından çıkarılan kroze desikatörde soğutulmuştur.

3.2.3.2. Silikajel 2 Sentez Yöntemi:

Porselen kroze içerisine 100g %33'lük $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ (2 modül :% NaO :11, % SiO_2 :22) ve üzerine 40 g HCl (aq) (%36,5) eklenmiş, silikajel 1 sentezindeki gibi beyaz bir çökelek görülmüştür. Etüvde 120 $^{\circ}\text{C}$ 'de 2 saat kurutulmuş, kül fırınında 300 $^{\circ}\text{C}$ 'de 2-3 saat kalsine edilmiştir.

3.2.3.3. Silikajel 3 Sentez Yöntemi:

Yukarıda verilen iki yöntemden farklı olarak ilave edilen HCl(aq) miktarı arttırılmış, 75 g HCl(aq) (%36,5) kullanılmıştır. Beyaz çökelek etüvde 120 °C’de 2 saat kurutulmuş ve kül fırınında 300 °C’de kalsine edilmiştir.

3.2.3.4. Silikajel 4 Sentez Yöntemi:

Silikajel sentezi sırasında ortamda kalan safsızlıkların üretim verimini ve analiz sonuçlarını etkilediği düşünülmüş, uygulanan yöntemde yıkama ve filtreleme işlemleri eklenmiştir.

3.2.3.1’de verilen silikajel 1 yöntemine göre silikajel sentezlenmiş, silikat ve HCl(aq) eklenmesi yapıp, oluşan çökelek saf su ile yıkanmıştır. Çökelek dinlendirildikten sonra üzerindeki su dekantasyon yoluyla alınmış, kalan su filtreleme ile giderilmiş, etüvde kurutulmuş ve kül fırınında kalsine edilmiştir.

3.2.3.5. Silikajel 5 Sentez Yöntemi:

3.2.3.2’de verilen silikajel 2 yöntemine göre silikajel sentezlenmiş, 3.2.3.4’de verilen silikajel 4 sentezindeki yıkama ve filtreleme işlemleri uygulanmıştır.

3.2.3.6. Silikajel 6 Sentez Yöntemi:

3.2.3.3’de verilen silikajel 3 yöntemi ile silikajel sentezlenmiş, 3.2.3.4’de verilen silikajel 4 sentezindeki yıkama ve filtreleme işlemleri uygulanmıştır.

3.2.3.7. Sentezlenen Silikajellerin Farklı Elek Boyutuna Ayrılması:

Sentezlenen silikajel1, silikajel2 ve silikajel3’ün adsorblama yeteneğinin artacağı düşünülmüş, 18 Mesh(1000 µm)(E1), 35 Mesh(500 µm)(E2), 80

Mesh(180 μ m) (E3) ve elek altında kalan numune(E4) olmak üzere 4 farklı elek boyutuna ayrılmıştır.

3.2.3.8. Silikajel Sentez Miktarı:

Silikajel numuneleri farklı HCl(aq) miktarları ile sentezlendiğinden, sentez miktarları da farklı olmaktadır. Hangi silikajelin daha kolay üretileceği ve ekonomik olacağına karar vermek için, sentez sonucu ne kadar silikajel elde edileceği bulunmak istenmiştir. Silikajel sentezindeki gibi HCl(aq) miktarları değiştirilmiştir. Boş porselen bir kroze etüvde 105 $^{\circ}$ C’de 2 saat bekletilmiş ve desikatörde sabit tartıma getirilip, tartılmıştır (boş kroze). Silikajel 1-6 sentezlerinde anlatıldığı şekilde sentez yapılmış, kül fırınından çıkan kroze desikatörde bekletilmiş, tartımı alınmıştır (dolü kroze). Dolü kroze ve boş kroze tartımları arasındaki fark alınarak ne kadar silikajel sentezlendiği bulunmuştur.

4.BULGULAR VE TARTIŞMA

Biyodizel üretimi temelde basit olsa da, işletme şartlarında stabil bir üretim ve standartlara uygun ürün elde edilmemesi bu konuda çalışan sanayicilere önemli ölçüde sorun oluşturmaktadır. Bu problemlerin çoğu bilimsel araştırma ve geliştirme çalışmaları ile aşılabilecek niteliktedir. Bu nedenle çalışmamızda biyodizelde standartlara uygun üretim kolaylığı amaçlanmıştır. Bu bölümde, bu amaca uygun çalışmalarımızın sonuçlarına ve karşılaştırmalarayer verilmiştir.

4.1.Biodizel Üretimi ile İlgili Bulgular

Deneyisel çalışmalarda kullanılmak üzere biyodizel üretimi metot bölümünde anlatıldığı şekilde yapılmıştır. TSE EN 14214 standart'ına uygun biyodizel elde edilmesi için farklı metotlarla biyodizel üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretim yöntemlerindeki farklılıklar 3.2.1'de ve analiz sonuçları ile ilgili bilgiler çizelge3.1, 3.2 ve 3.3'de verilmektedir. Belirlenen en uygun yöntemle biyodizel üretimi yapıldıktan sonra analizleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar, biyodizelin adsorbanlarla muamelesisonrasındayapılan analiz sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Yapılan çalışmalarda;3.2.1.1'de verilen üretim yönteminde anlatıldığı şekilde tek basamaklı esterdeğişim reaksiyonu ile (B1),3.2.1.2'de verilen üretim yöntemi kullanılarak iki basamaklı ester değişim reaksiyonusonucu (B2), 3.2.1.3.'de verilen yöntemle NaOH katalizörü kullanılarak (B3) ve 3.2.1.4'de verilen yöntem ile üretilen biyodizel su ile yıkanarak (B4) biyodizelleri üretilmiştir. Üretilen biyodizellerin analiz sonuçları çizelge4.1.'de verilmiştir. Tek basamaklı ester değişim reaksiyonu ile üretilen biyodizel ile iki basamaklı ester değişim reaksiyonunda üretilen biyodizel kıyaslandığında ; B1'de ester içeriği TSE EN14214 standardına uymamaktadır. Bu nedenle çalışmalarımızda genellikle B2 tipi biyodizel kullanılmıştır. NaOH katalizörü kullanılarak üretilmiş biyodizelde laboratuvar şartlarında gerçekleşen üretimde çok fazla sorun çıkmamasına rağmen büyük işletmelerde bu katalizörün sabunlaşmalara yol açtığı ve geri dönüşü zor olan sorunlarla karşılaşıldığı

bilinmektedir. Biyodizelin su ile yıkanması sonucu üretilen biyodizelde (B4) çizelge3.1’de verildiği gibi su muhtevasında ve sabun değerinde bir artış gözlenmiştir. Bazı denemelerde B4 tipi biyodizel kullanılmasına rağmen su muhtevasını arttırdığı için tercih edilmemiştir.

Çizelge 4.1. B1, B2, B3, B4 Biyodizel analiz sonuçları

Özellikler	Birim	B1	B2	B3	B4
Ester içeriği	%	89-95	94-98	97	98
Sabun Değeri	ppm	200-700	200-700	304	1096
Su Muhtevası	ppm	500-1000	500-1000	584	1404

Biyodizel de bulunan suyun bir miktar uzaklaştırarak çalışmaların daha verimli devam edeceği düşünülmüştür. 3.2.1.2.’de verilen yöntemle biyodizel üretilmiş (B5) ve 3.2.1.5.’deki yöntemle de suyu uzaklaştırılmaya çalışılmıştır. Çizelge 4.2.’de verilen sonuçlara göre bu yöntemle biyodizelin su muhtevasının düşürülebildiği tespit edilmiştir. Sabun değerinin düşmesine rağmen sonuçlar TSE EN 14214 standardına uymadığı için adsorban ile muamelesine ihtiyaç duyulmuştur.

Çizelge 4.2. B5, B6 Biyodizel analiz sonuçları

Özellikler	Birim	B5	B6
Ester içeriği	%	97	97
Sabun Değeri	ppm	1520	920
Su Muhtevası	ppm	1160	656

Deneyisel çalışmalarda metanolü uzaklaştırılmamış biyodizel ile adsorbanı muamele ettiğimizde verimli sonuç elde edilememiştir. 3.2.1.2.’deki yöntem ile biyodizel üretilmiş(B7) daha sonra 3.2.1.6.’daki yöntem ile biyodizelin methanolü uzaklaştırılmış(B8) ve sonuçlar karşılaştırılmıştır. Çizelge.3.3’de verilen bilgilere göre methanolü uçurulan biyodizelin su muhtevasında bir miktar düşüş

gerçekleşmiştir.Bu deneme sonucu oluşan biyodizel bazı deneylerde kullanılmıştır.

Çizelge 4.3. B7, B8 biyodizel analiz sonuçları

Özellikler	Birim	B7	B8
Ester içeriği	%	98	98
Sabun Değeri	ppm	186	186
Su Muhtevası	ppm	640	568

4.2. Biodizel Üretiminde Adsorban Madde Kullanımı ile İlgili Bulgular

3.2.1.2’de verilen sentez yöntemine göre üretilen biodizel, %1, 1.5 ve 2 oranında farklı adsorbanlar ile yukarıda belirtilen yönteme göre muamele edilmiştir. Bu çalışmalar sonucu oluşan biyodizellerin yapılan analizlerinden elde edilen değerler kullanılan adsorbanların isimlerine ve oranlarına göre sınıflandırılarak verilmiştir (Çizelge4.4). Çizelge 4.4.’de verilen analiz sonuçları, yapılan çalışmalarda kullandığımız adsorban maddelerin biyodizel ile muamele yöntemleri 3.2.2.1 - 3.2.2.9 yöntemlerinde verilmiştir.

Üretilenbiyodizelin çeşitli adsorbanlar ile muamelesi sonucu Na_2SO_4 , MgSO_4 ve CaCl_2 ’ün sabun değerini düşüremediği, su muhtevası değerini düşürmede de çok etkin olmadıkları görülmektedir. TSE EN 14214 standardında istenilen su muhtevası 500 ppm’dir. Bentonit, alüminyum silikat ve silikajel adsorbanları kullanımı sonucunda TSE EN14214 standardında kabul edilebilir su muhtevasına yakın değerler bulunmuştur. Çizelge 4.4.’de su muhtevası değerinin düşmesinde en etkili adsorbanın %1.5 ve %2 oranında kullanılan silikajel olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.4. Farklı oranlarda değişik adsorbanlar kullanıldığında oluşan biyodizellerin analiz sonuçları

Özellikler	Ester içeriği (%)	Sabun Değeri (ppm)	Su Muhtevası (ppm)
Biyodizel	94-98	300-700	600-1000
%1MgSiO ₃	97	0	800
%1Bentonit	98	0	700
%1(Bentonit + MgSiO ₃)	97	0	900
%1Na ₂ SO ₄	97	360	2050
%1Silikajel	97	0	626
%1MgSO ₄	98	560	599
%1Alüminyum Silikat	97	0	572
%1Gritalk	98	0	3112
%1CaCl ₂	97	640	1517
%1.5 Bentonit	97	0	540
%1.5Alüminyum silikat	98	0	553
%1.5 Silikajel	98	0	439
%2 Bentonit	97	0	552
%2 Alüminyum silikat	98	0	532
%2 Silikajel	98	0	531

Biodizel, 3.2.1.4’de verilen yöntemle göre su ile yıkama işlemi yapıp,yıkama sonrası ayırma hunisinde su ve biodizel fazı ayrılarak üretilmiştir. Bu şekilde elde edilen biodizel, farklı adsorban maddeler veya adsorban maddelerin karışımları ile muamele edilerek su ve sabun değerlerinin nasıl değiştiği incelenmiştir. Bu çalışmalardan elde edilen biyodizellerin analiz sonuçları Çizelge 4.5.’de verilmiştir.

Çizelge 4.5.'de verilen adsorban maddelerin biyodizel ile muamele yöntemleri 3.2.2.10 - 3.2.2.18 yöntemlerinde verilmiştir.

Çizelge 4.5.'de başlangıçta adsorban maddeler ile muamele edilmeden üretilen biyodizelin su muhtevası ve sabun değerinin çok yükseldiği görülmektedir. Adsorbanların amaçlandığı gibi su muhtevasını düşürmede çok etkili olmadığı görülmüştür.

Çizelge 4.5. Biyodizel yıkama işlemi uygulanarak üretilip, adsorbanlarla muamele ile elde edilen biyodizellerin analiz sonuçları

Özellikler	Ester içeriği (%)	Sabun Değeri (ppm)	Su Muhtevası (ppm)
Biyodizel	94-98	1096	1404
%1MgSiO ₃	98	0	656
%1Bentonit	98	0	850
%1(Bentonit + MgSiO ₃)	97	0	1000
%1Na ₂ SO ₄	97	165	2900
%1CaCl ₂	97	320	2100
%1Silikajel	97	0	610
%1Aluminyum Silikat	98	0	670
%1.5 Bentonit	97	0	737
%1.5 Magnesol	98	0	804
%1.5CaCl ₂	97	960	505
%1.5Na ₂ SO ₄	97	248	926
2(Bentonit + CaCl ₂)	97	0	827
%2(Bentonit + Na ₂ SO ₄)	97	0	1030

Yaptığımız araştırmalar sonucunda metanolütamolarak uzaklaştırılmamış biodizelin adsorban maddelerle muamele edildiği takdirde yeterli verimin alınamadığı bilgisine ulaşılmıştır. Bu nedenle 3.2.1.6'da verilen yöntemle

üretilenbiodizelin metanolü evaporatör ile uzaklaştırılmıştır.Elde edilen biyodizel adsorban maddeler ile 3.2.2.19’da verilen yönteme göre muamele edilmiştir.

Deneyler sırasında $Al_2O_3SiO_2$, Silikajel, $MgSiO_3$, Magnesol adsorbanları 3.2.2.19’da verilen yöntemle, %1 oranında kullanılmıştır.Çalışmalar sonucu elde edilen biyodizellerin analizleri yapılarak karşılaştırılmıştır(çizelge 4.6.).

3.2.1.6.’da verilen yöntem ile elde edilen biyodizelin analiz sonuçları incelendiğinde su muhtevası değerinin oldukça düşük olduğu görülmektedir. Biyodizelin adsorban maddelerle muamele sonrası flitre edilmesi sonucu su muhtevasının arttığı görülmektedir.

Çizelge 4.6. Biodizel üretildikten sonra methanolü uzaklaştırılıp adsorbanlar ile muamele edilen biyodizellerin analiz sonuçları

Özellikler	Ester içeriği (%)	Sabun Değeri (ppm)	Su Muhtevası (ppm)
Biyodizel	98	186	568
%1 $MgSiO_3$	97	0	754
%1Silikajel	97	0	712
%1Alüminyum silikat	98	0	768
%1 Magnesol	98	0	740

Biyodizel üretimi için,3.2.1.2. ve 3.2.1.3. yöntemlerinde verildiği gibi farklı ikikatalizör kullanılmış, adsorbanlar ile belirtilen oranlarda muamele edilmiş ve analiz sonuçları karşılaştırılmıştır. 3.2.1.3.’de verilen yöntemle NaOH katalizörü kullanılarak biyodizel üretilmiştir(B3). Bu biyodizel magnesol+bentonit adsorbanı ile 3.2.2.20’de verilen yönteme göre muamele edilmiş ve buradan elde edilen biyodizelin analizleri yapılmıştır (A1). Yine B3 biyodizeli kullanılarak magnesol+perlit+bentonit adsorbanı ile 3.2.2.21’de belirtildiği gibi muamele edilmiştir (A2). 3.2.1.2.’de verilen yöntem ile sodyum metilat katalizörü kullanılarak biyodizel elde edilmiştir (B2). Buradan elde edilen biyodizel magnesol+bentonit karışım adsorbanı ile 3.2.2.22.’de verilen yönteme göre muamele edilip elde edilen biyodizelin analizleri yapılmıştır (A3).

Magnesol+bentonit+perlit karışım adsorbanı ile (B2) biyodizeli muamele edilerek, buradan elde edilen biyodizelin (A4) analizleri yapılarak sonuçlar karşılaştırılmıştır.

Çizelge 4.7. Farklı katalizörler ile üretilen biyodizeller ve adsorban ile muamele sonrası oluşan biodizellerin analiz sonuçları

Özellikler	B2	B2-A1	B2-A2	B3	B3-A3	B3-A4
Ester içeriği %	96	96	96	97	97	97
Sabun Değeri ppm	232	0	0	304	0	0
Su Muhtevası ppm	504	551	539	584	562	604

Analizleri yapılan farklı katalizörler ile elde edilen biyodizeller (B2,B3) su muhtevası sonuçları incelendiğinde(çizelge 4.7); NaOH katalizörü ile üretilen biyodizelin(B3) su muhtevasının biraz yüksek olduğu görülmektedir. Yine aynı şekilde sabun değeri de B3’de bir miktar yüksek çıkmıştır. Üretilen biyodizellerin adsorbanlarla muamele sonrası analiz sonuçları incelendiğinde (çizelge 4.7.); adsorbanların sabun değerini düşürdüğü ancak su muhtevasını bir miktar yükselttiği görülmektedir.

Biodizelin su muhtevası yeterince düşürülemediğinden, vakum pompası ile suyunu uzaklaştırıp, adsorban maddeleri muamele edilerek deneyler tekrarlanmıştır. Bu denemeleri yapmak için NaOH kullanarak biodizel üretilmiş ve analiz sonuçları incelenmiştir. Bu biodizelin suyu uzaklaştırılıp (3.2.1.5) analizleri yapılmıştır. Üretilen biyodizel yöntem 3.2.2.24 ve 3.2.2.25’de verildiği şekilde bentonit, magnesol, CaCl₂, Na₂SO₄, bentonit+CaCl₂, bentonit+Na₂SO₄ adsorbanları ile muamele edilip, elde edilen biyodizellerin analiz sonuçları çizelge 4.8.’de verilmiştir.

Çizelge 4.8. Üretildikten sonra suyu uzaklaştırılıp, adsorbanlarla muamele sonrası elde edilen biyodizellerin analiz sonuçları

Özellikler	Ester içeriği (%)	Sabun Değeri (ppm)	Su Muhtevası (ppm)
Biyodizel	97	920	656
%1.5 Bentonit	97	0	737
%1.5 Magnesol	97	0	804
%1.5 CaCl ₂	97	960	505
%1.5 Na ₂ SO ₄	97	186	926
%2(Bentonit+ CaCl ₂)	97	0	827
%2(Bentonit+ Na ₂ SO ₄)	97	0	1030

Ağartma toprağı konusunda uzman bir firma olan Süd-Chemie’den Tonsil 215, 570, 919 ticari olarak satılan adsorban maddeler alınmış ve çalışmalarımızda kullanılmıştır. Tonsil 215, 570, 919, Mg(NO₃)₂, Ca(NO₃)₂biyodizel ile muamele edilerek su adsorblama kapasiteleri incelenmiştir (3.2.2.28). Yine ticari olarak satılan ve su adsorblama kabiliyeti yüksek olduğu bilinen jelakril, silikajel ile birlikte kullanılarak biyodizel ile muamele edilmiştir (3.2.2.29). Elde edilen biyodizellerin analiz sonuçları çizelge 4.9’da verilmiştir.

Silikajel 3.2.1.3.’de verilen yöntemle sentezlenen bir adsorban olup, sentezsırasında 300 °C kül fırınında bekletilmiştir. Sentezlenen silikajel, biyodizel ile 3.2.2.26’da verilen yöntemle göre muamele edilmiştir(S1). Silikajel yine 3.2.1.3.’de verilen yöntem ile sentezlenip bu kez 400 °C’ de kurutulmuştur. Daha sonra tekrar biyodizel ile muamele edilmiş(S2) analiz sonuçları değerlendirilmiştir (çizelge 4.9).

Silikajel farklı sıcaklıklarda kurutulurken bünyesinde kalmış olabilecek su uzaklaştırmaya çalışılmıştır.Farklı sıcaklıklar uygulanarak üretilen silikajel, biyodizel ile muamele edildiğinde su muhtevası analiz sonuçları arasında önemli bir farklılık oluşmadığıçizelge 4.9’dagörülmektedir.

Çizelge 4.9. Farklı adsorban maddelerle muamele edilen biyodizellerin analiz sonuçları

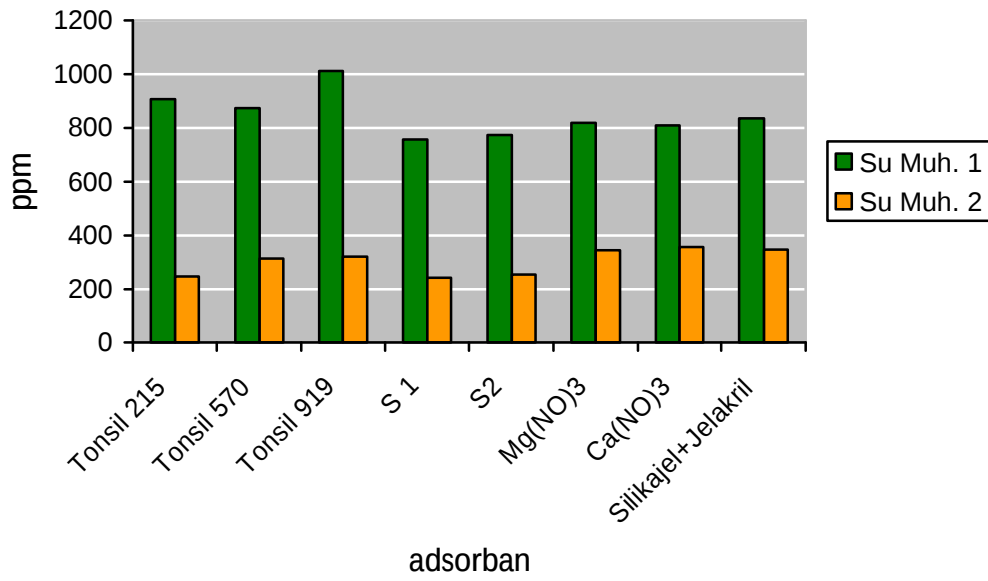
Özellikler	Biyodizel	S1	S2	215	570	919	Mg (NO ₃) ₂	Ca (NO ₃) ₂	Silikajel + Jelakril
Ester İçeriği %	97-98	97	98	98	98	98	98	98	98
Sabun D. (ppm)	500-700	0	0	0	0	0	0	0	0
Su Muh. (ppm)	500-1000	757	774	908	875	1010	819	809	836
SFTN °C	-17	-15	-16	-11	-13	-12	-13	-12	-16
Oks.Kararlılığı(sa)	6	6	6	6	6	6	6	6	6
ICP Analizleri:									
Na ppm	19,350	0,501	0,293	0,190	0,130	0,266	0,248	0,533	0,500
P ppm	2,723	1,076	1,520	0,546	0,670	0,801	0,612	0,245	1,245
Mg ppm	2,418	0,240	0,383	0,133	0,227	0,101	1,100	0,105	0,215
Ca ppm	1,841	0,348	0,733	0	0,620	0	0,410	0,946	0,346
K ppm	0,874	0,611	0,769	0,727	0,714	0,635	0,643	0,545	0,645

Analiz sonuçları incelendiğinde çizelge 4.9'dan görüldüğü gibi su muhtevası değerinin kullanılan adsorbanlar ile istenilen seviyeye düşmediği görülmektedir. SFTN(soğuk filtre tıkama noktası tayini) sonuçları incelendiğinde silikajel kullanıldığında başlangıçta kullanılan biyodizele göre çok fazla değişiklik göstermediği, diğerlerinde ise yükseldiği görülmektedir. Başlangıçta adsorban ile muamele edilmemiş biyodizelin ICP analizi sonuçlarında TSE EN14214 standardına uygun olmayan sadece Na miktarıdır. Bütün adsorbanlar Na miktarını standarda uygun değer olan 5 ppm'in altına düşürmüştür.

Biyodizel numunelerinin farklı adsorbanlarla muamele edilmesinden sonra yapılan su muhtevası analiz sonuçları TSE EN14214 standardında verilen <500ppm değerinin altına düşürülememekte ve çoğu zaman olduğundan daha fazla yükselmektedir. Bu nedenle biyodizel adsorban ile muamele edildikten sonra filtre edilip alınan örneklerin su muhtevaları ölçülmüştür. Daha sonra 105°C etüvde 2 saat bekletilerek tekrar su muhtevası analizi yapılmıştır. Bu denemeler için, çizelge 4.9.da analiz sonuçları verilen adsorban maddelerle muamele edilmiş biyodizeller kullanılmıştır. Bu biyodizellerin, su muhtevası analiz sonuçları(su

muhtevası1), etüvde beklemiş olan biyodizellerin su muhtevası analiz sonuçları (su muhtevası 2) olarak tanımlanmıştır.

Biyodizelin su muhtevasının adsorban ile muamele öncesine göre yüksek olduğuna, etüvde bekletme işlemi sonrasında TSE EN14214 standardına uygun değere düştüğü görülmektedir (şekil 4.1.).



Şekil 4.1. Su muhtevasının başlangıçtaki miktarı(su muh 1) ve etüvde bekleme sonrası (su muh 2)değişimi,

Bütün bu çalışmalar sonucunda, biodizel üretiminde adsorban madde ile muamele işlemi sırasında su muhtevasının düştüğü, fakat adsorbanla muamaleden sonra filtreleme işleminde biodizelin hava ile temasa geçtiği ve biodizelin rutubet almasıyla su muhtevasının yükseldiği anlaşılmaktadır. Bu sonucu desteklemesi açısından, biodizel adsorban ile muamele edildikten sonra diğer çalışmalarda olduğu gibi filtreleme işlemi yapılmamış, onun yerine desikatörde dinlendirilerek adsorbanın çökmesi sağlanmış ve üst fazda bulunan biodizelden dekante edilerek alınan örneklerde analizler yeniden yapılmıştır(3.2.1.7).

Biyodizel silikajel ile 3.2.1.7’de verilen yöntemle göre muamele edilerek analiz sonuçları incelendiğinde (çizelge.4.10.) su muhtevasının TSE EN14214 standardına uygun olduğu görülmektedir.

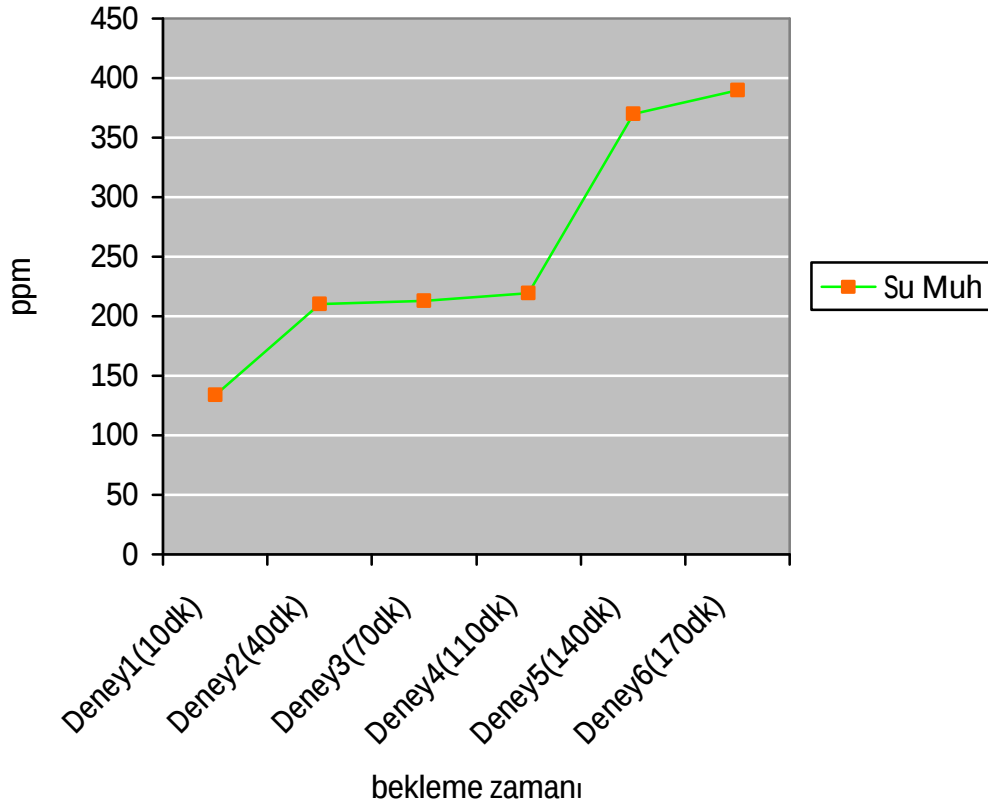
Çizelge4.10. Silikajel ile muamele sonrası elde edilen biyodizelin analiz sonuçları

Özellikler	Biyodizel	%2 Silikajel
Ester İçeriği %	97-98	98
Sabun D. (ppm)	500-700	0
Su Muh. (ppm)	500-1000	247
SFTN °C	-17	-15
Oks.Kararlılığı (sa)	6	6
ICP Analizleri:		
Na ppm	19,350	0.314
P ppm	2,723	1.340
Mg ppm	2,418	0.453
Ca ppm	1,841	0.668
K ppm	0.874	0.750

Adsorbanla muamele edilen biodizelin filtrasyon sırasında su muhtevasının yükselmesinin anlaşılmasına katkıda bulunmak için biodizelin atmosfere açık ortamda süzülmesi sırasında zamanla, tuttuğunem miktarını ölçmek amacıyla denemeler yapılmış ve analiz sonuçları yardımıyla biodizelin su absorbsiyonunun zamanla değişimi incelenmiştir.

Üretilen biodizelin adsorban ile muamele edilmesinden sonra kapalı ortamda 10 dk dinlendirilip üst kısmından örnek alınarak su muhtevası ölçülmüştür (Deney1). Sonra biodizel atmosfere açık ortamda bekletilerek,30 dk aralıklarla su muhtevası analizleri yapılmış sonuçlar şekil 4.2.'de verilmiştir.

Atmosfere açık filtrasyon yapıldığında biodizelin nem tutmasinedeniyle su muhtevasında artma gözlenmiş ve sonuçlar istenilen standart değerlerin üzerinde bulunmuştur.



Şekil 4.2. Su muhtevası analiz sonucunun zamanla değişimi

4.3.Sentezlenen Silikajellerin Biodizel İle Muamelesi Sonucu Elde Edilen Bulgular

Silikajel 3.2.3.1 - 3.2.3.6. arasında verilen yöntemlerde anlatıldığı gibi 6 farklı şekilde sentezlenmiştir. Silikajel numuneleri biodizel ile %2 oranında 3.2.2.5.'de verilen yöntemle göre muamele edilmiştir. Adsorbanla muamele sonrası filtreleme işlemi yapılmadan 10 dk partiküllerin dibe çökmesi için desikatörde bekletilmiş ve üstten dekantasyon ile örnek alınmıştır. Zaman kaybetmeden su muhtevası ölçülmüştür. Bu işlem 6 farklı yöntemle elde edilen silikajel numuneleri için tekrarlanmıştır. Elde edilen biyodizellerin analizleri yapılarak sonuçlar çizelge 4.11'de verilmiştir.

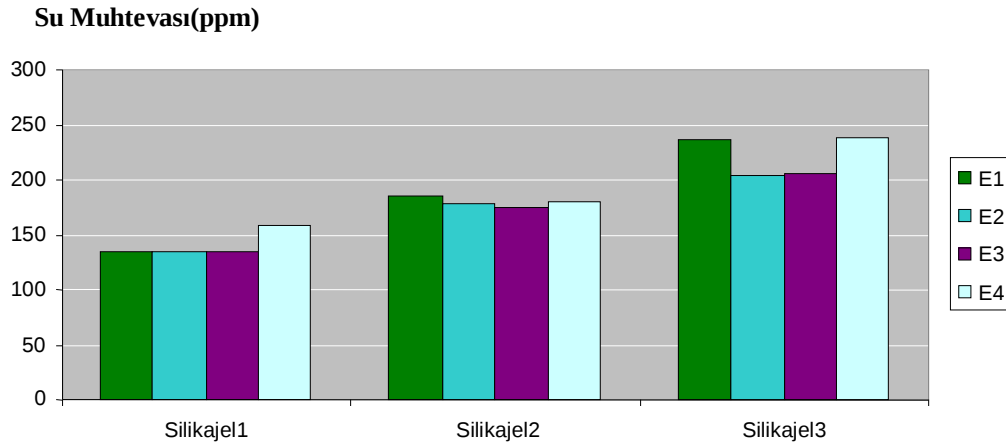
Çizelge 4.11. Sentezlediğimiz silikajel numuneleri ile muamele edilen biyodizelin analiz sonuçları

Özellikler	Biyodizel	Silika jel 1	Silika jel 2	Silika jel 3	Silika jel 4	Silika jel 5	Silika jel 6
Ester İçeriği %	97-98	98	98	98	98	98	98
Sabun D. (ppm)	500-700	0	0	24	0	0	0
Su Muh. (ppm)	500-1000	247	183	204	214	190	185
SFTN °C	-17	-15	-12	-11	-13	-10	-7
Oks.Kararlılığı(sa	6	6	6	6	6	6	6
ICP Analizleri:							
Na ppm	19,350	0.314	1.190	0.790	1.055	0.790	0.293
P ppm	2,723	1.340	0.546	0.786	0.776	0.664	0.566
Mg ppm	2,418	0.453	0.133	0.543	0.350	0.254	0.733
Ca ppm	1,841	0.668	0.318	0.655	0.548	0.344	0.545
K ppm	0.874	0.750	0.727	0.643	0.812	0.434	0.356

Silikajel numuneleri ile yapılan analizlerde sonuçların birbirine yakın ve TSE EN14214 standardına uygun olduğu görülmektedir (çizelge 4.13).

Adsorban maddenin su tutma kapasitelerinin tanecik boyutuna göre nasıl değiştiği konusunda bilgi sahibi olmak amacıyla, Sentezlenen silikajel1,2,3 numuneleri, 3.2.3.7’de verilen yönteme göre farklı elek boyutlarına ayrılmıştır. Değişik boyutlara ayrılan silikajel numuneleri 3.2.2.5’de verilen yönteme göre biodizel ile muamele edilmiştir. Elde edilen biyodizellerde su muhtevası sonuçları şekil 4.3’de verilmiştir.

Şekil 4.3’de verildiği gibi farklı elek boyutlarına ayrılan silikajellerin su muhtevasına etkisinde önemli bir değişiklik görülmemektedir.



Şekil 4.3. Farklı elek boyutuna ayrılan silikajellerin biyodizelle muamelesi sonrasında su muhtevası değişimi

4.4. Sentezlenen Silikajeller İle İlgili Bulgular

Sentezlenerek hazırlanan ve biodizeldeadсорbanolarak kullanılan silikajellere Xr-D, Xr-F, tanecik boyutu, su ve yağ emme testi, yüzey alanı analizleri yapılmıştır. Yarı kantitatif element analizi ve Kalitatif faz (minerolojik) analizleri yapılması için farklı HCl(aq) miktarları kullanılarak üretilen silikajel1, silikajel2, silikajel3 (farklı zamanlarda sentezlenen 3 ayrı numune) ve karşılaştırma yapmak amacıyla Tonsil (ağartma toprağı), Talk, Magnesol numuneleri kullanılmıştır. Bu analizlerin sonuçları çizelge 4.12 – 4.15’de verilmiştir. Silikajel 3 numunesi sentezi farklı zamanlarda 3 kez tekrarlanmış ve analiz sonuçları a,b,c, olarak verilmiştir. Sentezlenen silikajel 3 numuneleri arasında herhangi bir farklılık yoktur.

Sentezlenen silikajel yapılarında bulunan NaCl yıkama ve saflaştırma işlemi yapılmadığı için görülmektedir. Yıkama ve saflaştırma işlemi sentez ve üretim kolaylığı sağlamak için eklenmemiştir. Silikajelin yapısının amorf olduğu ve SiO₂’nin yapısının hakim olduğu görülmektedir. Talk ve tonsil ise metal silikatların karışımı şeklindedir (çizelge 4.12.).

Çizelge 4.12. XR-D –6000 cihazı ile Cu X-ışını tüpü kullanılarak yapılan analiz sonuçları

Numune Adı	Bulunan bileşenler
Silikajel 1	1.Halite, NaCl 2.Amorf yapı gösteren bir bileşik mevcuttur. 3.Silicon Oxide SiO ₂
Silikajel 2	1.Halite, NaCl 2.Amorf yapı gösteren bir bileşik mevcuttur. 3.Silicon Oxide SiO ₂
Silikajel 3(a)	1.Halite, NaCl 2.Amorf yapı gösteren bir bileşik mevcuttur. 3.Silicon Oxide SiO ₂ 4.Silicon, Si
Silikajel 3(b)	1.Halite, NaCl 2.Amorf yapı gösteren bir bileşik mevcuttur. 3.Silicon Oxide SiO ₂ 4.Silicon, Si
Silikajel 3(c)	1.Halite, NaCl 2.Amorf yapı gösteren bir bileşik mevcuttur. 3.Silicon Oxide SiO ₂ 4.Silicon, Si
Silakajel 4	1.Halite, NaCl 2.Amorf bir yapı vardır.
Silikajel 5	1.Halite, NaCl 2.Amorf bir yapı vardır
Silikajel 6	1.Halite, NaCl 2.Amorf bir yapı vardır.
Magnesol	1.Amorf bir yapı vardır.
Talk	1.Amorf yapı gösteren bir bileşik mevcuttur 2.Kristobalite, SiO ₂ 3.Potassium, Aluminum, Silicate, KAlSi ₃ O ₈
Bentonit	1.Kuvars, SiO ₂ 2.Feldispat 3.İllite, K _{0.7} Al ₂ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂ 4.Caminite, Mg ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₂ 5.Hercynite, FeAl ₂ O ₄

Çizelge 4.13. XR-F cihazı ile yarı kantitatif element analizi sonuçları

Numune adı	% Element	% Oksit
Silikajel 1	Al=0.234	Al ₂ O ₃ = 0.442
	Ca=0.015	CaO=0.021
	Cl=8.983	Cl=8.983
	Cr=0.017	Cr ₂ O ₃ =0.024
	Fe=0.115	Fe ₂ O ₃ =0.164
	K=0.066	K ₂ O=0.079
	Na=10.234	Na ₂ O=13.975
	Ni=0.004	NiO=0.005
	O=44.581	
	P=0.009	P ₂ O ₅ =0.022
	S=0.023	SO ₃ =0.057
	Si=35.704	SiO ₂ =76.383
	Ti=0.012	TiO ₂ =0.020
	Zn=0.003	ZnO=0.004
Silikajel 2	Al=0.255	Al ₂ O ₃ = 0.482
	Ca=0.017	CaO=0.024
	Cl=16.656	Cl=16.656
	Cr=0.023	Cr ₂ O ₃ =0.034
	Fe=0.086	Fe ₂ O ₃ =0.122
	K=0.069	K ₂ O=0.083
	Na=7,834	Na ₂ O=10,559
	Ni=0.003	NiO=0.004
	O=42.514	
	P=0.016	P ₂ O ₅ =0.037
	S=0.036	SO ₃ =0.090
	Si=33.602	SiO ₂ =72.004
	Ti=0.010	TiO ₂ =0.016
	Zn=0.003	ZnO=0.004
Silikajel 3(a)	Al=0.145	Al ₂ O ₃ = 0.273
	Ca=0.028	CaO=0.039
	Cl=20.975	Cl=20.975
	Cr=0.027	Cr ₂ O ₃ =0.039
	Fe=0.079	Fe ₂ O ₃ =0.112
	K=0.072	K ₂ O=0.087
	Na=5.933	Na ₂ O=7.997
	Ni=0.003	NiO=0.004
	O=39.804	
	P=0.021	P ₂ O ₅ =0.048
	S=0.047	SO ₃ =0.118
	Si=32.855	SiO ₂ =70.289
	Ti=0.009	TiO ₂ =0.015
	Zn=0.002	ZnO=0.003

Çizelge 4.13.

Numune adı	% Element	% Oksit
Silikajel 3(b)	Al=0.156	Al ₂ O ₃ = 0.296
	Ca=0.009	CaO=0.012
	Cl=28.332	Cl=28.332
	Cr=0.017	Cr ₂ O ₃ =0.024
	Fe=0.070	Fe ₂ O ₃ =0.100
	K=0.076	K ₂ O=0.091
	Mg=0.024	MgO=0.040
	Na=8.172	Na ₂ O=11.016
	Ni=0.003	NiO=0.004
	O=35.056	
	S=0.022	SO ₃ =0.054
	Si=28.053	SiO ₂ =60.015
	Ti=0.007	TiO ₂ =0.012
	Zn=0.003	ZnO=0.004
Silikajel 3(c)	Al=0.050	Al ₂ O ₃ = 0.095
	Cl=14.261	Cl=14.261
	Cr=0.016	Cr ₂ O ₃ =0.023
	Fe=0.035	Fe ₂ O ₃ =0.051
	K=0.024	K ₂ O=0.029
	Mg=0.042	MgO=0.069
	Mo=0.001	MoO ₃ =0.002
	Na=4.412	Na ₂ O=5.948
	O=43.986	
	S=0.012	SO ₃ =0.029
	Si=37.152	SiO ₂ =79.480
	Ti=0.006	TiO ₂ =0.010
	Zn=0.003	ZnO=0.003
Silikajel 4	Al=0.397	Al ₂ O ₃ = 0.750
	Ca=0.022	CaO=0.030
	Cl=10.696	Cl=10.696
	Cr=0.015	Cr ₂ O ₃ =0.021
	Fe=0.095	Fe ₂ O ₃ =0.136
	K=0.075	K ₂ O=0.090
	Na=9.228	Na ₂ O=12.439
	O=44.021	
	S=0.094	SO ₃ =0.235
	Si=35.291	SiO ₂ =75.499
	Ti=0.047	TiO ₂ =0.079
	Zn=0.020	ZnO=0.025

Çizelge 4.13.

Numune adı	% Element	% Oksit
Silikajel 5	Al=0.200	Al ₂ O ₃ = 0.377
	Ca=0.007	CaO=0.009
	Cl=17.162	Cl=17.162
	Cr=0.011	Cr ₂ O ₃ =0.016
	Fe=0.033	Fe ₂ O ₃ =0.047
	K=0.031	K ₂ O=0.037
	Na=5.642	Na ₂ O=7.606
	O=41.972	
	S=0.058	SO ₃ =0.144
	Si=34.833	SiO ₂ =74.519
	Ti=0.041	TiO ₂ =0.069
	Zn=0.012	ZnO=0.015
Silikajel 6	Al=0.274	Al ₂ O ₃ = 0.518
	Ca=0.010	CaO=0.015
	Cl=18.717	Cl=18.717
	Cr=0.016	Cr ₂ O ₃ =0.023
	Fe=0.040	Fe ₂ O ₃ =0.057
	K=0.045	K ₂ O=0.054
	Na=6.306	Na ₂ O=8.501
	O=40.882	
	S=0.100	SO ₃ =0.249
	Si=33.556	SiO ₂ =71.787
	Ti=0.030	TiO ₂ =0.050
	Zn=0.024	ZnO=0.030
Talk	Al=7.493	Al ₂ O ₃ = 14.158
	Ba=0.051	BaO=0.057
	Ca=0.406	CaO=0.568
	Cl=0.085	Cl=0.085
	Cr=0.013	Cr ₂ O ₃ =0.019
	Fe=0.499	Fe ₂ O ₃ =0.714
	Ga=0.002	Ga ₂ O ₃ =0.002
	K=3.979	K ₂ O=4.793
	Mg=0.141	MgO=0.234
	Mn=0.038	MnO ₂ =0.060
	Mo=0.006	MoO ₃ =0.009
	Na=1.387	Na ₂ O=1.869
	Ni=0.003	NiO=0.004
	O=49.677	
	P=0.009	P ₂ O ₅ =0.021
	Pb=0.006	PbO=0.006
	Rb=0.012	Rb=0.012
	Si=36.122	SiO ₂ =77.277
	Sr=0.007	SrO=0.008
	Ti=0.052	TiO ₂ =0.087
	Y=0.003	Y ₂ O ₃ =0.007
	Zn=0.003	ZnO=0.004
	Zr=0.005	ZrO ₂ =0.007

Çizelge 4.13.

Numune adı	% Element	% Oksit
Bentonit(ağartma toprağı)	Al=6.818	Al ₂ O ₃ = 12.883
	Ba=0.059	BaO=0.066
	Ca=0.561	CaO=0.784
	Cl=0.043	Cl=0.043
	Cr=0.015	Cr ₂ O ₃ =0.022
	Fe=1.799	Fe ₂ O ₃ =2.572
	Ga=0.035	Ga ₂ O ₃ =0.003
	K=1.543	K ₂ O=1.859
	Mg=1.739	MgO=2.883
	Mn=0.035	MnO ₂ =0.056
	Na=0.069	Na ₂ O=0.093
	Nb=0.001	Nb ₂ O ₅ =0.002
	Ni=0.004	NiO=0.005
	O=50.570	
	P=0.037	P ₂ O ₅ =0.084
	Pb=0.003	PbO=0.003
	Rb=0.010	Rb=0.010
	S=0.776	SO ₃ =1.938
	Si=35.642	SiO ₂ =76.250
	Sr=0.009	SrO=0.011
	Ti=0.239	TiO ₂ =0.389
	Y=0.003	Y ₂ O ₃ =0.004
	Zn=0.004	ZnO=0.005
	Zr=0.019	ZrO ₂ =0.026
Magnesol	Al=0.095	Al ₂ O ₃ = 14.158
	Ca=0.200	CaO=0.568
	Cl=0.119	Cl=0.085
	Cr=0.012	Cr ₂ O ₃ =0.019
	Fe=0.037	Fe ₂ O ₃ =0.714
	K=0.015	K ₂ O=4.793
	Mg=12.144	MgO=0.234
	Mn=0.005	MnO ₂ =0.060
	Na=0.695	Na ₂ O=1.869
	O=50.197	
	P=0.033	P ₂ O ₅ =0.021
	S=0.621	SO ₃ =1.551
	Si=35.796	SiO ₂ =76.580
	Ti=0.007	TiO ₂ =0.012
	Zn=0.004	ZnO=0.005
	Zr=0.020	ZrO ₂ =0.026

Çizelge4.13.'de XR-F ile Silikajel1'de % 76.383, Silikajel2'de %72.004, Silikajel3(a)'de %70.289, Silikajel3(b)'de %60.015, Silikajel3(c)'de %79.480, Silikajel4'de %75.499, Silikajel5'de %74.519, Silikajel6'da %71.787 SiO₂bulunduğu görülmektedir. Yapı Na ve Cl'da içermekte olup, muhtemelen önemli oranda NaCl şeklinde bulunmaktadır. Talk'da %77.277, Tonsil'de %76.250, Magnesol'de %76.580 SiO₂bulunmakta olup,sentezlenen yapılardan Silikajel3(c), Silikajel1 ve Silikajel4 bunlara en yakın değerlere sahiptir. Diğer silikajellerin SiO₂değerleride çok farklı olmayıp bunların değerleri biraz düşüktür.

Çizelge 4.14. Tane boyutu dağılım analizi sonuçları

HCl(aq) miktarı	Elek boyutu	Tane boyutu dağılım analizi		
		d (0.10) μ m	d (0.50) μ m	d (0.90) μ m
Silikajel 1	E 1	3,90	21,19	56,11
Silikajel 1	E 2	3,61	20,63	48,55
Silikajel 1	E 3	7,96	46,56	209,36
Silikajel 1	E 4	7,57	34,71	81,21
Silikajel 2	E1	3,86	22,14	59,43
Silikajel 2	E2	5,47	28,15	69,35
Silikajel 2	E3	6,25	45,21	85,44
Silikajel 2	E4	5,33	33,84	72,25
Silikajel 3	E 1	3,74	23,22	62,37
Silikajel 3	E 2	5,55	30,79	102,79
Silikajel 3	E 3	6,31	32,11	86,84
Silikajel 3	E 4	5,76	34,71	68,67
Silikajel 4		2,83	27,81	41,59
Silikajel 5		5,47	28,50	71,63
Silikajel 6		5,35	28,09	71,20
Magnesol		4,42	16,27	38,82
Talk		20,06	63,09	127,71
Bentonit (ağartma toprağı)		4,49	22,79	78,59

d (0.10) : Numunenin %10'nun geçtiği boyut

d (0.50) : Numunenin %50'sinin geçtiği boyut

d (0.90) : Numunenin %90'ının geçtiği boyut

Çizelge 4.14'de Magnesol, Talk ve Tonsil'in tanecik dağılımları elde edilen ile mukayese edildiğinde; sentezlenen silikajellerden Talk daha iri

tanecikli, Magnesol daha ince tanecikli, Tonsil benzer tanecik büyüklüğü dağılımındadır.

Çizelge 4.15. Yüzey alanı, Yağ emme, Su emme analiz sonuçları

Numune Adı	Elek boyutu	Yüzey alanı (m ² /g)	Yağ Emme (g/ml, 100 gr numune)	Su Emme 100 g numune
Silikajel 1	E 1	5,97	1,2378	80,78
Silikajel 1	E 2	21,05	0,8692	115,05
Silikajel 1	E 3	29,40	0,3937	107,10
Silikajel 1	E 4	6,55	1,0767	92,87
Silikajel 2	E1	115,50	1,4623	70,25
Silikajel 2	E2	130,50	1,1532	75,26
Silikajel 2	E3	166,62	1,0680	80,56
Silikajel 2	E4	145,33	1,1133	72,32
Silikajel 3	E 1	127,95	1,5346	65,16
Silikajel 3	E 2	166,95	1,2735	78,52
Silikajel 3	E 3	182,03	1,1066	90,36
Silikajel 3	E 4	170,83	1,1635	85,95
Silikajel 4		0,382	1,8610	74,78
Silikajel 5		166,07	1,1760	77,7
Silikajel 6		141,07	1,0900	81,4
Magnesol		472,92	1,7420	170,7
Talk		0,80	0,5139	198,7
Bentonit (ağartma toprağı)		228,4	1,0010	91,78

Çizelge 4.15.'de yüzey alanı, yağ emme, su emme değerleri incelendiğinde, yüzey alanı arttıkça yağ emme kabiliyeti artmakta, ancak su emme kabiliyeti azalmaktadır. Yağ emme kabiliyeti az olanlarda su emme kabiliyeti daha fazla olduğu görülmektedir. Bunun için su emme kabiliyeti önemli olduğundan yüzey alanı daha düşük olan adsorbanların bu bakımdan uygun olacağı düşünülmektedir. Sentezlenen silikajeller arasında Silikajel3, E3 elek boyutunda olan en yüksek yüzey alanı ve su emme kabiliyetine sahiptir.

Silikajel1-6 sentezlerinde asit miktarı (HCl(aq)) değişiklik gösterdiğinden, sentez sonucu oluşan silikajel miktarları da değişiklik göstermektedir. Bu değişiklik 3.2.3.8'de ki yöntemle göre ölçülmüştür. Sonuçlar aşağıdaki gibi olup sentezlenen silikajel miktarlarında önemli değişiklik görülmemektedir. Silikajel4-

6 ‘daki sentezlenenlerin miktarındaki düşüşün sebebi; yıkama işlemi sırasında oluşan kayıplardır.

Silikajel1 :37,6179 g	Silikajel4 :38,2550 g
Silikajel2 :40,6628 g	Silikajel5 : 32,1812g
Silikajel3 :41,7812 g	Silikajel6 :29,6685 g

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Adsorban maddelerin rolünü incelemek için yapılan çalışmalarda kullanılmak üzere, ve TSE EN14214 standardına uygun biyodizeli üretebilmek için biyodizel üretimiyle ilgili çalışmalar gerçekleştirilmiştir ve biyodizel üretimi yapılmıştır. çizelge 4.1.'de verilen sonuçlara göre B1 biyodizelinin ester içeriği düşük olduğu için bu üretim şekli tercih edilmemiştir. B4 (çizelge 4.1.) biyodizel üretimi sırasında su muhtevası aşırı derecede yükselmekte olup, üretimin bu şekilde yapılmasının uygun olmayacağı kanaatine varılmıştır. Standarda uygun biyodizelin üretimi için iki basamaklı ester değişim reaksiyonu ile sodyum metilat katalizörü kullanılarak yapılmıştır (B2). B3 üretimi biyodizelde ise NaOH katalizörü kullanılmakta fakat bu üretim, büyük miktarda üretim yapacak işletmelerde sorun olabilmektedir. Biyodizelin suyu vakumlu ortamda (B6) ve methanolü evaporasyon ile uzaklaştırılarak (B8) biyodizelleri üretilmiş, çizelge 4.2 ve çizelge 4.3.'de görüldüğü gibi su muhtevası kısmen de olsa azalmış, ancak sabun içeriği düşmediğinden adsorbanla muamele edilmesine ihtiyaç duyulmuştur.

Farklı şekillerde üretilen biyodizeller TSE EN14214 standardına uygun biyodizel elde etmek için değişik oranlarda adsorbanlar ile muamele edilmiştir. Biyodizelin Na_2SO_4 , MgSO_4 ve CaCl_2 'ün adsorbanları ile muamelesi sonucu sabun değeri standartların altına düşmediği su muhtevası değerini düşürmede de yeterince etkili olmadığı gözlenmiştir (çizelge 4.4). Bu 3 adsorbanın bentonit karışımları biyodizel ile muamele edilerek, hem sabun içeriğinin hem de su muhtevasının standartların altına düşmesi amaçlanmıştır. Bu karışımlar kullanıldığında su muhtevası analiz sonucu istenilen değerin altına inmemiştir. Bentonit, alüminyum silikat ve silikajel adsorbanları kullanıldığında diğer adsorbanlara göre su muhtevası analizi sonucunda daha uygun sonuçlara ulaşılmıştır (çizelge 4.4). Silikajel %1,5 ve %2 oranında kullanıldığında ise su muhtevası analiz sonucu değerinin standartların altına indiği gözlenmiştir (çizelge 4.4).

Biyodizel üretimi sonrasında yıkama işlemi gerçekleştiğinde (3.2.1.4), bu işlemin su muhtevası analiz sonucunu yükselttiği ve su muhtevası analiz sonucunu

standartların altına düşürmek için çizelge 4.5.'te verilen sonuçlarda görüldüğü üzere adsorban kullanımının yetersiz olduğu, üretim sırasında farklı işlemlerin eklenmesi gerektiği sonucuna varılmıştır.

Biyodizel üretildikten sonra metanolü uzaklaştırılmıştır (3.2.1.6.). Üretilen biyodizelin analiz sonuçları incelendiğinde su muhtevasının 568ppm'e kadar düştüğü gözlenmiştir. Metanolü uzaklaştırılan biyodizel adsorbanlarla muamele edilmiştir. Çizelge 4.6.'da verilen sonuçlara göre adsorbanla muamele edilen ve filtreleme işlemi uygulanan biyodizellerin su muhtevasının arttığı gözlenmiştir.

Farklı adsorban karışımları (perlit+bentonit+magnesol) kullanılan ve filtreleme işlemi uygulanan biyodizelerde su muhtevası incelenmiştir. Bu karışımlar kullanıldığında da su muhtevasının bir miktar arttığı gözlenmiştir (çizelge 4.7).

Biyodizelin su muhtevasını düşürülemediği için üretim sonrası suyu uzaklaştırılan biyodizelin adsorban maddeler ile muamelesi ve filtreleme işlemi uygulaması yapıldığında analiz sonucunda su muhtevasının yükseldiği gözlenmiştir (çizelge 4.8).

Sentezlenen ve ticari olarak satılan farklı adsorbanlar denenmiş, bu denemelerde filtrasyon işlemi yapılması dolayısıyla su muhtevası standartların altına düşürülememiştir (çizelge 4.9).

Yapılan bu çalışmalarda su muhtevasının standartların altına düşmediği, ya da başlangıçtaki değerin üzerine çıktığı görülmüştür. Bunun sebebinin adsorbanla muamele sonrası, filtreleme sırasında biyodizelin havadan rutubet tutmasıyla ilgili olduğu sonucuna varılmıştır (şekil4.2).

Bu olumsuzluğu ortadan kaldırmak için biyodizel ile %2 oranında silikajel ile muamele edilmiş, Filtreleme işlemi yapılmadan dekantasyon ile alınan biyodizelin analizleri yapılmış bütün analiz sonuçlarının standartlara uygun olduğu görülmüştür (çizelge 4.10).

Tez kapsamında biyodizel üretimi sırasındaki değişiklikler ve farklı adsorban maddelerin kullanılması ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalarda yıkama işlemi yapılmadan adsorban maddelerle su muhtevası değerinin standartlara uygun hale getirilebildiği ve sabun değerinin düşürülebildiği sonucuna varılmıştır.

Farklı yöntemlerle sentezlenen silikajel numuneleri biodizel ile muamele edilmiş analiz sonuçları incelendiğinde silikajeller arasında önemli farklılıklar görülmemiştir (çizelge 4.11). Ayrıca bu silikajeller elenerek farklı tanecik boyutlarına ayrılarak biyodizel ile muamele edilip su muhtevası analiz sonuçları incelendiğinde tanecik boyutunun, biyodizelde adsorban olarak kullanımında etkili olmadığı gözlenmiştir (şekil 4.3). Bu bulgulardan hareketle hem ekonomik hem de kullanım ve üretim kolaylığı olan silikajel sentezi yapılması için 3.2.3.2.'de verilen yönteme göre sentezlenmesinin uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

- AYDIN, K., ÖZCANLI, M., 2006. Biyodizel Üretim Yöntemleri ve İçten Yanmalı Motorlarda Kullanımı, Biyoyakıt Dünyası, Sayı 4, s. 58-65.
- CORINNE, L-D., ZEPHIRIN, M., 2000. Catalysed or Uncatalysed Esterification Reaction of Oleic Acid with 2-Ethyl Hexanol”, Applied Catalyst A:General, 204, s.223-227.
- ELEKTRİK İŞLERİ ETÜT İDARESİ (EİE) internet sayfası, www.eie.gov.tr
- FARIA, E.A., HUGO, F.R., MARQUES, S.J., SUAREZ, P.A.Z., PRADO, E.A.S., 2008. Tetramethylguanidine Covalently Bonded onto Silica Gel Surface as an Efficient and Reusable Catalyst for Tranesterification of Vegetable Oil, Applied Catalyst A:General, 338, s.72-78.
- GARPEN, J.V., CLEMENTS, D., KNOTHE, G., 2004. Biodiesel Production Technology, National Renewable Energy Laboratory, NREL/SR – 510 – 36244.
- GARPEN, J.V., CLEMENTS, D., KNOTHE, G., 2002. Biodiesel Analytic Methods, National Renewable Energy Laboratory, U.S. Department of Energy Office of Energy Efficiency and Renewable Energy,
- GRYGLEWICZ, S., 1999. Rapeseed Oil Methyl Esters Preparation Using Heterogeneous Catalysts, Bioresource Technology, 70, s. 249-253.
- HARVEY, A., P., MACKLEY, R., M., SELIGER, T., 2003. Process Intensification of Biodiesel Production Using Continuous Oscillatory Flow Reactor, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 78:338-341, U.K.
- HELVANI, Z., OTHMAN, M.R., AZIZ, N., FERNANDO, W.J.N., KIM, J. , 2009. Technologies for Production of Biodiesel Focusing on Green Catalytic Techniques , Fuel Processing Technology, 90, s.1502-1514.
- KLINKESORN, U., H-KITTIKUN, A., CHINACHOTI, P., SOPHANODORA, P., 2004. Chemical Transesterification of Tuna Oil to Enriched Omega-3 Polyunsaturated Fatty Acids”, Food Chemistry, 87, s.415-421.
- KNOTHE, G., JURGEN, K., GARPEN, J.V., 2005. The Biodiesel Handbook, AOCS Pres, ISBN 1-893997-79-0, Illinois, U.S.

- KORBITZ, W., 1999. Biodiesel Production in Europe and North America, an Encouraging Prospect, *Renewable Energy*, 16, s.1078-1083.
- MASOUD, Z., WAN DAUD, W.M.A., AROUA, K.M., 2009. Activity of Solid Catalysts for Biodiesel Production, *Fuel Processing Technology*, 90., s. 770-777.
- MAZIERI, V.A., VERA, C.R., YORI, J.C., 2008. Adsorptive Properties of Silica Gel for Biodiesel Refining, *Energy & Fuels*, 22, s.4281-4284.
- USTA, N., ÖZTÜRK, E., CAN, O., CONKUR, E.S., NAS, S., A.H.C., CAN, A.C., TOPCU, M., 2005. Combustion of Biodiesel Fuel Produced from Hazelnut Soapstock/Waste Sunflower Oil Mixture in a Diesel Engine, *Energy Conversion and Management*, 46, s.741-755.
- PREDJOJEVIC, Z., 2008. The Production of Biodiesel from Waste Frying Oils: A Comparison of Different Purification Steps, *Fuel*, 87, s.3522-3528.
- RAMU, S., LINGAIAH, N., PRABHAVATHI DEVI, B.L.A., PRASAD, R.B.N., SURYANARAYANA, I., SAI PARASAD, P.S., 2004. Esterification of Palmitic Acid with Methanol Over Tungsten Oxide Supported on Zirconia Solid Acid Catalysts: Effect of Method of Preparation of the Catalyst on its Structural Stability and Reactivity, *Applied Catalyst A:General*, 276, s. 163-168.
- RASHTIZADEH, E., FARZANEH, F., GHANDI, M., 2010. A Comparative Study of KOH Loaded on Double Aluminasilicate Layers, Microporous and Mesoporous Materials as Catalyst for Biodiesel Production Via Transesterification of Soybean Oil, *Fuel*.
- VICENTE, G., MARTINEZ, M., ARACIL, J., 2004. Integrated Biodiesel Production: a Comparison of Different Homogeneous Catalysts Systems, *Bioresource Technology*, 92, s.297-305.
- WARABI, Y., KUSDIANA, D., SAKA, S., 2003. Reactivity of Triglycerides and Fatty Acids of Rapeseed Oil in Supercritical Alcohols, *Bioresource Technology*, Japan.

XIANGMEI, M., CHENA, G., WANG, Y., 2008. Biodiesel Production from Waste Cooking Oil Via Alkali Catalyst and Its Engine Test, Fuel Process, Technol.

ÖZGEÇMİŞ

24.01.1980 yılında Gaziantep’te doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Tarsus/MERSİN’de tamamladı. 1997 yılında başladığı İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Bölümü’nden 2001 yılında mezun oldu ve aynı yıl Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Anorganik Kimya Anabilim dalında yüksek lisansa başladı ve 2004 yılında tamamladı. 2005 yılında aynı anabilim dalında doktora çalışmasına başladı. Çukobirlik Merkez Yağ Fabrikası Laboratuar Şefi olarak 2002–2010 yılları arasında görev yaptı. Evli ve bir çocuk annesidir.