

HETEROJEN KATALİZÖR VARLIĞINDA SOYA YAĞINDAN BİYODİZEL ÜRETİMİ

Utku ARSLAN¹
Özgür SÖNMEZ²

Özet

Biyodizel üretiminde katalizörler önemli rol oynamaktadırlar. Heterojen katalizörler ticari homojen katalizörler ile karşılaştırıldığında, ayırmada kolaylık ve tekrar kullanılabilirlik gibi avantajları vardır. Bu nedenle son yıllarda heterojen katalizör kullanarak biyodizel üretimine yönelik birçok çalışma yapılmaktadır. Bu çalışmada soya yağından biyodizel üretmek için heterojen katalizörler olarak CaO ve grafen oksit kullanılmıştır. Satın alınan CaO çeşitli sıcaklıklarda aktiveleştirildikten sonra kullanılmıştır. Grafen oksit, grafit tozundan Hummers yöntemi ile hazırlanmıştır. CaO'ın sentezlenen grafen oksitten daha etkili olduğu gözlenmiştir. Katalizör miktarının, aktiveleştirme sıcaklığının ve reaksiyon süresinin artması ile biyodizel veriminin arttığı bulunmuştur. En yüksek biyodizel verimi, 900 °C de aktiveleştirilmiş CaO'den %15 oranında kullanıldığında ve 6 saat reaksiyon süresi sonucunda elde edilmiştir. Bu koşullarda elde edilen biyodizel verimi %99,4 olmuştur. Elde edilen biyodizellerin ester içerikleri incelenmiş ve en yüksek verim ile elde edilen biyodizeller için TS EN 14214:2012+A1:2014'e göre analizleri yapılarak mevcut standart ile limit değerleri karşılaştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Biyodizel, heterojen katalizör, kalsiyum oksit, grafen oksit, soya yağı

¹ Mersin Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü

E-Posta: utkuarslan@hotmail.com

² Mersin Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü

Adres: Mersin Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Çiftlikköy Kampusu, 33343-Mersin / Türkiye,

Tel: (0324) 361 00 01/14562 , **Faks:** (0324) 361 00 46

E-Posta: osonmez@mersin.edu.tr

Biodiesel Production from Soybean Oil in The Presence of Heterogeneous Catalyst

Abstract

Catalysts play an important role in the production of biodiesel. Heterogeneous catalysts have advantages in terms of separation and reusability compared to the traditionally used homogeneous catalysts. For this reason, there have been many studies on the production of biodiesel using heterogeneous catalysts in recent years. In this work, CaO and graphene oxide were used as heterogeneous catalysts to produce biodiesel from soybean oil. The purchased CaO was used after being activated at various temperatures. Graphene oxide was prepared from graphite powder by Hummers method. It has been observed that CaO is more effective than the synthesized graphene oxide. Increase in the amount of catalyst, the activation temperature and the increase of the reaction time, the biodiesel yield was found to be increased. The highest biodiesel yield was obtained when 15% of CaO activated at 900 ° C was used in 6 h of reaction time. The biodiesel yield obtained under these conditions was 99.4%. The ester content of the obtained biodiesel was examined and the biodiesel obtained with the highest yield was analysed according to TS EN 14214: 2012 + A1: 2014 and the limit value was compared with the standards.

Keywords: Biodiesel, heterogeneous catalyst, calcium oxide, graphene oxide, soybean oil

GİRİŞ

Amerika Birleşik Devletleri Enerji Bilgi İdaresinin 2016 uluslararası enerji görünümü raporunda, dünya toplam enerji tüketiminin önemli ölçüde arttığını belirtilmiştir. Bu raporda, 2012'den 2040'a kadar 28 yıllık dönem boyunca dünya çapında enerji tüketimi önemli ölçüde artacağı öngörülmüştür (Gebremariam, 2017). Hızla büyüyen gelişen ülkelerde, yaşam standartlarının artması ve gittikçe daha fazla enerji isteyen daha ekonomik faaliyetlerin ortaya çıkması ile birlikte enerji talebi de hızla artmaktadır. Ham petrol, kömür ve gaz gibi fosil yakıtlar dünya enerji arzının ana temel kaynaklarıdır. Bununla birlikte, fosil yakıtlar bir süre sonra tükenecek olması ve asit yağmuru, sera etkisi gibi kullanımlarından kaynaklanan çevre sorunları nedeniyle yenilenebilir enerji kaynakları ve biyoyakıtlar üzerine çalışılmışlar yapılmaktadır. Biyokütle ile elde edilen yenilenebilir biyoyakıtlar önemli bir potansiyele sahiptir ve dünyanın mevcut enerji potansiyelini karşılayabilir. Önemli biyoyakıtlardan biri de biyodizeldir ve gelecekte petrol dizelinin yerini alabilir (Demirbaş, 2017). Biyodizel, bitkisel yağ, hayvansal yağlar, mikroalg yağı veya atık yağlar ile birincil alkol türevi trigliseridlerin çeşitli katalizörler kullanılarak transesterifikasyon reaksiyonu ile sentezlenir (Korkut ve Bayramoğlu, 2018). Biyodizel, herhangi bir dizel motorunda değişiklik yapılmadan kullanılabilen, biyolojik olarak parçalanabilen, toksin olmayan ve çevre dostu bir yakıttır. Biyodizel ilk kez 1893 yılında Rudolp Diesel tarafından bulunmuş ve o günden beri biyodizel sentezi için çok çeşitli yöntemler kullanılmıştır. Bunlar içinden en çok bilinen ve kullanılan transesterleşme yöntemi ile biyodizel üretimidir. Bu yöntemde, yağlar bir katalizör varlığında metanol ve etanol gibi kısa zincirli bir alkol ile reaksiyona girerek yağ asidinin esterlerini ve gliserin oluştururlar (Chouhan, 2011).

Transesterleşme reaksiyonunda çok çeşitli katalizörler kullanılır. Eğer kullanılan katalizör, reaktantlar ile aynı fazda ise bu homojen katalitik transesterleşme olarak adlandırılır. Diğer taraftan katalizör, farklı fazda ise bu durumda reaksiyon, heterojen katalitik transesterleşme olarak adlandırılır. Endüstride genelde NaOH, KOH ve H₂SO₄ gibi homojen katalizörler kullanılarak biyodizel üretimi yapılmaktadır. Fakat bu tür katalizörlerin kullanımından kaynaklanan bir takım kısıtlamalar vardır. Örneğin, ürünlerin saflaştırılması ve katalizörün uzaklaştırılması için fazla miktarda enerji kullanılır. Ayrıca bu tür katalizörlerin tekrar kullanımı mümkün değildir. Ayrıca asidik ve bazik homojen katalizörler istenmeyen reaktör korozyonuna da neden olurlar (Mansir, 2017).

Diğer taraftan, heterojen katalizörler bitkisel yağların transesterleşme reaksiyonu ile biyodizel üretiminde bir takım avantajları vardır. Heterojen katalitik transesterleşme, aşağıdaki özelliklerden dolayı “yeşil teknoloji” kapsamında yer almaktadır (Lee, 2010; Chouhan, 2011).

- (1) Katalizör geri dönüştürülebilir (tekrar kullanılabilir),
- (2) Proses sırasında hiç veya çok az miktarda atık su üretilir
- (3) Biyodizelin gliserinde ayrılması çok daha kolaydır

Biyodizel üretiminde kullanılabilen heterojen katalizörler; alkali metal oksitler, alkali metal karbonatlar, toprak alkali karbonat ve oksitler, kuvvetli anyon değiştirici reçineler, zeolitlerdir. Son yıllarda biyodizel üretiminde kullanılmak üzere heterojen katalizör geliştirme çabaları hızlanmıştır. Proses sonrası ayırma, saflaştırma işlemlerinin olmaması, serbest yağ asitlerinin nötralizasyon adımını elimine etmesi, trigliseritlerin sabunlaşmasının görülmemesi, metil ester ve gliserinde katalitik artık bırakmaması ve üretimi daha ekonomik hale getiriyor olması, bu artışın en önemli sebeplerindendir (Balat, 2010).

Bu çalışmada soya yağından biyodizel üretimi transesterleşme yöntemi kullanarak, bir heterojen katalizör varlığında metanol ile gerçekleştirilmiştir. Kullanılan heterojen katalizörler kalsiyum oksit ve grafen oksittir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Deneyde kullanılan ham soya yağı laboratuvar şartlarında bir dizi işlemde geçirilerek nötr soya yağı haline getirilmiştir. Kimyasal analizleri yapılmış ve laboratuvarında tonsil ile ağırtıldıktan sonra biyodizel üretiminde kullanılmıştır. Grafen oksit Hummer yöntemine göre hazırlanmış ve karakterize edilmiştir. CaO, 500 ve 900 °C de 5 saat boyunca kalsisimize edildikten sonra kullanılmıştır.

Soya Yağından Biyodizel Üretimi için Genel Prosedür

Deneyler çift boyunlu balon içerisinde geri soğutucu altında bir manyetik karıştırıcı kullanarak 65 C sabit sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Deneylerde 30 g soya yağı, 7,5 g metanol ve değişik miktarlarda katalizör (CaO veya grafen oksit) biyodizel üretiminde kullanılmıştır. Farklı zaman dilimlerinde reaksiyon karışımından örnekler alınmış ve 4000 devir/dakika hızda 5 dakika santrüjlenerek 3 faza ayrılması sağlanmıştır. Alt fazda katalizör, orta fazda gliserin, üst fazda ise biyodizel bulunmaktadır. Üst faz bir behere alınarak 105 °C etüvde 30 dakika kurutulmuş ve metanol uzaklaştırılmıştır. Biyodizel analiz yapılmak üzere kapaklı santrifüj tüpüne alınmıştır. Bu işlem 1,2,3,4 ve 6 saat tepkime süreleri için gerçekleştirilmiştir.

Biyodizelde verim hesabı, ester muhtevası analizi ile yapılmaktadır. Numune içerisinde bulunan tüm metil esterlerin alanlarının oranı iç standart olarak kullanılan metil nonadekanoat ile kıyaslanır. Bu kıyasa göre çıkan sonuç, toplam ester dönüşüm yüzdesi yani verime eşittir.

$$C = \frac{\Sigma A - A_{IS}}{A_{IS}} \times \frac{m_{IS}}{m} \times 100$$

ΣA : Toplam pik alanı,

A_{IS} : Nanodekanoik asit metil esterinin pik alanı,

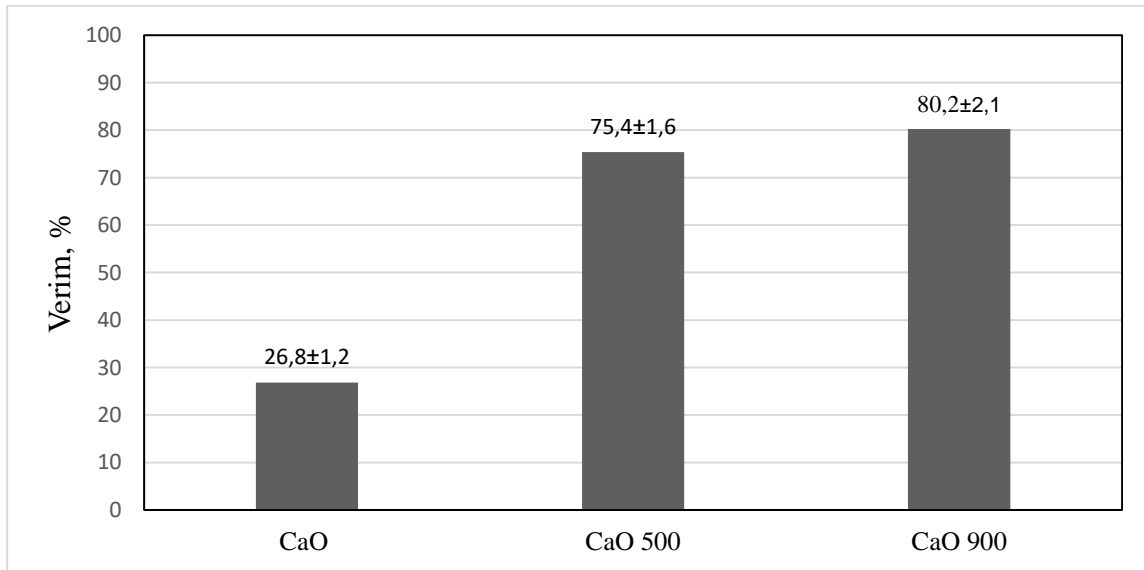
m_{IS} : İnternal standart olarak kullanılan nanodekanoik asit metil esterinin mg miktarı,

m : Numune ağırlığı, mg

BULGULAR VE TARTIŞMA

Kalsinasyon Sıcaklığının Biyodizel Verimi Üzerine Etkisi

CaO'in kalsinasyonu biyodizel verimini etkilediği gözlenmiştir. Deneylerde kalsinize edilmemiş CaO ile birlikte 500 ve 900 °C'lerde kalsinize edilmiş CaO kullanarak, kalsinasyonun biyodizel verimi üzerine etkisi incelenmiştir. Sonuçlar Şekil 1.'de gösterilmiştir.



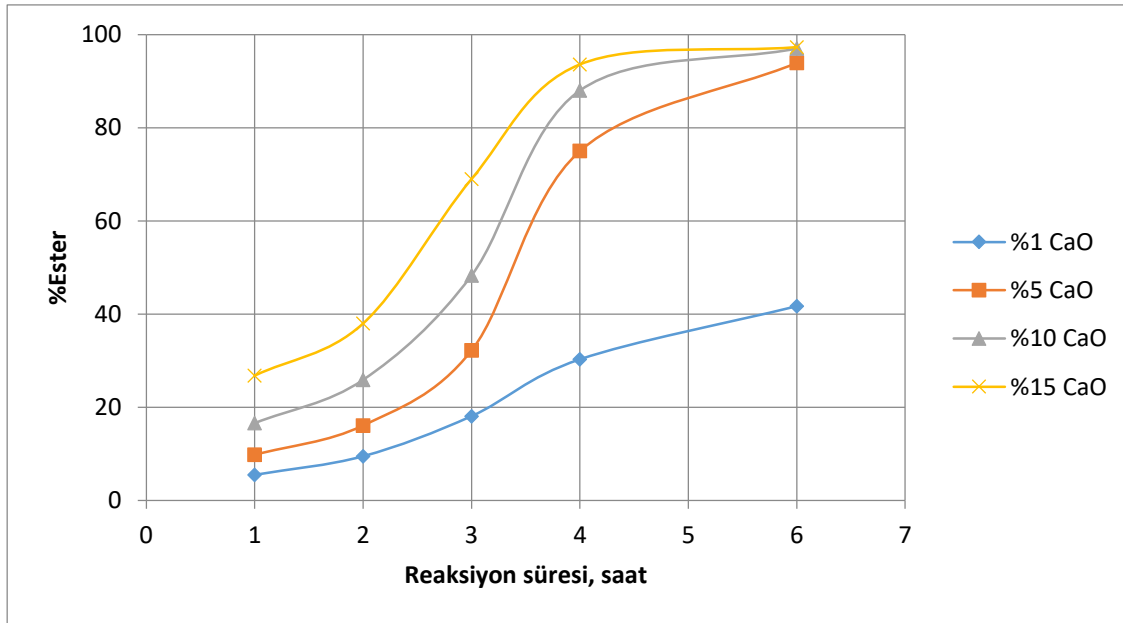
Şekil 1. Kalsinasyon sıcaklığının biyodizel verimi üzerine etkisi (Katalizör miktarı %10 ve reaksiyon süresi 1 saat)

Wei ve ark. (2009) yumurta kabuğundan elde edilen CaO'in 200 ile 1000°C arasında kalsinize edilerek 2 saat süreyle soya yağı ile transesterleşme reaksiyonunu gerçekleştirmişler ve aktivitesini araştırmışlardır. XRD şablonları en iyi katalitik performansın elde edildiği kristal CaO fazın gözlemlendiği kalsinasyon sıcaklığının 800°C'nin üzerinde olduğunu iddia etmişlerdir. Kalsinasyon sıcaklığı 700°C olduğunda, %90'lık bir verim elde edildi. Diğer

taftan deney sonuçları, 9:1 metanol-yağ oranına karşılık %3'ü kadar yumurta kabuğu türevli katalizör (1000°C'de kalsine edilmiş) ile 65°C'de 3 saat reaksiyon sıcaklığı ile %95'in üzerinde biyodizel verimi olduğunu göstermiştir. Yalman (2012) yaptığı çalışmada %60, %70, %80 CaO/Al₂O₃ karışımını 400°C, 500°C, 600°C ve 700°C kalsinize ederek ve %6 oranında kullanılan 50 °C'de 4 saat aspir yağı ile reaksiyon yaparak biyodizel üretmiştir. Elde edilen biyodizellerde verimi en yüksek olan 700°C'de %70 CaO/Al₂O₃ karışımı olmuştur.

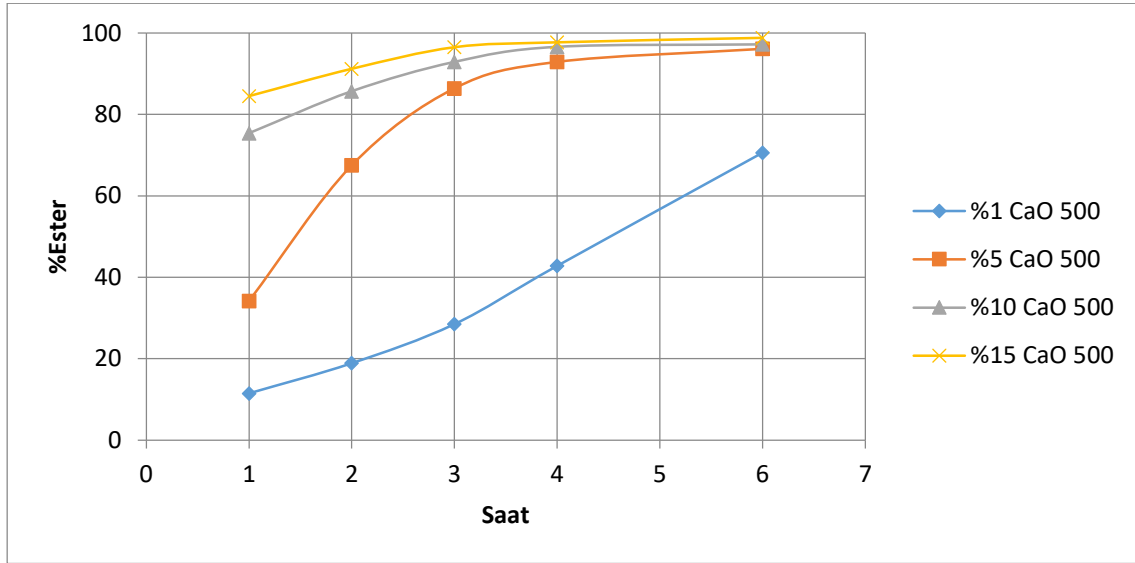
CaO miktarının, kalsinasyon sıcaklığı ve reaksiyon süresinin biyodizel verimi üzerine olan etkisi

CaO miktarının biyodizel verimi üzerine olan etkisini incelemek için kütlece %1, %5, %10 ve %15 oranlarında CaO kullanılmıştır. Reaksiyon süreleri ise 1,2,3,4 ve 6 saattir. Şekil 2, 3 ve 4 de sonuçlar gösterilmiştir.

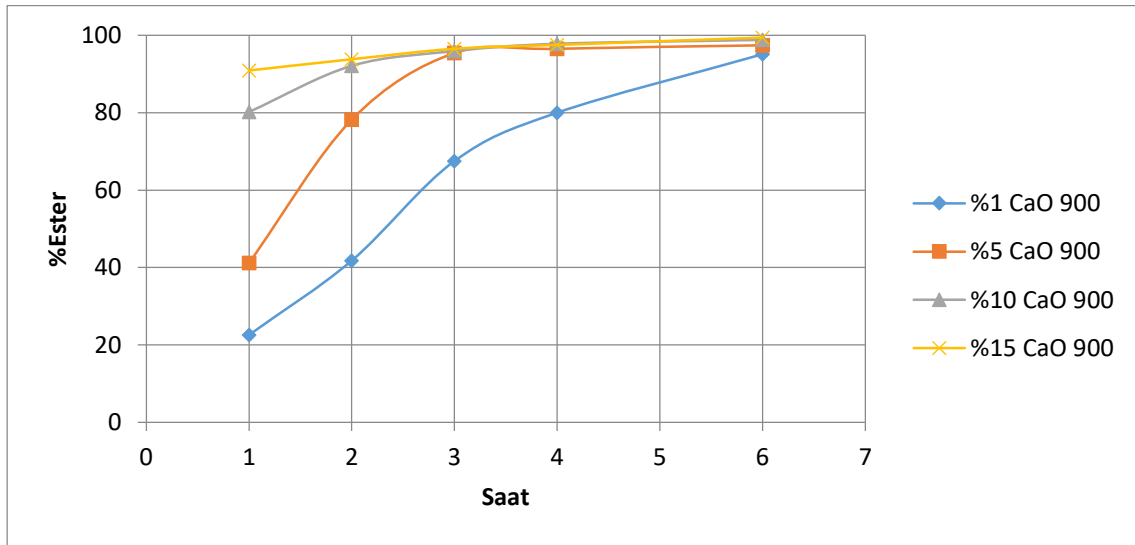


Şekil 2. Aktive edilmemiş CaO katalizörlüğünde katalizör miktarı ve reaksiyon süresinin verim üzerine etkisi

Şekil 2 incelendiğinde, aktive edilmemiş CaO katalizör olarak kullanıldığında katalizör miktarı ve reaksiyon süresinin artması ile birlikte biyodizel veriminin arttığı gözlenmiştir. %1 CaO kullanıldığında 6 saat sonunda elde edilen verim %41,7 iken, %5 CaO kullanıldığında elde edilen verim %94 olmuştur %10 ve 15 CaO kullanıldığında ise 6 saat sonunda elde edilen verimler ise %97 olmuştur. Bu sonuçlar, aktive edilmemiş CaO kullanıldığında 6 saatin sonunda yüksek verim elde edilebileceğini ve katalizör miktarının da %10 yeterli olduğunu göstermektedir.

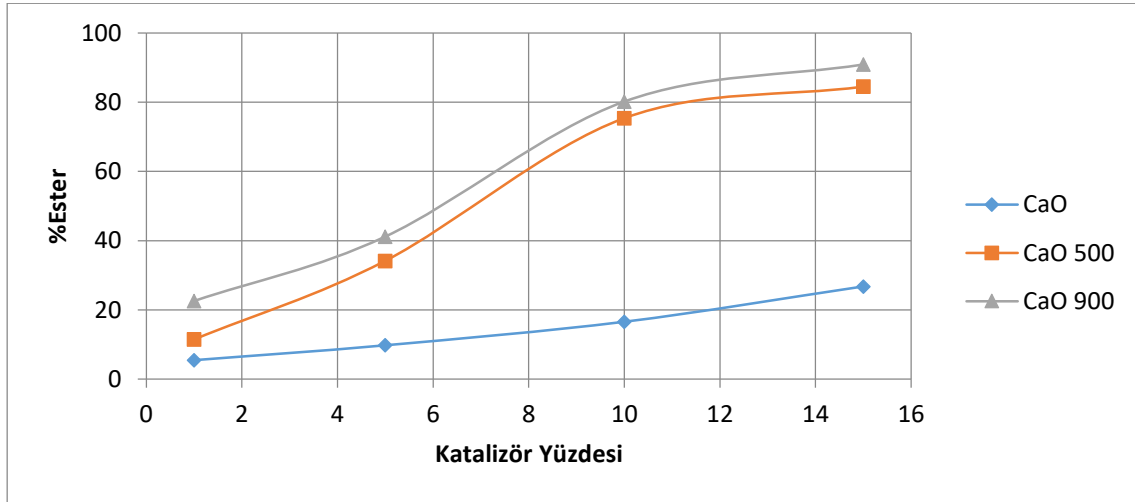


Şekil 3. 500 °C’de aktive edilmiş CaO katalizörlüğünde katalizör miktarı ve reaksiyon süresinin verim üzerine etkisi

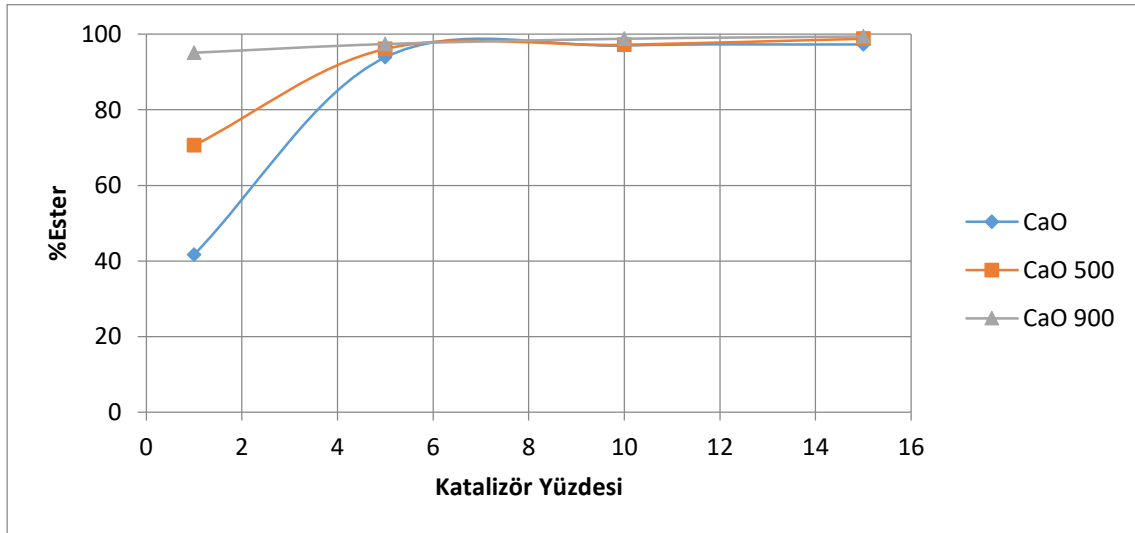


Şekil 4. 900 °C’de aktive edilmiş CaO katalizörlüğünde katalizör miktarı ve reaksiyon süresinin verim üzerine etkisi

Şekil 3 ve Şekil 4’de kalsinasyon ile birlikte verimin arttığı görülmektedir. 500 °C de aktive edilmiş CaO’de %1 oranında kullanıldığında 6 saatin sonunda elde edilen verim %70,6 iken, %5 den fazla katalizör kullanıldığında verim %96’nın üzerine çıkmıştır. 900 °C de aktive edilmiş CaO kullanıldığında ise %1 CaO kullanıldığında verim reaksiyon süresi ile birlikte artmakta 1 saat sonunda elde edilen verim %22,6 iken ve 6 saat sonunda %95,1’lik biyodizel verimi elde edilmiştir. Şekil 4 incelendiğinde %10 ve 15 oranında CaO kullanıldığında 1 saatlik reaksiyon süresi sonunda %80’nin üzerinde verim elde edilmiştir. 3 saatlik reaksiyon süresi sonunda ise verimler hemen hemen eşit olmakta ve %95’in üzerine çıkmaktadır.



Şekil 5. Farklı kalsinasyon sıcaklıklarında katalizör miktarının biyodizel verimi üzerine etkisi (süre 1 saat)

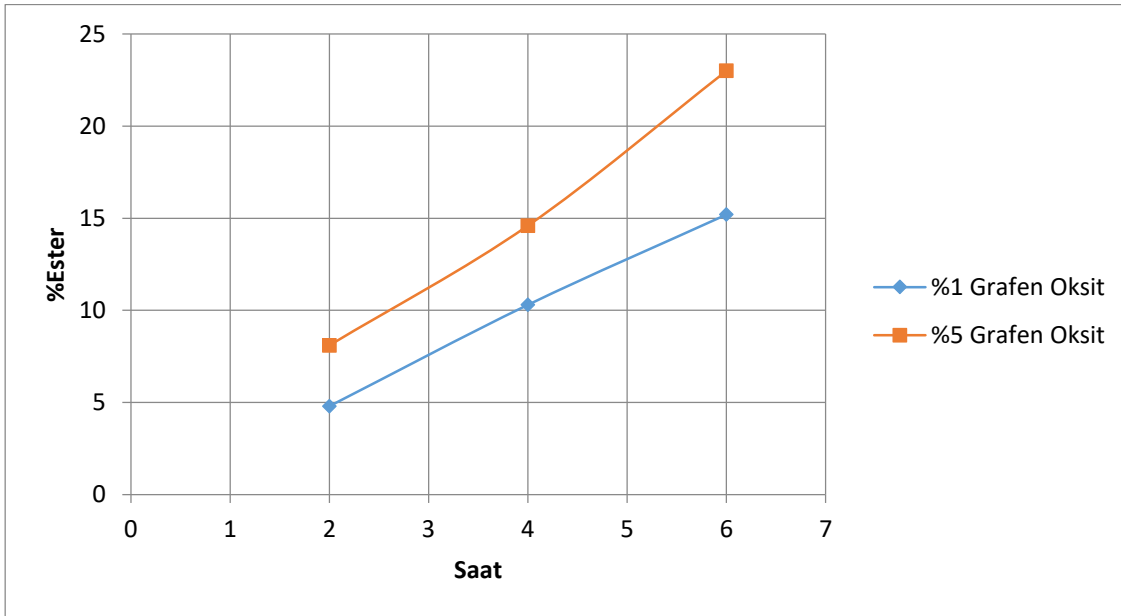


Şekil 6. Farklı kalsinasyon sıcaklıklarında katalizör miktarının biyodizel verimi üzerine etkisi (süre 6 saat)

Şekil 5 ve Şekil 6 'de farklı sıcaklıklarda kalsinize edilmiş olan kullanarak 1 ve 6 reaksiyon sürelerinde katalizör yüzdesinin verim üzerine olan etkisi gösterilmiştir. Her iki grafikte görüldüğü gibi, katalizör yüzdesi artıkcça verimde artmaktadır. 1 saatlik reaksiyon süresinde kalsinize edilmemiş katalizör kullanıldığında verimdeki artış düşükken, kalsinize edilmiş katalizörlerde verim artışı daha fazla olmuştur. 6 saatlik reaksiyon süresi sonunda ise, 900 °C'de kalsinize edilmiş CaO'den %1 oranında kullanıldığında elde edilen verim %95 olmuştur. Kalsinize edilmiş ve edilmemiş CaO 'de %5 oranında kullanıldığında verimler hemen hemen aynı olmakta (%90'nın üstü) ve katalizör miktarı artıkcça verim artışı hemen hemen sabit kalmıştır.

Grafen Oksit ile Transesterleşme Reaksiyonu

Çalışmanın bu aşamasında soya yağının transesterleşme reaksiyonu laboratuvarında hazırlanmış olan grafen oksit kullanarak gerçekleştirilmiştir. %1 ve 5 oranında grafen oksit kullanılmış ve 2,4 ve 6 saatlik reaksiyon süreleri sonunda verim hesabı yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 7’de gösterilmiştir.



Şekil 7. Grafen oksit ile transesterleşme

Grafen oksit miktarı ve reaksiyon süresi arttıkça biyodizel veriminde artışlar gözlenmiştir. Grafen oksitten %1 oranında kullanıldığında, 2 saat sonunda %4,8 verim elde edilirken, 6 saat sonunda elde edilen verim yaklaşık 3 kat artarak %15,2 olmuştur. Diğer taraftan, grafen oksitten %5 kullanıldığında 2 saat sonunda verim %8,1 iken, 6 saatin sonunda 2,8 kat artış ile % 23 olmuştur. Grafen oksit asidik karakterdir. Grafen oksit ile elde edilen en yüksek verim % 23 iken aynı koşullarda CaO kullanıldığında %90'nın üzerinde bir verim elde edilmiştir. Buda CaO'in grafen oksitten daha etkili olduğunu göstermektedir.

Transesterleştirme reaksiyonlarında bazik katalizörler asidik katalizörlere oranla daha yüksek verim ile biyodizel oluşumu sağlamaktadır. Yalman (2012) yaptığı çalışmada CaO/Al₂O₃ oranı arttığında biyodizel verimi de artmıştır. CaO'in, Al₂O₃ daha bazik karakterde olması bunun temel sebebidir.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında soya yağından biyodizel üretiminde heterojen katalizör olarak CaO ve grafen oksit kullanılmıştır. CaO'in aktifleştirme sıcaklığı, katalizör miktarı ve reaksiyon süresinin biyodizel verimi üzerine etkisi araştırılmıştır. Bu çalışmada;

- Ham soya yağı temin edilmiş ve ilk olarak degumming işlemi ile içeriğinde bulunan ve biyodizelde ve biyodizel üretimi esnasında istenmeyen lesitinden ayrılmıştır. Daha sonra kimyasal nötralizasyon ile nötr soya yağı elde edilmiş ve biyodizel üretimine hazır hale getirilmiştir.
- Heterojen katalizör olarak kullanılan CaO, 500 ve 900°C lerde kalsinize edilerek aktifleştirilmiştir. En yüksek biyodizel verimi 900 C de aktifleştirilen CaO kullanıldığında elde edilmiştir.
- Grafen oksit Hummers yöntemi ile hazırlanmış ve karakterizasyonu XRD, FTIR ve SEM-EDX cihazları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Grafen oksit katalizörlüğünde elde edilen biyodizel verimi, CaO katalizörlüğünde elde edilen biyodizel veriminden düşüktür.
- Katalizör miktarı ve reaksiyon süresinin artması ile birlikte biyodizel verimi de artmıştır. En yüksek biyodizel verimi, 900 °C de aktifleştirilmiş CaO'den %15 oranında kullanıldığında ve 6 saat reaksiyon süresi sonucunda elde edilmiştir. Bu koşullarda elde edilen biyodizel verimi %99,4 olmuştur.
- Katalizörün tekrar kullanılabilirliğini incelemek için, reaksiyondan sonra geri kazanılan CaO tekrar kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar, CaO'in reaksiyondan sonra tekrar kullanılabileceğini göstermiştir.

Yapılan çalışmada heterojen katalizör kullanımının, daha önce homojen katalizör kullanımı ile kıyaslandığında daha avantajlı olduğu görülmüştür. Çalışmada kullanılan CaO santrifüj ile ortamdan kolayca ayrılmıştır. Homojen katalizör olarak kullanılan sodyum metilatın ayrılması için santrifüj yeterli değildir. Heterojen katalizör ile üretilen biyodizel, ortamda sabunlaşma olmaması sebebiyle katalizör ayrıldıktan sonra birkaç defa sıcak su ile yıkanması yeterli gelmektedir. Ancak sodyum metilat ile üretimi yapılan biyodizelde ham gliserin ayrıldıktan sonra defalarca sıcak su ile yıkanması gerekmektedir veya sitrik asit ile nötrleştirme işlemi yapılmalıdır. Ancak bu nötrleştirme işlemi risklidir. Çünkü biraz fazlasının işleme dahil olması bu defa da asitlik değerinin limit dışı olmasını sağlayabilir. Ayrıca CaO kullanımı, aktifleştirilerek yapılması durumunda verimi arttırmakta, daha kısa sürede daha yüksek verimlerin eldesi sağlanmaktadır.

Teşekkür

Bu çalışma Mersin Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Projeler Birimi tarafından 2017-2-TP2-2533 nolu proje kapsamında desteklenmiştir.

KAYNAKÇA

Balat, M., Balat, H. (2010). Progress in biodiesel processing: ,a review. *Applied Energy*, 87, 61815-1835.

Chouhan, A.P., Sharma, A.K. (2011). Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, 4378–4399.

Demirbas, A. (2017). Tomorrow’s biofuels: Goals and hopes. *Energy Sources, Part A Recover Util. Environ Eff.*, 39,673–679.

Gebremariam, S.N. and Marchetti, J.M. (2017). Biodiesel production technologies: review. *AIMS Energy*, 5(3), 425-457.

Korkut, I., Bayramoglu, M. (2018). Selection of catalyst and reaction conditions for ultrasound assisted biodiesel production from canola oil. *Renewable Energy*, 116, 543–551.

Lee, JS, Saka S. (2010). Biodiesel production by heterogeneous catalysts and supercritical technologies: review. *Bioresour Technol*, 101,7191–7200.

Mansir, N.,Taufiq-Yap, Y.H., Rashid, U., Lokman, I.M. (2017). Investigation of heterogeneous solid acid catalyst performance on low grade feedstocks for biodiesel production: A review. *Energy Conversion and Management*, 141, 171–182.

Wei, Z., Xu C., Li B. (2009). Aplication of waste eggshell as low-cost solid catalyst for biodiesel production. *Biores. Technol.*, 100, 2883-2885

Yalman, E., Aspir Yağından Heterojen CaO Bazlı Katalizörler Kullanılarak Biyodizel Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İzmir İleri Teknoloji Enstitüsü, 2012