

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SABUN ATIKLARINDAN VE BİTKİSEL
YAĞLARDAN PİROLİZ YÖNTEMİYLE
OTTO VE DIESEL MOTORLARI İÇİN
ALTERNATİF YAKIT ELDE EDİLMESİ

Rahmiye KARAMAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Konya, 2006

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SABUN ATIKLARINDAN VE BİTKİSEL YAĞLARDAN PİROLİZ YÖNTEMİYLE OTTO VE DIESEL MOTORLARI İÇİN ALTERNATİF YAKIT ELDE EDİLMESİ

Rahmiye KARAMAN

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ayhan DEMİRBAŞ

2006, 37 Sayfa

Jüri: Prof. Dr. Ayhan DEMİRBAŞ

Doç. Dr. Ahmet GÜLCE

Yrd. Doç. Dr. Nejdettin ŞEN

Biyodizel, bitkisel ve hayvansal yağlar gibi yenilenebilir biyolojik kaynaklardan elde edilen alternatif bir yakıttır. Yenilenebilirliği, düşük gaz emisyonu ve biyolojik parçalanabilme özelliği biyodizeli daha avantajlı kılmıştır. Yapılan çalışmalarda piroliz ürünlerine, basıncın ve katalizörün etkisi incelenmiştir. Piroliz yöntemiyle elde edilen biyodizelin kimyasal bileşimi petrol bazlı dizel yakıtına benzerdir. Biyodizel; sülfür içeriği, parlama noktası, aromatik bileşik içeriği ve biyolojik parçalanabilme özellikleriyle dizelden daha iyidir. Bitkisel yağlardan elde edilen sabunlar hidrokarbonca zengin ürünlere piroliz edilebilir. Bitkisel yağların sabun piroliz (dekarboksilasyon) ürünleri de dizel motor yakıtı olarak kullanılabilir.

Anahtar Kelimeler: Biyodizel, piroliz, bitkisel yağ, sabun

ABSTRACT

Master Thesis

FUEL OBTAINING WASTE SOAPS AND VEGETABLE OILS VIA PYROLYSIS PROCESS FOR OTTO AND DIESEL ENGINES

Rahmiye KARAMAN

Selçuk University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Ayhan DEMİRBAŞ

2006, 37 Page

Jury: Prof. Dr. Ayhan DEMİRBAŞ

Assoc. Prof. Dr. Ahmet GÜLCE

Assoc. Prof. Dr. Nejdet ŞEN

Biodiesel is an alternative diesel fuel produced from renewable biological sources such as vegetable oils and animal fats . Its renewability, low exhaust gas emissions, and biodegradability make it an attracting fuel . The effect of temperature, the use of catalysts and the characterization of the products have been investigated. The biodiesel produced from pyrolysis is similar chemical components to petroleum-based diesel. Biodiesel is better than diesel fuel in terms of sulfur content, flash point, aromatic content, and biodegradability. The soaps obtained from the vegetable oils can be pyrolyzed into hydrocarbon-rich products. Soap pyrolysis (decarboxylation) products of vegetable oils can be used as alternative diesel engine fuel.

Key Words: Biodiesel, pyrolysis, vegetable oils, soaps,

ÖNSÖZ

Son yıllarda artan yakıt ihtiyacı ve petrol yataklarının yetersizliği nedeniyle alternatif yakıt üretimi büyük önem kazanmıştır. Bu amaçla ekonomik ve aynı zamanda verimli üretim yöntemleri araştırılmaktadır. Bu tez çalışmamızda piroliz yönteminin ürünleri ve verimliliği araştırılmıştır. Bu kapsamda çalışmalarım esnasında yardım ve önerilerini esirgemeyen danışmanım sayın Prof. Dr. Ayhan DEMİRBAŞ 'a teşekkür ederim.

Ayrıca eğitim öğretim hayatım boyunca benden maddi manevi desteğini esirgemeyen aileme de teşekkür ederim.

Rahmiye KARAMAN

Şekiller Listesi

Şekil 2.1: Palm yağının kraling mekanizması.....	11
Şekil 2.2: Bitkisel yağların piroliz reaksiyon mekanizması.....	12
Şekil 3.1: Deney Düzenegi.....	17
Şekil 4.1: Bitkisel yağın farklı oranlarda katalizör kullanılarak yapılan pirolizinde elde edilen ürünlerin zamana göre dağılımı.	19
Şekil 4.2: Farklı oranlarda katalizör kullanarak yapılan piroliz işlemlerinde zamana göre bitkisel yağın bozunma yüzdesinin dağılımı.....	20
Şekil 4.3: Katalizör kullanmadan yapılan piroliz sonucu oluşan ürünlerin zamana göre verimi.....	21
Şekil 4.4: Zeytin yağının % 1 oranında katalizör kullanılarak elde edilen ürünün veriminin sıcaklıkla dağılımı.....	23
Şekil 4.5: Kütlece % 2 katalizör (Na_2CO_3) kullanılarak yapılan piroliz ile elde edilen ürünlerin veriminin sıcaklığa göre dağılımı.....	24
Şekil 4.6: Kütlece %4 oranında katalizör kullanılarak elde edilen ürünlerin veriminin sıcaklıkla dağılımı.....	26
Şekil 4.7: Kütlece %5 oranında katalizör kullanılarak yapılan pirolizden elde edilen ürünlerin veriminin sıcaklıkla dağılımı.....	27
Şekil 4.8: Katalizör kullanmadan yapılan sabun pirolizinde sıcaklıkla ürünlerin dağılımı.....	28
Şekil 4.9: Kütlece %2,5 KOH katılarak yapılan pirolizde ürünlerin sıcaklığa göre dağılımı.....	29
Şekil 4.10: Sabun pirolizi ile elde edilen ürünün distilasyon sonuçları.	30

Tablolar listesi

Tablo 1.1: Bazı doymuş ve doymamış yağ asitleri.....	1
Tablo 1.2: Bazı bitkisel yağların yakıt özellikleri.....	5
Tablo 4.1: Zeytin yağının pirolizi sonucunda oluşan ürünün katalizör miktarına bağlı olarak zamana göre değişim değerleri. (ürün gr.).....	18
Tablo 4.2: Zeytin yağının pirolizi sonucunda katalizör miktarına bağlı olarak verimin zamana göre değişim değerleri. (%).....	19
Tablo 4.3: Zeytin yağının katalizörsüz ortamda pirolizinden elde edilen ürünlerin verimi (%).....	21
Tablo 4.4: Zeytin yağının %1 oranında katalizör kullanılarak pirolizinden elde edilen ürünlerin verimi (%).....	22
Tablo 4.5: Zeytin yağının %2 oranında katalizör kullanılarak pirolizinden elde edilen ürünlerin verimi (%).....	24
Tablo 4.6: Zeytin yağının kütlece %4 oranında katalizör kullanılarak yapılan pirolizinden elde edilen ürünlerin verimi (%).....	25
Tablo 4.7: Zeytin yağının kütlece %5 oranında katalizör kullanılarak yapılan pirolizinden elde edilen ürünlerin verimi (%).....	27
Tablo 4.8: Katalizörsüz sabun pirolizinde sıcaklıkla ürün dağılımı.....	28
Tablo 4.9: Kütlece %2,5 KOH ile sabun pirolizinde sıcaklıkla ürün dağılımı.....	29
Tablo 4.10: Sabun pirolizi İle elde edilen ürünün distilasyon sonuçları.....	30
Tablo 4.11: Suyun değişik sıcaklıklardaki yoğunluk ve viskozite değerleri.....	31
Tablo 4.12: 2, 3 ve 4 indisli numunelerin değişik sıcaklıklardaki yoğunluk değerleri.....	31
Tablo 4.13: Numunelerin viskozite ölçümü sırasında elde edilen akma süreleri.....	32
Tablo 4.14: Deneylerde elde edilen numunelerin farklı sıcaklıklarda ölçülen viskoziteleri.....	32

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ.....	iii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	iv
TABLolar LİSTESİ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
1.GİRİŞ.....	1
1.1 Yağlar.....	2
1.1.1. Yağların Sınıflandırılması.....	4
1.1.2. Yağların Özellikleri.....	4
1.2. Sabunlar.....	5
1.2.1. Sabunun Yapısı.....	6
2. KAYNAK BİLGİSİ.....	8
3. MATERYAL VE METOT.....	15
3.1. Deney Hammaddeleri ve Malzemeleri.....	15
3.1.1. Deneylerde Kullanılan Hammaddeler ve Kimyasallar.....	15
3.1.2. Deneylerde Kullanılan Cihazlar.....	15
3.1.3. Deneyde Kullanılan Cam Malzemeler.....	15
3.2. Deneysel Bölüm.....	15
3.2.1. Verim (%) Hesabı.....	15
3.2.2. Kalitatif Tayin.....	16
3.2.3. Kantitatif Tayin.....	16
3.3. Deney Düzenegi.....	17
4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR.....	18
4.1. Deneysel Grafikler.....	18
4.1.1 Sıvı Ürün Verimi (g) – Zaman (dakika) Grafiği.....	18
4.1.2 Sıvı Ürün Verimi (%) – Zaman (dakika) Grafiği.....	19
4.2. Değişik Katalizör Miktarlarına Göre Sonuçlar.....	20
4.2.1. Katalizör kullanmadan bitkisel yağın piroliz sonuçları.....	20

4.2.2. Kütlece % 1 Na ₂ CO ₃ Kullanılarak.....	22
4.2.3. Kütlece % 2 Na ₂ CO ₃ Kullanılarak.....	23
4.2.4. Kütlece % 4 Na ₂ CO ₃ Kullanılarak.....	25
4.2.5.Kütlece % 5 Na ₂ CO ₃ Kullanılarak.....	26
4.2.6.Sabunun Katalizörsüz Piroliz sonuçları.....	28
4.2.7. Kütlece % 2,5 KOH Katılarak Yapılan Sabun Pirolizinden Elde Edilen Sonuçlar.....	29
4.3.Elde Edilen Numunelerin Analiz Sonuçları.....	31
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	34
6. KAYNAKLAR.....	35

1.GİRİŞ

Son yıllarda alternatif yakıt üretimi ile ilgili çalışmalar oldukça yaygınlaşmıştır. Bu çalışmalarda genellikle bitkisel yağlar kullanılmaktadır. Bunun en önemli nedeni ise yenilenebilir ve yerli imkanlarla üretilebilir bir kaynak olmasıdır. Yenilenebilir enerji kaynağına dayalı olması, global ısınmaya neden olan CO₂ gazı ve diğer hava kirlenici gazların emisyonunda fosil yakıtlara göre çok daha avantajlı olması, özellikle ulaşım sektöründe dışa bağımlılığı azaltıcı yönde katkısı gibi özelliklerinden dolayı tüm dünyada olduğu gibi ülkemizde de biyodizel üretimi son yıllarda giderek artan bir önem kazanmaktadır. Biyodizel bitkisel ve hayvansal yağlardan üretilen, petrol kökenli dizele alternatif bir yakıttır. Ulaşım sektöründe dizel motorlarda doğrudan veya petro-dizel ile karıştırılarak kullanılması, petrol ithal eden ülkelerde enerji konusunda dışa bağımlılığın kısmen azaltılmasına katkıda bulunur. Hammadde ihtiyacını karşılamak için yapılan yağlı tohum ekimi ile enerji tarımına, ülkenin tarım potansiyelinin değerlendirilmesine ve çiftçinin ekonomik kalkınmasına yardımcı olur.

1.1. Yağlar

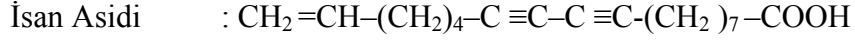
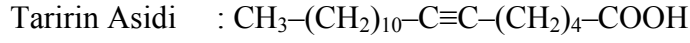
Yağlar yağ asitlerinin gliserinle oluşturduğu triesterlerdir. Tabiattaki yağları oluşturan yağ asitleri çift sayıda karbon atomu içerir. Ayrıca düz zincirli, dallanmış, halkalı yapıda, doymuş veya doymamış (çift bağlı, üç bağlı) yağ asitleri olabilir. Tablo 1.1’de bazı doymuş ve doymamış yağ asitleri verilmiştir.

Tablo 1.1: Bazı doymuş ve doymamış yağ asitleri.

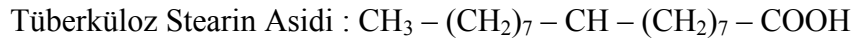
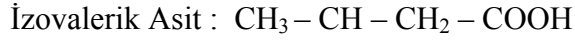
Asit Adı	Kimyasal Formülü	Simge ile Gösterimi [C sayısı:Çift bağ sayısı(Çift bağ yeri)]
Kaproik Asit	$C_5H_{11}COOH$	6:0
Kaprilik Asit	$C_7H_{15}COOH$	8:0
Kaprik Asit	$C_9H_{19}COOH$	10:0
Laurik Asit	$C_{11}H_{23}COOH$	12:0
Miristik Asit	$C_{13}H_{27}COOH$	14:0
Palmitik Asit	$C_{15}H_{31}COOH$	16:0
Stearik Asit	$C_{17}H_{35}COOH$	18:0
Araşidik Asit	$C_{19}H_{39}COOH$	20:0
Ligroserik Asit	$C_{23}H_{47}COOH$	24:0
Palmitoleik Asit	$C_{15}H_{29}COOH$	16:1(9)
Oleik Asit	$C_{17}H_{33}COOH$	18:1 (9)
Vaksenilik Asit	$C_{17}H_{33}COOH$	18:1(11)
Linoleik Asit	$C_{17}H_{31}COOH$	18:2(9,12)
Linolenik Asit	$C_{17}H_{29}COOH$	18:3(9,12,15)

Tablo 1.1’de verilenlerden başka asetilen sınıfı, dallanmış zincirli ve halkalı yapıda yağ asitleri de vardır (Alpar 1969).

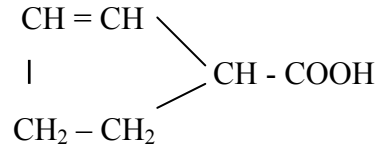
Asetilen sınıfı yağ asitleri:



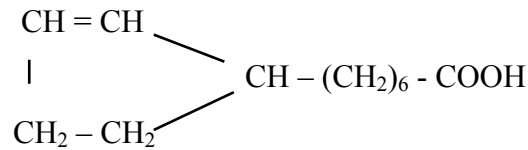
Dallanmış zincirli ve halkalı yapıda yağ asitleri:



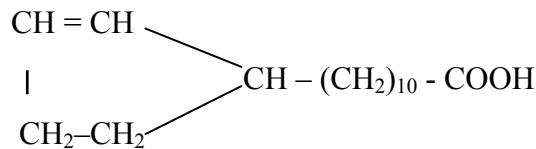
Aleprol Asidi :



Alepril Asidi :



Hidnokorpus Asidi :



Yağların yağ asidi bileşim yüzdeleri farklıdır. Zeytin yağında %64 oleik, %15 linoleik, %15,6 oranında da palmitik asit vardır. Mısır özü yağında ise %30 oleik, %44 linoleik, %13 palmitik asit vardır.

1.1.1. Yağların Sınıflandırılması

Sınıflandırma çeşitli biçimlerde yapılabilir: **(a)** Fiziksel özelliklerine göre yağlar katı ve sıvı olarak ikiye ayrılmaktadır. Ancak bu durum ekolojik ortamın sıcaklığına göre değiştiğinden sınıflandırma pek kesin olmaz. Örneğin; çok soğuk bölgelerde yağların çoğu katı, çok sıcak bölgelerde ise hemen hepsi sıvıdır. **(b)** Yağlar kaynağına göre bitkisel ve hayvansal olarak sınıflandırılmaktadır. Bitkisel yağlar genellikle sıvı yağlardır. Zeytin, mısır özü, soya, susam, yerfıstığı, ayçiçeği, pamuk (çiğit), kolza (rapissa), kanola, fındık yağı bitkisel yağlardır. İç yağları, tereyağı (katı) ve balık yağları (sıvı) hayvansal yağlardır. **(c)** Yağlar ayrıca pratikte kullanım bakımından yemeklik ve teknik yağlar olarak sınıflandırılmaktadır. Teknik yağlar, katı ve sıvı olmak üzere ikiye ayrılırlar. Katı yağ olarak iç yağı (hayvansal), sıvı yağ olarak da palm yağı gibi yağlar kullanılır (Alpar 1969).

1.1.2. Yağların Özellikleri

1) Saf yağlar tamamıyla renksiz, kokusuz ve tatsızdırlar. Kapalı ortamda uzun zaman bozulmadan kalabilirler. Renkleri yağda çözünen pigmentlerden ileri gelir.

2) Suda çözünmezler. Karbon sülfür, kloroform, karbontetraklorür, eter, alkol, aseton, benzen gibi organik çözücülerde çözünürler.

3) Yağlar da aynı özellikteki başka maddeler için iyi çözücüdür. Bunlar; reçineler, vakslar, boyar maddeler vb.dir.

4) Yağların içerisinde farklı yağ asitleri olduğundan sabit bir erime noktaları yoktur. Karbon sayısı arttıkça erime noktası yükselir, çift bağ sayısı arttıkça düşer.

5) Yapılarında çift bağ bulunan yağlar kolay oksitlenirler. Oksitlenme sonucu aldehitler, ketonlar ve serbest yağ asitleri oluşur ; yağın kokusu ve tadı değişir.

6) Yağlar kızgın buhar, asitler, bazlar ve yağları parçalayan lipaz enzimi ile hidroliz olurlar. Hidroliz sonucu gliserin ve yağ asitleri açığa çıkar. Eğer hidroliz bazlarla yapılırsa sabunlar elde edilir.

7) Sıvı yağlar katalizör ve ısı etkisi ile hidrojenlenerek katı yağlara (margarin) dönüştürülür.

Bazı bitkisel yağların ve bu yağların metil esterlerinin yakıt özellikleri tablo 1.2’de verilmiştir.

Tablo 1.2: Bitkisel yağların yakıt özellikleri (Demirbaş 2002).

Yağ Türü	Erime Noktası (K)		İyot Sayısı	Dist. Aralığı (K)	Setan Sayısı
	Yağ	Metil Ester			
Mısır yağı	268	263	119,41	430–640	37,5
Pamuk yağı	273	268	113,20	445–635	33,7
Soya yağı	261	263	120,52	430 – 630	38,1
Ayçiçeği yağı	255	261	132,32	435 – 645	36,7

Birçok bitkisel yağdaki setan oranları A.S.T.M’nin dizel yakıtlar için minimum 40 olarak belirlediği orana yakındır.

1.2. Sabunlar

Sabunlar yağ asitlerinin alkali metal tuzlarıdır. Genellikle C_{16} ve C_{18} tuzlarını, az miktarda da daha küçük molekül ağırlıklı karboksilatları taşırlar. M.Ö. 2500’lü yıllara ait Sümerler’in kil levhalar üzerindeki yazılarında sabun yapımı ile ilgili yazılara rastlanmıştır. Milattan sonra da Cermen ve Golualar yağ ve K_2CO_3 ’tan (ağaç ve yosun külleri) sabun imal etmişlerdir. Sabun kullanımı 18. yy’da tekstil sanayinin kurulup gelişmesi ile daha da yaygınlaşmıştır.

Sabun yapımında kullanılan yağ asitleri; sabunun kullanım amacına göre değişir. Yıkama işlemi yüksek sıcaklıkta yapılacaksa yüksek moleküllü yağ asitlerinin sodyum tuzları (stearik, palmitik ve oleik asit) alınır. Çünkü bu gibi sabunlar $50^{\circ}C$ ‘nin

altındaki sıcaklıklarda az, 50⁰C'nin üstündeki sıcaklıklarda ise çok çözünür ve köpürürler. Yani iyi temizlerler. C atomu sayısı 18'den büyük olan yağ asitleri sabun yapımında kullanılmaz. Çünkü çözünürlükleri azdır.

Yıkama soğuk suda yapılacaksa, küçük molekülü yağ asitleri fazla olmalıdır. Örneğin; miristik (C₁₄) ve laurik (C₁₂) asitlerinin sodyum tuzlarından elde edilen sabunlar soğuk suda iyi çözünürler. C sayısı 10'dan küçük olan yağ asitleri sabun yapımında kullanılmaz. Sabunda bulunursa cildi tahriş ederler. Kaliteli sabun yapılırken küçük molekülü yağ asitleri karışımdan çıkarılır.

Sabunlar, viskozitelerine göre sert ve yumuşak olmak üzere ikiye ayrılır.

Sert Sabunlar; doymuş yağ asitlerinin tuzlarıdır. (El Sabunu vb.)

Yumuşak sabunlar; İki üç veya daha fazla çift bağ içeren doymamış yağ asitlerinin potasyum tuzlarıdır.

Sabun üretimi için bütün teknik yağlar kullanılır. Zeytin, pirina, kok, palm, palmist yağları, içyağı, kemikyağı, defne yağı gibi. Sert sabun üretilirken bir miktar soya, mısırozü, ayçiçeği yağı da katılabilir (Alpar 1969). Fakat bu durumda sabunun kalitesi düşer. Keten tohumu ve balık yağı yalnız arap sabunu imalinde kullanılır.

Sabun genelde klasik yöntemle üretilmektedir. Eritilmiş içyağı veya diğer yağlar soda yada sodyum hidroksit ile ısıtılmakla, gliserin ve yağ asitlerinin alkali tuzları oluşmaktadır. Sabun üretimi için kullanılan eski bir yöntem de soda yerine odun külü (potasyum karbonat gibi bazlar taşıır) ilavesi ile yapılandır.

Sabunlaştırma tamamlandıktan sonra, sabunu çöktürmek için amacıyla ortama tuz eklenir. Gliserin içeren sulu faz ayrılır. Bu karışım damıtılarak gliserin elde edilir. Sabun, fazla sodyum karbonat, sodyum klorür ve gliserini uzaklaştırmak için su ile kaynatılarak saflaştırılır. İçerisine parfüm ve boya gibi maddeler eklenir. Sonra sıvılaştırılan sabun eritilir ve kalıplara dökülür.

1.2.1. Sabunun Yapısı

Sabunlar yüzey aktif maddelerdir. Yüzeylerde birikerek (köpürerek) yüzey gerilimini düşürürler. Molekül yapıları çizgisel ve asimetriktir. Aromatik moleküle az rastlanır. Bir sabun molekülü uzun bir hidrokarbon kısım ve iyonik bir uç taşıır. Molekülün hidrokarbon kısmı hidrofobik olup polar olmayan maddelerde çözünür. İyonik uç ise hidrofoliktir ve suda çözünür.

Hidrofob Kısım: Düz ya da dallanmış alifatik bir karbon zinciri veya aromatik bir halkadan ibarettir. Bu kısımda doymamış bağ ve heteroatom da bulunabilir. Aromatik hidrofob kısma az rastlanır.

Hidrofil Kısım: Asidik veya bazik iyonik bir gruptur (Asit grupları, bazik gruplar v.b). Suda çözünme özelliği de buradan gelir.

Bazı hidrofil gruplar:

Asit grupları:

- COO⁻ Na⁺ Karboksil grubu
- OSO₃⁻ Na⁺ Sülfat asidi esteri grubu (sülfat)
- SO₃⁻ Na⁺ Sülfonat iyonu (sulfonat)

Bazik Gruplar: Amin grupları v.b.

- NH₂ • HCl Primer
- = NH • HCl Sekonder
- ≡ N • HCl Tersiyer

İyonik olmayan fakat hidrofil etkisi gösteren gruplarda vardır. Bunlar:

- O — : Eter grubu
- OH : Hidroksil grubu
- COO — R : Karboksilli asit esteri grubu (Alkoksikarbonil Grubu)
- SO₂ NH— : Sülfonamid grubu
- CONH— : Karbonamid grubu

Bir sabun molekülü hidrokarbon zinciri nedeniyle suda tam olarak çözünmez, ama miseller oluşturarak suda kolayca süspanse olurlar. Misel 5—150 sabun molekülünün hidrokarbon kısmının bir araya geldiği iyonik ucun suya yöneldiği kümelerdir.

Sabunun önemi, yağlımsı kirleri emülsiyon haline getirip uzaklaştırmasından ileri gelir. Bunu şu iki özelliği sayesinde yapar: Hidrokarbon zinciri polar olmayan yağ damlacıklarında çözünür. Hidrofilik uç ise suda çözünerek yağ damlacıklarının birleşmesini önler ve yıkanan nesneden misellerle birlikte su yardımıyla uzaklaştırır.

2. KAYNAK BİLGİSİ

Sıvı bitkisel yağlar doğrudan Diesel motorlarında yakıt olarak kullanılabilir. İlk olarak yerfıstığı yağı Dr. Rudolph Diesel tarafından Diesel yakıtı olarak kullanılmış ve kendi adıyla anılan motorunu 1900 yılında Paris fuar (panayır)ında bu yakıtla çalıştırmıştır (Nitschke ve Wilson 1965). Ancak bitkisel yağların dizel yakıtı olarak doğrudan kullanılması uygun değildir. Biyodizel bitkisel ve hayvansal yağlardan elde edilen; viskozite, akma noktası, tutuşma sıcaklığı gibi özellikler bakımından petrol dizeline çok yakın özellikleri olan bir yakıttır. Biyodizel bitkisel ve hayvansal yağlardan, küçük moleküllü alifatik alkoller (metanol, etanol, propanol, butanol gibi) kullanılarak ester değişimi (transesterifikasyon) kimyasal değişimiyle elde edilmektedir. Yenilenebilirliği, daha az zararlı gazlar yayması (emisyon) ve biyolojik parçalanabilme özelliği biyodizel kullanımını avantajlı kılmaktadır (Demirbaş 2002).

Zhenyi ve ark. (2004) rafine yağdan yapılan biyodizelin petrolden elde edilen dizel yakıtından daha pahalı olmasını ve üretim işleminde kullanılan asit ya da baz katalizörlerin işlem sonucunda çok miktarda atık çıkarmasını transesterifikasyon ile yakıt üretiminin dezavantajları olarak ifade etmişlerdir.

Piroliz biyodizel üretiminde kullanılan önemli bir termokimyasal yöntemdir. Piroliz, havasız ya da azot gazı varlığında yağların termal olarak parçalanmasından ibarettir (Srivastava and Prasad, 2000). Zhenyi ve ark. (2004) piroliz ile elde edilen yakıtın transesterifikasyon ile elde edilenden daha ucuza mal edilebileceğini ve bunu düşük kaliteli hammadde kullanarak sağlamanın mümkün olduğunu belirtmişlerdir. Hammadde olarak da restoranların yemek yağı atıkları, transesterifikasyon prosesinin yağ atıkları, yemek yağı üreten fabrikaların yağ ürünlerinin kullanılabilmesi belirtilmiştir.

Dünyadaki petrol yataklarının yetersizliği nedeni ile yağların pirolizi son zamanlarda önem kazanmaktadır. Yapılan çalışmalarda piroliz ürünlerine, basıncın ve katalizörün etkisi incelenmiştir (Zhenyi ve ark. 2004).

Transesterifikasyonla karşılaştırıldığında piroliz yöntemi daha avantajlıdır. Bu yöntemle elde edilen biyodizel ile petrolden elde edilen dizel yakıtının fiziksel ve kimyasal özellikleri benzerlik gösterir. Piroliz yöntemi yakıt elde etmenin dışında endüstriyel atıklar ve şehir atıklarının da değerlendirilmesi için iyi bir yöntemdir. Aynı zamanda piroliz diğer metodlar arasında uygulaması kolay ve verimli bir yöntemdir.

Benzin ve dizel benzeri yakıt elde etmek için şu hammaddeler kullanılabilir:

- 1) Plastikler,
- 2) Endüstriyel ve otomotiv atık yağları,
- 3) Odun piroliz yağları,
- 4) Taze ve atık yağlar ile bitkisel yağlar.

I. ve II. Dünya Savaşında bazı ülkeler yakıt ihtiyacını karşılamak için farklı trigliseritlerin pirolizinden yararlanmışlardır. Örneğin; Çin'de II. Dünya Savaşı boyunca hidrokarbon elde etmek için ham yağ piroliz sistemi kullanılmıştır. Bu hidrokarbonlar şimdi kullanılan petrol rafinasyonundaki yöntemle benzer şekilde bir kraking sistemi ile benzin ve dizel benzeri yakıt elde etmek için kullanılmıştır (Lima ve ark. 2004).

Lima ve ark. (2004) soya yağı, palm yağı ve hint yağının piroliz ürünlerini incelemiştir. Piroliz ürünlerinin GC-FID, GC-MS ve FTIR gibi enstrümental yöntemler ile yapılan analizlerinde ürün bileşiminin; olefinler, parafinler, karboksilik asitler ve aldehitlerden oluştuğu anlaşılmıştır.

Sang ve ark. (2003) yaptığı çalışmada palm yağının kraking işlemine tabi tutmuşlardır. Bunun için değişik özelliklerde katalizörler kullanılmıştır. Farklı Si/Al oranları içeren HZSM-5 katalizörleri üzerinde gerçekleştirilen palm yağının krakinginde elde edilen sıvı ürünlerin miktarları da farklıdır.

Katalizör, bitkisel yağ dönüştürme yüzdesi ve sıvı hidrokarbon ürünlerinin verimine etki etmektedir.

$$\text{Dönüşüm (Wt\%)} = \frac{T}{V.O} \times 100$$

Burada; T: Toplam ürünler [Organik sıvı ürün + sulu gaz + kok (sabit C + Kül)]

VO: Reaktöre beslenen yağ miktarı

$$\text{Verim (Wt \%)} = \frac{Ü}{V.O} \times 100$$

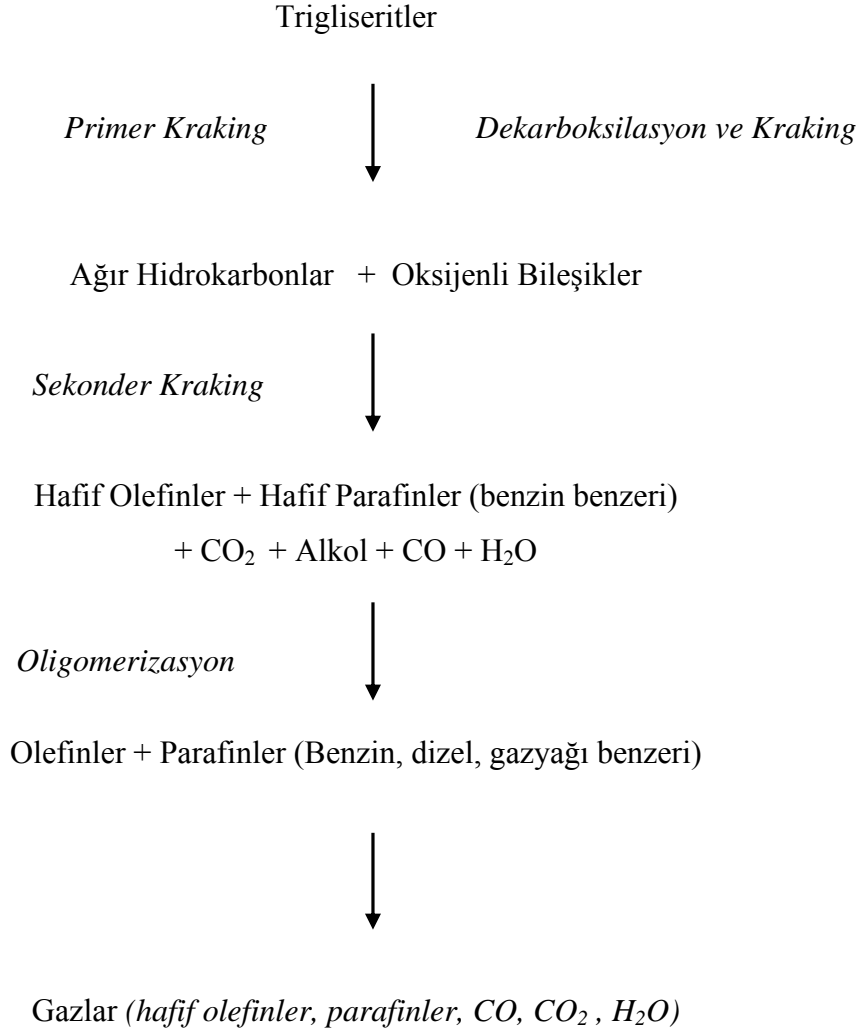
Ü: Ürün (Benzin, gazyağı, dizel vb.)

Palm yağının en fazla dönüşümü %99 civarında olup benzin benzeri ürün verimi %48 oranındadır. Bu değerler zeolit karışımı kullanıldığında elde edilmiştir (Sang ve ark. 2003). Kraling işleminde Si/Al oranı farklı katalizörler kullanıldığında elde edilen ürünlerin bileşiminde kayda değer farklılıklar gözlenmiştir. Katalizörün Si/Al oranı arttıkça benzin ve gazyağı benzeri ürün veriminde bir artış söz konusudur. Buna karşın dizel benzeri ürün benzerinde ise azalma vardır. Aynı şekilde Si/Al oranı farklı katalizörlerle yapılan denemelerde kraling ürünlerinin yüzde oranları incelendiğinde dönüşüm yüzdesinde önemli bir değişiklik olmazken, gaz ürünlerin yüzdesi Si/Al oranı arttıkça azalmıştır. Kralingde geniş gözenekli katalizör kullanıldığında Si/Al oranı arttıkça % dönüşüm artmıştır. Bunun yanında gaz ürünlerin yüzdesinde de bir artış gözlenmiştir. Gaz yağı ve dizel benzeri ürün verimi artarken, benzin benzeri ürün veriminde çok az bir azalma gözlenmiştir (Sang ve ark. 2003).

Sang ve ark. (2003)' na göre katalizörün asitlik özelliği arttıkça kraling aktivitesi artar ve dönüşüm %93'e, benzin benzeri ürün verimi de %31' e kadar yükselir. Farklı poroziteye sahip katalizörler karışımı üzerinde yapılan kraling işleminde Palm yağının dönüşümü %95'ten %99'a kadar artış gösterir. Bununla birlikte ilave edilen Al miktarına göre dönüşüm %88'e kadar düşmektedir. Ancak Al muhtevası arttıkça benzin benzeri ürün verimi artmaktadır. Maksimum benzin benzeri ürün verimi %48 oranındadır. Aynı şekilde katalizördeki Al bileşimi arttıkça gazyağı benzeri ürün verimi %20'den %8'e kadar azalmıştır. Dizel benzeri ürün verimi ise %5'ten %7'ye kadar artmıştır. Gaz ürünlerin yüzdesi ile dizel benzeri ürünlerin yüzdesinin artmasıyla benzin benzeri ürün verimi de düşmektedir. Benzin ve dizel benzeri ürünlerin, Al yüzdesi arttıkça verimlerinin arttığı görülmüştür. Buna karşın gaz ürünler ve gazyağı benzeri ürün verimi de azalmaktadır (Sang ve ark 2003).

Porözitesi farklı katalizörlerin karışımı kullanıldığında benzin benzeri ürün verimi çok yüksek olmasına rağmen dönüşüm %82 olarak bulunmuştur. Ancak, HZSM-5 katalizörü ile dönüşüm %94'e kadar sağlanabilmektedir. Bu durumda da benzin benzeri ürün verimi azalmaktadır. CZM(15) (zeolit karışımı) katalizörü kullanıldığında gaz yağı benzeri ürün verimi azalırken benzin benzeri ürün verimi artmaktadır. AIMM(5) (geniş gözenekli) katalizörü ile dönüşüm %78, yani en düşük değerindedir. Benzin benzeri ürün verimi de en düşük değerini alır. Buna karşın en fazla dizel benzeri ürün bu katalizörle sağlanır (Sang ark. 2003).

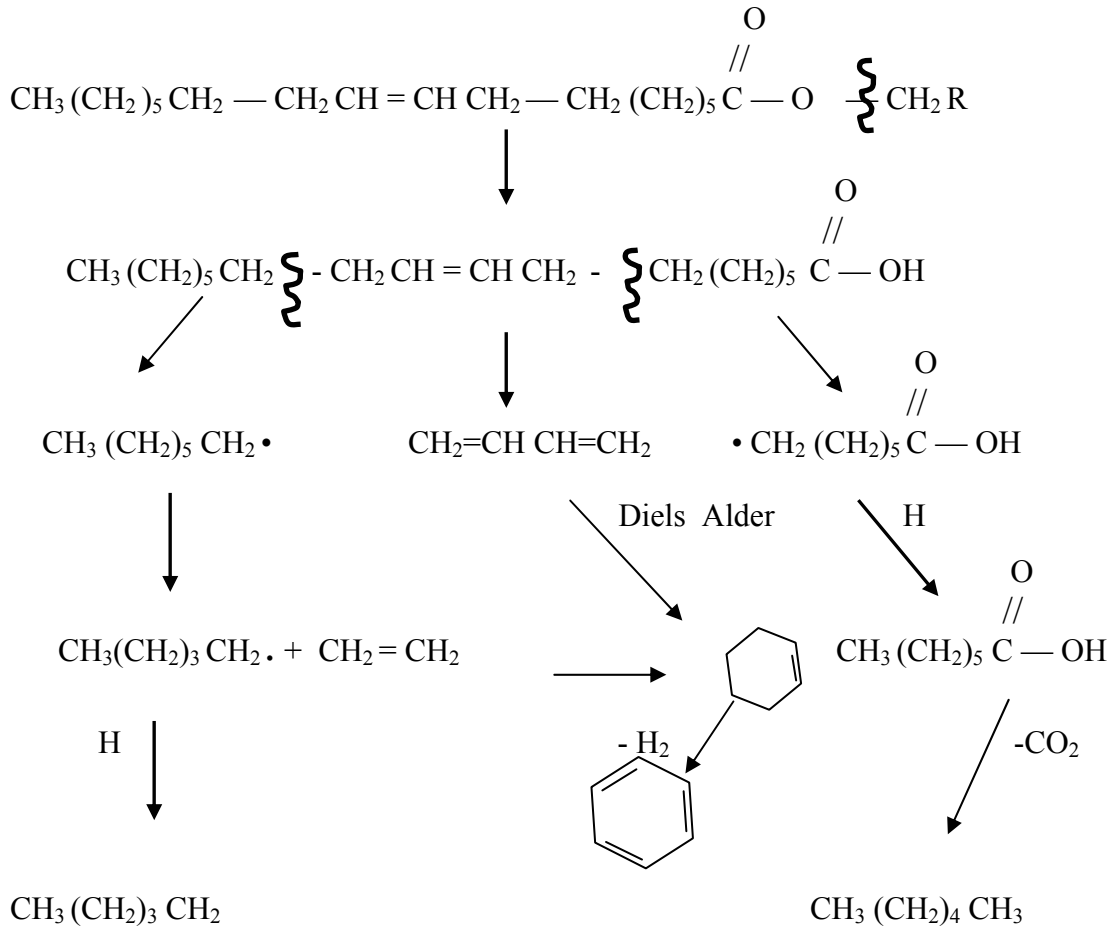
Palm yağının kraking mekanizması Şekil 2.1’de verilmiştir. Yağın 623 ve 723 K’deki dönüşümü sırasıyla %5 ve %40 olarak gözlemlenmiştir. Palm yağının bileşiminde çoğunlukla palmitik, stearik, oleik ve linoleik asit vardır. Bileşimini yüzde olarak ifade etmek gerekirse %40,93 palmitik (C_{16:0}), %4,18 stearik (C_{18:0}), %41,51 oleik (C_{18:1}), %11,64 linoleik (C_{18:2}) asit içerir (Sang ve ark. 2003).



Şekil 2.1: Palm yağının kraking mekanizması (Sang ve ark. 2003).

Zhenyi ve ark. (2004) tarafından yapılan çalışmalardan edinilen bilgilere göre piroliz esnasında C-O bağının kırıldığı noktada sıcaklık 555 K civarında iken, C=C bağının oluşumu esnasında sıcaklık 675 K civarındadır. Belirli sıcaklıkta, uygun katalizör kullanıldığında maksimum verim elde edilebilir. Yağların tahmin edilen piroliz mekanizması Şekil 2.2’de gösterilmiştir.

Karma trigliseritlerin mümkün olan reaksiyonlarının çeşitliliği, piroliz reaksiyonunu karmaşık hale getirmektedir. Genellikle termal bozunmalar serbest radikal ya da karbonyum iyonu oluşturarak ilerler. Şekil 2.2’de trigliseritlerin pirolizinde alkan, alken, alkadien, aromatik bileşik ve karboksilik asit oluşumu görülmektedir.



Şekil 2.2: Bitkisel yağların piroliz reaksiyon mekanizması (Zhenyi ve ark. 2004).

Bitkisel yağı dizel yakıtıya dönüştürme işlemine transesterifikasyon denir. Kimyasal olarak transesterifikasyon; trigliserit ya da karmaşık yağ asidini alıp serbest yağ asitlerini nötralize edip gliserini çıkararak alkol-ester yapmak demektir. Bitkisel yağların metil esterleri diğer alternatifleri arasında birçok avantaja sahiptir. Metil esterler dizel yakıtı kadar olmasa da yüksek ısı değerine sahiptir. Düşük orandaki sülfür içeriği nedeniyle havayı daha az kirletir. Kurum ve külü azdır. Biyolojik olarak daha kolay parçalanır. Tutuşma sıcaklığı bitkisel yağa göre daha düşüktür. Ayrıca zincir küçüldüğü için viskozitesi de bitkisel yağdan düşüktür (Demirbaş 2002).

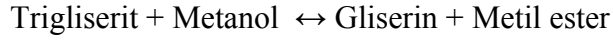
İçlerinde ayçiçeği, yalancı safran (aspur, papağan yemi), soya fasulyesi, pamuk tohumu, kolza çekirdeği ve yer fıstığı yağlarını da içeren 350'den fazla tahıl bilinmektedir. Bu yağların hepsi dizel motorlara alternatif yakıt olarak kabul edilirler. Saf bitkisel yağların dizel motorlarında yakıt olarak kullanımıyla ilgili en önemli sorun yağın viskozitesinin yüksek olması bunun yanında tutuşma sıcaklığının da yüksek olmasıdır (Demirbaş 2002).

Taşıtlar dünyadaki enerji üretiminin en büyük kısmını tüketmektedir. Biyodizel kullanımında hiçbir motor değişikliğine gerek yoktur (Saka ve Kusdiana 2001). Düşük sülfür ihtivası, parlama noktası (alev alma), düşük aromatik bileşik ihtivası ve çevreye zarar vermeden toprakta biyolojik parçalanabilirliği biyodizelin dizel yakıttan üstün özellikleridir (Martini ve Schell 1998).

Bitkisel yağlar, dizel yakıtlardan daha yüksek viskoziteye sahiptirler. Öyle ki, Amerikan Standart Araştırma Metodları'nın dizel yakıtların viskozitesi için verdiği üst limitten 10 ile 20 kat daha fazla orandadır. Birçok bitkisel yağdaki setan oranları A.S.T.M'nin dizel yakıtlar için minimum 40 olarak belirlediği orana yakındır (Demirbaş 1998).

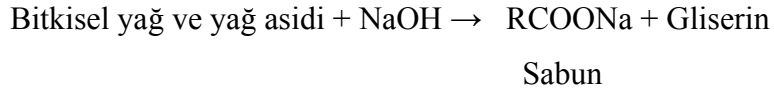
Ayçiçek yağı, mısırözü yağı, pamuk çekirdeği yağı, soya yağı ve bunların metil esterlerinin distilasyon ürün verimleri incelendiğinde metil esterlerin daha uçucu olduğu görülmüştür (Demirbaş 1998). Distilasyondan elde edilen ağırlıkça %25–40 'lık değerler A.S.T.M'nin limitleri içindedir (Demirbaş 1998). Transesterifikasyon; sodyum hidroksit ya da potasyum hidroksit gibi bir katalizör yardımıyla bir alkol (metil alkol, etil alkol) kullanarak ham yağ metil ya da etil esterine dönüştürme işlemidir. Oluşan yan ürün gliserindir.

Hiçbir katalizör kullanmadan da reaksiyon gerçekleştirilebilir.

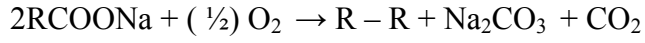


Bu yöntemde metanolün kritik sıcaklığından faydalanılır. Elde edilen metil esterler, bitkisel yağlardan daha düşük viskoziteye sahiptir (Demirbaş 1998).

Bitkisel yağlardan elde edilen sodyum sabununun sabunlaşması şu şekildedir:



Sodyum sabununun pirolizi ise aşağıdaki gibidir:



Bu eşitliğe göre; bitkisel yağlardan elde edilen sabunlar düşük sıcaklıklarda daha yüksek verimle hidrokarbonca zengin ürünlere piroliz edilebilir (Demirbaş 2002).

Demirbaş (2002)'a göre ayçiçeği yağının sodyum sabununun piroliz ürünü, ayçiçeği yağının metil esterinden daha uçucudur ve bitkisel yağların sabun piroliz (dekarboksilasyon) ürünleri de dizel motor yakıtı olarak kullanılabilir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Deney Hammaddeleri ve Malzemeleri

3.1.1. Deneylerde Kullanılan Hammaddeler ve Kimyasallar

Kullanılan Hammaddeler:

- Zeytinyağı
- Ayçiçek yağı
- Katı sabun

Katalizörler:

- Na_2CO_3
- KOH

3.1.2. Deneylerde Kullanılan Cihazlar

- Hassas terazi
- Elektrikli ısıtıcı
- Tüplü boru reaktör

3.1.3. Deneyde Kullanılan Cam Malzemeler

Erlen, soğutucu, saat camı, termometre, beher, mezür, pipet, huni.

3.2. Deneysel Bölüm

3.2.1. Verim (%) Hesabı

Bir reaksiyonda sınırlayan maddenin tümünün reaksiyona girmesi sonunda oluşabilecek maksimum ürün miktarına **teorik verim** denir ve bu da tepkime başlangıcındaki sınırlayan madde miktarına bağlıdır. Teorik verim, denkleştirilmiş bir

reaksiyon tarafından önerilen en fazla elde edilebilir verimdir. Pratikte **gerçek verim** veya bir tepkimede elde edilebilir ürün miktarı, genelde teorik verimden azdır.

Kullanılan katalizör türüne ve ağırlıkça yüzdesine göre elde edilen ürünün verimi değişebilir. Bu nedenle değişik katalizör miktarlarına ve türlerine göre verim (%) hesabı yapılmalıdır.

Kullanılan hammaddenin ürüne dönüşme yüzdesi:

$$\text{Dönüşüm (\%)} = \frac{\text{Ürün}}{\text{Hammadde}} \times 100$$

3.2.2. Kalitatif Tayin

Ayçiçek yağının, zeytin yağının KOH ve Na₂CO₃ katalizörleri ile pirolizi sonucu elde edilen ürünler bir kapta toplanmıştır. Elde edilen ürünlerin tutuşturma sonucunda yanmaları ve çıkardıkları duman gözlenmiştir.

Sabunun pirolizi sonucu elde edilen ürünler bir kapta toplanmıştır. Elde edilen ürünlerin tutuşturma sonucunda yanmaları ve çıkardıkları duman gözlenmiştir.

3.2.3. Kantitatif Tayin

Zeytin yağının pirolizi sırasında belirli zaman aralıkları ile sıcaklık ve oluşan ürün ağırlığı ölçülmüş ve kaydedilmiştir.

5 gram bitkisel yağ numunesi tartılmıştır. Tartılmış olan numune tüplü reaktör kabına konularak kütlesi ölçülmüştür. Değişik miktarlarda katalizör numuneye eklenerek oda sıcaklığından itibaren her 5 dakikada sıcaklığı ve oluşan ürün kütlesi ölçülerek tüplü reaktörde 30 dakika düzgün olarak ısıtılmıştır. Yağın pirolizi sonucunda oluşan buhar soğutucudan geçirilerek yoğunlaştırılmıştır. Elde ettiğimiz sıvı ürün erlende biriktirilmiş ve tartıma alınmıştır. Aynı işlem katalizörsüz olarak da yapılmıştır.

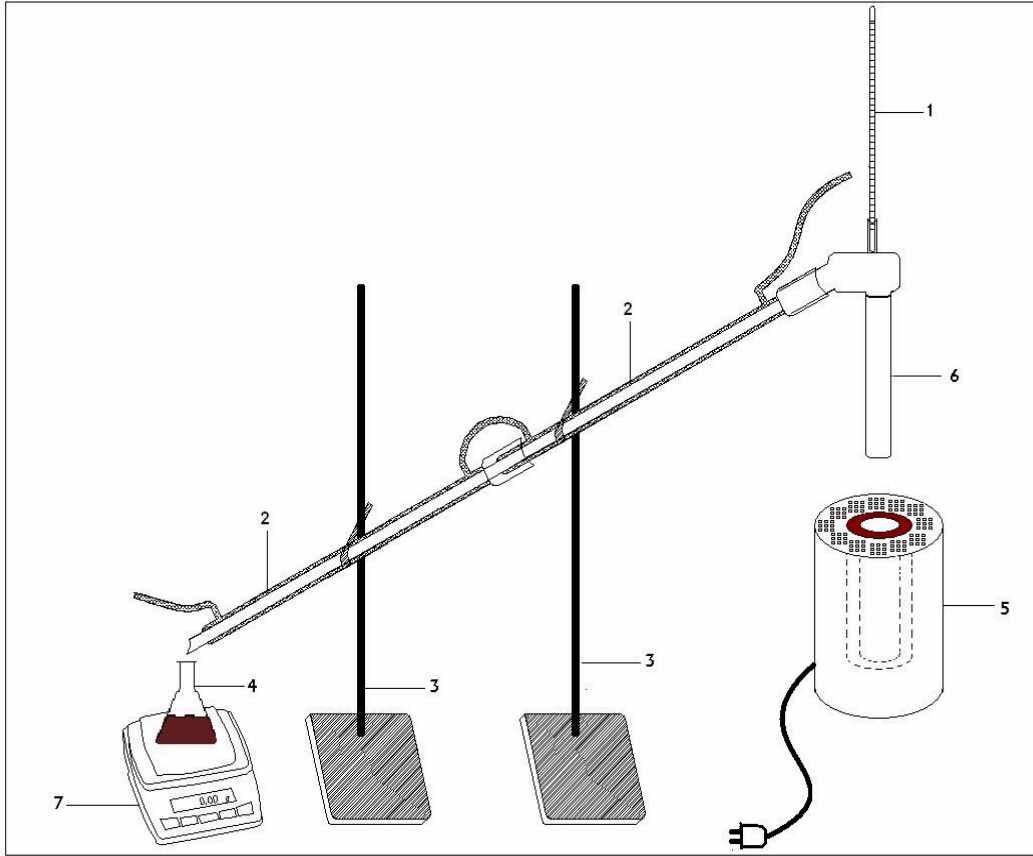
Sabun pirolizi yapılırken numune olarak kullanılan sabunun kuru olmasına dikkat edilmiştir. 5 g sabun numunesi tartılarak önce katalizör kullanmadan pirolize tabi

tutulmuştur. Oluşan sıvı ürün bir toplama kabında toplanmıştır. Aynı işlem %2,5 oranında katalizör katılarak yapılmıştır. Bu deneyler üçer kez tekrar edilmiştir.

Yapılan deneyler sonucu elde edilen ürünlerin viskozitelerine bakılmıştır. Bulunan değerler literatürdeki yakıt viskozite değerleriyle karşılaştırılmıştır.

3.3. Deney Düzenegi

Şekil 3.1’de deney düzenegi şematize edilmiştir.



Şekil 3.1: Deney Düzenegi

1-Termometre

4-Toplama Kabı

7-Hassas Terazi

2-Soğutucu

5-Elektrikli Isıtıcı

3-Spor

6-Reaksiyon Kabı

4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

4.1. Deneysel Grafikler

4.1.1 Sıvı Ürün Verimi (g) – Zaman (dakika) Grafiği

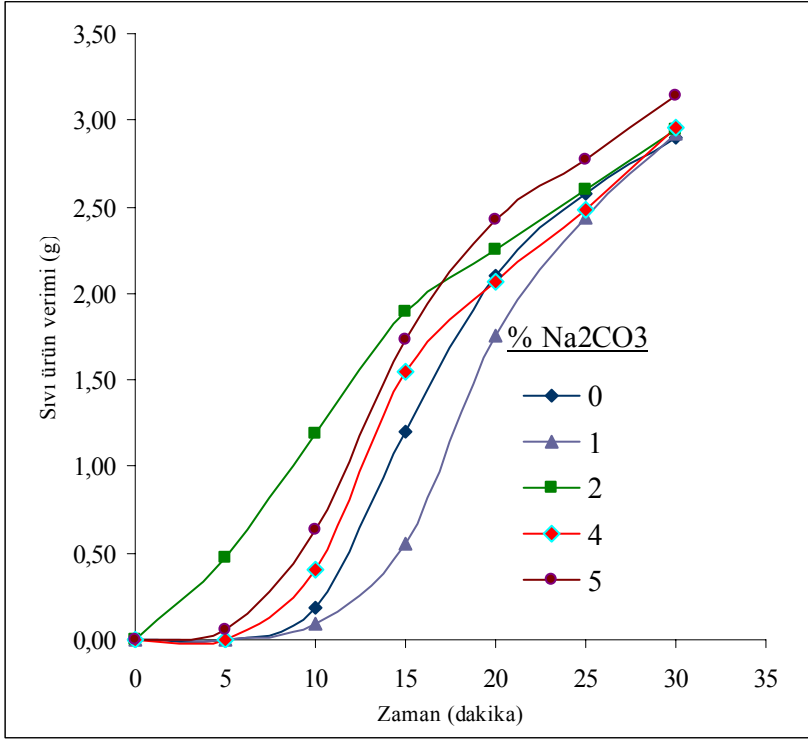
Tablo 4.1: Zeytin yağının pirolizi sonucunda oluşan ürünün katalizör miktarına bağlı olarak zamana göre değişim değerleri. (ürün g)

Zaman (dakika)	Na ₂ CO ₃ %0	Na ₂ CO ₃ %1	Na ₂ CO ₃ %2	Na ₂ CO ₃ %4	Na ₂ CO ₃ %5
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
5	0,00	0,00	0,47	0,00	0,06
10	0,18	0,09	1,19	0,40	0,64
15	1,20	0,56	1,90	1,55	1,73
20	2,10	1,76	2,25	2,07	2,42
25	2,58	2,44	2,60	2,48	2,77
30	2,90	2,92	2,94	2,96	3,14

şekil 4.1’de bitkisel yağın farklı Na₂CO₃ yüzdeleri katılması ile zamana göre termal bozunması gösterilmiştir.

Kullanılan yağ kütlesi: 4,00 g

Piroliz sıcaklığı: 294~650 K



Şekil 4.1: Bitkisel yağın farklı oranlarda katalizör kullanılarak yapılan pirolizinde elde edilen ürünlerin zamana göre dağılımı.

4.1.2 Sıvı Ürün Verimi (%) – Zaman (dakika) Grafiği

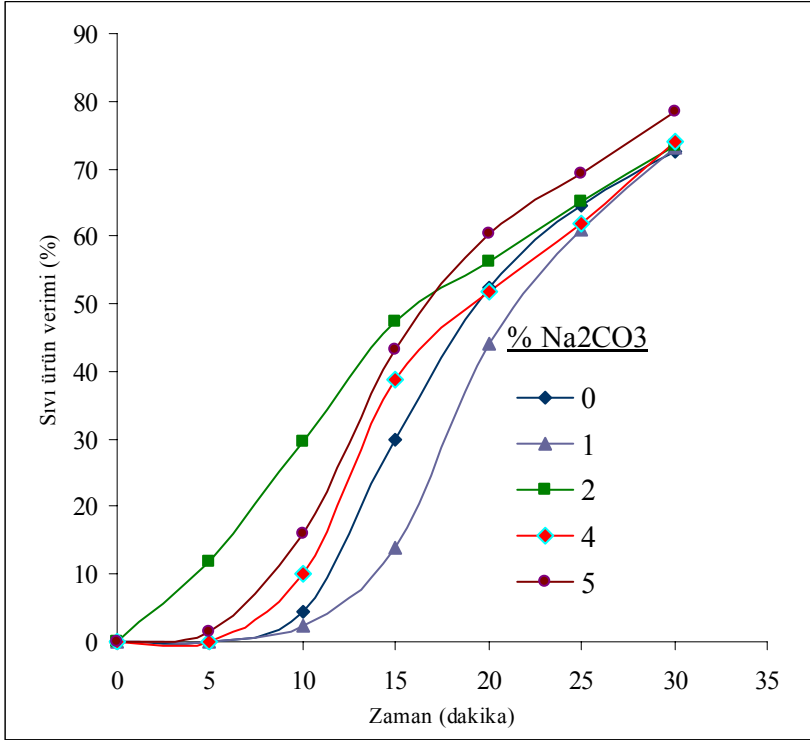
Tablo 4.2: Zeytin yağının pirolizi sonucunda katalizör miktarına bağlı olarak verimin zamana göre değişim değerleri (%).

Zaman (dakika)	Na ₂ CO ₃ %0	Na ₂ CO ₃ %1	Na ₂ CO ₃ %2	Na ₂ CO ₃ %4	Na ₂ CO ₃ %5
0	0	0	0	0	0
5	0	0	11,75	0	1,5
10	4,5	2,25	29,75	10	16
15	30	14	47,5	38,75	43,25
20	52,5	44	56,25	51,75	60,5
25	64,5	61	65	62	69,25
30	72,5	73	73,5	74	78,5

Şekil 4.2’de bitkisel yağın farklı Na_2CO_3 yüzdeleri katılması ile zamana göre bozunma yüzdeleri gösterilmiştir.

Kullanılan yağ kütlesi: 4,00 g

Piroliz sıcaklığı: 294~650 K



Şekil 4.2: Farklı oranlarda katalizör kullanarak yapılan piroliz işlemlerinde zamana göre bitkisel yağ bozunma yüzdesinin dağılımı.

4.2. Değişik Katalizör Miktarlarına Göre Sonuçlar

4.2.1. Katalizör kullanmadan bitkisel yağın piroliz sonuçları

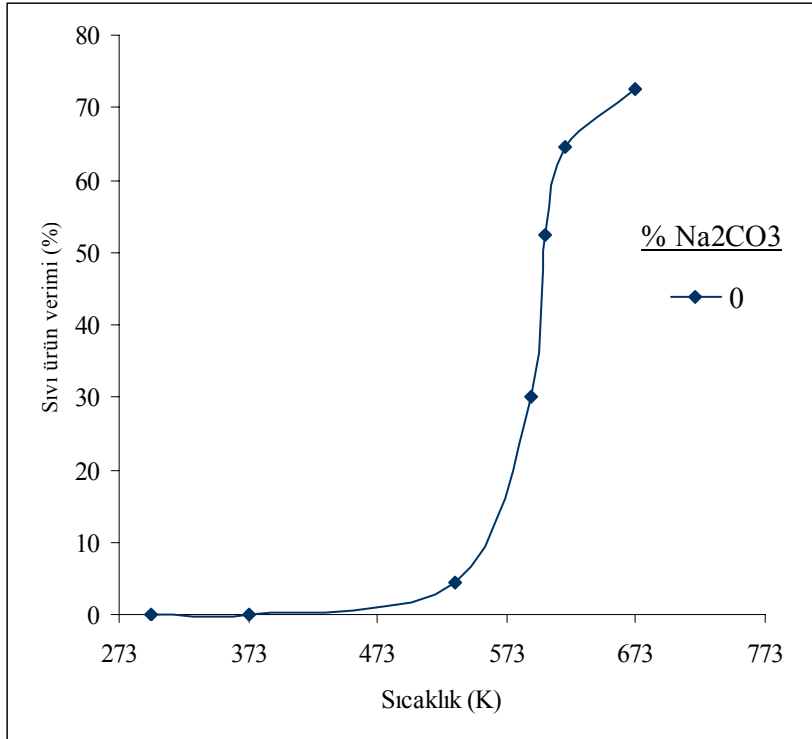
Numune : 4 gram zeytin yağı

4 g zeytin yağı tartılarak katalizörsüz pirolize tabi tutulmuştur. Sıcaklık 673 K üstüne çıkarıldığında reaksiyon kabından ürünü bozucu nitelikte maddelerin geldiği gözlenmiştir. Bu nedenle piroliz işlemine 673 K civarında son verilmiştir.

Tablo 4.3: Zeytin yağının katalizörsüz ortamda pirolizinden elde edilen ürünlerin verimi (%)

Zaman (dakika)	Ürün (%)	Sıcaklık (K)
0	0	297
5	0	373
10	4,5	533
15	30,0	592
20	52,5	603
25	64,5	618
30	72,5	673

Şekil 4.3.'de deney piroliz sonucu oluşan ürünler zamana göre verimi verilmiştir.



Şekil 4.3: Katalizör kullanmadan yapılan piroliz sonucu oluşan ürünlerin zamana göre verimi.

Deney sonucu oluşan ürünün verimi; ürün: 2,90 g

$$\text{Verim (\%)} = \frac{2,90 \times 100}{4}$$
$$= \% 72,5$$

4.2.2. Kütlece %1 Na₂CO₃ Kullanılarak:

Numune: 4 gram zeytinyağı

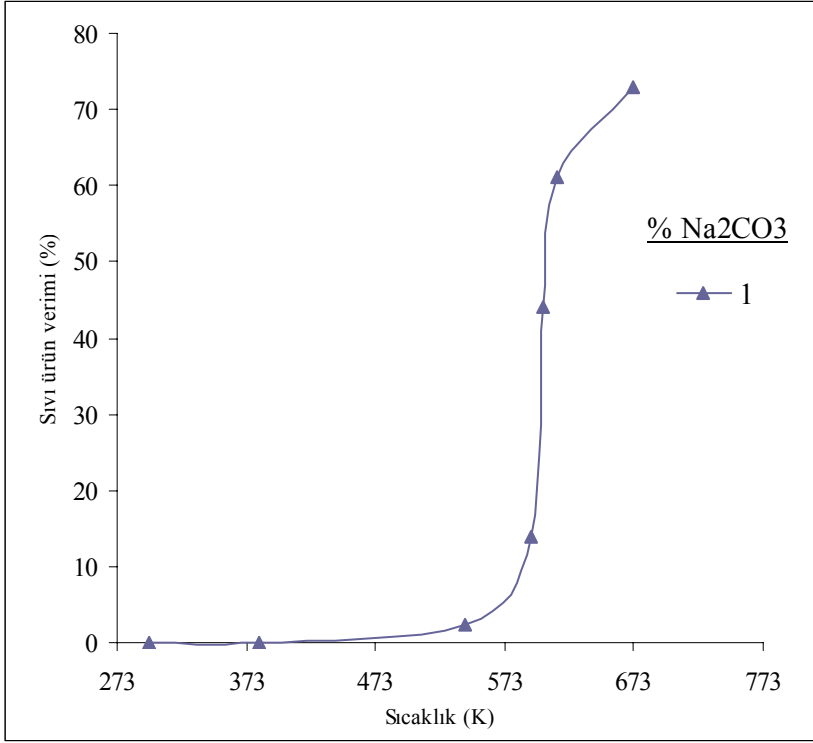
Katalizör: 0,04 gram Na₂CO₃

Bu deneyde %1 oranında katalizör kullanılarak piroliz yapılmıştır. Sıcaklık 673 K üstüne çıkarıldığında yine ürünü bozucu nitelikte maddelerin geldiği gözlenmiştir. Bu nedenle daha sonra yapılan deneylerde de 673 K' den sonra piroliz işlemine devam edilmemiştir.

Tablo 4.4: Zeytin yağının %1 oranında katalizör kullanılarak pirolizinden elde edilen ürünlerin verimi (%)

Zaman (dakika)	Ürün (%)	Sıcaklık (K)
0	0	297
5	0	383
10	2,25	543
15	14,00	593
20	44,00	603
25	61,00	613
30	73,00	673

Şekil 4.4'de deney piroliz sonucu oluşan ürünler zamana göre verimi verilmiştir.



Şekil 4.4: Zeytin yağının % 1 oranında katalizör kullanılarak elde edilen ürünün veriminin sıcaklıkla dağılımı.

Deney sonucu oluşan ürünün verimi; ürün: 2,92 g

$$\text{Verim (\%)} = \frac{2,92 \times 100}{4}$$
$$= \% 73$$

4.2.3. Kütlece % 2 Na₂CO₃ Kullanılarak:

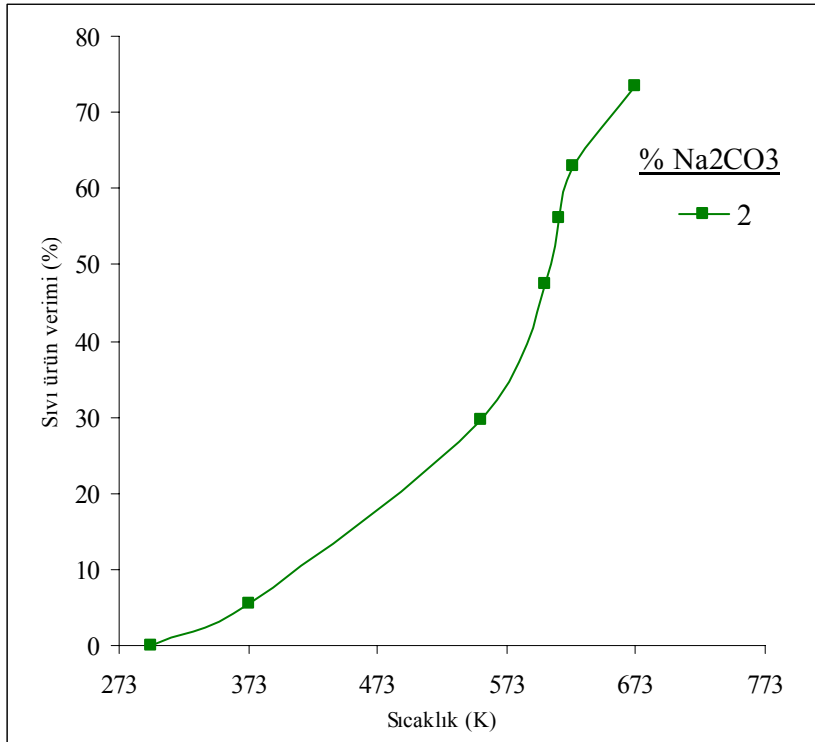
Numune: 4 gram zeytinyağı

Katalizör: 0,08 gram Na₂CO₃

Tablo 4.5: Zeytin yağının %2 oranında katalizör kullanılarak pirolizinden elde edilen ürünlerin verimi (%).

Zaman (dakika)	Ürün (%)	Sıcaklık (K)	Ürün (g)
0	0	297	0,00
5	5,50	373	0,47
10	29,75	553	1,19
15	47,50	603	1,90
20	56,25	613	2,25
25	63,00	625	2,60
30	73,50	673	2,94

Şekil 4.5’de deney piroliz sonucu oluşan ürünler zamana göre verimi verilmiştir.



Şekil 4.5: Kütlece %2 katalizör (Na_2CO_3) kullanılarak yapılan piroliz ile elde edilen ürünlerin veriminin sıcaklığa göre dağılımı.

Deney sonucu oluşan ürünün verimi; ürün: 2,94 g

$$\text{Verim (\%)} = \frac{2,94 \times 100}{4}$$
$$= \% 73,5$$

4.2.4. Küttelece %4 Na₂CO₃ Kullanılarak:

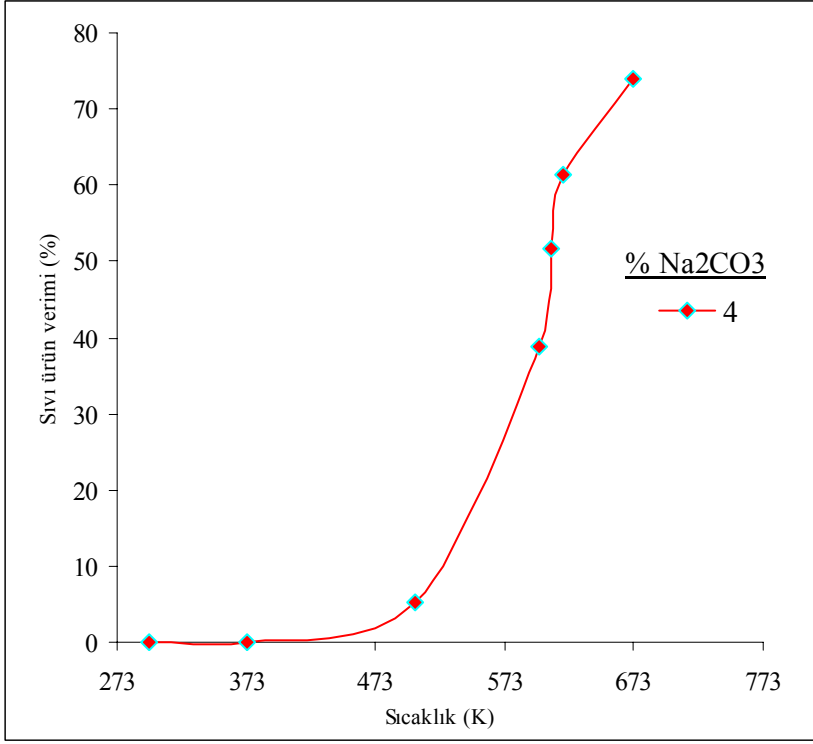
Numune: 4 gram zeytinyağı

Katalizör: 0,16 gram Na₂CO₃

Tablo 4.6: Zeytin yağının küttelece %4 oranında katalizör kullanılarak yapılan pirolizinden elde edilen ürünlerin verimi (%).

Zaman (dakika)	Ürün (%)	Sıcaklık (K)	Ürün (g)
0	0	297	0,00
5	0	373	0,00
10	5,20	503	0,40
15	38,75	600	1,55
20	51,75	609	2,07
25	61,40	618	2,48
30	74,00	673	2,96

Şekil 4.6’da deney piroliz sonucu oluşan ürünler zamana göre verimi verilmiştir.



Şekil 4.6: Kütlece %4 oranında katalizör kullanılarak elde edilen ürünlerin veriminin sıcaklıkla dağılımı.

Deney sonucu oluşan ürünün verimi; ürün: 2,96 g

$$\text{Verim (\%)} = \frac{2,96 \times 100}{4} = \% 74$$

4.2.5.Kütlece %5 Na₂CO₃ Kullanılarak:

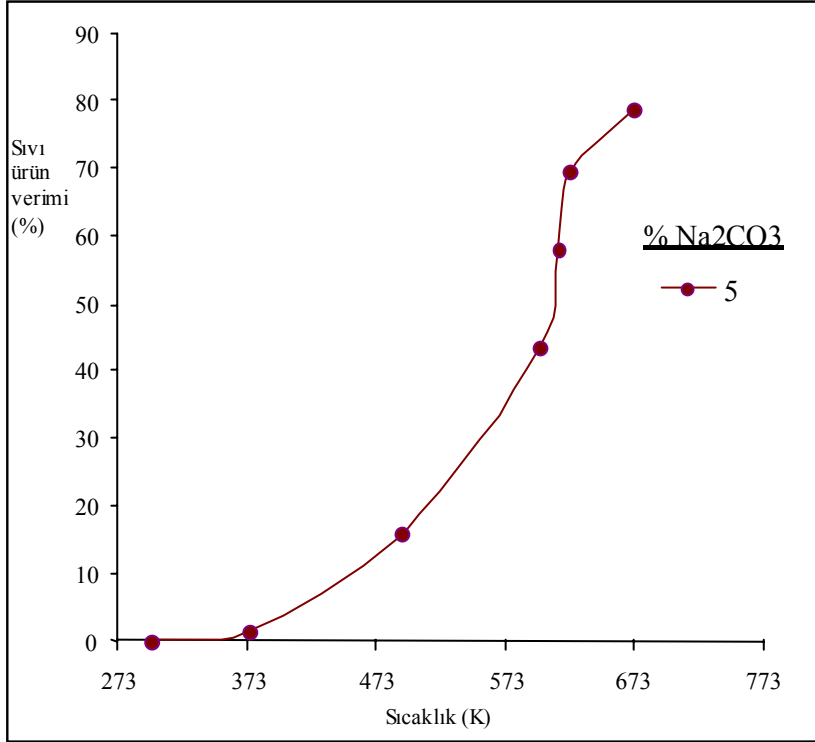
Numune: 4 gram zeytinyağı

Katalizör: 0,2 gram Na₂CO₃

Tablo 4.7: Zeytin yağının kütlege %5 oranında katalizör kullanılarak yapılan pirolizinden elde edilen ürünlerin verimi (%).

Zaman (dakika)	Ürün (%)	Sıcaklık (K)	Ürün (g)
0	0	297	0,00
5	1,5	373	0,06
10	16	493	0,64
15	43,25	600	1,73
20	57,8	613	2,42
25	69,25	623	2,77
30	78,5	673	3,14

Şekil 4.7’de deney piroliz sonucu oluşan ürünler zamana göre verimi verilmiştir.



Şekil 4.7: Kütlege %5 oranında katalizör kullanılarak yapılan pirolizden elde edilen ürünlerin veriminin sıcaklıkla dağılımı.

Deney sonucu oluşan ürünün verimi; ürün: 3,14 g

$$\text{Verim (\%)} = \frac{3,14 \times 100}{4} \\ = \% 78,5$$

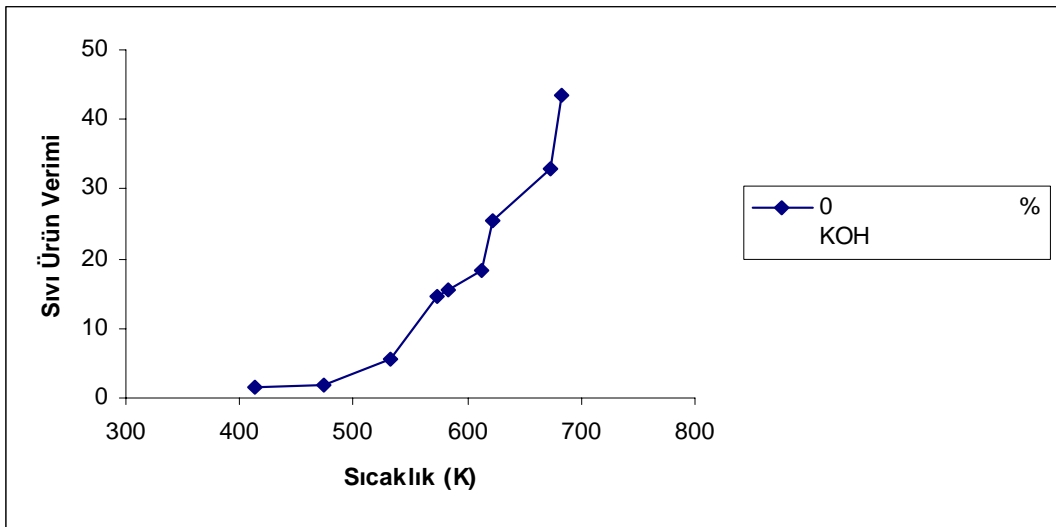
4.2.6.Sabunun Katalizörsüz Piroliz sonuçları

Numune: 5gr sabun

Tablo 4.8: Katalizörsüz sabun pirolizinde sıcaklıkla ürün dağılımı.

Sıcaklık (K)	Sıvı ürün (%)
413	1,45
473	1,82
533	5,50
573	14,51
583	15,64
613	18,20
623	25,50
673	33,00
683	43,60

Şekil 4.8' de sabunun pirolizinde elde edilen ürünlerin sıcaklıkla dağılımı görülmektedir.



Şekil 4.8: Katalizör kullanmadan yapılan sabun pirolizinde sıcaklıkla ürünlerin dağılımı.

Bu deneyde sıvı ürün oluşumu 673 K'e kadar devam etmiştir. Bu nedenle katalizörsüz ve katalizörlü sabun deneylerinde 673 K'e kadar olan değerler alınmıştır.

Deney sonucu oluşan sıvı ürünün verimi:

Oluşan ürün: 2,36 g sıvı ürün.

$$\text{Verim} = \frac{2,36 \times 100}{5}$$
$$= \% 47,2$$

4.2.7. Kütlece % 2,5 KOH Katılarak Yapılan Sabun Pirolizinden Elde Edilen

Sonuçlar

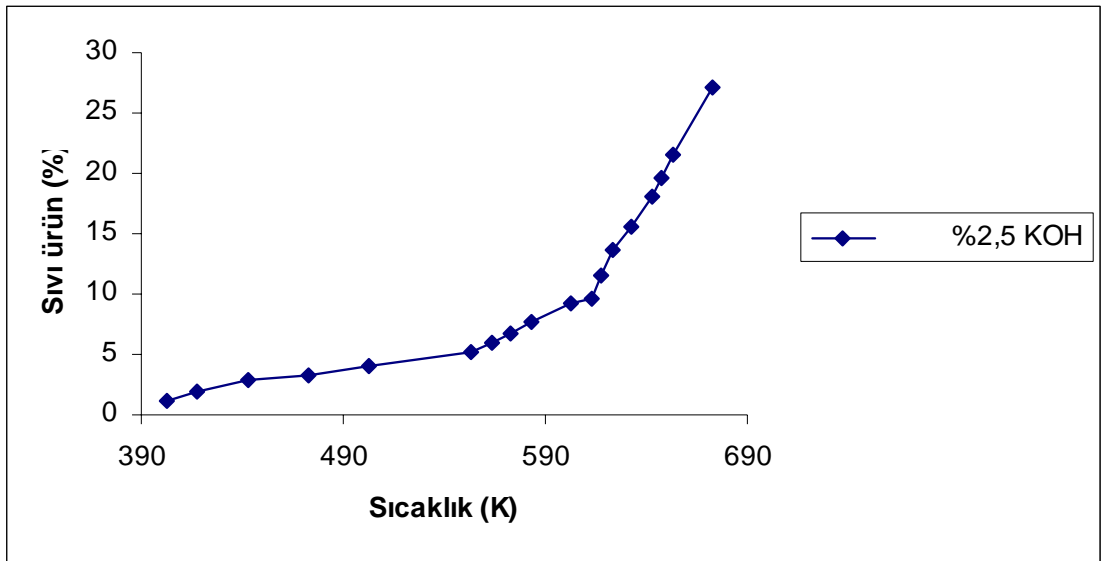
Numune: 5 g sabun

Katalizör: 0,125 g KOH

Tablo 4.9: Kütlece %2,5 KOH ile sabun pirolizinde sıcaklıkla ürün dağılımı.

Sıcaklık (K)	403	418	443	473	503	553	563	583	603	613	618	633	643	653	673
Ürün (%)	1,2	2,0	2,8	3,2	4,0	5,2	6,0	7,6	9,2	9,6	11,6	15,6	18,0	21,6	27,2

Şekil 4.9'da %2,5 katalizör kullanarak yapılan pirolizde sıvı ürün ve sıcaklık dağılımı görülmektedir.



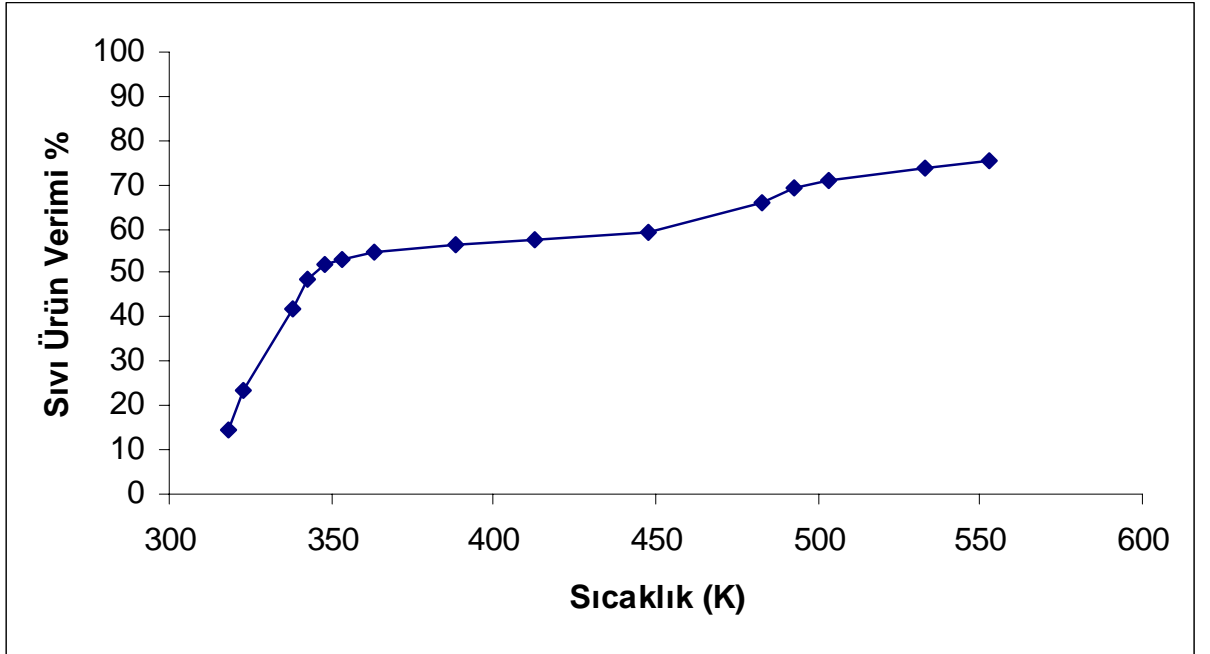
Şekil 4.9: Kütlece %2,5 KOH katılarak yapılan pirolizde ürünlerin sıcaklığa göre dağılımı.

Oluşan sıvı ürün: 1,48 g

$$\text{Sıvı Ürün Verimi} = \frac{1,48 \times 100}{5}$$
$$= \% 29,6$$

Tablo 4.10: Sabun pirolizi ile elde edilen ürünün distilasyon sonuçları.

Sıcaklık (K)	318	323	338	343	348	353	363	388	413	448	483	493	503	533	553
Ürün (%)	14,6	23,3	41,6	48,7	52,1	53,3	55	56,2	57,5	59,2	69,2	65,8	70,8	73,8	75,4



Şekil 4.10: Sabun pirolizi ile elde edilen ürünün distilasyon sonuçları.

4.3.Elde Edilen Numunelerin Analiz Sonuçları

Kullanırken kolaylık sağlaması bakımından numuneler aşağıdaki gibi numaralarla adlandırılmıştır.

- 1: Su,
- 2: % 2,5 katalizörlü sabun numunesi,
- 3: Katalizörsüz sabun numunesi,
- 4: Katalizörsüz yağ numunesi .

20, 30 ve 40 ⁰C’ da suyun yoğunluk ve viskozite değerleri aşağıda tablo halinde verilmiştir (Yıldız 2001).

Tablo 4.11:Suyun değişik sıcaklıklardaki yoğunluk ve viskozite değerleri.

Sıcaklık (⁰ C)	Yoğunluk (g/cm ³)	Viskozite (cP)
20	0,998203	1,0050
30	0,995646	0,8007
40	0,993072	0,6560

2, 3 ve 4 indisli numunelerin 20, 30 ve 40 ⁰C’ daki yoğunlukları ölçülmüş olup elde edilen sonuçlar aşağıda tablo halinde verilmiştir.

Tablo 4.12: 2, 3 ve 4 indisli numunelerin değişik sıcaklıklardaki yoğunluk değerleri.

Sıcaklık Yoğunluk	20 ⁰ C g/cm ³	30 ⁰ C g/cm ³	40 ⁰ C g/cm ³
2	0,794996	0,792432	0,789865
3	0,804856	0,802295	0,799738
4	0,909044	0,906481	0,903926

Numunelerin ölçülmek istenen viskozite sıcaklıklarındaki yoğunlukları belirlendikten sonra, aynı sıcaklık değerlerindeki viskoziteleri; Oswald viskozimetresi ile ölçülmüştür. Her noktada ölçüm üç defa tekrarlanmıştır. Elde edilen değerlerin ortalaması alınıp,

$$\frac{\eta_x}{\eta_y} = \frac{\rho_x \cdot t_x}{\rho_y \cdot t_y}$$

eşitliğinde yerine konularak değerler hesaplanmıştır.

η_x : X sıvısının viskozitesi (cP)

η_y : Y sıvısının viskozitesi (cP)

ρ_x : X sıvısının yoğunluğu (g/cm³)

ρ_y : Y sıvısının yoğunluğu (g/cm³)

t_x : X sıvısının akma süresi (s)

t_y : Y sıvısının akma süresi (s)

Tablo 4.13: Numunelerin viskozite ölçümü sırasında elde edilen akma süreleri.

Sıcaklık (°C)	t_{ort}			
	1	2	3	4
20	64	151,3	181	1230,7
30	57	145,7	159,7	1057,3
40	46	136,3	152	849,7

Tablo 4.13' deki değerler eşitlikte yerine yazılarak hesaplamalar yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar tablo 4.14'de gösterilmiştir.

Tablo 4.14:Deneylerde elde edilen numunelerin farklı sıcaklıklarda ölçülen viskoziteleri.

Sıcaklık (°C)	Viskozite (cP)		
	2	3	4
20	1,8921	2,2917	17,5997
30	1,6289	1,8077	13,5222
40	1,5460	1,7456	11,0297

Literatürlerden edindiğimiz bilgilere göre; soya yağından elde edilen biyodizelin 40⁰C'de ölçülen viskozitesi; $\eta = 4,06$ cSt'dir (Schumacher ve ark., 1994).

Numunelerin 40⁰C'de ölçülen viskozitelerinin cSt biriminden gösterimi:

$\eta_2=1,957296$ cSt , $\eta_3=2,182715$ cSt

Benzinin distilasyon aralığı 35- 200⁰C arasındadır. (S.Ü. Müh.-Mim. Fak., 1983:40)

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

. 294 K- 650 K arasında yapılan bitkisel yağın piroliz işeminde en iyi verim %5 oranında Na_2CO_3 kullanıldığında elde edilmiştir. Diğer deneylerde elde edilen ürünlerden viskozitesi ve tutuşma sıcaklığı daha düşüktür. Yanma sonucu gözlenen dumanda ise is oranının daha az olduğu gözlenmiştir. Buna göre yağın pirolizi sonucu polimerleşme daha az olmuştur.

. Sabun pirolizinde kullandığımız katalizör verimi oldukça düşürmüştür. Buna rağmen elde edilen ürünün viskozitesini de önemli derecede düşürmüştür. Aynı zamanda katalizör kullanarak elde edilen ürünün renginde de açılma gözlenmiştir.

. Sabunun pirolizinde elde edilen ürünün distilasyon aralığı 45-275 C° arasındadır. Oda sıcaklığında kolaylıkla tutuşabildiği gözlenmiştir. Benzinin distilasyon aralığı 35- 200 C° arasındadır ve 3⁰C'de bile tutuşabilmektedir. Bu veriler karşılaştırıldığında benzerlik göstermektedir.

6. KAYNAKLAR

- Adjaye J. D., Katikaneni S. P. R. and N. N. Bakhshi. 1995. Catalytic Conversion of Canola Oil to Fuels and Chemicals Over Various Cracking Catalyst. *Can. J. Chem. Eng.* 73:484-497
- Adjaye J. D., S. P. R. Katikaneni, and N. N. Bakhshi., 1996. Catalytic Conversion of A biofuel to hydrocarbons :Effect of mixtures of HZSM-5 and Silica-Alumina Catalysts on Product Distribution. *Fuel Proc. Technol.* 48:115-143
- Aksoy H. A., Dandik L., 1996. Conversion of Used Oil to Obtain Fuels and Chemical Feedstocks by Using Fractionating Pyrolysis Reactor, World Conference and Exhibition on Oilseed and Edible oils Processing -Istanbul, *INFORM*, 7, p. 923.
- Aksoy H. A., Dandik L.,1998. Pyrolysis of used sunflower oil in the presence of sodium carbonate by using fractionating pyrolysis reactor. *Fuel Proc. Technol.*57:81-92.
- Ali Y, Hanna M.A., Cuppett S.L., 1995. Fuel properties of tallow and soybean oil esters. *J Am Oil Chem. Soc.*;72(12):1557-64.
- Alpar S. R. 1969, *Organik Sınai Kimya*.
- Barsic N. J.,and A. L. Humke. 1981. Performance and Emissions Characteristic of Naturally Aspirated Diesel Engine with Vegetable Oil Fuels, SAE paper no:810262, Society of Automotive engineers, Warrendale, PA.
- Bhatia S., J. K. Heng, M. L. Lim, and A. R. Mohamed. 1998. Production of Biofuel by catalytic Cracking of Palm Oil: Performance of Different Catalyst. *Proc. Biofuel, PORIM Intl. Biofuel and Lubricant Conf., Malaysia*, pp.107-112.
- Bhatia S., Twaiq F. A. and Zabidi N. A. M., 1999. Catalytic Conversion of Palm Oil to Hydrocarbons: Performance of Various Zeolite Catalysts. *Industrial and Engineering Chemistry Research.* 38:3230-3237.
- Bhattacharya D.K., Ghosh S., Dey P.,1998. Acid oils as raw materials for biodiesel. *J. Oil Technol. Assoc India*;30(1):8-9.
- Cardoso E. C. V.,Lima D.G., Soares V. C. D., Ribeiro E. B., Carvalho D. A.,

- Rassi F. C., Mundim K. C., Rubim J. C., Suarez P. A. Z. 2003. Diesel-like Fuel Obtained by Pyrolysis of Vegetable Oils, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 71:987-996
- Chang DYZ, Van Gerpen JH, Lee I, Johnson LA, Hammond EG, Marley SJ. Fuel properties and emissions of soybean oil esters as diesel fuel. *J Am Oil Chem Soc.* 1996;73(11):1549-55.
- Daugherty M. J., Geogering C. E., A. W. Schwab, E. H. Pryde and A. J. Heakin . 1982. Fuel properties of Eleven Vegetable oils. *Trans ASAE*, 25:1472-1483
- Demirbaş A. 1998. Fuel Properties and Calculation of Higher Heating Values of Vegetable Oils. *Fuel* 77:1117-1120
- Demirbaş A. 2002. Diesel Fuel from Vegetable Oil via Transesterification and Soap Pyrolysis. *Energy Sources* 24:835-841
- Dunn R.O., Shockley M.W., Bagby M.O., 1996. Improving the low temperature properties of alternative diesel fuels: vegetable oil-derived methyl esters. *J Am Oil Chem. Soc.*;73(10):1719-28.
- Dykstra G.J., Schwab A.W., Selke E., Sorenson S.C., Pryde E.H.,1988. Diesel fuel from thermal decomposition of soybean oil. *J Am Oil Chem. Soc.*;65(11):1781-5.
- Karataş İ. 2000. Selçuk Üniversitesi Fen-Edb. Fakültesi, Besin Kimyası.
- Ma F., Hana M. A. Biodiesel Production : A review, *Biores. Technol.* 1999;70:1-15.
- Mehe, L. C., D. V. Sagar and S.N. Naik, 2006. Technical aspects of biodiesel production by Transesterification- a review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 10, 248-268.
- Oğuz H., Öğüt H., 2005. Üçüncü Milenyumun Yakıtı Biyodizel. Nobel Yayın.
- Sang O. Y., Twaiq F., Bhatia S., Zakaria R., Mohamed A. R., 2003. Biofuel Production from Catalytic Cracking of Palm oil, *Energy Sources*, 25:859-869
- Schumacher L. G., Borgelt S. C., Hires W. G., 1994. Fueling Diesel Engines With Blends of Methyl Ester Soybean oil And Diesel Fuel, University of Missouri, Canada.
- Srivastava A., Prasad R.,2000. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 4:111-133.
- Piel W. J. 2001. Transportation fuels of the future. *Fuel Proc. Technol.* 71:167-179

Yıldız S. 2001, S. Ü. Fen Edb. Fak. Kimya Bölümü, Fizikokimya Deneyleri, Bizim Büro Basımevi.

Zhenyi C., Xing J., Shuyuan L., Li L., 2004. Thermodynamics Calculation of the Pyrolysis of Vegetable Oils. Energy Sources 26:849-856