

OLEİK ASİTTEN BİYODİZEL ÜRETİMİNİN KESİKLİ REAKTÖR VE MEMBRAN REAKTÖRDE KARŞILAŞTIRILMASI

Erden Hanife^{1*}, Uğur Nigiz Filiz¹, Kahraman Seniyeçan¹

¹Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Çanakkale

Öz

Son yıllarda biyodizel, fosil yakıtlara sürdürülebilir bir alternatif olarak daha fazla ilgi görmektedir. Biyodizel, petrol dizel yakıtına kıyasla daha düşük egzoz emisyonlarına ve toksisiteye sahiptir. Bu çalışmada oleik asit ve etanol arasında esterleşme reaksiyonu ile biyodizel üretimi kesikli reaktör ve membran reaktörde gerçekleştirilmiştir. Kesikli reaktörde ve membrane reaktördeki dönüşümler karşılaştırılmıştır. Membran reaktörlerin geleneksel reaktörlere göre avantajı gösterilmiştir. Katalizör olarak homojen katalizör olan sülfürik asit kullanılmıştır. Membran reaktörde kullanılmak üzere hidrofilik olan PVA membranı sentezlenmiştir. Katalizör konsantrasyonunun (ağırlıkça %2, %4, %6), etanol/oleik asit molar oranının (3, 6, 9) ve sıcaklığın (45°C, 55°C, 65°C arası) oleik asit dönüşümüne etkisi kesikli reaktörde incelenmiştir. Optimizasyon ile belirlenen noktada aynı reaksiyon membran reaktörde de gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlar dört saat sürdürülmüştür. Hem parametrik hem de optimizasyon sonuçlarına göre kütlice katalizör konsantrasyonunun dönüşüme etkisinin düşük olduğu, sıcaklık ve molar besleme oranının ise asit dönüşümüne etkisinin yüksek olduğu görülmüştür. Kesikli reaktörde En yüksek dönüşüm değeri % 85,5 ile 65 °C sıcaklıkta, alkol: asit molar besleme oranı 6:1 iken, %4 katalizör konsantrasyonu ile elde edilmiştir. Etanol/oleik asit molar oranı 3, sıcaklık 55 °C ve katalizör oranı ağırlıkça %4 olduğunda kesikli reaktörde %50 oranında dönüşüm elde edilirken, membran reaktörde %75 oranında elde edilmiştir. Bu sonuçlara dayanarak aynı çalışma koşullarında, membran reaktörde elde edilen asit dönüşüm sonuçları kesikli reaktörlerden %26 oranında arttığı görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Oleik asit, esterleşme, kesikli reaktör, membran reaktör, biyodizel

COMPARISON OF BIODIESEL PRODUCTION FROM OLEIC ACID IN BATCH REACTOR AND MEMBRANE REACTOR

Extended Abstract

In recent years, biodiesel has gained more attention as a sustainable alternative to fossil fuels. Compared to petroleum diesel, biodiesel has lower exhaust emissions and toxicity. In this study, the esterification reaction between oleic acid and ethanol was carried out in the presence of sulfuric acid, which is a homogeneous acid catalyst, to produce biodiesel. Experiments were carried out in both a batch reactor and a membrane reactor. The conversions in the batch reactor and the membrane reactor were compared. The advantages of membrane reactors over traditional reactors were demonstrated. A hydrophilic PVA membrane was synthesized to use in the membrane reactor. A parametric study has been done in a batch reactor. The effect of catalyst concentration (2%, 4%, 6% by weight), ethanol/oleic acid molar ratio (3:1, 6:1, 9:1), and temperature (ranging from 45°C to 65°C) on the conversion of oleic acid was investigated in a batch reactor. The study explored how varying these parameters influenced the efficiency of the esterification reaction. Following the optimization process, the reaction was also carried out under the same conditions in a membrane reactor to compare the results. This approach allowed for a detailed analysis of how each variable impacted oleic acid conversion, enabling an optimal set of reaction parameters to be determined for both reactor types. The reactions were conducted for four hours. According to both parametric and optimization results, it was observed that the effect of catalyst concentration (by weight) on the conversion was low, while temperature and molar feed ratio had a significant effect on acid conversion. In the batch reactor, the highest conversion of 85.5% was obtained at 65°C, with an alcohol-to-acid molar feed ratio of 6:1 and a catalyst concentration of 4%. When the ethanol/oleic acid molar ratio was 3, the temperature was 55°C, and the catalyst concentration was 4% by weight, a 50% conversion was achieved in the batch reactor, while a 75% conversion was achieved in the membrane reactor. Based on these results, it was observed that the acid

conversion results obtained in the membrane reactor under the same operating conditions were 26% higher than those obtained in the batch reactors.

Key Words: Oleic acid, esterification, batch reactor, membrane reactor, biodiesel

1. Giriş

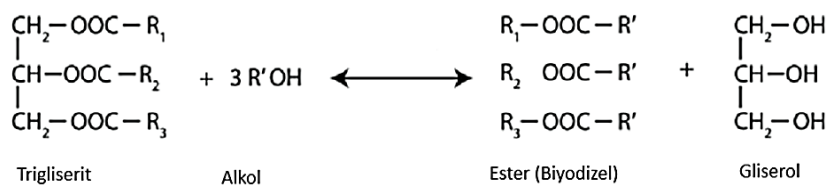
Günümüzde fosil yakıtlar dünyanın önde gelen enerji kaynağıdır. Fosil yakıtların fazla tüketimi, sera gazı emisyonları nedeniyle küresel ısınmaya yol açmaktadır. Fosil yakıt kaynaklarının gelecekte tükeneceği tahmin edilmektedir. Bu nedenle, yenilenebilir kaynakların kullanımına daha fazla dikkat edilmiştir (Hosseini, 2015). Yenilenebilir enerjilerin 2040 yılına kadar küresel enerjinin yarısını sağlaması ve sera gazlarının %70'inin azalması beklenmektedir. Yenilenebilir yakıtlar arasında biyodizel önemli bir konuma sahiptir. Biyodizel bitkisel yağlar, hayvansal yağlar ve alg lipitleri gibi yaygın biyolojik kaynaklardan üretilebilmesinin yanı sıra toksik değildir ve biyolojik olarak parçalanabilir. Yüksek parlama noktasına, iyi yağlayıcı özelliklere ve yanma sırasında önem arz etmektedir. Üretimde kullanılan hammadde, alkol, katalizör ve oranı, asit/alkol oranı ve reaktör özenle seçilmelidir. Gerekliğinde deneysel parametreler kükürt, kanserojen bileşikler içermeyen düşük gaz emisyonuna sahiptir (Banković–Ilić vd., 2017).

Biyodizel, trigliseritlerin transesterifikasyonundan ya da serbest yağ asitlerinin (FFA) esterleşmesinden kaynaklanan metil ya da etil esterlerden oluşan yenilenebilir ve çevreyi kirletmeyen bir yakıttır. Son zamanlarda biyodizel büyük önem kazanmış ve yağ asitleri (FA) kaynağı olarak bitkisel yağ ve hayvansal yağların kullanımına yönelik araştırmalar yoğunlaşmıştır (Rafiee & Mirnezami, 2017). Uzun zincirli yağ asidi alkil esterlerinden (FAAE) oluşan biyodizel, fosil bazlı yakıtların kullanımını azaltmak için alternatif bir enerji kaynağıdır çünkü biyodizel, yanma özelliklerinin fosil dizelle benzerliği nedeniyle fosil yakıt için iyi bir alternatif enerji kaynağı olabilecek çevre dostu, biyolojik olarak parçalanabilir ve yenilenebilir enerjiden üstündür. Bu arada, çevrede kükürt oksitler (SOx), karbon oksitler (CO₂, CO) ve tehlikeli hidrokarbonlar gibi kirlilik son derece azaltılabilir. Ayrıca biyodizel, parlama noktası, setan sayısı ve kükürt içeriği bakımından normal petrol bazlı dizel yakıtlardan üstündür (Ma vd.,2015).

Petrol bazlı dizel ile karşılaştırıldığında biyodizel, düşük karbon monoksit (CO), partikül madde ve yanmamış hidrokarbon emisyonları gibi daha uygun yanma emisyon profiline sahiptir. Biyodizelin yanmasıyla üretilen karbondioksit fotosentez ile geri dönüştürülebilir, böylece biyodizelin yanmasının sera etkisi üzerindeki etkisi en aza indirilir. Biyodizel, petrol dizelinden daha az uçucudur ve nakliyesi daha güvenlidir. Biyodizelin bu özellikleri onu petrol bazlı yakıtlara iyi bir alternatif haline getirmiş ve birçok ülkede kullanılmasına yol açmıştır (Corro vd.,2011).

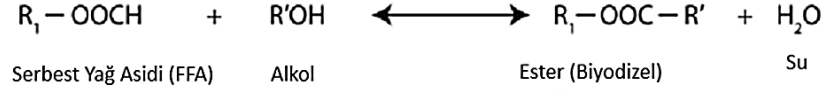
Biyodizel, yenilebilir ve yenilebilir olmayan ham maddelerin alkollerle bazik veya asidik bir katalizör varlığında esterleştirme ya da transesterleştirme işlemi yoluyla reaksiyona sokulmasıyla üretilebilir. Yenilebilir olmayan ham maddeler genellikle yüksek oranda yağ asitleri içerir ve bunlardan biyodizel elde etme işlemi, yağ asitlerinin esterleştirilmesi ve ardından trigliseritlerin transesterleştirilmesi olmak üzere iki adımdan oluşur. Üretimde yağ kullanıldığında biyodizelle birlikte yan ürün olarak gliserol çıkmaktadır. Reaksiyon yağ asidi temelli gerçekleştiğinde ise yan ürün olarak su oluşmaktadır. Atık yönetimi ve proses tasarımı açısından yağ asidi metil esteri ya da etil esterlerinin (biyodizel) üretilmesi daha avantajlıdır (Li vd.,2015).

Kimyasal katalizör eşliğinde gerçekleştirilen transesterifikasyon proseslerinde (Şekil 1) çeşitli zorluklar bulunmaktadır. Oluşan yan ürünler, gliserol ve biyodizelin ayrıştırılması zordur, ilave saflaştırma aşamaları gerektirir (Fukuda vd.,2001).



Şekil 1. Trigliseritlerin alkollerle transesterifikasyonu

Serbest yağ asidi alkol ile esterleşmesi (Şekil 2), termodinamik denge tarafından kontrol edilen tipik bir reaksiyondur. Bir tepkenin fazla kullanılması, dengeyi değiştirir ve yüksek ester verimleri elde etmek için etkili olur. Serbest yağ asitleri alkol ile tepkimeye girerek esteri yani biyodizeli oluştururlar. Yan ürün ise esterifikasyondan farklı olarak su açığa çıkmaktadır (Ali, 2009).



Şekil 2. Serbest yağ asitlerinin alkollerle esterifikasyonu

Hem esterleşme hem de transesterleşme reaksiyonları termodinamik olarak sınırlı ve tersinir reaksiyonlardır. Bu nedenle her reaksiyon için uygun koşulların sağlanması hem de verim ve seçiciliğin artırılması önemlidir (Banchero & Gozzelino, 2018).

Transesterifikasyon işleminde oluşan gliserolün ayrıştırılması zordur. Esterifikasyon işleminde ise yan ürün olarak su oluşur ve ayrıştırılması gliserole göre daha kolaydır. Literatürde esterifikasyon ile biyodizel üretimi yapılan birçok çalışma vardır.

Biyodizel üretirken dikkate alınması gereken parametrelerden biri de reaktör seçimidir. Üretimde kesikli reaktörler, sürekli karıştırılmalı tank reaktörler, piston akışlı/borsal reaktörler gibi geleneksel reaktörlerin yanı sıra membran reaktörler de kullanılabilir. Membran reaktörler geleneksel reaktörlere göre pek çok bakımdan daha avantajlıdır. Membran reaktörler reaksiyondaki reaktif maddenin veya ürünün seçici olarak konsantrasyonunu etkileyerek membranın ayırma işleminden yararlanan sistemdir. Başka bir şekilde ifade edilirse membran ve reaksiyon ortamının bir araya getirilmesiyle ayırmayla reaksiyonun bir arada ilerlediği sistemlerdir (Hasanoğlu, 2008). Avantajları şu şekilde sıralanabilir:

- Reaksiyon ürünlerini oluştukları anda uzaklaştırılmasıyla geleneksel reaktörlerde ulaşılamayan çok yüksek dönüşümlerin elde edilmesini sağlar.
- Tepkime ve ayırma aynı hücre içerisinde olduğundan ekstra bir ayırma prosesine gerek kalmaz.
- Ayırma işlemi için ek kimyasallar kullanılmaz (Nigiz vd., 2011).

Literatürde membran reaktörün geleneksel reaktörlere göre üstünlüklerini belirten birçok çalışma yapılmıştır. Canilla vd. (2018) tarafından yapılan çalışmada kesikli reaktör ardına eklenen bir membran ayırma sistemi ile oleik asit esterleşme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sırasında yan ürün olarak üretilen suyu uzaklaştırmak ve böylece oleik asit dönüşümünü ve alkil ester üretimini arttırmayı amaçlamışlardır. Ticari bir Amberlyst-15 katalizörü varlığında, 80°C'de ve düşük asit/alkol mol oranı (2/1 ve 1/1) ile oleik asit dönüşümü hem metanol hem de etanol sırasıyla %96 ve %98 elde edilmiştir.

Han vd. (2015) çalışmalarında sabit yataklı bir reaktörle entegre edilen NaA zeoliti kullanılan pervaporasyonu (PV) ile oleik asit ve etanolün esterleştirilmesini gerçekleştirmişlerdir. Zeolit membranın suyu organik karışımdan uzaklaştırmak için iyi ayırma özelliğine sahip olduğunu göstermişlerdir. Çalışma koşulları, etanolün oleik asit molar oranı 15:1, hammadde akış hızı 1 mL/dk, reaksiyon sıcaklığı 80°C oleik asidin nihai dönüşümü, 24 saatlik çalışmada PV ile %84,23'ten %87,18'e yükseltilmiştir.

Nigiz'in 2021 yılında yaptığı çalışmada laurik asit ile metanol arasında bir esterleşme reaksiyonu inert ve katalitik bir pervaporasyon membran reaktöründe (PVMR) gerçekleştirilmiş ve dönüşüm sonuçları karşılaştırılmıştır. Aynı işlem ayrıca kesikli reaktörde de gerçekleştirilerek membran reaktörün geleneksel reaktörlere göre üstünlüklerini göstermiştir. Katalizör olarak heteropoliasit olan fosfotungsit asit (PTA) kullanılmıştır. Metanol/laurik asit molar oranı 6, sıcaklık 65°C ve katalizör oranı ağırlıkça %2 olduğunda kesikli reaktörde dönüşüm oranı %80,7 iken inert membran reaktörde %98,9 ve katalitik membran reaktörde ise %97,5 olarak elde edilmiştir.

Dube ve arkadaşlarının (2007) yaptıkları çalışmada biyodizel üretmek için kanola yağı ve metanol kullanarak bu reaksiyonu membran reaktörde gerçekleştirmişlerdir. Kanola yağının transesterifikasyonu hem asit hem de baz katalizi yoluyla gerçekleştirilmiştir. Çalışma membran reaktöründe yarı kesikli modda 60, 65 ve 70°C'de ve farklı katalizör konsantrasyonlarında ve farklı besleme akış hızlarında gerçekleştirilmiştir. Membran reaktör, reaksiyon ürünlerinin orijinal kanola yağı beslemesinden ayrılmasını sağlamıştır. Reaktörün, yüksek saflıkta biyodizelden

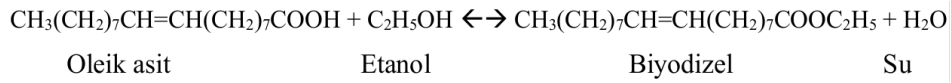
reaksiyona girmemiş kanola yağının çıkarılmasında ve reaksiyon dengesinin ürün tarafına kaydırılmasında faydalı olduğu gözlenmiştir.

Bu çalışmada, oleik asit ve etanol arasındaki esterleşme reaksiyonu hem kesikli reaktörde hem de seçilen bir koşulda membran reaktörde gerçekleştirilerek iki sistem karşılaştırılmıştır. Sıcaklığın, molar besleme oranının ve katalizör oranının asit dönüşümüne etkisi belirlenmiştir. Optimal koşullarda yapılan deneylerde sülfürik asit kullanılmıştır. Membran reaktörde ise, hidrofilik özelliği, su geçirme kapasitesi yüksek bir polimer olan polivinil alkol (PVA) kullanılarak dönüşüm artırılması amaçlanmıştır. Bu çalışma, sülfürik asit katalizörlüğünde hem kesikli hem de karşılaştırmalı olarak membran reaktörde yapılan ilk çalışmalardan biridir.

2. Malzeme ve Yöntem

2.1. Kesikli reaksiyon

Oleik asit ve etanol arasındaki reaksiyon Şekil 3'te verilmiştir.



Şekil 3. Oleik asidin etanol ile esterleşme reaksiyonu

Yapılan kesikli deneylerde biyodizellerin üretimi üç boyunlu bir kesikli reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon boyunca sürekli karıştırmayı sağlayacak bir mekanik karıştırıcı ve bununla beraber reaksiyon boyunca yoğunlaşmayı sağlayacak bir kondenser kullanılmıştır. Deney düzeneği Şekil 4'te verilmiştir.



Şekil 4. Üç boyunlu kesikli reaktör deney düzeneği

Deneyde koşullar değiştirilmeden önce deney süresi belirlenmiştir. Saat başı örnek alınarak asit miktarına bağlı dönüşüm hesaplanmış ve 4 saat sonra dönüşüm artmadığı gözlenmiştir (Nigiz, 2021).

Belirlenen asit/alkol mol oranına uygun olarak ölçülen etil alkol ve oleik asit reaktörde belirlenen sıcaklık değerinde karışmaya bırakılmıştır. Daha sonra içerisine sülfürik asit katalizörü eklenmiş ve hemen ardından ilk asiditesi belirlenmek üzere yaklaşık 0,1 gram örnek alınmıştır. Sodyum hidroksit ile titre edilerek asitliği Denklem 1'e göre hesaplanmıştır. 4 saat sonunda aynı işlemler tekrar edilerek son asiditesi ve dönüşümü (Denklem 2) hesaplanmıştır. Tablo 1'de değişken deney noktaları verilmiştir. Öncelikle sabit sıcaklıkta (45 °C) ve sabit katalizör miktarında (%4) molar besleme oranının etkisi (3, 6, 9) belirlenmiştir. Ardından sabit sıcaklık (45 °C) ve molar besleme oranında (9), katalizör oranının etkisi (%2, %4), son olarak da sabit molar besleme (6) ve katalizör (%4) oranında sıcaklığın dönüşüme etkisi belirlenmiştir. Ayrıca membran reaktörle karşılaştırmak üzere ara bir noktada (55 °C, molar oran 3 ve katalizör oranı %4) kesikli deney yapılmıştır. Tüm deneyler üç kez tekrar edilip, ortalama sonuçlara yer verilmiştir. Tekrar deneylerde dönüşüm farklılıklarının $\pm\%2$ 'den az olduğu görülmüştür.

Tablo 1. Deney koşulları

Sıcaklık (°C)	Alkol/asit mol oranı (M)	Katalizör oranı (ağırlıkça)
45	3	4
45	6	4
45	9	4
45	9	2
55	6	4
65	6	4
55	3	4

$$F(\text{wt. \%}) = \frac{M_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot MW_{\text{OA}}}{1000 \cdot W} \cdot 100 \quad (1)$$

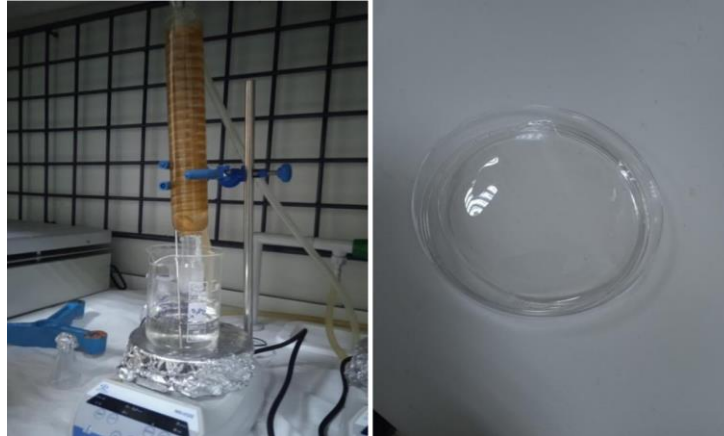
Burada F, kütlece serbest asit miktarı, M_{NaOH} , kullanılan titrantın molaritesi, V_{NaOH} , kullanılan titrantın hacmi, M_w , oleik asidin moleküler kütlesi ve W, titrasyonda kullanılan numune kütesidir.

$$X = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}} \quad (2)$$

Burada n_{A0} , asitin başlangıçtaki mol sayısı, n_A ise 4 saat sonraki mol sayısı ve x ise dönüşümdür.

2.2. PVA Membran Hazırlama

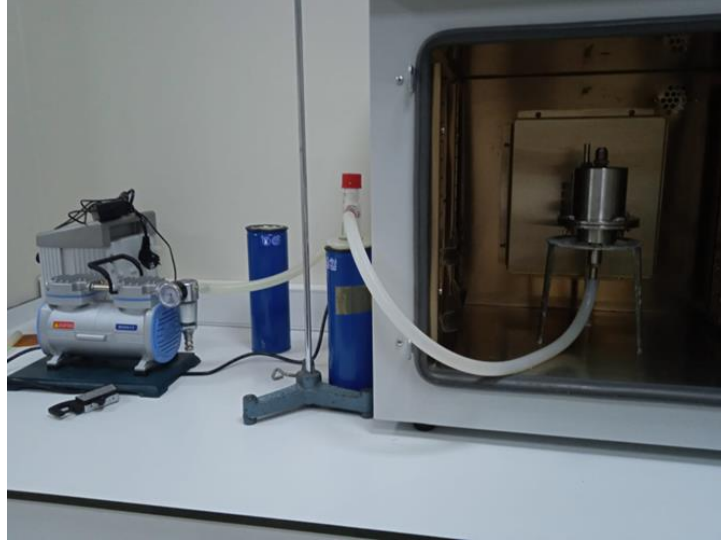
Membran reaktörde kullanılmak üzere PVA membran hazırlanmıştır. %7 PLA içeren PVA-su karışımı, 80 °C'de manyetik karıştırıcıya konularak 300 rpm karıştırma hızında homojen olana kadar karıştırılmıştır. Hazırlanan karışım petri kaplarına aktarılarak 2 gün boyunca kurumaya bırakılmıştır (Dube, 2007) (Şekil 5).



Şekil 5. Membran hazırlama düzeneği ve hazırlanan membran

2.3. Membran Reaktörde Biyodizel Üretim

Kesikli reaktörde deneyler tamamlandıktan sonra 55 °C, alkol:asit oranı 3 ve katalizör oranı %4 olduğu durumda membran reaktörün dönüşüm üzerindeki etkisini incelemek için deneme yapılmıştır. Reaksiyon sıcaklığını sağlayabilmek için reaktör bir etüv içerisine yerleştirilmiştir. Reaktanlar reaktöre yerleştirildiğinde süre sıfır olarak kaydedilmiştir. Reaksiyon 4 saat boyunca gerçekleştirilmiştir (Nigiz, 2021) (Şekil 6).



Şekil 6. Membran reaktör sistemi

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Sıcaklığın Dönüşüme Etkisi

Sıcaklık esterleşme reaksiyonunda önemli bir parametredir. Bu sebeple sıcaklık artışının oleik asit dönüşümüne etkisi incelenmiştir ve sonuçlar Tablo 3'te verilmiştir. Yapılan çalışmada alkol/asit mol oranı 6 ve katalizör konsantrasyonu 4 olarak alınmıştır. Sıcaklık 45°C olduğunda oleik asit dönüşümü %74,9 iken 55°C olduğunda %77,6'ye yükseldiği, 65°C olduğunda ise %85,4'e yükseldiği gözlemlenmiştir. Etanol ile oleik asit esterleşmesi endotermik bir reaksiyondur. Arrhenius denkleminin bağlı olarak sıcaklık artışı reaksiyon hızını da artırır. Bu sebeple sıcaklık arttığında dönüşüm de artar. Sonuç olarak yapılan çalışmada sıcaklık arttığında dönüşüm de arttığı gözlemlenmiştir.

Tablo 3. Sıcaklığın dönüşüme etkisi

Sıcaklık (°C)	Alkol/asit mol oranı (M)	Katalizör oranı (ağırlıkça)	Dönüşüm
45	6	4	74,9
55	6	4	77,6
65	6	4	85,4

3.2. Alkol/Asit Mol Oranının Dönüşüme Etkisi

Alkol/asit mol oranı dönüşüm için önemli bir parametredir. Alkol/asit mol oranı yetersiz olduğu durumlarda denge dönüşümünü arttırmak için artırılmalıdır. Bu sebeple çalışmada 45°C sıcaklıkta ve %4 katalizör oranında alkol/asit mol oranının etkisi incelenmiştir. Tablo 4'e bakıldığında etanol/oleik asit mol oranı 3 iken dönüşüm %41,38 iken, mol oranı 6'ya çıkarıldığında dönüşümün %74,9'a yükseldiği gözlemlenmiştir. Etanol ve oleik asit arasında görülen esterleşme reaksiyonunda sınırlayıcı bileşen oleik asittir. Dönüşüm değerlerini arttırmak için fazla miktarda etanol beslenmiştir. Etanol artışıyla substrat temas oranı attığından dolayı dönüşümde artmıştır. Ancak oran 9'a yükseldiğinde dönüşüm değeri çok fazla artmamıştır. Bu da bu reaksiyon için bu proses koşullarında düşük sıcaklıkta elde edilecek maksimum denge dönüşüm değerlerinin molar oran 6'dan sonra çok fazla değişmediğini göstermektedir.

Tablo 4. Asit/mol oranının dönüşüme etkisi

Sıcaklık (°C)	Alkol/asit mol oranı (M)	Katalizör oranı (ağırlıkça)	Dönüşüm
45	3	4	41,4
45	6	4	74,9

45	9	4	76,0
----	---	---	------

3.3. Katalizör Oranının Dönüşüme Etkisi

Katalizör reaksiyonun denge dönüşümü için geçen sürenin azaltılmasına yardımcı olur. Katalizör konsantrasyonunun artması aktif bölge-tepken temas alanını artırarak dönüşümün artmasını sağlar. Bu çalışmada sıcaklık, alkol/asit mol oranı sabit tutularak katalizör oranındaki artışın dönüşüm üzerindeki etkisi incelenmiştir. Reaksiyon 45°C’de, alkol/asit mol oranı 9 iken önce %2 katalizörle, daha sonra %4 katalizörle gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Tablo 5’te verilmiştir. Diğer iki parametre sabit tutulurken (45°C ve Alkol/Asit mol oranı:9), %2, %4 ve %6 katalizör oranlarına sahip deneylerde dönüşüm sırasıyla %69,42 iken %76’ya ve %79.1’e çıkmıştır. Bu değerler bize katalizör konsantrasyonu arttıkça dönüşümün az miktarda arttığını göstermektedir. Bunun sebebi tersinir reaksiyonlarda katalizörün sadece reaksiyonun denge dönüşümü için geçen sürenin kısaltılmasına yardımcı olmasıdır.

Tablo 5. Katalizör konsantrasyonunun dönüşüme etkisi

Sıcaklık (°C)	Alkol/asit mol oranı (M)	Katalizör oranı (ağırlıkça)	Dönüşüm
45	9	2	69,7
45	9	4	76,0
45	9	6	79,1

3.4. Membran Reaktörün Dönüşüme Etkisi

Yapılan çalışmada reaktör tipinin oleik asit dönüşümü üzerindeki etkisi incelendi. Reaksiyonlar önce kesikli reaktörde 55°C sıcaklıkta, alkol/asit mol oranı 3 ve katalizör oranı 4 iken gerçekleştirildi ve dönüşüm %50 elde edildi. Aynı koşullarda membran reaktörde gerçekleşen reaksiyonda ise dönüşüm %75’e çıkarak %26’lık bir artış göstermiştir. Sonuçlar Tablo 6’da verilmiştir.

Membran reaktörde, ürünlerden birinin reaktör ortamından seçici olarak uzaklaştırılması istenir (Aranda vd.,2008). Bu sebeple bu çalışmada su seçici PVA membranı kullanılmıştır. Membran esterleşme sırasında suyu reaksiyondan uzaklaştırmıştır ve toplanan su, sıvı azot kullanılarak yoğunlaştırılmıştır. Reaksiyon sırasında su, reaktör ortamından uzaklaştığı için Le Chatelier prensibine bağlı olarak dönüşümde artış gözlemlenmiştir.

Tablo 6. Membran reaktörün dönüşüme etkisi

Sıcaklık (°C)	Alkol/asit mol oranı (M)	Katalizör oranı (ağırlıkça)	Dönüşüm
55	3	4	50
55	3	4	75

4. Sonuç

Bu çalışmada oleik asit ve etanol esterleşmesi hem kesikli hem de membran reaktörde gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık, alkol/asit mol oranı ve katalizör oranı gibi faktörlerin oleik asit dönüşüme etkisi incelenmiştir. Kesikli reaktörde en yüksek dönüşüm değeri % 85,5 ile 65 °C sıcaklıkta, alkol: asit molar besleme oranı 6:1 iken, %4 katalizör konsantrasyonu ile elde edilmiştir. Etanol/oleik asit molar oranı 3, sıcaklık 55 °C ve katalizör oranı ağırlıkça %4 olduğunda kesikli reaktörde %50 oranında dönüşüm elde edilirken, membran reaktörde %75 oranında elde edilmiştir. Bu sonuçlara dayanarak aynı çalışma koşullarında, membran reaktörde elde edilen asit dönüşüm sonuçları kesikli reaktörlerden %26 oranında arttığı görülmüştür. Bu çalışmada sülfürik asit homojen katalizörü kullanılmıştır. Denge reaksiyonlarında düşük operasyon koşullarında dönüşümü arttırmak ve katalizör geri dönüşümünü sağlamak için, heterojen ve yüksek performanslı katalizörlerle oleik asit esterleşmesinin yapılması

planlanabilir. Ayrıca membran reaktörün performans artışı için de alt akım vakumunun artırılması da bir çözüm olarak sunulabilir.

Teşekkür

Bu çalışma Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon birimince desteklenmiştir. Proje Numarası: FBA-2022-4177

Kaynaklar

1. **Ali, S. H. (2009)**. Kinetics of catalytic esterification of propionic acid with different alcohols over Amberlyst 15. *International Journal of Chemical Kinetics*, 41(6), 432-448.
2. **Aranda, D. A., Santos, R. T., Tapanes, N. C., Ramos, A. L. D. & Antunes, O. A. C. (2008)**. Acid-catalyzed homogeneous esterification reaction for biodiesel production from palm fatty acids. *Catalysis letters*, 122, 20-25.
3. **Banchero, M. & Gozzelino, G. (2018)**. A simple pseudo-homogeneous reversible kinetic model for the esterification of different fatty acids with methanol in the presence of Amberlyst-15. *Energies*, 11(7), 1843.
4. **Banković-Ilić, I. B., Miladinović, M. R., Stamenković, O. S. & Veljković, V. B. (2017)**. Application of nano CaO-based catalysts in biodiesel synthesis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 72, 746-760.
5. **Cannilla, C., Bonura, G., Costa, F. & Frusteri, F. (2018)**. Biofuels production by esterification of oleic acid with ethanol using a membrane assisted reactor in vapour permeation configuration. *Applied Catalysis A: General*, 566, 121-129.
6. **Corro, G., Tellez, N., Jimenez, T., Tapia, A., Banuelos, F. & Vazquez-Cuchillo, O. (2011)**. Biodiesel from waste frying oil. Two step process using acidified SiO₂ for esterification step. *Catalysis today*, 166(1), 116-122.
7. **Dubé, M. A., Tremblay, A. Y. & Liu, J. (2007)**. Biodiesel production using a membrane reactor. *Bioresource technology*, 98(3), 639-647.
8. **Fukuda, H., Kondo, A. & Noda, H. (2001)**. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. *Journal of bioscience and bioengineering*, 92(5), 405-416.
9. **Han, Y., Lv, E., Ma, L., Lu, J., Chen, K. & Ding, J. (2015)**. Coupling membrane pervaporation with a fixed-bed reactor for enhanced esterification of oleic acid with ethanol. *Energy Conversion and Management*, 106, 1379-1386.
10. **Hasanoğlu, A. M. (2008)**. Etil Asetat Üretimine Yönelik Esterleşme Reaksiyonunun Değişik Katalizörler Varlığında Pervaporasyon Membran Reaktörde İncelenmesi. Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.
11. **Hosseini, S. A. (2022)**. Nanocatalysts for biodiesel production. *Arabian Journal of Chemistry*, 15(10), 104152.
12. **Li, H., Niu, S. L., Lu, C. M. & Cheng, S. Q. (2015)**. The stability evaluation of lime mud as transesterification catalyst in resisting CO₂ and H₂O for biodiesel production. *Energy Conversion and management*, 103, 57-65.
13. **Ma, L., Han, Y., Sun, K., Lu, J. & Ding, J. (2015)**. Optimization of acidified oil esterification catalyzed by sulfonated cation exchange resin using response surface methodology. *Energy conversion and management*, 98, 46-53.
14. **Nigiz, F. U. (2021)**. Comparative study on use of pervaporation membrane reactor for lauric acid-Methanol esterification. *Separation and Purification Technology*, 264, 118443.
15. **Nigiz, F. U., Bayazıt, E., Türkmen, İ. D. & Hilmioğlu, N. D. (2011)**. Pervaporasyon Membran Reaktörler ile Kimyasal Proseslerde Enerji Verimliliği, IV. Enerji Verimliliği ve Kalitesi Sempozyumu, 12-13.
16. **Rafiee, E. & Mirnezami, F. (2017)**. Temperature regulated Brønsted acidic ionic liquid-catalyze esterification of oleic acid for biodiesel application. *Journal of Molecular Structure*, 1130, 296-302.