

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ATIK AĞARTMA TOPRAĞI YAĞININ YAĞ KİMYASALLARI
ÜRETİMİNDE DEĞERLENDİRİLMESİ VE ÜRÜN ÖZELLİKLERİNİN
BELİRLENMESİ**

**DOKTORA TEZİ
Ömer Faruk GÜL**

Anabilim Dalı : Kimya Mühendisliği

Programı : Kimya Mühendisliği

ARALIK 2011

**ATIK AĞARTMA TOPRAĞI YAĞININ YAĞ KİMYASALLARI
ÜRETİMİNDE DEĞERLENDİRİLMESİ VE ÜRÜN ÖZELLİKLERİNİN
BELİRLENMESİ**

**DOKTORA TEZİ
Ömer Faruk GÜL
(506052003)**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 06 Eylül 2011

Tezin Savunulduğu Tarih : 15 Aralık 2011

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Melek TÜTER (İTÜ)

Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr. Filiz KARAOSMANOĞLU(İTÜ)

Prof. Dr. Ülker BEKER (YTÜ)

Prof. Dr. Güldem ÜSTÜN (İTÜ)

Doç.Dr. Sevil YÜCEL (YTÜ)

ARALIK 2011

Aileme,

ÖNSÖZ

Çalışmam süresince benden bilgi, destek ve deneyimlerini esirgemeyen ve bilimsel çalışma disiplinini öğrendiğim ve bana her konuda yardımcı olan değerli hocam Prof.Dr. Melek TÜTER’e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam süresince bilgi ve deneyimleriyle beni yönlendiren değerli hocam Prof. Dr. Filiz KARAOSMANOĞLU’na ve çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen değerli hocalarım Prof. Dr. Güldem ÜSTÜN’e ve Prof. Dr. Ülker BEKER’e teşekkürlerimi borç bilirim.

Deneysel çalışmalar sırasında gösterdiği destek ve sağladığı araştırma imkanları sebebi ile TÜBİTAK MAM Enerji Enstitüsü Müdürü Doç. Dr. Mustafa TIRIS’a ve Doç. Dr. Fehmi AKGÜN’e teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca laboratuvar çalışmam sırasındaki yardımları için Mak.Yük. Müh. İsmail BİCAN’a, Dr. Mehmet ÜNSAL’a, sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Değerli dostum Kim. Yük. Müh. Özlem ATAÇ, Kim. Yük. Müh. Elif ÇAĞLAYAN, Elektrik Yük. Müh. Ersen AKDENİZ ve Mak.Yük. Müh. Sinan ŞAL başta olmak üzere, çalışmam boyunca bana yardımcı olan, yol gösteren ve zorlukları paylaşan tüm çalışma arkadaşlarıma da en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tüm yaşamım boyunca her zaman yanımda olan ve bana her konuda destek veren annem Hatice GÜL’e ve babam İhsan GÜL’e, ağabeyim Ahmet GÜL’e ve canımdan çok sevdiğim kız kardeşim Nurefşan GÜL’e de teşekkürlerimi sunarım.

Eylül 2011

Ömer Faruk GÜL
Kimya Yüksek Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	v
KISALTMALAR	ix
ÇİZELGE LİSTESİ	xi
ŞEKİL LİSTESİ	xv
ÖZET	xix
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK ÇALIŞMA	5
2.1 Bitkisel Yağların Elde Edilmesi	5
2.2 Yağlarda Ağartma (Renk Giderme) İşlemi	7
2.3 Atık Ağartma Toprağı Yağının Değerlendirilmesi	11
2.4 Bitkisel Yağların Esterleri	13
2.4.1 Anyonik yüzey aktif maddeler (Sümfaktanlar)	15
2.4.2 Yağlama yağları	15
2.4.3 Isı aktarım ortamı	15
2.4.4 Bitkisel yağlardan alternatif yakıt üretimi	16
2.4.5 Biyodizel	17
2.5 Transesterifikasyona Etki Eden Parametreler	23
2.5.1 Sıcaklık	23
2.5.2 Alkol türü ve miktarı	23
2.5.3 Karıştırma hızı	24
2.5.4 Katalizör	24
2.5.5 Su içeriği	26
2.6 Yağ Kimyasalları İle İlgili Literatür Özeti	27
2.7 Tepki Yüzey Metodolojisi	29
2.7.1 Model parametrelerin tahminlenmesi	34
2.7.2 Model uygunluğunun test edilmesi	35
2.7.3 Model uygunsuzluğu testi	35
2.7.4 Optimizasyon	35
2.7.5 İstenilen hedefe ulaşma fonksiyonu yaklaşımı	38
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	41
3.1 Kullanılan Hammaddeler	41
3.2 Yöntemler	41
3.2.1 Atık ağartma toprağından yağ elde edilmesi	41
3.2.2 AAT yağının çözücüsüz ortamda alkoliz reaksiyonunun incelenmesi	42
3.2.3 AAT yağından yağ kimyasalları üretim sisteminin (AAT-YKÜS) tasarımı ve sistemde gerçekleştirilen reaksiyonların incelenmesi	44
3.2.4 AAT-YKÜS’de reaksiyon parametrelerinin optimizasyonu	48
3.2.5 AAT-YKÜS’de elde edilen ester ürünlerin analizi	49
3.2.6 Atık ağartma toprağı yağının yağ kimyasalları üretiminde değerlendirilmesi için tekno-ekonomik analiz	50

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	51
4.1 AAT ‘dan Elde Edilen Yağın Karakterizasyonu.....	51
4.2 AAT yağının çözücüsüz ortamda alkoliz reaksiyonunun incelenmesi	52
4.3 AAT Yağından Yağ Kimyasalları Üretim Sisteminin (AAT-YKÜS) Tasarımı Ve Sistemde Gerçekleştirilen Reaksiyonların İncelenmesi	59
4.3.2 AAT-YKÜS’de metanol ile çözücülü ortamda yürütülen transesterifikasyon reaksiyonları	64
4.3.3 AAT-YKÜS’de etanol ile çözücülü ortamda yürütülen transesterifikasyon reaksiyonları	69
4.4 AAT-YKÜS’de Reaksiyon Parametrelerinin Optimizasyonu	73
4.4.1 Farklı reaksiyon koşullarının AATY-metanol reaksiyonuna etkilerinin istatistiksel açıdan değerlendirilmesi.....	75
4.4.2 Tepki-Yüzey ve izdüşüm grafiklerinin yorumlanması	79
4.5 AAT-YKÜS’de elde edilen ester ürünlerin analizi	82
4.6 Atık Ağartma Toprağı Yağının Yağ Kimyasalları Üretiminde Değerlendirilmesi için Tekno-Ekonomik Analiz	84
4.6.1 Ekipman tasarımı	84
5. VARGILAR VE ÖNERİLER	93
6. KAYNAKLAR.....	97
EKLER.....	103
ÖZGEÇMİŞ.....	139

KISALTMALAR

AAT	: Atık Ağartma Toprağı
AATY	: Atık Ağartma Toprağı Yağı
AAT-YKÜS	: Atık Ağartma Toprağı- Yağ Kimyasalları Üretim Sistemi
CFC	: Kloro Floro Hidrokarbon
DAG	: Diaçil gliserol
HAPJEK	: Homojen Alkali Polimerik Jel Katalizör
HC	: Hidro Karbon
MAG	: Monoaçil gliserol
ME	: Metil Ester
PM	: Partikül Madde
PAH	: Poliaromatik hidrokarbon
TAG	: Triaçil gliserol
TYM	: Tepki Yüzey Metodolojisi
YAME	: Yağ Asidi Metil Esteri

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1: Yağ asidi metil esterleri standartları ve test metodları	20
Çizelge 2.2: AB’de biyoyakıt kullanım hedefleri	21
Çizelge 2.3: Avrupa’da biyoyakıt piyasası verileri.	21
Çizelge 2.4: Çeşitli yağların kompozisyonu.	22
Çizelge 3.1: Yüzey merkezli deney tasarımında kullanılan bağımsız değişkenler için kodlanan seviyeler ve bu kodlara karşılık gelen değerler.	48
Çizelge 3.2: Yüzey merkezli deney tasarımı.	49
Çizelge 3.3: AATY geri kazanım sistemi tasarım kriterleri.	50
Çizelge 4.1: AAT yağının fiziksel özellikleri.	51
Çizelge 4.2: AAT yağının kimyasal özellikleri.	52
Çizelge 4.3: Farklı H ₂ SO ₄ katalizör/yağ % ağırlık oranlarında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonlarında elde edilen ürünlerin ester içeriklerinin zamana göre değişimi (metanol/yağ mol oranı: 40:1, sıcaklık: 69 °C, karıştırma hızı: 600 dev/dk, Pompa debisi 3ml/dk).	65
Çizelge 4.4: H ₂ SO ₄ katalizörü varlığında ve farklı metanol/yağ mol oranlarında gerçekleştirilen AAT yağı-metanol transesterifikasyon reaksiyonu sonucu elde edilen ürünlerin metil ester içeriğinin zamana göre değişimi (katalizör/yağ mol oranı: 0,03; metanol /yağ mol oranı: 6/1).	65
Çizelge 4.5: Yüzey merkezli deney tasarımı ve belirlenen tepki değerleri [10,80,86].	74
Çizelge 4.6: Bağımsız değişkenler ile bağımlı değişkenler arasındaki ilişkiye bağlı olarak lineer ve kuadratik modellerde etkilerin tahminleri ve katsayıları.	76
Çizelge 4.7: Varyans analizi sonuçları.	77
Çizelge 4.8: Bağımsız değişkenlerin kritik değerleri.	78
Çizelge 4.9: Elde edilen esterlerin yakıt analizi sonuçları.	83
Çizelge 4.10: Sistem ekipmanları adet, maliyet ve özellikleri.	89
Çizelge 4.11: Toplam yatırım maliyeti.	90
Çizelge 4.12: İşletme maliyetleri-Senaryo 1.	91
Çizelge 4.13: İşletme maliyetleri-Senaryo 2.	92
Çizelge A.1: Farklı NaOH katalizör/yağ ağırlık oranlarında yürütülen AATY-metanol transesterifikasyon reaksiyonu sonucu elde edilen ürünlerin metil ester içeriğinin zamana göre değişimi (metanol /yağ mol oranı: 6/1; sıcaklık: 60 °C).	104
Çizelge A.2: Farklı KOH katalizör/yağ ağırlık oranlarında yürütülen AATY-metanol transesterifikasyon reaksiyonu sonucu elde edilen ürünlerin metil ester içeriğinin zamana göre değişimi (metanol /yağ mol oranı: 6/1; sıcaklık: 60°C).	105
Çizelge A.3: Farklı NaOCH ₃ katalizör/yağ ağırlık oranlarında yürütülen AATY-metanol transesterifikasyon reaksiyonu sonucu elde edilen ürünlerin	

metil ester içeriğinin zamana göre değişimi (metanol /yağ mol oranı: 6/1; sıcaklık: 60 °C).	105
Çizelge A.4: Farklı HAPJEK katalizör/yağ ağırlık oranlarında yürütülen AATY-metanol transesterifikasyon reaksiyonu sonucu elde edilen ürünlerin metil ester içeriğinin zamana göre değişimi (metanol /yağ mol oranı: 6/1; sıcaklık: 60 °C).	106
Çizelge A.5: NaOH katalizörü varlığında ve farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen AAT yağı-metanol transesterifikasyon reaksiyonu sonucu elde edilen ürünlerin metil ester içeriğinin zamana göre değişimi (katalizör/yağ ağırlık oranı: 0,02 ; metanol /yağ mol oranı: 6/1).	106
Çizelge A.6: KOH katalizörü varlığında ve farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen AAT yağı-metanol transesterifikasyon reaksiyonu sonucu elde edilen ürünlerin metil ester içeriğinin zamana göre değişimi (katalizör/yağ ağırlık oranı: 0,02; metanol /yağ mol oranı: 6/1).	107
Çizelge A.7: NaOCH ₃ katalizörü varlığında ve farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen AAT yağı-metanol transesterifikasyon reaksiyonu sonucu elde edilen ürünlerin metil ester içeriğinin zamana göre değişimi (katalizör/yağ ağırlık oranı: 0,02; metanol /yağ mol oranı: 6/1).	107
Çizelge A.8: HAPJEK katalizörü varlığında ve farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen AAT yağı-metanol transesterifikasyon reaksiyonu sonucu elde edilen ürünlerin metil ester içeriğinin zamana göre değişimi (katalizör/yağ ağırlık oranı: 0,02; metanol /yağ mol oranı: 6/1).	108
Çizelge B.1: Farklı NaOH katalizör/yağ % ağırlık oranlarında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonlarında elde edilen ürünlerin ester içeriklerinin zamana göre değişimi (etanol/yağ mol oranı: 9:1, sıcaklık: 78 °C, karıştırma hızı: 600 dev/dk, Pompa debisi 3ml/dk).....	109
Çizelge B.2: Farklı NaOH katalizör/yağ % ağırlık oranlarında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonlarında elde edilen ürünlerin ester içeriklerinin zamana göre değişimi (etanol/yağ mol oranı: 12:1, sıcaklık: 78 °C, karıştırma hızı: 600 dev/dk, Pompa debisi 3ml/dk).....	110
Çizelge B.3: Farklı NaOH katalizör/yağ % ağırlık oranlarında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonlarında elde edilen ürünlerin ester içeriklerinin zamana göre değişimi (etanol/yağ mol oranı: 15:1, sıcaklık: 78 °C, karıştırma hızı: 600 dev/dk, Pompa debisi 3ml/dk).....	111
Çizelge B.4: Farklı NaOCH ₃ katalizör/yağ % ağırlık oranlarında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonlarında elde edilen ürünlerin ester içeriklerinin zamana göre değişimi (etanol/yağ mol oranı: 9:1, sıcaklık: 78 °C, karıştırma hızı: 600 dev/dk, Pompa debisi 3ml/dk).....	112
Çizelge B.5: Farklı NaOCH ₃ katalizör/yağ % ağırlık oranlarında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonlarında elde edilen ürünlerin ester içeriklerinin zamana göre değişimi (etanol/yağ mol oranı: 12:1, sıcaklık: 78 °C, karıştırma hızı: 600 dev/dk, Pompa debisi 3ml/dk).....	113
Çizelge B.6: Farklı NaOCH ₃ katalizör/yağ % ağırlık oranlarında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonlarında elde edilen ürünlerin ester içeriklerinin zamana göre değişimi (etanol/yağ mol oranı: 15:1, sıcaklık: 78 °C, karıştırma hızı: 600 dev/dk, Pompa debisi 3ml/dk).....	114
Çizelge B.7: Farklı HAPJEK katalizör/yağ % ağırlık oranlarında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonlarında elde edilen ürünlerin ester içeriklerinin zamana göre değişimi (etanol/yağ mol oranı: 9:1, sıcaklık: 78 °C, karıştırma hızı: 600 dev/dk, Pompa debisi 3ml/dk).....	115

- Çizelge B.8:** Farklı HAPJEK katalizör/yağ % ağırlık oranlarında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonlarında elde edilen ürünlerin ester içeriklerinin zamana göre değişimi (etanol/yağ mol oranı: 12:1, sıcaklık: 78 °C, karıştırma hızı: 600 dev/dk, Pompa debisi 3ml/dk). 116
- Çizelge B.9:** Farklı HAPJEK katalizör/yağ % ağırlık oranlarında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonlarında elde edilen ürünlerin ester içeriklerinin zamana göre değişimi (etanol/yağ mol oranı: 15:1, sıcaklık: 78 °C, karıştırma hızı: 600 dev/dk, Pompa debisi 3ml/dk). 117
- Çizelge B.10:** Farklı NaOH katalizör/yağ % ağırlık oranlarında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonlarında elde edilen ürünlerin ester içeriklerinin zamana göre değişimi (metanol/yağ mol oranı: 5:1, sıcaklık: 69 °C, karıştırma hızı: 600 dev/dk, Pompa debisi 3ml/dk). 118
- Çizelge B.11:** Farklı NaOH katalizör/yağ % ağırlık oranlarında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonlarında elde edilen ürünlerin ester içeriklerinin zamana göre değişimi (metanol/yağ mol oranı: 6:1, sıcaklık: 69 °C, karıştırma hızı: 600 dev/dk, Pompa debisi 3ml/dk). 119
- Çizelge B.12:** Farklı NaOH katalizör/yağ % ağırlık oranlarında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonlarında elde edilen ürünlerin ester içeriklerinin zamana göre değişimi (metanol/yağ mol oranı: 7:1, sıcaklık: 69 °C, karıştırma hızı: 600 dev/dk, Pompa debisi 3ml/dk). 120
- Çizelge B.13:** Farklı NaOCH₃ katalizör/yağ % ağırlık oranlarında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonlarında elde edilen ürünlerin ester içeriklerinin zamana göre değişimi (metanol/yağ mol oranı: 5:1, sıcaklık: 69 °C, karıştırma hızı: 600 dev/dk, Pompa debisi 3ml/dk). 121
- Çizelge B.14:** Farklı NaOCH₃ katalizör/yağ % ağırlık oranlarında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonlarında elde edilen ürünlerin ester içeriklerinin zamana göre değişimi (metanol/yağ mol oranı: 6:1, sıcaklık: 69 °C, karıştırma hızı: 600 dev/dk, Pompa debisi 3ml/dk). 122
- Çizelge B.15:** Farklı NaOCH₃ katalizör/yağ % ağırlık oranlarında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonlarında elde edilen ürünlerin ester içeriklerinin zamana göre değişimi (metanol/yağ mol oranı: 7:1, sıcaklık: 69 °C, karıştırma hızı: 600 dev/dk, Pompa debisi 3ml/dk). 123
- Çizelge B.16:** Farklı HAPJEK katalizör/yağ % ağırlık oranlarında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonlarında elde edilen ürünlerin ester içeriklerinin zamana göre değişimi (metanol/yağ mol oranı: 5:1, sıcaklık: 69 °C, karıştırma hızı: 600 dev/dk, Pompa debisi 3ml/dk). 124
- Çizelge B.17:** Farklı HAPJEK katalizör/yağ % ağırlık oranlarında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonlarında elde edilen ürünlerin ester içeriklerinin zamana göre değişimi (metanol/yağ mol oranı: 6:1, sıcaklık: 69 °C, karıştırma hızı: 600 dev/dk, Pompa debisi 3ml/dk). 125
- Çizelge B.18:** Farklı HAPJEK katalizör/yağ % ağırlık oranlarında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonlarında elde edilen ürünlerin ester içeriklerinin zamana göre değişimi (metanol/yağ mol oranı: 7:1, sıcaklık: 69 °C, karıştırma hızı: 600 dev/dk, Pompa debisi 3ml/dk). 126
- Çizelge B.19:** Farklı NaOH katalizör/yağ % ağırlık oranlarında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonlarında elde edilen ürünlerin ester içeriklerinin zamana göre değişimi (etanol/yağ mol oranı: 5:1, sıcaklık: 69 °C, karıştırma hızı: 600 dev/dk, Pompa debisi 3ml/dk). 127
- Çizelge B.20:** Farklı NaOH katalizör/yağ % ağırlık oranlarında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonlarında elde edilen ürünlerin ester

çeriklerinin zamana göre değişimi (etanol/yağ mol oranı: 6:1, sıcaklık: 69 °C, karıştırma hızı: 600 dev/dk, Pompa debisi 3ml/dk).....	128
Çizelge B.21: Farklı NaOH katalizör/yağ % ağırlık oranlarında gerçekteştirilen transesterifikasyon reaksiyonlarında elde edilen ürünlerin ester içeriklerinin zamana göre değişimi (etanol/yağ mol oranı: 7:1, sıcaklık: 69 °C, karıştırma hızı: 600 dev/dk, Pompa debisi 3ml/dk).....	129
Çizelge B.22: Farklı NaOCH ₃ katalizör/yağ % ağırlık oranlarında gerçekteştirilen transesterifikasyon reaksiyonlarında elde edilen ürünlerin ester içeriklerinin zamana göre değişimi (etanol/yağ mol oranı: 5:1, sıcaklık: 69 °C, karıştırma hızı: 600 dev/dk, Pompa debisi 3ml/dk).....	130
Çizelge B.23: Farklı NaOCH ₃ katalizör/yağ % ağırlık oranlarında gerçekteştirilen transesterifikasyon reaksiyonlarında elde edilen ürünlerin ester içeriklerinin zamana göre değişimi (etanol/yağ mol oranı: 6:1, sıcaklık: 69 °C, karıştırma hızı: 600 dev/dk, Pompa debisi 3ml/dk).....	131
Çizelge B.24: Farklı NaOCH ₃ katalizör/yağ % ağırlık oranlarında gerçekteştirilen transesterifikasyon reaksiyonlarında elde edilen ürünlerin ester içeriklerinin zamana göre değişimi (etanol/yağ mol oranı: 7:1, sıcaklık: 69 °C, karıştırma hızı: 600 dev/dk, Pompa debisi 3ml/dk).....	132
Çizelge B.25: Farklı HAPJEK katalizör/yağ % ağırlık oranlarında gerçekteştirilen transesterifikasyon reaksiyonlarında elde edilen ürünlerin ester içeriklerinin zamana göre değişimi (etanol/yağ mol oranı: 5:1, sıcaklık: 69 °C, karıştırma hızı: 600 dev/dk, Pompa debisi 3ml/dk).....	133
Çizelge B.26: Farklı HAPJEK katalizör/yağ % ağırlık oranlarında gerçekteştirilen transesterifikasyon reaksiyonlarında elde edilen ürünlerin ester içeriklerinin zamana göre değişimi (etanol/yağ mol oranı: 6:1, sıcaklık: 69 °C, karıştırma hızı: 600 dev/dk, Pompa debisi 3ml/dk).....	134
Çizelge B.27: Farklı HAPJEK katalizör/yağ % ağırlık oranlarında gerçekteştirilen transesterifikasyon reaksiyonlarında elde edilen ürünlerin ester içeriklerinin zamana göre değişimi (etanol/yağ mol oranı: 7:1, sıcaklık: 69 °C, karıştırma hızı: 600 dev/dk, Pompa debisi 3ml/dk).....	135

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Bitkisel yağların kimyasal rafinasyon basamakları.....	6
Şekil 2.2: Montmorillonitin yapısı	10
Şekil 2.3: Türkiye yemeklik sıvı yağ iç tüketiminin yıllara göre dağılımı.....	11
Şekil 2.4: Atık ağartma toprağının kullanım alanları.	12
Şekil 2.5: Yağ kimyasalları akım şeması	14
Şekil 2.6: Üç faktörlü bir sistem için merkezil bileşik deney deseni.....	31
Şekil 2. 7: (a) Maksimum nokta için tepki yüzey grafiği ve izohips eğrileri (b) Minimum nokta için tepki yüzey grafiği ve eş yükselti eğrileri (c) Eyer noktası için tepki yüzey grafiği ve izohips eğrileri.	38
Şekil 3.1: AAT yağının çözücüsüz ortamda metanol ile alkoliz reaksiyon sistemi. .	43
Şekil 3.2: Atık Ağartma Toprağından yağ kimyasalları üretim sisteminin akım şeması.	44
Şekil 3.3: Atık Ağartma Toprağından yağ kimyasalları üretim sistemi.	45
Şekil 4.1: NaOH katalizörü varlığında farklı katalizör/yağ ağırlık oranlarında yürütülen AATY-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu elde edilen ürünlerin metil ester içeriğinin zamana göre değişimi (metanol/ yağ mol oranı: 6/1; sıcaklık: 60 °C).....	53
Şekil 4.2: KOH katalizörü varlığında farklı katalizör/yağ ağırlık oranlarında yürütülen AATY-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu elde edilen ürünlerin metil ester içeriğinin zamana göre değişimi (metanol /yağ mol oranı: 6/1; sıcaklık: 60 °C).....	54
Şekil 4 3: NaOCH ₃ varlığında farklı katalizör/yağ ağırlık oranlarında yürütülen AATY-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu elde edilen ürünlerin metil ester içeriğinin zamana göre değişimi (metanol /yağ mol oranı: 6/1; sıcaklık: 60 °C).	55
Şekil 4.4: HAPJEK varlığında farklı katalizör/yağ ağırlık oranlarında yürütülen AAT yağı-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu elde edilen ürünlerin metil ester içeriğinin zamana göre değişimi (metanol /yağ mol oranı: 6/1; sıcaklık: 60 °C).	56
Şekil 4.5: NaOH katalizörü varlığında ve farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen AAT yağı-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu elde edilen ürünlerin metil ester içeriğinin zamana göre değişimi (katalizör/yağ ağırlık oranı: 0,02; metanol /yağ mol oranı: 6/1).	57
Şekil 4.6: KOH katalizörü varlığında ve farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen AAT yağı-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu elde edilen ürünlerin metil ester içeriğinin zamana göre değişimi (katalizör/yağ ağırlık oranı: 0,02; metanol /yağ mol oranı: 6/1).	57
Şekil 4.7: NaOCH ₃ katalizörü varlığında ve farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen AAT yağı-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu elde edilen ürünlerin metil ester içeriğinin zamana göre değişimi (katalizör/yağ ağırlık oranı: 0,02; metanol /yağ mol oranı: 6/1).	58
Şekil 4.8: HAPJEK katalizörü varlığında ve farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen AAT yağı-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu elde edilen ürünlerin metil ester içeriğinin zamana göre değişimi (katalizör/yağ ağırlık oranı: 0,02; metanol /yağ mol oranı: 6/1).	58

- Şekil 4.9:** NaOH katalizörü varlığında ve farklı etanol/yağ mol oranında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonları sonucunda elde edilen ürünlerin etil ester içeriğinin zamana göre değişimi (katalizör/yağ ağırlık oranı: 0,02, karıştırma hızı: 600 dev/dk, Pompa debisi 3ml/dk). 60
- Şekil 4.10:** Farklı NaOH katalizör/yağ (% w/w) oranlarında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonlarında elde edilen ürünlerin ester içeriklerinin zamana göre değişimi (etanol/yağ mol oranı: 15:1, sıcaklık: 78 °C, karıştırma hızı: 600 dev/dk, Pompa debisi 3ml/dk)..... 61
- Şekil 4.11:** NaOCH₃ katalizörü varlığında ve farklı etanol/yağ mol oranında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonları sonucunda elde edilen ürünlerin etil ester içeriğinin zamana göre değişimi (katalizör/yağ ağırlık oranı: 0,02, karıştırma hızı: 600 dev/dk, Pompa debisi 3ml/dk). 61
- Şekil 4.12:** Farklı NaOCH₃ katalizör/yağ (% w/w) oranlarında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonlarında elde edilen ürünlerin ester içeriklerinin zamana göre değişimi (etanol/yağ mol oranı: 15:1, sıcaklık: 78 °C, karıştırma hızı: 600 dev/dk, Pompa debisi 3ml/dk)..... 62
- Şekil 4.13:** HAPJEK katalizörü varlığında ve farklı etanol/yağ mol oranında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonları sonucunda elde edilen ürünlerin etil ester içeriğinin zamana göre değişimi (katalizör/yağ ağırlık oranı: 0,02, karıştırma hızı: 600 dev/dk, Pompa debisi 3ml/dk). 63
- Şekil 4.14:** Farklı HAPJEK katalizör/Yağ (% w/w) oranlarında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonlarında elde edilen ürünlerin ester içeriklerinin zamana göre değişimi (etanol/yağ mol oranı: 15:1, sıcaklık: 78 °C, karıştırma hızı: 600 dev/dk, Pompa debisi 3ml/dk)..... 63
- Şekil 4.15:** NaOH katalizörü varlığında ve farklı metanol/yağ mol oranında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonları sonucunda elde edilen ürünlerin metil ester içeriğinin zamana göre değişimi (katalizör/yağ ağırlık oranı: 0,02, karıştırma hızı: 600 dev/dk, pompa debisi 3ml/dk). 66
- Şekil 4.16:** Farklı NaOH katalizör/yağ (% w/w) oranlarında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonlarında elde edilen ürünlerin ester içeriklerinin zamana göre değişimi (metanol/yağ mol oranı: 6:1, sıcaklık: 69 °C, karıştırma hızı: 600 dev/dk, Pompa debisi 3ml/dk)..... 66
- Şekil 4.17:** NaOCH₃ katalizörü varlığında ve farklı metanol/yağ mol oranında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonları sonucunda elde edilen ürünlerin etil ester içeriğinin zamana göre değişimi (katalizör/yağ ağırlık oranı: 0,02, karıştırma hızı: 600 dev/dk, Pompa debisi 3ml/dk). 67
- Şekil 4.18:** Farklı NaOCH₃ katalizör/yağ (% w/w) oranlarında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonlarında elde edilen ürünlerin ester içeriklerinin zamana göre değişimi (metanol/yağ mol oranı: 6:1, sıcaklık: 69 °C, karıştırma hızı: 600 dev/dk, Pompa debisi 3ml/dk)..... 68
- Şekil 4.19:** HAPJEK katalizörü varlığında ve farklı metanol/yağ mol oranında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonları sonucunda elde edilen ürünlerin etil ester içeriğinin zamana göre değişimi (katalizör/yağ ağırlık oranı: 0,02, karıştırma hızı: 600 dev/dk, Pompa debisi 3ml/dk). 68
- Şekil 4.20:** Farklı HAPJEK katalizör/yağ (% w/w) oranlarında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonlarında elde edilen ürünlerin ester içeriklerinin zamana göre değişimi (metanol/yağ mol oranı: 6:1, sıcaklık: 69 °C, karıştırma hızı: 600 dev/dk, Pompa debisi 3ml/dk)..... 69
- Şekil 4.21:** NaOH katalizörü varlığında ve farklı etanol/yağ mol oranında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonları sonucunda elde edilen

ürünlerin etil ester içeriğinin zamana göre değişimi (katalizör/yağ ağırlık oranı: 0,02, karıştırma hızı: 600 dev/dk, Pompa debisi 3ml/dk).	70
Şekil 4.22: Farklı NaOH katalizör/yağ (% w/w) oranlarında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonlarında elde edilen ürünlerin ester içeriklerinin zamana göre değişimi (etanol/yağ mol oranı: 6:1, sıcaklık: 69 °C, karıştırma hızı: 600 dev/dk, Pompa debisi 3ml/dk).	70
Şekil 4.23: NaOCH ₃ katalizörü varlığında ve farklı etanol/yağ mol oranında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonları sonucunda elde edilen ürünlerin etil ester içeriğinin zamana göre değişimi (katalizör/yağ ağırlık oranı: 0,02, karıştırma hızı: 600 dev/dk, Pompa debisi 3ml/dk). 71	71
Şekil 4.24: Farklı NaOCH ₃ katalizör/yağ (% w/w) oranlarında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonlarında elde edilen ürünlerin ester içeriklerinin zamana göre değişimi (etanol/yağ mol oranı: 6:1, sıcaklık: 69 °C, karıştırma hızı: 600 dev/dk, Pompa debisi 3ml/dk).	72
Şekil 4.25: HAPJEK katalizörü varlığında ve farklı etanol/yağ mol oranında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonları sonucunda elde edilen ürünlerin etil ester içeriğinin zamana göre değişimi (katalizör/yağ ağırlık oranı: 0,02, karıştırma hızı: 600 dev/dk, Pompa debisi 3ml/dk). 72	72
Şekil 4.26: Farklı HAPJEK katalizör/yağ (% w/w) oranlarında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonlarında elde edilen ürünlerin ester içeriklerinin zamana göre değişimi (etanol/yağ mol oranı: 6:1, sıcaklık: 69 °C, karıştırma hızı: 600 dev/dk).	73
Şekil 4.27: Gözlenen değerlere karşılık tahmin edilen değerler arasındaki ilişki.	78
Şekil 4.28: AAT-YKÜS’de transesterifikasyon sonucu elde edilen ürünün metil ester içeriğinin (%ME) katalizör miktarı ve mol oranı ile değişimini gösteren izdüşüm grafiği.	79
Şekil 4.29: AAT-YKÜS’de transesterifikasyon sonucu elde edilen ürünün metil ester içeriğinin (%ME) katalizör miktarı ve mol oranı ile değişimini gösteren tepki yüzey grafiği.	80
Şekil 4.30: AAT-YKÜS’de transesterifikasyon sonucu elde edilen ürünün metil ester içeriğinin (% ME) sıcaklık ve katalizör miktarı ile değişimini gösteren izdüşüm grafiği.	80
Şekil 4.31: AAT-YKÜS’de transesterifikasyon sonucu elde edilen ürünün metil ester içeriğinin (%ME) sıcaklık ve katalizör miktarı ile değişimini gösteren tepki yüzey grafiği.	81
Şekil 4.32: AAT-YKÜS’de transesterifikasyon sonucu elde edilen ürünün metil ester içeriğinin sıcaklık ve yağ/metanol mol oranı ile değişimini gösteren izdüşüm grafiği.	82
Şekil 4.33: AAT-YKÜS’de transesterifikasyon sonucu elde edilen ürünün metil ester içeriğinin sıcaklık ve yağ/metanol mol oranı ile değişimini gösteren tepki yüzey grafiği.	82
Şekil 4.34: Atık ağartma toprağından kazanılan yağın değerlendirme sistemi.	85

ATIK AĞARTMA TOPRAĞI YAĞININ YAĞ KİMYASALLARI ÜRETİMİNDE DEĞERLENDİRİLMESİ VE ÜRÜN ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

ÖZET

Hayvansal ve bitkisel yağların alkollerle reaksiyona girmesi sonucunda oluşan yağ asidi alkil esterleri endüstride geniş kullanım alanına sahip önemli yağ kimyasallarındandır. Yağ asidi alkil esterleri dizel yakıtlara alternatif olmalarının yanı sıra endüstriyel olarak oldukça önemli olan ürünlerin sentezleri için de değerli ara veya ana ürünlerdir. Alkil esterler, örnek olarak, yağ alkoller, alkonolamidler ve birçok ürünün üretilmesinin ara kimyasalları olarak kullanılmaktadır. Alkil esterlerden elde edilen ürünler, iyonik olmayan yüzey aktif madde, emülgatör, inceltici ve plastikleştirici ajanı gibi çeşitli kullanım alanlarına sahiptirler.

Bu çalışmada, Bitkisel yağların rafinasyonu sırasında atık olarak çıkan atık ağartma toprağı yağı, yağ kimyasalları üretiminde değerlendirilmiş ve elde edilen ürünün özellikleri belirlenmiştir. Atık ağartma toprağının yerinde değerlendirilmesi için sistem tasarımı yapılmış ve bu sistem için Tekno-Ekonomik analiz yapılmıştır.

Çalışmada önce AAT'dan yağ eldesinde karşılaşılan filtrasyon problemi çözülmüştür. Hekzan ve AAT 1:1 oranında karıştırılmış ve 10 dakika süre ile ekstraksiyon sürdürülmüştür. Daha sonra karışıma çeşitli ticari koagülantlar ve perlit ilave edilmiş ve filtrasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. En iyi filtrasyon işlemi karışıma AAT'nın %1 kadar perlit ilavesi ile sağlanmıştır. Bu yöntemle elde edilen AAT yağının metanol ile farklı katalizörler varlığında çözücüsüz ortamda transesterifikasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. En yüksek metil ester içeriği (%98,9), %2 katalizör/yağ miktarında ve 55°C'de NaOCH₃ varlığında gerçekleşen reaksiyonda elde edilmiştir. Bu reaksiyonlarda metanol/yağ mol oranı 6/1 ve karıştırma hızı 600 dev/dak sabit tutulmuştur.

AAT nin yağ kimyasalları üretiminde değerlendirilmesi amacı ile sistem tasarımı yapılmış ve elde edilen sistem AAT-YKÜS olarak adlandırılmıştır. Bu sistemde etanol ve metanol varlığında, NaOH, NaOCH₃ ve HAPJEK varlığında çözücülü ve çözücüsüz ortamda farklı katalizör miktarı ve alkol/yağ mol oranlarında transesterifikasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Etanol ile çözücüsüz ortamda gerçekleştirilen reaksiyonlarda en yüksek etil ester içeriği (% 75,3) % 1,5 katalizör/yağ oranında ve 15/1 etanol/yağ mol oranında HAPJEK katalizörü varlığında elde edilmiştir. Etanol ile çözücülü ortamda gerçekleştirilen reaksiyonlarda ise en yüksek etil ester içeriği (%83,3) %2 katalizör/ yağ oranında ve 7/1 etanol/yağ mol oranında HAPJEK katalizörü varlığında elde edilmiştir. Metanol ile çözücülü ortamda gerçekleştirilen reaksiyonlarda en yüksek metil ester içeriği (%92,9) %2 katalizör/yağ oranında ve 7/1 metanol/yağ mol oranında HAPJEK katalizörü varlığında elde edilmiştir.

AAT-YKÜS’de yürütülen reaksiyonlar sonucunda en iyi katalizörün HAPJEK olduğu belirlenmiştir. Ancak katalizörün yapısından dolayı numune alımı sırasında jel oluşumu sorunu ile karşılaşmıştır. Bu nedenle optimizasyon çalışmaları alkol olarak metanol ve katalizör olarak NaOCH_3 varlığında gerçekleştirilmiştir. Optimizasyon çalışmaları Tepki-Yüzey Metodolojisi (Response Surface Methodology) kullanılarak yapılmıştır. Optimizasyon çalışmalarında reaksiyon süresi 210 dakika olarak alınmış ve transesterifikasyon reaksiyonuna etki eden parametrelerin kritik değerleri; sıcaklık: 68,4 °C, katalizör/yağ ağırlık oranı: %1,5, metanol/yağ mol oranı:6,4 olarak bulunmuştur. Bu değerlerde elde edilen metil ester içeriği %85,8 olarak bulunmuştur.

AAT-YKÜS’de 250 ton/gün kapasiteli yağ üretim fabrikası için Tekno-Ekonomik analiz yapılmıştır. 250 ton/gün yağ üretim kapasitesine sahip fabrikadan günde ortalama 1100 kg AAT çıkacağı temel alınmıştır ve bu atıktan 250 litre yağ elde edilebileceği hesaplanmıştır. Kurulacak AAT yağından yağ kimyasalları tesisinde yatırımın geri dönüşüm oranı % 27,4 olarak gerçekleşerek, yatırım maliyetini 3 yıl 8 ayda karşılanabileceği belirlenmiştir.

UTILIZATION OF WASTE BLEACHING EARTH OIL IN OLEOCHEMICAL PRODUCTION AND DETERMINATION OF PRODUCT PROPERTIES

SUMMARY

Fatty acid alkyl esters produced during reaction between animal and vegetable oils and alcohols are widely used in oleochemical industry. Fatty acid alkyl esters, besides being an alternative to diesel fuels, are very important for the synthesis of industrially valuable products as main or intermediate products. For example, alkyl esters are used as intermediate chemicals in the production of fatty alcohols and alcoholamids. Products derived from alkyl esters have various areas of use such as non-ionic surface-active substances, emulsifiers, thinners and plasticizing agent.

In this study, waste bleaching earth oil which is a waste material released in edible oil refining process, was evaluated as a raw material for oleochemical production and product properties were determined. Process for in-situ utilization of waste bleaching earth was designed and a techno-economical analysis of the process to estimate the return on capital investment was also presented.

Initially in this study the problem of filtration during the extraction of oil from waste bleaching earth was solved. In order to extract, waste bleaching earth was mixed with n-hexane in the ratio of 1:1 and the extraction was lasted for 10 min. Then various commercial coagulants and perlite were added to this mixture, and it was filtrated. Best filtration performance was obtained when perlite of 1 wt % of waste bleaching earth was added to the mixture. The oil obtained by this method was used with methanol in the studies of non-solvent transesterification process in the presence of different catalysts.

The highest methyl ester content (98.9%) was achieved under the reaction conditions of 2 % catalyst / oil (w/w) and 55 ° C in the presence of NaOCH₃. In these reactions, methanol / oil molar ratio and mixing speed were kept constant in 6/1 and 600 rpm. For utilization of waste bleaching earth in oleochemical production, a process was designed and this system was referred to as Waste bleaching earth oleochemicals production unit (WBE-OCPU). In this system, transesterification reactions were conducted with different amount of catalyst and different molar ratio of alcohol/oil and in solvent/solvent-free system. In these reactions, ethanol and methanol were the chosen reactants, whereas NaOH, NaOCH₃ and HAPJEK were the chosen catalysts.

The highest ethyl ester content (75.3%) with ethanol in a solvent-free system, was obtained under the conditions of 1.5 % catalyst / oil (w/w), 15/1 ethanol/oil molar ratio and in the presence of HAPJEK. Whereas in the reactions with ethanol in solvent-used system, the highest ethyl ester content (83.3%) was achieved under the condition of 2 % catalyst / oil (w/w), 7/1 ethanol/oil molar ratio and in the presence of HAPJEK. When methanol used in a solvent-used system, the highest methyl ester

content (92.9%) was reached under the condition of 2 % catalyst / oil (w/w), 7/1 methanol/oil molar ratio and in the presence of HAPJEK.

The result obtained during the reactions conducted in WBE-OCPU, the best catalyst for transesterification was HAPJEK. However, due to the structure of the catalyst, gel formation was encountered during sampling. Therefore, optimization studies were conducted with methanol as alcohol and NaOCH_3 as catalyst. Response Surface Methodology as an optimization method was employed to evaluate the effects of parameters such as catalyst amount, alcohol/oil molar ratio and temperature on transesterification. Based on Response Surface Methodology, the critical synthesis conditions for 210 min. reaction time with a maximum 85.8 % methyl ester content were determined as temperature: 68.4 °C, catalyst/ oil weight ratio: 1.5 % and methanol/ oil molar ratio: 6.4.

In WBE-OCPU, techno-economical analysis was made for a edible oil plant with a production capacity of 250 tons per day. The calculations were based on a release of 1100 kg waste bleaching earth per day. It was calculated that 250 liter oil could be extracted. In WBE-OCPU establishment analysis, the annual return on the capital investment was 27.4 % and the payoff time was 3 years and 8 months. Based on the cost analysis presented, the installation of a plant to produce oleochemicals from waste bleaching earth is economically sound and profitable.

1. GİRİŞ

Petrokimya sektörü son yıllarda değişen dünya ekonomik koşullarına bağlı olarak büyük değişikliklere uğramıştır. Bu değişen koşulların en önemlilerinden bir tanesi ham petrolün fiyatıdır. Üretim alanları bakımından petrokimya endüstrisi ile yağ kimyasalları endüstrisi birbirine oldukça benzemektedir [1].

Yağ kimyasalları, endüstriyel açıdan önemli olan ürünlerin sentezleri için değerli ara ve ana ürünlerdir. Yağ kimyasallardan biri olan esterler, esterleşme reaksiyonları ile elde edilir. Esterler genel olarak karboksilik asit ve alkolün reaksiyonu ile elde edilir. Bunun yanı sıra alkol dehidrojenasyonu, ester iç değişimi reaksiyonları ve asit anhidrit, asit klorür, amid, nitril, doymamış hidrokarbon, eter, aldehit, keton kullanılarak da esterler elde edilebilir [2].

Esterler reaktif bölgeleri, polarlıkları, yüzey aktif madde özellikleri, ekolojik güvenilirlikleri, sindirilme özellikleri ve zehirli olmayışları gibi özelliklerinden dolayı endüstride birçok alanda kullanılırlar. Kısa zincirli esterler boya ve vernik, uzun zincirli esterler plastikleştirici olarak kullanılırlar. Bunun yanı sıra vinil polimerler, poliester reçineler ve plastikleştirme ajanları gibi pek çok polimerin ana bileşeni esterlerdir. Bu polimerler termoplastik malzemeler olup film, elyaf ve kalıplaşmış plastik olarak da kullanılırlar. Doğal katı ve sıvı yağlar ile vakslar şeklinde bulunan esterler, eski zamanlardan beri yağlayıcı olarak kullanılmaktadır. Özellikle alifatik esterler turbo jet motor yağlayıcıları için ana bileşen olarak kullanılmaktadır. Bunlar ile birlikte esterler ilaç sektöründe, tatlandırıcılarda, yumuşatıcı özelliklerinden dolayı kozmetik ürünlerinde ve sabun üretiminde de geniş kullanım alanına sahiptirler [3].

Hayvansal ve bitkisel yağların alkollerle reaksiyona girmesi sonucunda oluşan yağ asidi alkil esterleri endüstride geniş kullanım alanına sahip önemli yağ kimyasallarındandır [4]. Alkil esterlerden birisi olan yağ alkoller, alkonolamidler ve birçok ürün üretilmesinde ara kimyasallar olarak kullanılmaktadır. Alkil esterlerden üretilen yağ alkoller ve alkanolamidler, iyonik olmayan yüzey aktif madde, emülgatör, inceltici ve plastikleştirici gibi çeşitli kullanım alanlarına sahiptirler. C₁₆-

C₁₈ karbon sayılı alkil esterler ilaç ve kozmetik endüstrisinde katkı maddesi olarak, C₆-C₁₂ karbon sayılı alkil esterler ise yağlayıcı madde ve plastikleştirici olarak kullanılmaktadır [5]. Bitkisel yağlardan elde edilen yağlayıcıların, madeni yağlara karşı biyolojik olarak bozunabilme, daha az toksik olma, yenilenebilirlik, kirliliğe yol açmama ve atmosferdeki net CO₂ miktarını arttırmama gibi avantajları vardır [6].

Yağ asidi alkil esterler, bitkisel ve hayvansal yağların farklı zincir uzunluğuna sahip alkollerle, farklı katalizörler varlığında transesterifikasyon reaksiyonu sonucunda elde edilmektedir. Ayrıca doğrudan bitkisel ve hayvansal kaynaklı yağların kullanımı yerine, kullanılmış kızartma yağlarından veya çeşitli atık yağlardan üretilmesi üzerine çok çeşitli araştırmalar yapılmıştır [7-9].

Yağ rafinasyon prosesinin ağartma işlemi olarak bilinen aşamasında, yağda bulunan istenmeyen renk verici maddelerin uzaklaştırılması için iyi bir adsorbant özelliğe sahip olan aktifleştirilmiş ağartma toprağı kullanılmaktadır. Ağartma işlemi sırasında aktifleştirilmiş ağartma toprağı önemli miktarda yağ tutmaktadır. Son yıllarda farklı amaçlarla değerlendirilen bu atığın, yağ asidi alkil esterleri üretimi için önemli bir ham madde kaynağı olarak değerlendirilmesi üzerine çalışmalar yapılmıştır [10-15]

Bu çalışmada yağ rafinasyonunda ağartma işlemi atığı olan atık ağartma toprağının (AAT) tutmuş olduğu yağın yağ kimyasalları üretiminde hammadde olarak değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Yüksek lisans tez çalışmasında AAT'dan elde edilen yağın NaOH katalizörü varlığında, çözücülü ortamda yürütülen transesterifikasyon reaksiyonuna etki eden parametrelerin optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Ancak AAT'dan yağ eldesinde sorunlarla karşılaşmış ve reaksiyona çözücünün etkisi tam olarak belirlenememiştir [4].

Yapılacak olan bu doktora çalışması ile öncelikle yüksek lisans çalışmasında AAT'dan yağ eldesinde filtrasyon aşamasında ortaya çıkan problemlerin giderilmesi üzerine çalışmalar yapılacaktır. Daha sonra en uygun koşulda AAT'dan elde edilen yağ ile çözücülü ve çözücüsüz ortamda metanol ile, çeşitli katalizörler varlığında transesterifikasyon çalışmaları yürütülecek ve çözücünün reaksiyona etkisinin olup olmadığı belirlenecektir. Çalışmanın daha sonraki bölümünde AAT'nın yerinde değerlendirilmesi amacıyla sistem tasarımı yapılacaktır. Tasarlanan bu sistem için en uygun alkol, katalizör ve diğer reaksiyon koşulları belirlenecek ve optimize edilecektir. Optimize edilen koşullarda üretilen yağ asidi alkil esterinin özellikleri TS

EN 14214 standardına göre belirlenecektir. Çalışmanın sonunda AAT yağının değerlendirilmesi üzerine Tekno-Ekonomik tasarım yapılarak, sistemin ekonomik olup olmadığı değerlendirilecektir.

2. TEORİK ÇALIŞMA

Bu bölümde;

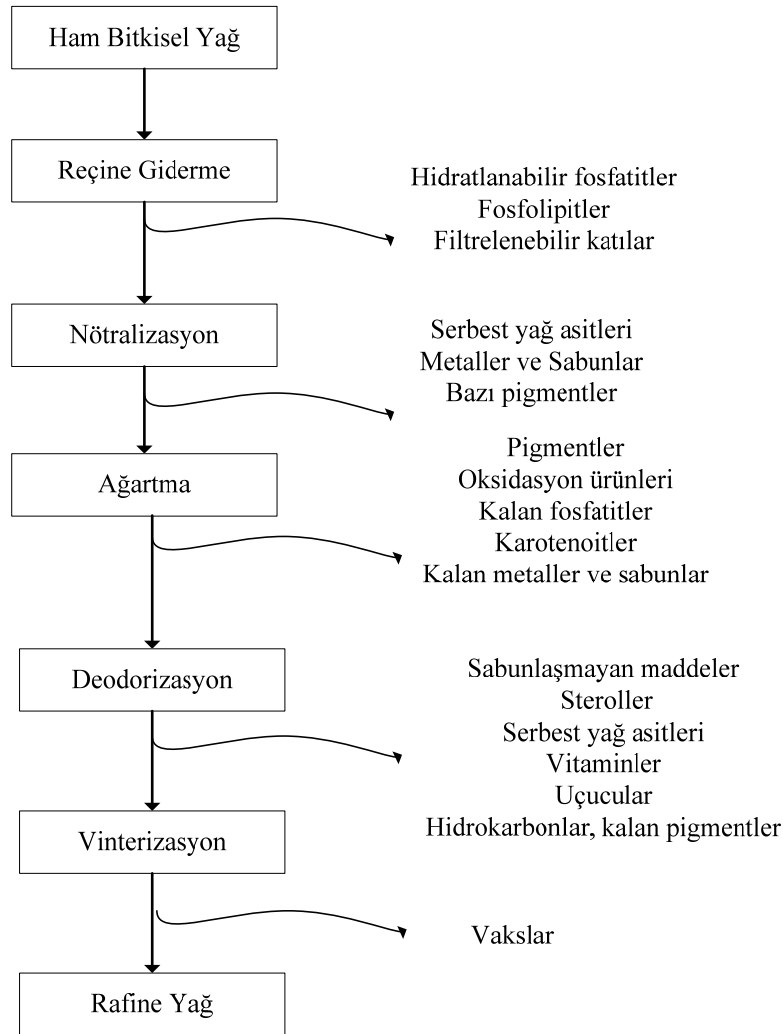
- Bitkisel yağların elde edilmesi
- Yağlarda ağartma (renk giderme) işlemi
- Atık ağartma toprağı yağının değerlendirilmesi
- Bitkisel yağların esterleri
- Bitkisel yağlardan alternatif yakıt üretimi
- Transesterifikasyona etki eden parametreler
- Yağ kimyasalları ile ilgili literatür özeti
- Tepki yüzey metodolojisi

başlıkları altında kaynak tarama sonuçları derlenmiştir.

2.1 Bitkisel Yağların Elde Edilmesi

Yağlı tohumlar ham yağa işlenmeden önce, çeşitli ön işlemlerden geçirilirler. Temizleme, tohumların nemlendirilmesi, kabuk kırma ve ayırma, öğütme ve kavurma gibi işlemleri kapsayan bu ön işlemlerden sonra ham yağ, yağlı tohumun yağ içeriğine bağlı olarak, mekanik presleme, çözücü ekstraksiyonu, ön presleme-çözücü ekstraksiyonu gibi yöntemlerle elde edilir [16]. Ham yağlar, değişik miktarlarda yağ dışı safsızlıkları içerirler. Bu maddeler; fosfatidler, reçineler, renk maddeleri, serbest yağ asitleri, kısmi gliseridler, uçucu aldehit ve ketonlar, hidrokarbonlar, tat ve koku maddeleri, steroller ve tokoferollerdir. Bu maddelerin rafınsayon işlemi ile yağdan giderilmesi gerekmektedir. Bitkisel yağların rafınsayon işlemi kimyasal ve fiziksel rafınsayon olmak üzere iki yöntemle yapılmaktadır. Kimyasal rafınsayonda yapışkan maddelerin giderilmesi, asitlik giderme, renk açma ve koku giderme kademeleri bulunmaktadır. Fiziksel rafınsayonda ise ilk kademede yapışkan maddelerin giderilmesi, ikinci kademede renk açma işlemi ve son olarak asitlik giderme ve koku giderme işlemleri tek kademede gerçekleştirilmektedir.

Ülkemizde daha çok kimyasal rafinasyon işlemi uygulanmaktadır. Şekil 2.1’de kimyasal rafinasyonun akım şeması görülmektedir.



Şekil 2.1: Bitkisel yağların kimyasal rafinasyon basamakları.

Bitkisel yağ rafinasyon basamaklarından ilki olan reçine giderme işleminde, yağ içerisinde bulunan reçinemi maddelerden olan hidrofilik fosfatitler, yağdan fosforik asit veya fosfat tuzu ve % 1-2 oranında su ile muamele edilerek giderilir. Bu işlem fosfatidik bağların kopmasını sağlar ve hidratlanan fosfatidler santrifüjlenerek ayrılır. Reçine giderme, daha sonraki rafinasyon işlemlerindeki yağ kaybını azalttığı için ilk olarak yapılır [17].

Reçine giderme işleminden geçen yağ serbest yağ asitlerinin giderilmesi için nötralizasyon basamağına alınır. Bu işlem, yağda bulunan serbest yağ asitlerinin nötralize edilmesinin yanı sıra reçine giderme işleminden arta kalan fosfatidler ile pigmentler ve az miktarda bulunan diğer bileşiklerin giderilmesini de sağlar.

Nötralizasyon işlemi yağ sodyum hidroksit ile muamele edilerek yapılır. Karışım emülsiyonu kırmak için önce ısıtılır ve daha sonra oluşan tuz ve sabunlar ile kalan sodyum hidroksitleri ayırmak için santrifüjlenir. Santrifüj işleminden sonra yağ fazında kalan sabun ve sodyum hidroksit ise su ile yıkanarak giderilir [17] .

Serbest yağ asidi düşürülmüş yağın içerisinde bulunan klorofil, karotenoidler ve pigmentler gibi istenmeyen renk veren diğer bileşikler gidermek ve yağa istenen rengi vermek için ağartma işlemi uygulanır. Bu bileşikler asitle aktifleştirilmiş ağartma toprağı kullanılarak yağdan ayrıştırılır [17]. Tez çalışması kapsamında hammadde olarak atık ağartma toprağı yağı kullanıldığından Bölüm 2.2’de ağartma işlemi ayrıntılı verilecektir.

Bitkisel yağ rafinasyonunda ağartma işleminden sonra koku giderme (deodorizasyon) işlemi yer almaktadır. Bu işlem sırasında, bazı sabunlaşmayan maddeler, serbest yağ asitleri ve steroller gibi uçucu maddeler giderilir. Bu sayede yağın hem tadı hem de rengi iyileştirilir. Daha önceki rafinasyon aşamalarında yağın oksidasyonu sonucu oluşabileceğı düşünölen peroksitler de koku giderme işlemi sırasında bozunurlar. Koku giderme işlemi, yaklaşık 270 °C’de yağın içine vakum altında buhar verilerek gerçekleştirilir [17].

Bitkisel yağ rafinasyonun son aşaması vinterizasyon işlemidir. Bu işlemde bitkisel yağlarda bulunan düşük sıcaklıklarda kristalize olan bileşikler (çoğunlukla doymun triağılgiseroller ve vakslar) giderilir. Vinterizasyon işleminde, yağ 6 saat boyunca 5-10 °C’de tutularak bu bileşiklerin kristalizasyonu sağlanır ve sonra da 15 °C’de yağ filtre edilerek bu kristallerin giderilmesi gerçekleştirilir. Filtreleme işlemi, yüksek viskoziteye bağılı sorunların yaşanmaması için 15 °C’de yapılır [18]. Vinterize yağın, 0 °C’de en az 5 saat berrak kalması beklenir. Bitkisel yağın biyodizel olarak kullanımında da soğıukta akış sorunları olmaktadır. Bu sorunu ortadan kaldırmak için çözüm olarak vinterizasyon önerilmiştir [17].

Günümüz yağ rafinasyonu uygulamalarında önce vinterizasyon daha sonra ise koku giderme işlemi uygulanmaktadır.

2.2 Yağlarda Ağartma (Renk Giderme) İşlemi

Bitkisel ve hayvansal kaynaklı hammaddelerden elde edilen yağların renkleri, içerdikleri kendine özgü renk veren pigmentlerden kaynaklanmaktadır. Doğal renk

maddelerinden bitkisel yağlarda en yaygın bulunanları alfa-beta karoten, ksantofil ve klorofildir. Ancak uygun koşullarda depolanmayan hammaddelerden elde edilen yağlar, doğal renk maddeleri yanında oksidatif tepkimeler sonucu oluşan ve yağa koyu renk veren bileşikler de içermektedir. Bu renk veren maddelerin bir kısmı, reçine ve asit giderme işlemleri sırasında giderilmiş olsa da yağdan giderilmesi gereken önemli miktarda koyu renk veren bileşikler bulunmaktadır. Bu bileşikler yağdan ağartma işlemi ile uzaklaştırılmaktadır [16].

Ağartma işlemi, genellikle adsorpsiyon ile temizleme prosesine verilen bir terimdir. Ağartma işleminden önce asit nötralizasyonu ve reçine giderme işlemlerinden geçen yağ, daha sonra ağartıcı ile bulamaç oluşturdıkları tanka alınır. Bu tankta bulamaç karışımı ısıtılarak ağartma sıcaklığına (140-150 °C) getirilir. Daha sonra ağartma tankına alınır ve buhar ile süpürülerek ağartma işlemi gerçekleştirilir. Bu işlemden sonra filtre yardımı ile ağartılmış yağ, ağartıcıdan ayrılır. Bu aşamada kullanılan ağartma toprağı da atık olarak ortaya çıkmaktadır [19].

Atık ağartma toprağı, ağartma işleminin adsorpsiyon işlemi olmasından dolayı, önemli bir oranda yağ tutmaktadır. Bu da bitkisel yağ rafinasyon işleminde önemli bir kayba neden olmaktadır.

Ağartma işlemi sırasında oksidasyon ürünleri, renk verici bileşikler, fosfolipid ve glikolipidler, metal izleri, sabunlar ve diğer safsızlıklar tutulmaktadır.

Yağda bulunan lipooksijenazlar, otooksidasyon veya enzimatik oksidasyon yoluyla hidroperoksitlere dönüşür, hidroperoksitler de bozunarak ikincil oksidasyon ürünlerine (hidroksi-, keto-, epoksi- bileşikler) dönüşür. İkincil oksidasyon ürünleri, polariteleri sayesinde, asidik özelliğe sahip olan ağartma toprağı ile kolayca yağdan ayrılır. Bunun yanında, tokoferoller ve hidrokarbonlar gibi başka bileşikler de giderilmeleri gerekecek derecede okside olabilirler. Ağartma toprağı, asidik ve katalitik özelliği sayesinde bazı oksidasyon ürünlerinin de bozunarak uçucu bileşiklere dönüşmesini sağlayabilir. Bu uçucu bileşikler, deodorizasyon işlemi sırasında yağdan ayrılır [19].

Yağda bulunan renk verici bileşikler, daha önce de belirtildiği gibi ağırlıklı olarak klorofil ve karotenoidlerdir. Bu bileşiklerin okside olmaları veya okside olmuş triaçilgliserollerle tepkimeye girmeleri halinde, iyi tanımlanamamış bileşikler ortaya

çıkar. Bitkisel yağlarda rastlanabilen kirli kahverengi rengin sebebi bu bileşiklerdir [19].

Bitkisel yağlarda bulunan fosfolipid ve glikolipidlerin büyük bir bölümü reçine giderme aşamasında yağdan ayrılır, geri kalan fosfolipid ve glikolipidlerin bir kısmı da nötralizasyon işleminde bozunur ve yıkama aşamasında giderilir. Arta kalan fosfolipid veya glikolipid, ağartma sırasında yağdan ayrılır [19].

Nötralizasyon işleminden ağartma işlemine eser miktarda sodyum sabunu geçebilir. Ayrıca nötralizasyon işlemi sırasında, fosfolipidlerin kısmi hidrolizi sonucu kalsiyum ve magnezyum sabunları da oluşur. Bu sabunların suda çözünürlüğü düşük olduğundan yıkama sırasında giderilemezler ve yağdan ancak ağartma işleminde ayrılırlar. Proses ekipmanından yağa demir ve bakır bulaşabilir. Kurşun ve kadmiyum da bitkisel yağlara sıklıkla bulaşabilen metallerdir ve bitkisel yağların stabilitesini olumsuz etkiledikleri için bu metal izlerinin deodorizasyondan önce giderilmesi gerekmektedir [19].

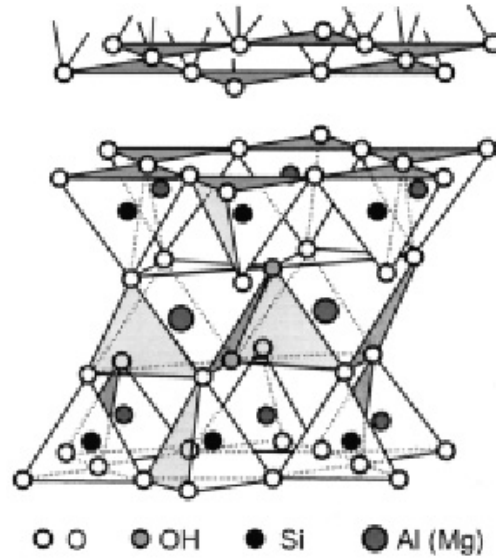
Bitkisel yağlara çevre yoluyla bazı istenmeyen bileşikler de karışabilir. Bunlar arasında en önemlileri tarımsal pestisidler ve polisiklik aromatik hidrokarbonlardır (PAH). PAH'lar, aromatik hidrokarbon içeren kimyasalların yanması sonucu baca gazında bulunurlar. Bitkisel yağlara PAH karışmasının en önemli sebeplerinden bir tanesi tohumların kurutulmasında baca gazının kullanılması ile olmaktadır. Ancak bu daha çok hindistan cevizinde görülmektedir [19].

Ağartma işlemi sırasında ağartıcı olarak aktif karbon, doğal aktif killer ve asitle aktive edilmiş killer kullanılmaktadır.

Aktif karbon, kok, talaş gibi çeşitli karbon içeren kaynaklardan üretilen bir adsorbandır. Aktif karbonun adsorpsiyon özelliklerini artırmak için aktivasyon işlemi uygulanmaktadır. Bu kimyasal aktivasyon veya gaz ile aktivasyon olmak üzere iki yolla yapılabilir. Kimyasal aktivasyon için çeşitli kimyasallar kullanılabilir ve işlem 400–800 °C arasında değişen sıcaklıklarda gerçekleştirilir. Gaz ile aktivasyon ise 800-1000 °C arasında yapılır ve buhar ile CO₂ kullanılır. Bitkisel yağın ağartılması amacıyla kullanılan aktif karbon, genellikle gaz ile aktivasyon uygulanarak elde edilir [19].

Doğal aktif killer karakteristik olarak katmanlı bir yapıya ve yüksek yüzey alanına sahiptirler. Sadece öğütülme gibi fiziksel işlemlerden geçerek ağartma ajanı olarak

kullanılabilirler [6]. Doğal aktif killerden olan bentonitin ana bileşenini montmorillonit oluşturmaktadır. Şekil 2.2’de görüldüğü gibi montmorillonitin üç katmanlı bir yapısı vardır. Ortadaki katman oktahedral şekilde oksijen iyonlarıyla sarılı bulunan alüminyum iyonlarından oluşur. Alüminyum iyonlarının yerine kalsiyum, demir, magnezyum gibi başka iyonlar da geçebilir. Bu katmanın altındaki ve üstündeki katmanlar aynı yapıya sahiptir ve silisyum iyonları ile onları tetrahedral olarak çevreleyen oksijen iyonlarından oluşurlar. Silisyum iyonları alüminyum katmanına, alüminyum iyonlarını çevreleyen oksijen iyonları ile etkileşimleri sayesinde bağlanır. Bu üç katmanlı yapı, biri diğerinin üstüne binecek şekilde yaklaşık 15 kez tekrar ederek bir montmorillonit kristalini oluşturur [19].



Şekil 2.2: Montmorillonitin yapısı [19].

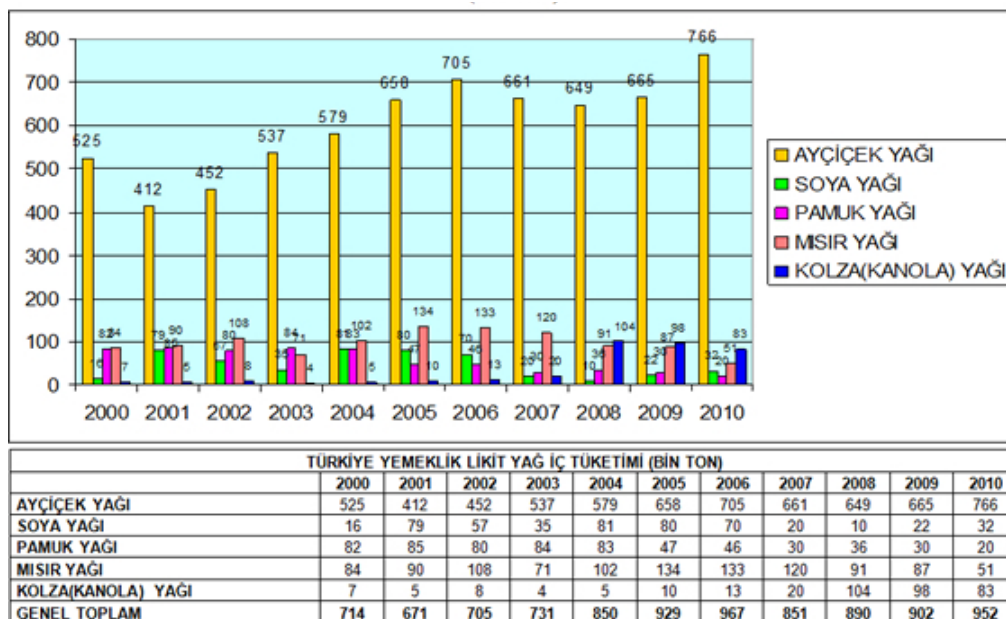
Doğal aktif killer, adsorban özelliklerinin daha da artması için asit kullanılarak aktive edilirler. Bu işlem sırasında orta katmandaki alüminyum iyonunun yerine asidin sağladığı hidrojen iyonları geçer ve alüminyum iyonları serbest kalır. Bu tepkime sırasında ortadaki oktahedral katman değişirken tetrahedral katmanların korunması, üç katmanlı yapıda bozulmalara neden olur ve yüzey alanı artar [19].

Doğal aktif killeri aktive edilmiş hallerinden ayırt etmenin bir yolu, asiditelerini karşılaştırmaktır. Doğal killerde de asidite gözlenebilmesinin nedeni, aktivasyon sırasında gerçekleşen iyon değişimi olayının doğada da çok yavaş olarak meydana gelebilmesidir. Ancak aradaki en önemli fark, yüzey alanlarıdır. Doğal montmorillonitin yüzey alanı 40-160 m²/g iken, aktivasyon sonucunda bu değer 150-350 m²/g’ye ulaşır [19].

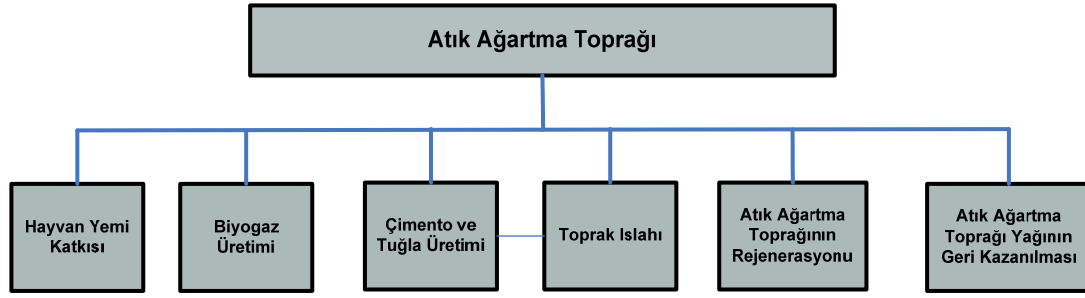
2.3 Atık Ağartma Toprağı Yağının Değerlendirilmesi

Atık Ağartma toprağı %25-40 miktarı arasında yağ tutmaktadır, ancak ağartma işleminde yer alan filtrelerden buhar veya azot geçirilerek bu miktar %20-30 seviyelerine çekilebilmektedir [4]. Ağartma toprağının içerdiği yağ göz önüne alındığında hammadde fiyatlarının artışı ve çevresel atıkların bertarafının önem kazandığı günümüzde, atık ağartma toprağının değerlendirilmesi gerekliliği açıkça görülmektedir. Atıkların değerlendirilmesinde dikkat edilecek önemli faktörler ise atık değerlendirme maliyeti, çıkan atığın kullanılması, elde edilen ürünün kalitesi ve değeridir.

Türkiye’de yıllık bitkisel yağ tüketimi Şekil 2.3’de görüldüğü gibi, 2010 yılında 952.000 ton olarak gerçekleşmiştir [20]. 300 kg yağ için 1 kg ağartma toprağı kullanıldığı varsayılırsa 2010 yılı için kullanılan ağartma toprağı miktarı yaklaşık olarak 3200 ton olarak hesaplanmaktadır. Kullanılan ağartma toprağı da yaklaşık olarak 1200 ton yağ tutmaktadır. Bu yağın ekonomik karşılığı yaklaşık 1,6 milyon \$ olmaktadır. Bu yağın geri kazanılması ve yağ kimyasalları olarak önemli bir atık yönetimi seçeneğı olarak ortaya çıkmaktadır. Ağartma toprağı ile kaybedilen yağın değerlendirilmesi hem ekonomik hem de çevresel olarak oldukça önemlidir. Bu nedenle atık ağartma toprağının veya yağın geri kazanılması için farklı yöntemler kullanılmaktadır. Şekil 2.4’te atık ağartma toprağının değerlendirme yöntemleri sunulmaktadır.



Şekil 2.3: Türkiye yemeklik sıvı yağ iç tüketiminin yıllara göre dağılımı [20].



Şekil 2.4: Atık ağartma toprağının kullanım alanları.

Literatürde, kullanılmış ağartma toprağının doğrudan hayvan yemine katkı maddesi olarak kullanılabildiği, tavuk, sığır ve domuz yemlerine %3'e varan oranlarda kullanılmış ağartma toprağı katıldığında A vitamini ya da mineral kaybı gözlenmediği, nikel içeren kullanılmış ağartma toprağının bu amaçla kullanılmaması gerektiği açıklanmaktadır [19]. Ancak ağartma toprağının hayvan yemi olarak kullanılması günümüzde yasaklanmıştır.

Biyogaz üretiminde ağartma toprağının hammadde olarak kullanılması öne çıkan seçeneklerden biridir. Biyogaz üretiminde atık ağartma toprağı ile hızlı bir bozunma ve yüksek bir dönüşüm elde edilebilmektedir. Ancak nikel içeren kullanılmış ağartma toprağının bu amaçla kullanılması sakıncalıdır. Nikel, 10 mg/kg'ye varan derişimlerde bile biyogaza dönüşümü etkilemese de, biyogaz üretiminin diğer ürünü gübrenin kalitesini etkilemektedir. Atık ağartma toprağında bulunan nikelin gübreden hayvanlara ve bitkilere geçmesi tehlikesi vardır. Bu durum sakıncalıdır [19].

Organizmalara geçebilecek nikel içeriği bulunan atık ağartma toprağının kullanılabileceği az sayıdaki alandan biri çimento ve tuğla üretimidir. Böylece atık ağartma toprağı kil hammaddesi görevi görürken yağ içeriği enerji kaynağı olarak değerlendirilmiş olur. Bu yolla, toprağın yağ içeriğine bağlı olarak, 10-14 MJ/kg enerji elde edilebilir [19].

Atık ağartma toprağında kil dışındaki tüm maddeler tamamen biyobozunur olduğundan, nikel içermeyen süreçte toprak ıslahı, kompost veya gübre uygulamaları için oldukça uygundur. Kayda değer miktarda fosfat içeren atık ağartma toprağının bu amaçla kullanımı özellikle üstün gübre niteliği açısından avantajlıdır.

Ayrıca atık ağartma toprağının tekrar kullanım amacıyla rejenerasyonu mümkündür. Rejenerasyon öncesinde yağın ekstrakte edildiği sistemlerin yanı sıra, atık ağartma

toprağının doğrudan kullanıldığı rejenerasyon prosesleri de geliştirilmiştir. Ancak bazı koşullar mevcut olduğunda rejenerasyon pratik olmaktan çıkmaktadır [19].

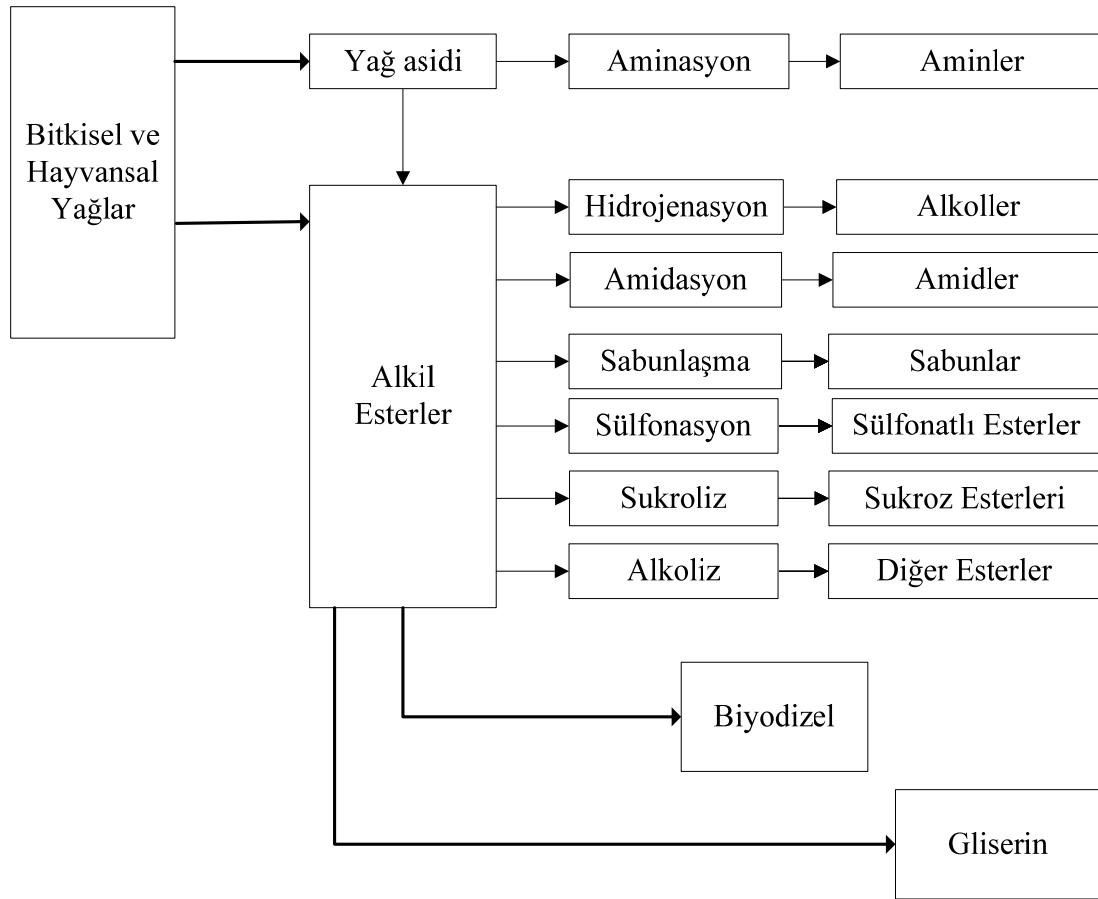
Atık ağartma toprağının değerlendirilmesinin en önemli yollarından biri ağartma toprağının tuttuğu yağın ekstrakte edilerek değerlendirilmesidir. Ancak ekstrakte edilen yağın tekrar rafinasyona döndürülmesi oldukça zordur. Çünkü bu yağın kalitesi düşüktür. Bu nedenle yağın, yağ kimyasalları hammaddesi olarak değerlendirilmesi oldukça önem arz etmektedir.

Bu tez kapsamında yapılan çalışmalarda atık ağartma toprağı yağının yağ kimyasalları üretiminde değerlendirilmesi amaçlanmıştır.

2.4 Bitkisel Yağların Esterleri

Yağ kimyasalları bitkisel ve hayvansal yağların türevleri olup kimyasal proseslerle elde edilmektedir. Bu alanda düşük kalite yağlar da hammadde olarak ekonomik önem kazanmakta ve atık yönetimi ile kimyasallara geçiş biyoteknolojik uygulamalar içinde giderek yer bulmaktadır. Böylece gıda ve gıda dışı alanlar için çeşitli yağ kimyasalları üretilmektedir. Buna da en iyi örnek olarak kullanılmış yemeklik yağlardan biyodizel yakıtı üretilmesi verilebilir.

Şekil 2.5'te yağ kimyasalları üretimi şematik olarak gösterilmektedir. Şekil 2.5'ten görüldüğü gibi yağ asitleri ve alkil esterleri yağ kimyasalları ve türevlerinin ana ürünü olarak gözükmektedir.



Şekil 2.5: Yağ kimyasalları akım şeması [5].

Bitkisel ve hayvansal yağların, gıda dışı kullanımı için en yaygın ürünlerden biri yüzey aktif maddelerdir. Yüzey aktif madde üretiminin başlangıç maddesi, yağ asitleri ve azot içeren amid ve aminlerden oluşan alkolleridir. Biyobozunur olması sebebiyle yağ kimyasalı kökenli yüzey aktif maddeler petrol kökenli olanlara göre çevredostu ürünler olarak ayrı bir yere sahiptir.

Bu yüzden de son yıllarda yenilenebilir kaynaklardan yüzey aktif maddelerin üretimine eğilim vardır. Bu endüstriyel eğilimde yağ asidi metil esterleri, yağ kimyasalları üretiminde en temel hammaddedir. Alkil esterler yağ kimyasalları üretiminin başlangıç maddesi olarak yağ asitlerinin yerini almaktadır. Alkil esterler, örnek olarak yağ alkoller, alkanolamidler ve birçok yağ kimyasalı için üretimde ara kimyasal olarak kullanılmaktadır. Alkil esterlerden üretilen yağ alkoller, alkanolamidler, iyonik olmayan yüzey aktif madde, emülgatör, inceltici ve plastikleştirici ajanı gibi çeşitli kullanım alanlarına sahiptirler. C_{16} - C_{18} karbon sayılı alkil esterler ilaç ve kozmetik sektörlerinde katkı maddesi olarak, C_6 - C_{12} karbon sayılı alkil esterler ise yağlama yağı ve plastikleştirici ajanı olarak kullanılmaktadır

[5]. Aşağıdaki bölümlerde, anyonik yüzey aktif maddeler, yağlama yağları, ısı aktarım ortamı, bitkisel yağlardan alternatif yakıt üretimi ve biyodizel ana hatları ile anlatılmaktadır.

2.4.1 Anyonik yüzey aktif maddeler (Sümfaktanlar)

Bitkisel yağlardan elde edilen esterler doğrudan sümfaktan olarak kullanılmazlar. Bitkisel ve hayvansal yağların metil esterlerinin sülfolanmasıyla elde edilen metil ester sülfonatlar ise anyonik sümfaktan olarak kullanılabilir. Esterlerin sülfolanması diğer bileşiklerinkine göre daha zordur ve bu proses ancak yakın bir zamanda ticari hale gelmiştir. Metil ester sülfonatlar sabun olmayan yağ türevi sümfaktanların en ucuzları arasında yer almaktadır. Metil ester sülfonatların ucuz olmasının sebebi, diğer proseslerde bulunan yüksek sıcaklık ve basınçta gerçekleşen işlemlerin metil ester sülfonat üretim prosesinde bulunmamasıdır [6].

2.4.2 Yağlama yağları

Bitkisel yağlardan elde edilen yağlama yağlarının petrol kökenli yağlama yağlarına (madeni yağlar) göre biyobozunur özelliği, gerek çevre gerekse çalışanlar için daha az toksik olma, yenilenebilirlik, kirliliğe yol açmama ve atmosferdeki net CO₂ miktarını arttırmama gibi önemli avantajları vardır. Bunun bir sonucu olarak otomobil motorları ve jet türbinlerinde, kompresörlerde ve hidrolik sistemlerinde yağlayıcı olarak bitkisel yağların metil esterleri kullanılmaya başlanmıştır. Bu esterler ayrıca gıda sanayinde kullanılan proses ekipmanlarında da madeni yağların gıda maddeleriyle teması istenmediği için kullanılmaktadır. ABD Çevre Koruma Bakanlığı'nın da gıda üretimi proseslerinde madeni yağ kullanımını kısıtlayan düzenlemeleri mevcuttur [21].

2.4.3 Isı aktarım ortamı

Bitkisel yağların esterleri, soğutma sistemlerinde klorlu florlu hidrokarbonlara (CFC) alternatif ısı aktarım akışkanları olarak ve metal tavlama proseslerinde hızlı soğutma yağları olarak kullanılmaktadır. CFC'ler ozon tabakasına zarar verdiği için esterlerin soğutma sistemlerinde kullanılması avantajlıdır. Metal tavlama proseslerinde ise işçi sağlığı konusundaki sorunlar, madeni yağ yerine bitkisel yağ esterleri kullanılarak azaltılabilmektedir [22].

2.4.4 Bitkisel yağlardan alternatif yakıt üretimi

Bitkisel ve hayvansal yağların alternatif yakıt üretiminde kullanılmasında karışım, mikroemülsiyon ve piroliz olmak üzere ana kullanım metotları vardır [23].

2.4.4.1 Karışım

Bitkisel yağlarla petrol dizeli karışımı yakıt olarak kullanılabilir. Yağların dizelle karışımı üzerine pek çok çalışma yapılmıştır. Kullanılmış ayçiçeği yağı filtrelendikten sonra dizel yakıtta %5 oranında karıştırılarak, dizel yakıt olarak 1980 yılında Güney Afrika'da petrol ambargosu sırasında kullanılmıştır. Aynı yıllarda Brezilya Caterpillar Şirketi, %10'luk bitkisel yağın %90'lık petrol kökenli dizelle karışımını ön yanmalı motorlarda motor modifikasyonu yapmadan denemiştir [23].

Kullanılmış yağ (%95) ve dizel (%5) karışımı ile motor testleri yapılmış ve polimerizasyon nedeniyle yağlama yağında kirlilik oluştuğu ve vizkozite artışı gözlemlenmiştir. Bu çalışma sonucunda 6000-7000 km'de motor yağlama yağının değiştirilmesi gerektiği belirtilmiştir [23]. Ayçiçeği yağı (%25) ve dizel yakıt (%75) karışımı doğrudan enjeksiyonlu motorda test edilmiş ve uzun süre kullanım için uygun bir yakıt olmadığı tespit edilmiştir [24].

Karıştırma yöntemiyle biyodizel üretimi için en çok kullanılan yağlar; atık yağlar ile yer fıstığı, ayçiçeği, kolza gibi bitkisel yağlardır [25].

Benzer pek çok çalışmanın neticesinde bitkisel yağ ve dizel karışımlarından elde edilen yakıtların kısa ve uzun süreli kullanımında problemlere sahip olduğu rapor edilmiştir [22, 23, 26-28].

2.4.4.2 Mikroemülsiyon

Yağların yüksek vizkozite problemini çözebilmek için yağlarla çözücülerin mikroemülsiyon çalışmaları yapılmıştır. Termodinamiksel olarak birbirine karışmayan genellikle iki sıvının bir veya daha fazla yüzey aktif ajan kullanılarak kararlı dağılım elde edilmesi prensibine dayanan mikroemülsiyon işlemi sonucunda 100-1000 Å^o çapında damlacıklar oluşturulmaktadır [29]. Bu tekniğin amacı yüzey alanı artırılarak, yağ-çözücü nano damlacıklarına bitkisel yağların sahip olduğu parlama noktasının daha altında, daha düşük patlama noktasında özellik kazandırmaktır [30].

Mikroemülsiyon, 1–150 nm boyutlarında, karışmayan iki sıvı ile iyonik veya iyonik olmayan organik karışımların, kendiliğinden oluşturdıkları dengeli kolloidal dağılımı olarak tanımlanmıştır. Mikroemülsiyon, normalde karışmayan iki sıvı ile bir veya daha fazla amfifilin bir araya gelmesiyle oluşur. Bu metodla petrole alternatif dizel yakıtları meydana getirmek mümkün olabilmektedir. Mikroemülsiyon işleminde kullanılan organik madde alkoldür. Alkol olarak metanol, etanol gibi kısa zincirli alifatik alkoller kullanılmaktadır [31].

Kısa süreli performans testlerinde soya yağında sulu etanol karışımının iyonik ve noniyonik mikroemülsiyonları daha düşük setan sayısı ve enerji değerine sahip olmasına rağmen dizel özelliklerine yakın neticeler elde edilmiştir [22]. Ziejewski ve arkadaşları tarafından %53 alkali rafine ve vintelize ayçiçeği yağı, %13,3 etanol ve %33,4 (v/v) 1-bütanol emülsiyonunu yakıt olarak kullanılmıştır. 200 saatlik laboratuvar testlerinde motorda enjektörde tıkanma, ağır karbon kalıntısı, tam yanmama ve motor yağında vizkozite artışı olduğunu belirtmişlerdir [32].

2.4.4.3 Piroliz

Piroliz prosesi termal bir parçalanma reaksiyonu olup, oksijensiz ortamda gerçekleşmektedir. Bitkisel yağların piroliz işlemi metal tuzları katalizörlüğünde yapılmaktadır [29]. Schwab ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalarda yüksek aspir ve soya yağının yüksek sıcaklıktaki distilasyonundan sırasıyla %73-77 ve %80-88 verimle hidrokarbonlar elde edilmiştir. Piroliz ile yüksek sıcaklıklarda (yaklaşık 850 °C) hafif hidrokarbonların (%66 oranında) oluştuğu tespit edildiğini bildirmişlerdir [31].

Piroliz reaksiyonlarında ısıtma maliyetinin yüksek olması, bu prosesin dezavantajıdır [29]. Ancak elde edilen ürünler kimyasal olarak benzin ve dizel yakıtı olan petrol ürünlerine benzemektedir [33].

2.4.5 Biyodizel

Yağ asidi esterlerinin petrol kökenli motorine alternatif olarak biyodizel olarak elde edilmesi, kullanılmış veya rafine hayvansal ve bitkisel yağlarla (soya yağı, kanola, ayçiçeği yağı, aspir, kızartma yağı, tavuk yağı, hayvan iç yağı ve alg yağı) kısa zincirli alkollerin transesterifikasyon reaksiyonu sonucunda gerçekleşmektedir [10,34-41].

Artan fosil yakıt fiyatları, biyodizelin maliyet dezavantajını ortadan kaldırmaya başladığı için biyodizel ABD ve Avrupa pazarlarında daha çok kabul görmeye başlamıştır [42].

Biyodizel, dizel motorlarda kullanılması hedeflenen biyolojik kökenli tüm yakıtları kapsayan bir terimdir. Motorinle karıştırılarak veya viskozite düşürücü katkı maddeleriyle akış özellikleri iyileştirilerek motora beslendikleri durumlarda bitkisel yağlar doğrudan alternatif yakıt olarak da kullanılabilir. Bitkisel yağların piroliz ürünlerinin bir kısmı ve yağ asitleri alkil esterleri de diğer biyodizel türlerini oluşturur. Bu biyodizel türleri arasında en yaygın olarak kullanılanı yağ asidi alkil esterlerdir [42].

Biyodizel saf olarak veya her oranda petrol kökenli motorin ile karıştırılarak yakıt olarak kullanılabilir. Saf biyodizel ve motorin-biyodizel karışımları dizel motorda herhangi bir modifikasyona gerek kalmadan veya küçük değişiklikler yapılarak kullanılabilir [43,44].

Biyodizel enerji kaynağı olarak önemli bir sektör oluşturma aşamasında çok hızlı bir potansiyel kazanmaktadır. Bunun nedenleri; dizel yakıt yerine doğrudan kullanılabilmesi, motorine yakın bir yakıt verimi olması, hayvansal ve bitkisel yağlardan elde edilebilir olması, enerji tarımı için işgücü ve ekonomik sektör oluşturmaya, çevreci olması şeklinde sıralanabilir.

Biyodizel, tarımsal bitkilerden elde edilmesi nedeniyle, biyolojik karbon döngüsü içinde, fotosentez ile CO₂'i dönüştürüp karbon döngüsünü hızlandırdığı için sera etkisini artırıcı yönde etki göstermez. Bir başka deyişle biyodizel CO₂ emisyonları için doğal bir yutak olarak düşünülebilir. Ayrıca biyodizel kullanımı ile CO, SO₂ emisyonlarının, partikül madde (PM) ve yanmamış hidrokarbonların (HC) daha az salındığı kanıtlanmıştır [38,45].

Çevresel sıkıntılar ve enerji ihtiyacı nedeniyle fosil yakıtlar yerine, yenilenebilir ve temiz enerji kaynaklarına ihtiyaç vardır. Biyodizel ozon tabakasına olan olumsuz etkileri dizel yakıtı nazaran %50 oranında daha azdır. Asit yağmurlarına neden olan kükürt bileşenleri biyodizel yakıtlarda yok denecek kadar azdır. Biyodizelin yanması sonucu ortaya çıkan CO (zehirli gaz) oranı dizel yakıtların yanması sonucu oluşan CO oranından %50 daha azdır. CO %20, HC %30, PM %40 ve is emisyonu (duman opaklığı) %50 azalmaktadır. NO_x emisyonu ise %15 kadar artmaktadır [46, 47].

Biyodizelin emisyon açısından dezavantajı ise biyodizel-petrol dizeli karışımının veya yalnız biyodizelin araç motorlarında yanması sonucu NO_x emisyonunun artış göstermesidir. Örneğin %80 petrol dizeli ile %20 biyodizel karışımının NO_x emisyonu petrol dizelinin NO_x emisyonuna göre %2-11 artış göstermektedir [43].

Günümüzde yenilenebilir enerji kaynakları konusunda en önemli araştırma alanlarından birisi de petrol bazlı dizel yakıtlara alternatif olan hayvansal ve bitkisel yağlardan elde edilen yağ asidi metil esterlerinin yüksek performanslı üretimi için katalizör geliştirme, proses geliştirme, ekipman tasarımı ve yağ elde edilen bitkilerin yağ üretim kapasitesinin artırılması için bitki genetiği çalışmalarıdır [48].

2.4.5.1 Biyodizel standartları

Biyodizel üretimi yapan ülkeler farklı standartlar kullanmasına rağmen Türkiye’de üretilen biyodizel TS EN 14214 standardına uygun olmalıdır. Resmi Gazete: 05.01.2006 / 26045’de TS EN14214 ve TS EN142143 standartları ülkemizde geçerli olacak biyodizel standartları olarak kabul edilmiş ve 01.06.2006 tarihinden itibaren bu standartlar yürürlüğe girmiştir. Ancak 21.11.2009 tarihinde bu standart yürürlükten kaldırılarak, yerine Resmi Gazete: 21.11.2009/Sayı: 27413’te “Yağ asidi metil esterleri (YAME/BİYODİZEL) standartları ve test metodları” adı altında yasa yayınlanmıştır [49]. YAME/BİYODİZEL standartları ve test metodları Çizelge 2.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1: Yağ asidi metil esterleri standartları ve test metodları [49].

Özellik	Birim	En Az	En Çok	Test Metodu
Ester İçeriği	%	96,5		TS EN 14103 [50]
Yoğunluk (15°C)	kg/m ³	860	900	EN ISO 3675 EN/ISO 12185
Viskozite (40 °C)	mm ² /s	3,5	5,0	EN ISO 3104
Alevlenme Noktası	°C	101	-	TS EN ISO 3679 [51]
Kükürt içeriği	mg/kg	-	10	
Karbon Atığı (%10)	%		0,3	EN ISO 10370
Setan Sayısı		51,0		EN ISO 5165
Sülfat Kül İçeriği	%	-	0,02	ISO 3987
Su İçeriği	mg/kg	-	500	EN ISO 12937
Bakır Korozyon (50 °C, 3 Saat)		Sınıf 1	Sınıf 1	EN ISO 2160
Oksidasyon Stabilitesi, 110 °C	saat	6		EN 14112 [52]
Asit değeri	mg KOH/g		0,5	EN 14104 [53]
İyot Değeri	%		120	EN 14111 [54]
Linolenik asit metil esterleri	%		12	EN 14103 [50]
Çoklu doymamış metil esterleri	%		1	
Metanol içeriği	%		0,2	EN 14110 [55]
Monoasilgliserol içeriği	%		0,8	EN 14105 [56]
Diaasilgliserol içeriği	%		0,2	EN 14105 [56]
Triaasilgliserol içeriği	%		0,2	EN 14105 [56]
Serbest Gliserol	%		0,02	EN 14105/EN 14106
Toplam Gliserol	%		0,25	EN 14105 [56]
Alkali Metal (Na,K)	mg/kg		5	TS EN14108/ [57] EN14109
Fosfor İçeriği	mg/kg		4	TS EN 14107 [58]
Alkali Metal (Ca,Mg)	mg/kg		5	TS EN 14538[59]

Avrupa Birliğinde 08.05.2003 tarihinde yayınlanan 2003/30/EC sayılı “The Promotion Of The Use Of Biofuels Or Other Renewable Fuels For Transport” yönergesi ile biyodizel biyoyakıt olarak kabul edilmiş ve kullanılması zorunlu hale getirilmiştir. Biyoyakıtların kullanım oranı 2005 için %2, 2010 yılı için %5,75, 2020 yılı için de %10 olarak belirlenmiştir [60].

Yine Avrupa Birliği ülkeleri 2003/96/EC “Restructuring The Community Framework For The Taxation of Energy Products And Electricity” yönergesi ile biyoyakıtlara ve biyoyakıtların akaryakıtlara karıştırılmasından sonra “ÖTV”

muafiyeti getirmektedir [61]. Çizelge 2.2’de AB biyoyakıt kullanım hedefleri görülmektedir. Çizelge 2.3’de Avrupa’da 2020 yılına kadar biyoyakıt kullanım oranı ve biyoyakıt piyasası verileri verilmektedir.

Çizelge 2.2: AB’de biyoyakıt kullanım hedefleri [62].

	2005	2010	2015	2020	2020 için Yeni Öneri
Biyoyakıtlar	2%	5,75 %	7 %	8 %	15%
Doğal Gaz		2 %	5 %	10 %	10%
LPG					5%
Hidrojen		-	2 %	5 %	Az %
Toplam	2 %	7,75 %	14 %	23 %	> 30 %

Çizelge 2.3: Avrupa’da biyoyakıt piyasası verileri [62].

		2005	2010	2015	2020
Biyoyakıt oranı	(%)	2.0	5.75	7	15 *
Toplam ulaştırma yakıt piyasası	(MTEP)	293	317	343	371
Biyoyakıt piyasası	(MTEP)	6	18	24	56
Enerji eşdeğeri	(PJ)	250	760	1000	2330
Biyoyakıt oranı	(%)	2.0	5.75	7	15 *

* 2020 yılı için hedef değer AB Alternatif yakıtlar kontakt grup tarafından teklif edilmiştir.

Ülkemiz açısından ele alındığında, biyodizel ilk defa 4.12.2003 tarihinde çıkartılan 5015 sayılı Petrol Piyasası Kanununda yer almıştır. Bu yasanın 4. maddesinin (h) fıkrasında biyodizel akaryakıt olarak tanımlanmıştır. Ayrıca 9. madde de biyodizelin sanayi tesislerinde üretilebileceği ifade edilmiştir. AB müzakere dönemi içinde olduğumuz şu günlerde biyodizel kullanımı için gerekli yasal alt yapı ve standartlar düzenlenmekte olup, önümüzdeki yıllarda kullanılması zorunlu olacağı öngörülmektedir.

2.4.5.2 Transesterifikasyon

Transesterifikasyon, katalizör varlığında triaçilgliserollerle düşük molekül ağırlıklı alkoller arasında gerçekleşen, ürün olarak serbest gliserol ve bu alkollerin yağ asidi alkil esterlerinin olduğu reaksiyondur. Yağ asidi alkil esterlerine yaygın ad olarak

biyodizel denilmektedir. Transesterifikasyonda kısa zincirli alkol olarak; maliyet açısından uygunluğu nedeniyle genellikle metanol kullanılmaktadır [4,10,34-36].

Transesterifikasyon reaksiyonunda bazik, asidik veya biyolojik katalizörler kullanılmaktadır. Bazik katalizör olarak; sodyum hidroksit, potasyum hidroksit, sodyum metoksit, potasyum metoksit, sodyum etoksit, potasyum etoksit, sodyum ve potasyum karbonat tercih edilmektedir. Asidik katalizör olarak ise sülfürik asit, fosforik asit, hidroklorik asit ve organik sulfonik asitler kullanılmaktadır. Biyolojik katalizör olarak çeşitli lipazların kullanımı yaygındır. Bu katalizörlerin arasında; bazik katalizör varlığında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonunun hızı, asit katalizör varlığında yürütülen transesterifikasyondan çok daha hızlıdır [36].

Sharma ve ark. ve diğer araştırmacılar yaptıkları çalışmalarda bitkisel yağların yakıt olarak kullanılması yöntemleri arasında; kullanım yaygınlığı ve düşük viskoziteden dolayı transesterifikasyonun en uygun proses olduğu belirtmişlerdir [36,63-65].

Transesterifikasyon reaksiyonlarında kullanılan hammaddeye bağlı olarak yağ asidi kompozisyonu da değişmektedir. Yağ asidi alkil esterlerinin üretiminde kullanılan bitkisel ve hayvansal yağların yağ asitleri dağılımı Çizelge 2.4'te verilmiştir.

Çizelge 2.4: Çeşitli yağların kompozisyonu [63].

Yağ	Yağ Asitleri					
	14:0	16:0	18:0	18:1	18:2	18:3
Soya yağı		6-10	2-5	20-30	50-60	5-11
Mısır yağı	1-2	8-12	2-5	19-49	34-62	
Yer fıstığı yağı		8-9	2-3	50-65	20-30	
Zeytin yağı		9-10	2-3	73-84	10-12	
Pamuk yağı	0-2	20-25	1-2	23-35	40-50	
Yüksek linoleik aspir yağı		5,9	1,5	8,8	83,8	
Yüksek oleik aspir yağı		4,8	1,4	74,1	19,7	
Yüksek oleik kanola yağı		4,3	1,3	59,9	21,1	13,2
Tereyağı	7-10	24-26	10-13	28-31	1-2,5	0,2-0,5
Donyağı	3-6	24-32	20-25	37-43	2-3	
Keten yağı		4-7	2-4	25-40	35-40	25-60
Kuyruk yağı	2,43	23,24 16:1=3,79	12,96	44,32	6,97	0,67

2.5 Transesterifikasyona Etki Eden Parametreler

Transesterifikasyon reaksiyonuna etki eden başlıca parametreler; alkol türü, alkol: yağ mol oranı, katalizör, sıcaklık, basınç, zaman, serbest yağ asidi miktarı, karıştırma hızı ve yağdaki su içeriği olarak sıralanabilir [36].

2.5.1 Sıcaklık

Transesterifikasyon oda şartlarında gerçekleşebilmektedir. Ancak reaksiyon verimi ve süresi açısından genellikle alkolün kaynama noktasına yakın sıcaklıklar (metanol için 60-70°C) tercih edilmektedir [25].

Freedmann ve arkadaşları tarafından rafine soya yağının metanolle üç farklı sıcaklıktaki transesterifikasyonu çalışılmıştır. 60, 45, 32 °C’de 6 dakikada ester verimlerinin sırasıyla %94, %87, %64 olduğu bulunmuştur. 1 saat sonra ester oluşumunda 60°C ve 45°C’de belirgin bir artış görülürken (%96), 32 °C’deki transesterifikasyon veriminin %90 civarında olduğunu bildirmişlerdir [22]. Yapılan çalışmalar, belli sınırlar çerçevesinde sıcaklığın reaksiyon hızına doğrusal oranda etkisinin olduğunu açıkça göstermektedir.

2.5.2 Alkol türü ve miktarı

Transesterifikasyon reaksiyonlarında genellikle kısa zincirli alkoller kullanılmaktadır. Transesterifikasyon reaksiyonlarında sadece metanol, etanol, propanol, butanol ve amil alkol gibi alkoller kullanılır. Bu alkoller arasında en çok tercih edilen alkol, metanoldür.

Freedman ve arkadaşları, üç farklı alkol (metanol, etanol, butanol) kullanarak 1 saatlik reaksiyon süresinde %96–98 ester içerikli ürün elde etmişlerdir [22]. Farklı alkol kullanımının reaksiyon kinetiğine etki etmesine rağmen, ürünlerdeki ester verimine çok fazla etkisinin olmadığı bulunmuştur [66]. Ester verimine yansıyan bir diğer önemli değişkende alkol/yağ mol oranıdır. Stokiyometrik olarak transesterifikasyon reaksiyonu için 3 mol alkol, 1 mol yağ gerekmektedir. Reaksiyon ürünü olarak 3 mol yağ asidi alkil ester ve 1 mol gliserol oluşur. Reaksiyon tersinir olduğundan reaksiyonu sağa yönlendirmek için ortama alkol fazlasının eklenmesi veya ürünlerden birinin ortamdan çekilmesi gerekmektedir. Uygun olan ve genellikle tercih edilen yöntem alkolün stokiyometrik oranın 2 katının reaksiyon ortamına eklenmesidir. Bu yüzden de endüstriyel proseslerde %98’den fazla ester verimi elde

etmek için 6:1 alkol/yağ molar oranı kullanılmaktadır [25]. Krisnangkura ve Simamaharnnop'un yapmış olduğu çalışmada, palmiye yağının, metanolle transesterifikasyonunda metanol/palmiye yağı molar oranının artması ile transesterifikasyon veriminin arttığını gözlemlemişlerdir [67]. Bradshaw ve Meuly tarafından 3,3:1 - 5,25:1 metanol/yağ molar oran aralığında çalışılmış ve 4,8:1 metanol/yağ molar oranında %97-98 verim elde edilmiştir. 1,75:1 metanol/yağ molar oranında gliserolün gravimetrik ayrılmasının gliserol fazlası nedeniyle zor olduğu tespit edilmiş bu durumda proses işletme maliyetine yansıdığı belirtilmiştir [22].

2.5.3 Karıştırma hızı

Transesterifikasyonda başlangıçta reaksiyona girenler (yağ/metanol), birbirine karışmayan iki sıvı fazı şeklinde bulunmaktadır. Reaksiyon bu aşamada difüzyon kontrollü olup, fazlar arasında difüzyon oldukça yavaştır [68]. Karıştırmanın en fazla etkin olduğu aşama reaksiyonun başlangıç aşamasıdır. Ester oluşumu başladıktan sonra, alkil ester yüzey aktif madde olarak davranmaya başlar ve bu sayede reaksiyon tek fazda gerçekleştirilmiş olur [25]. Vicente ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada ayçiçeği yağının metanolle reaksiyonunu incelemiş ve reaksiyonun 1. dakikasında 300, 600 ve 700 rpm'de ester dönüşümlerini analiz etmişlerdir. 600 ve 700 rpm'e göre 300 rpm'de düşük dönüşüm elde etmişlerdir. 600-700 rpm arasında ise ester dönüşümünde herhangi bir değişme belirlenmemiştir. 300-600 rpm arasında ester dönüşüm farkının kütle transfer hızından kaynaklandığı tespit edilmiştir [69].

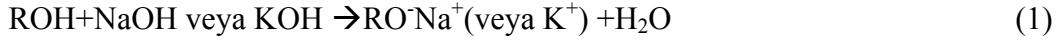
2.5.4 Katalizör

Yağ asidi metil esterlerinin eldesinde kullanılan katalizörler homojen ve heterojen katalizör olarak adlandırılır.

Homojen katalizör olarak tanımlanan katalizörler, reaksiyonda alkollerde çözünebilen ve onların alkoksitlerini oluşturan sodyum hidroksit (NaOH) ve potasyum hidroksit (KOH) gibi alkali katalizörlerdir.

Homojen katalizörler alkollerle reaksiyona girdiklerinde asit-baz tepkimesi gerçekleşir. Zayıf asit olan kısa zincirli alkollerle, kuvvetli baz olan sodyum hidroksit (NaOH) ve potasyum hidroksit (KOH) geri dönüşümlü reaksiyona girerek alkol tuzlarını yani alkali alkoksitlerini oluştururlar. Eşitlik 1'de de görüldüğü gibi bu

reaksiyonda yan ürün sudur. Alkali katalizörler varlığında gerçekleştirilen reaksiyonların dezavantajlarından biri yan ürün olan suyun ortamdaki varlığıdır. Bu çift yönlü reaksiyon, yağ asidi alkil esterlerinin oluşumda da devam etmektedir [70,71].



Suyun varlığı, yağ asidi metil esterlerinin oluşumunda sabunlaşma reaksiyonunu tetikler. Bu durum yağ asidi alkil esterlerinin üretiminde reaksiyon verimini düşürür.

Alkali katalizörlerin reaksiyon hızına etkisi üzerine pek çok çalışma yapılmıştır. Bazı çalışmalarda ise NaOCH_3 'in katalitik aktivitesi ile diğer katalizörlerin katalitik aktivitesi karşılaştırılmıştır [72,73].

Bazı çalışmalarda hidroksitlerin performansının metoksitlerden daha yüksek olduğu belirtilirken, bazı çalışmalarda ise bunun tam tersi olduğu belirtilmektedir. Ma ve arkadaşlarının NaOH ve NaOCH_3 katalitik aktivitesinin karşılaştırılması için yapmış oldukları çalışmada, sığır don yağının transesterifikasyonunda maksimum ester içeriğinin elde edildiği katalizör miktarını; NaOH için % 0,3 , NaOCH_3 için %0,5 olarak belirlenmiştir [22]. Encinar ve González'in kullanılmış yağ ile yapmış olduğu çalışmada, %1 oranında KOH , NaOH , KOCH_3 ve NaOCH_3 birbiriyle kıyaslanmış ve en yüksek ester içeriğini KOH 'in gösterdiği tespit edilmiştir [74].

Bazı çalışmalarda ise bu verilerin tam tersi sonuçlar elde edilmiştir. Bu çalışmalarda alkali metal alkoksitlerin en etkili transesterifikasyon katalizörleri olduğu belirtilmektedir [25]. Freedmann ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada % 0,5 NaOCH_3 katalizörü varlığındaki reaksiyonun, %1 NaOH katalizörlüğündeki reaksiyondan daha verimli olduğu tespit edilmiştir. Bunun yanında Hartman'ın yaptığı çalışmada %0,5 NaOCH_3 katalizörlüğündeki reaksiyonun, %1 NaOH katalizörlüğündeki reaksiyondan daha verimli olduğu tespit edilmiştir [22]. Kullanılmış yağ ile gerçekleştirilen reaksiyonlarda katalizör olarak %1,1 NaOH , %1,5 KOH , %1,3 NaOCH_3 kullanılmıştır ve ürün verimi bu reaksiyon şartlarında sırasıyla % 85,3, % 86, % 89 olarak bulunmuştur [72].

Yağ asidi alkil esterlerinin üretiminde kullanılan bir diğer katalizör de heterojen katalizörlerdir. Süper asit ve baz özellikli organik polimer bileşikler, inorganik bileşikler, impregnasyonla modifiye edilmiş inorganik bileşikler heterojen

katalizörler olduğu gibi biyolojik katalizör olarak immobilize lipaz enzimi de heterojen katalizör sınıfına girmektedir.

Ayrıca yapılan çalışmalarda homojen katalizörleri polimerik jeller ile modifiye ederek üretilen katalizörlerin de iyi ester dönüşümü verdiği gözlemlenmiştir. Bu amaçla üretilen bir katalizöre Homojen alkali polimerik jel katalizör (HAPJEK) adı verilmiştir. Bu katalizör, reaktör konfigürasyonunda herhangi bir değişiklik olmadan, yağ asidi alkil esterlerinin üretimindeki transesterifikasyon basamağının kısa sürede gerçekleşmesini (yaklaşık 30 dk.) ve gliserol çöktürme basamağının oldukça kısa sürede (yaklaşık 10 dk.) gerçekleşmesini sağlamaktadır. Ayrıca bu katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda sabunlaşma reaksiyonunun oldukça düşük düzeylerde olduğu gözlemlenmiştir. HAPJEK'in kullanıldığı sistemlerde klasik yöntemlerde yağ asidi alkil esterlerinin üretiminde transesterifikasyon sonucunda ürünün saf eldesi için gerekli olan nötralizasyon ve yıkama proseslerine gerek duyulmamaktadır. HAPJEK vasıtasıyla herhangi bir rafinasyon işlemine gerek kalmadan ham bitkisel veya hayvansal yağdan ve herhangi bir filtrasyon işlemine gerek kalmadan atık bitkisel veya hayvansal yağdan yağ asidi alkil esterler üretilabilmektedir [75].

Homojen alkali polimerik jel katalizör, oldukça kolay ve basit bir teknikle üretilmektedir. Metanol ile NaOH ve polietilen glikol'ün (PEG 300) karıştırılması ile üretilmektedir. Zayıf asit olan kısa zincirli alkollerle, kuvvetli baz olan NaOH'ın, geri dönüşümlü reaksiyona girmesi sonucunda alkol tuzları yani alkali alkoksit oluştururken, sabunlaşmaya neden olan ve transesterifikasyon verimini etkileyen yan ürün olan su polielektrolit jelle tutulmaktadır. Ayrıca polielektrolit jel, NaOH ile bileşik yaparak süper baz oluşturmaktadır [75].

HAPJEK ile yapılan transesterifikasyon reaksiyonunda yağ ortamında bulunan su da polielektrolit jel tarafından tutulmaktadır. Ortamda bulunan su tutulduğu için de sabunlaşma reaksiyonu gerçekleşmemektedir [75].

2.5.5 Su içeriği

Yağ içinde bulunan suyun, % 0,1 oranında olsa bile ester dönüşümünü belirgin olarak etkilediği gözlemlenmiştir. Bunun nedeninin suyun sabun oluşumuna yardımcı olmasından kaynaklandığı belirlenmiştir [37]. Srivastava ve Verma

reaksiyona başlamadan önce yağdan nemin giderilmesi için yağın 110°C’de 1 saat evaporasyona tabi tutulması gerektiğini belirtmiştir [76].

2.6 Yağ Kimyasalları İle İlgili Literatür Özeti

Bu bölümde literatürden seçilen bazı çalışmalar özet olarak sunulmuştur.

Zhang ve arkadaşları, saf bitkisel yağlardan ve atık yemeklik yağlardan bazik ve asidik katalizörler kullanarak ticari ölçekte biyodizel üreten dört farklı, sürekli çalışan proses geliştirmişlerdir. Yapılan çalışmalar sonucunda, biyodizel üretimi için ham bitkisel yağ ve alkali katalizör kullanımının ekipman maliyeti açısından en düşük, ancak ham madde maliyeti açısından en yüksek proses olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca çalışmada, atık yağların kullanılmasının proses maliyetlerini her durumda azalttığı da belirtilmektedir. Çalışmada asidik katalizör ve atık yağ kullanılarak gerçekleştirilen prosesin, bazik katalizör ve atık yağ kullanılarak gerçekleştirilen prosesle göre daha basit olduğu sonucuna varılmıştır [7].

Vincente ve arkadaşları, ayçiçeği yağının farklı bazik katalizörlerle gerçekleşen metanoliz reaksiyonunu incelemişlerdir. Tüm reaksiyonlar aynı deneysel koşullar altında ve karıştırmalı kesikli bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Sodyum metoksit, potasyum metoksit, sodyum hidroksit ve potasyum hidroksit olmak üzere dört farklı bazik katalizör kullanılmış ve kullanılan katalizörlerin dördüyle de oldukça hızlı ve yüzde yüze yaklaşan dönüşümler elde edilmesine rağmen NaOH’in diğer katalizörlere göre bir miktar daha iyi olduğu sonucuna varılmıştır [45].

Tomasevic ve arkadaşları, ısıtılmış rafine ayçiçek yağından ve kullanılmış kızartma yağlarından metil ester üretimini inceleyen bir çalışma yapmıştır. Çalışmalarında özellikle yağ kalitesi, metanol-yag mol oranı, katalizör türü ve konsantrasyonu, sıcaklık ve reaksiyon süresi gibi ester dönüşümü ve saflığı üzerine son derece önemli olan reaksiyon koşullarını incelemişlerdir. Dizel motorlarda kullanılabilecek özelliklere sahip biyodizel yakıtı üretiminin, incelenen tüm yağlarla 25 °C’de, 6:1 metanol-yag mol oranında, 30 dakikada ve %1 KOH katalizör oranıyla gerçekleşebileceğini tespit etmişlerdir [8].

Suppes ve arkadaşları, soya yağının zeolit ve metal katalizörler varlığında transesterifikasyonunu incelemişler ve zeolit katalizörlerin metal katalizörlere göre

daha iyi dönüşüm sağladığını ve ayrıca katalizörlerin aktivitesini yitirmeden tekrar kullanılabilir olduğunu belirtmişlerdir [77].

Kim ve arkadaşları, heterojen katalizör kullanarak bitkisel yağların transesterifikasyonunu incelemişler ve Na/NaOH/ γ -Al₂O₃ heterojen katalizörü varlığında reaksiyon süresi, karıştırma hızı, yardımcı çözücü kullanımı, yağ/metanol mol oranı ve katalizör miktarı gibi reaksiyon parametrelerini optimize etmişlerdir. Elde edilen sonuçlar, NaOH katalizörlüğü varlığında elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmış, heterojen katalizör kullanılması durumunda mutlaka yardımcı çözücü kullanılması gerektiği sonucuna varılmıştır. Çalışmada, 5:1 yağ/çözücü (v/v) oranının, 9:1 metanol/yağ mol oranının ve n-hekzanın en iyi çözücü olduğu belirlenmiştir. Katalizör aktivitesi açısından Na/NaOH/ γ -Al₂O₃ heterojen katalizörünün NaOH ile benzer aktiviteyi gösterdiği de çalışmada ayrıca belirtilmektedir [78].

Zheng ve arkadaşları, atık kızartma yağının asit katalizör varlığında biyodizel üretimini incelemişler ve karıştırma hızı, besleme kompozisyonunu (yağ: metanol: asit katalizör %mol) ve sıcaklığı bağımsız parametreler olarak belirlemişlerdir. Karıştırma hızının etkisinin çok fazla olmadığını, yağ: metanol: asit % mol oranının daha önemli olduğunu vurgulamışlardır. 70 °C’de 1:245:3.8 % mol oranının, 80 °C’ de ise 1:74:1.9- 1:245:3.8 % mol oranlarında daha iyi sonuç verdiğini belirlemişlerdir [9].

Lara Pizarro ve Park, ticari *Rhizopus oryzae* lipazı varlığında AAT’dan ekstrakte edilen kolza, soya ve palm yağlarının metanoliz reaksiyonlarını incelemişlerdir. Ortam ilave edilen su miktarının, ağırlıkça %75 oranına varana kadar tepkime hızını arttırdığının belirtildiği çalışmada, 175 rpm karıştırma hızında, 1:4 yağ: alkol mol oranında ve 35 °C sıcaklıkta 96 saat sonunda %55 dönüşüm elde edilmiştir [15].

Lara ve Park yaptıkları diğer bir çalışmada, palm yağı içeren AAT ‘nın, primer alkollerle lipaz katalizörü varlığındaki in-situ alkoliz reaksiyonunu incelemişlerdir. En iyi sonuçların *Candida cylindracea* lipazı ile n-hekzan ortamında alındığı belirlenmiştir. 4 saat sonunda %80’e yakın dönüşüm elde edildiği ve maksimum dönüşüm elde edildikten sonra reaksiyonda bir gerileme olduğu gözlenmiştir. Ayrıca uzun zincirli alkollerin daha düşük dönüşüm sağladığı da çalışmada elde edilen diğer bir sonuç olarak sunulmuştur [11].

Du ve arkadaşları yaptıkları çalışmada AAT'nin lipaz enzimi varlığında çözücüsüz ortamda metanoliz reaksiyonunu incelemişler ve çözücülü ortamda gerçekleştirilen metanoliz reaksiyonu ile karşılaştırmışlardır. Lipaz varlığında gerçekleştirilen çalışmalarda çözücülü veya çözücüsüz gerçekleştirilen reaksiyonlarda çok büyük farklılık görülmediği sonucuna varılmıştır [12].

Park ve arkadaşları AAT'dan Biyodizel elde edilmesi ile ilgili bir diğer makalelerinde pilot ölçekli sistem tasarımı gerçekleştirmişlerdir. %1 *Candida cylindracea* lipazı varlığında, 30 rpm karıştırma hızı, 25 °C sıcaklık ve 12 saatlik reaksiyon sonucunda %97 metil ester içeriğine sahip bir ürün elde etmişlerdir [13].

Yapılan yüksek lisans tez çalışmasında AAT'nin çözücü ortamında alkoliz reaksiyonu ve reaksiyona etki eden sıcaklık, katalizör miktarı ve metanol/yağ mol oranı gibi parametrelerin optimizasyonu incelenmiştir. AAT'dan yağ ekstraksiyonunda filtrasyon problemi ile karşılaşmıştır. Yağ elde etmedeki bu zorluklardan dolayı fazla miktarda yağ yerine daha az miktarda yağ ile çözücü ortamında reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Her ne kadar çözücü etkisinin reaksiyon yönünü değiştirmedeği düşünülse de çalışmada tam olarak çözücünün etkisi araştırılmamıştır. Çalışmada katalizör olarak sadece NaOH kullanılmış diğer katalizörlerin etkisi araştırılmamıştır [4,10]. Yapılacak olan bu doktora çalışması ile yüksek lisans çalışmasında yapılamayan tüm çalışmalar tamamlanabilecek ve en uygun koşullar optimize edilerek elde edilen yağ kimyasalının özellikleri ve kullanım alanı belirlenecektir. Ayrıca elde edilen sonuçlar ışığında bir tesis tasarımı ve ekonomik analiz yapılacaktır.

2.7 Tepki Yüzey Metodolojisi

Deney tasarım yöntemleri, bilimsel araştırmalarda ve endüstride birçok farklı amaçla kullanılırlar. Deney tasarımında temel amaç, tepki bağımlı değişkenine etkisi olabileceği düşünülen bağımsız değişken faktörlerinin dikkate alınması ve böylelikle gerçek-tahmin hatasının minumuma indirilmesidir. İlgilenilen bağımlı değişken üzerine etkisi olduğu düşünülen faktörlerin etkisinin istatistiksel olarak anlamlılığı ortaya koymaya çalışılır.

Optimizasyon, prosesin belirlenen hedefler (tepkiler) doğrultusunda, bağımsız değişkenlerin birbirleriyle olan etkileşimleri ve bu bağımsız değişkenlerin tepkiye

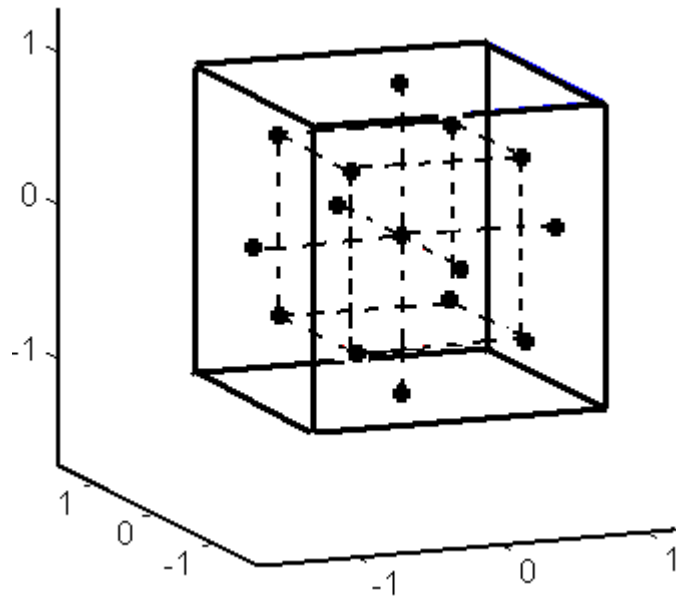
olan etkilerinin belirlenip, bu sınır değer değişkenler çerçevesinde maksimum sonuca varma işlemidir. Herhangi bir optimizasyon prosedürü, genellikle hedef fonksiyonu adı verilen önceden tanımlanmış kriterleri maksimize veya minimize etmek için bağımsız değişkenleri adı verilen belirli koşulların değiştirilmesini içerir.

Optimizasyon proses tasarımlarını verimli hale getirmek (üretimi ve kaliteyi iyileştirmek ve maliyeti minimize etmek) için kullanılmaktadır. İstatistiksel bilgisayar yazılımlarının gelişmesiyle son yirmi yılda optimizasyon teori ve tekniklerinde çok fazla ilerleme kaydedilmiştir [79,80].

Tepki yüzey metodolojisi (TYM), istenilen yanıt için değişkenlerin optimum şartlarını seçmeyi, değişkenler arası etkileşmeyi tespit etmeyi, model denklemin oluşturulmasını ve faktörlerin ölçülmesini sağlamaktadır. TYM, faktöriyel tasarımı ve regresyon analizini içermektedir. Myers ve Montgomery, tepki yüzey yöntemini, proseslerin geliştirilmesi ve optimizasyonu için gerekli istatistiksel ve matematiksel tekniklerin birlikte kullanıldığı bir yöntem olarak tanımlamıştır [81]. TYM, proses değişkenlerinin deneysel uzayını araştırmak için deneysel stratejileri, sistemin yanıtı ve üzerinde etkili olan bağımsız değişkenler arasındaki ilişkiyi belirlemek için kullanılan empirik modelleme tekniklerini ve proses değişkenlerinin sistemin yanıtında arzu edilen etkiyi gösterdiği seviyelerinin bulunması için kullanılan optimizasyon tekniklerini içermektedir. Genel olarak tepki yüzey yöntemi 3 aşamadan (eleme denemeleri, bölge araştırması ve işlemin veya ürünün optimizasyonu) oluşmaktadır. Eleme denemeleri, daha az sayıda ve daha verimli esas deneme yapılmasına olanak sağlamaktadır. İkinci aşama olan bölge araştırmasında amaç, eleme denemeleri ile belirlenen bağımsız değişkenlerin sistemin yanıtında oluşturdukları değerlerin, optimum noktaya yakın sonuçlar verip vermediğini belirlemektir. Tepki yüzey yönteminin üçüncü aşaması, işlem optimum noktaya yaklaşıldığında başlar. Gerçek tepki fonksiyonu optimum nokta etrafında önemli bir yakınsaklık göstermektedir. Bu yakınsaklığın tahminlenmesinde lineer olmayan modeller, genellikle ikinci dereceden polinomiyal modeller, üssel modeller veya eksponensiyel modeller kullanılır. Uygun bir model elde edildikten sonra, bu model optimum noktaların araştırılmasında kullanılır [81,82]. TYM'i kullanılırken, öncelikle ölçülmek istenen tepki üzerine en fazla etki ettiği düşünölen değişkenler yani faktörler seçilir. Daha sonra bu değişkenlerin ölçölecekleri değer aralıkları yapılan ön denemeler ve literatür araştırması ile belirlenir. Bundan sonra yapılması

gereken uygun model denklemin seçilmesidir. Model denklem, ölçülen tepkiyi incelenen proses değişkenlerinin bir fonksiyonu olarak ifade eder. Bu model denklemler birinci veya ikinci dereceden olabilir. Model denklemin belirlenmesinin ardından uygun deney tasarımı (deney deseni) tespit edilir. Bunlar arasında en önemlileri, merkezci bileşik (Central Composite), Box-Behnken, tam faktöriyel, kısmi faktöriyel, rastgele, Latin kareler, Taguchi, Plackett-Burmann deney tasarımlarıdır. Bu tasarımlar sayesinde optimizasyon için yürütülmesi gerekli deneylerin koşulları ve deney sayıları belirlenmiş olur. Merkezci bileşik deney desenleri, küp noktalar (cube points), yıldız noktalar (star points) ve merkez noktaları (center points) olmak üzere üç tip deneysel noktayı kapsamaktadır. Küp noktaları için kodlanan bağımsız değişken değerleri ± 1 'dir. Merkezci bileşik deney tasarımında ikinci nokta grubu olan yıldız noktalarının, $(\pm\alpha, 0, 0, \dots, 0)$, $(0, \pm\alpha, 0, \dots, 0)$, $(0, 0, \dots, 0, \pm\alpha)$ koordinatları vardır. Üçüncü grup noktalar ise merkez noktaları koordinatları daima $(0, \dots, 0)$ olan ve dizayn merkezinde yerleşen noktalardır [81,83-85].

Yüzey merkezci deney tasarımında (Face Centered Design) $\alpha = 1$ 'dir. Dizayn merkezi ise $(0, 0, 0)$ koordinatlarına sahip merkez noktasıdır. Bu deney tasarımında, yıldız noktalar küpün yüzlerinin tam ortasında yer almaktadır. Şekil 2.6'da üç faktörlü bir sistem için merkezci bileşik deney tasarımı görülmektedir.



Şekil 2.6: Üç faktörlü bir sistem için merkezci bileşik deney deseni.

Deney dizaynı ve sonrasında yapılan optimizasyon çalışması ile

- Ürün kalitesi arttırılır,
- İşletme ve üretim maliyetleri düşürülür,
- Yeni ürün ve süreçlerin tasarım/geliştirme süreci azaltılır,
- Etkili ürün ve süreçler belirlenir,
- Değişken miktarı azaltılabilir,
- Tepki üzerinde etkili olan faktörleri en doğru şekilde belirlenir.

Tasarım seçeneklerinin değerlendirilmesi ve parça ve sistem toleransları belirlenir. İleri doğrusal olmayan veri aracı olarak tepki yüzey metodu gıda biliminde, çevre teknolojisinde, biyokimya mühendisliğinde ticari nitelikte az da olsa kullanılmaktadır. Son yıllarda optimizasyon şartlarının belirlenmesi için tepki yüzey metodu kullanılarak bir çok istatistiksel deney tasarımı yapılmıştır. Optimizasyon çalışmalarında birçok katalizör ve diğer değişkenler için TYM kullanılmıştır.

Geçen yüzyılın son çeyreğiyle birlikte, TYM birçok proses ve teknolojik alanda kendisine kullanım alanı bulmasıyla birlikte, çevre teknolojisi alanında geniş çapta uygulama alanı bulmuştur. Tepki yüzey yöntemi sayesinde basit empirik modeller kullanarak sistem modellenebilmekte, sistemin yanıtını etkileyen çok sayıda değişken bir arada ve eşzamanlı olarak incelenebilmekte ve prosesin işlem parametrelerindeki değişime verdiği yanıt en az sayıda deneme yapılarak en iyi şekilde tanımlanabilmektedir. Tepki yüzey yöntemi ile bir seferde birden çok değişkenin yanıt üzerine olan etkisi denenebilmekte, özel deney tasarımları kullanılarak, optimizasyon için gerekli deney sayısı azaltılabilmektedir. Kısacası, TYM tepkinin en iyi değerini bulmak için oluşturmuş bir teknikler bütünüdür. Bununla birlikte tepki yüzey yönteminin en önemli dezavantajı deneysel verilerin ikinci dereceden polinomiyal bir modele uygunluğunun gözlemlenmesidir. Ayrıca modelden tahminlenen değerlerin deneysel doğrulaması mutlaka yapılmalıdır [79,81-83].

TYM çalışmalarının temeli sayılabilecek deney tasarımları tarım alanında 1920-1940'lı yıllar arasında yapılmıştır. Daha sonra birinci sanayi döneminde bu teknikler, ilk olarak Box ve Wilson tarafından 1951 yılında ortaya konulmuş ve ilk olarak kimya endüstrisinde kullanılmaya başlanmıştır. 1957 yılında Box ile Hunter ortak çalışmaları ile bunları geliştirmiştir. İkinci sanayi döneminde 1975-1990'lı yıllar

arasında ürün-süreç optimizasyon çalışmaları hız kazanmıştır. Bu tekniklerin tümü deneyin tasarımını ve elde edilen deneysel verilerin analizini kapsamaktadır [81,84].

Birçok TYM probleminde, tepki ve bağımsız değişken arasındaki fonksiyonun matematiksel formu genellikle bilinmediğinden tahmin edilmesi gerekmektedir. Sistemin tepki fonksiyonu, bağımsız değişken değişimlerine bağlı olarak bir lineer model fonksiyon veya ikinci derece model fonksiyon olabilir. Birinci dereceden polinom modeller gerçek tepki yüzeyinde tahminlerde genellikle yetersiz kalmaktadır. İkinci dereceden polinom modellerin tepki yüzey yönteminde yaygın olarak kullanımının pek çok nedeni vardır. Bunlar; esnekliği nedeni ile çok çeşitli fonksiyonel formlar alabildiğinden gerçek yanıt fonksiyonun tahminleninde kolaylık sağlamakta, katsayı değerleri karmaşık hesaplamalar olmadan en küçük kareler yöntemi kullanılarak tahmin edilebilmekte ve optimum nokta matematiksel olarak kolayca belirlenebilmektedir. Tepkilerin temsilde, kübik veya daha yüksek dereceli polinom modellerin de çok sık olmasa da kullanıldıkları fakat güçlüklerin olduğu rapor edilmiştir [81,82,86].

Tepki yüzey yöntemi uygulaması için üretilmiş çoğu paket program ikinci dereceden polinomiyal modeli kullanmaktadır (Eşitlik 1). İkinci dereceden polinom modelin sadece bir tane bölgesel minimum veya bölgesel maksimum noktası olduğu için optimizasyon çalışmasında ikinci dereceden polinom model kullanımı kolay bir yaklaşımdır. Eğer tepki fonksiyonu, ikinci dereceden bir modele uygun değilse, tepkinin veya bağımsız değişkenlerde değişiklikler yapılarak veya bağımsız değişkenlerin aralıkları uygun bir şekilde değiştirilerek tepkinin eğiminin bu model ile açıklanması sağlanmalıdır (Eşitlik 2). Üstsel modeller de polinom modellere benzeyen empirik modellerdir ve polinom modellerin bazı dezavantajlarını elemektedir.

Bu modellerin katsayıları da en küçük kareler yöntemi kullanılarak tahmin edilebilmektedir. Ancak bir dezavantaj olarak üstsel modeller de polinom modeller gibi veri grubu dışı tahmin edilemezler. Bağımsız değişkenlerle yapılan deneyler sonucu, cevapların tahmini temeline dayanan TYM'nin kullanımıyla birçok deney yapılarak elde edilecek olan optimum koşullara daha çabuk ve az maliyetle ulaşılabilir.

$$y_i = \beta_0 + \sum_{i=1}^m \beta_i X_i^{r_i} \quad (1)$$

$$y_i = \beta_0 + \sum_{i=1}^m \beta_i (X_i - X_{0,i})^{r_i} \quad (2)$$

Üst γ_i 'nin negatif olması ters terimleri oluşturur ve bu durum tepkideki en üst nokta ile temsil edilir. Üstsel model kullanılarak tahminlenen tepkilerin bazı durumlarda değiştirilmesi deneysel verilerin temsiliyi iyileştirdiği rapor edilmiştir. Yanıtların tahminlenmesinde kullanılan üstsel eşitlikler aşağıda gösterilmiştir (Eşitlik 3). Pek çok model tek bağımsız değişken içermektedir. Birden fazla bağımsız değişken içeren üstsel modeller tepkiye logaritma dönüşümü yapıldıktan sonra kullanılabilmektedir (Eşitlik 4). [81, 83, 84].

$$y = \beta_0 (1 - e^{(-B_1 x_1)}) \quad (3)$$

$$\log \left[\frac{y_0 - y_i}{y_i} \right] = \beta_0 + \sum_{i=1}^m \beta_i x_i \quad (4)$$

2.7.1 Model parametrelerin tahminlenmesi

Çok yaygın olarak kullanılan lineer regresyon analizi, bağımlı değişken ile bir veya daha fazla bağımsız değişken arasındaki ilişkiyi fonksiyonel olarak inceleyen istatistiksel bir tekniktir. Polinom modeller gibi lineer olan herhangi bir model, oluşturduğu tepki yüzeyin şekli ne olursa olsun lineer regresyon modelidir. Çoklu lineer regresyon modelinde, regresyon katsayıları en küçük kareler yöntemi kullanılarak tahmin edilmektedir. En küçük kareler yönteminin uygulandığı, tepki yüzeyin tahminlenmesinde kullanılan ikinci dereceden polinom denklem Eşitlik 5'deki gibidir. En küçük kareler yöntemi uygulanırken; seçilen modelin matematiksel formunun uygun olduğu, dolayısıyla gerçek ortalama yanıtı temsil edebildiği, denemelerde rastgele hatanın (ε) birbirinden bağımsız normal dağılışı gösterdiği, ayrıca beklenen değerinin ($E(\varepsilon)=0$), ve varyansının (σ^2) sabit ($Var(\varepsilon)=\sigma^2$), ($\varepsilon \sim N(0, \sigma^2)$) olduğu varsayılmıştır. Rastgele hatanın (ε_i) normal dağılıma sahip olması katsayılar ve regresyon modelinin önemliliği üzerinde yapılan hipotez testlerinin geçerliliği açısından önemlidir. Rastgele hatanın (ε_i) birbirinden bağımsız ve varyansının sabit olması ise en iyi yansız (unbiased) tahminleyicilerinin elde edilmesini sağlamaktadır [83,84];

$$y_i = \beta_0 + \sum_{1 \leq j \leq m} \beta_j x_j + \sum_{1 \leq j \leq k \leq m} \beta_k x_j x_k + \varepsilon_i \quad (i = 1, 2, 3, \dots, n) \quad (5)$$

Burada, n gözlem sayısını, m bağımsız değişken sayısını, y_i bağımlı değişkenin i 'inci gözlem değerini, x_{ij} i 'inci gözlemin j 'inci bağımsız değişkenini, β 'lar tahminlenecek model katsayılarını, ε_i ise i 'nci gözlemdeki rastgele hatayı ifade etmektedir.

2.7.2 Model uygunluğunun test edilmesi

Regresyon modeli tahminlendikten sonra bu denklemin ilişkiyi ne derece açıkladığının ve bu denklemi kullanarak yapılacak tahminlerin ne derece hassas olacağının araştırılması gerekmektedir. Yapılan varsayımlardan biri olan, seçilen modelin matematiksel formunun uygun olduğu, dolayısıyla gerçek ortalama yanıtı temsil edebildiği de test edilmelidir. Bu amaçla, varyasyon katsayısının (C.V) hesaplanması, regresyon analizine hipotez testlerinin uygulanması, hipotez testlerinin regresyon katsayılarına bireysel olarak uygulanması, regresyon katsayısının (R^2) ve düzeltilmiş regresyon katsayısının hesaplanması (R^2_{adj}), tahminlenmiş kalıntı hata kareler toplamının (PRESS) hesaplanması, yeterli tahminleme (adequate precision) değerinin hesaplanması, model uygunsuzluğunun test edilmesi (lack of fit testi) ve kalıntı analizi gibi farklı test yöntemleri uygulanmaktadır [79,81].

2.7.3 Model uygunsuzluğu testi

Tepki yüzey yönteminde, tasarım yapılmış denemelerden alınan veriler, regresyon modeline uygunluğu gözlemlenir. Elde edilen bu model gerçek tepki fonksiyonuna sadece bir yaklaşım olduğu için tahmin edilen değerler ile deneysel veriler arasındaki fark (kalıntı), sadece saf deneysel hatayı değil modelin matematiksel formunun uygunsuzluğundan kaynaklanan hatayı da içermektedir. Modelin matematiksel formunun uygunsuzluğundan kaynaklanan hataya, model uygunsuzluğu (Lack of fit) adı verilmektedir. İdeal olarak, istatistiksel açıdan modelin matematiksel formunun uygunsuzluğunun önemsiz ve regresyon modeli için önemli olması gerekmektedir [79,81].

2.7.4 Optimizasyon

Proseslerin optimizasyonu, genellikle sistemin performansını veya ürünün kalite kriterlerini belirleyen çok sayıda tepki ile eş zamanlı olarak çalışır. Bu yanıtların bazılarının maksimum seviyede tutulması, bazılarının minimum seviyede tutulması,

bazılarının da kabul edilebilir değerler veya hedef değer alması istenir. Birçok durumda, yanıtlar birbirleri ile rekabet halindedir. Diğer bir ifadeyle bir tepkinin geliştirilmesi diğer bir tepkinin üzerinde olumsuz bir etki oluşturabilir. Bu yüzden, optimizasyon çalışmalarında sistemi karakterize eden tüm tepkilerin hep birlikte ele alınması gerekmektedir. Ancak bu durumda, optimizasyon oldukça karmaşık bir hal almaktadır. Bu problemi çözmek için farklı yaklaşımlar öne sürülmüştür. Tek tepkili optimizasyon problemlerinin çözümü durağan noktaların hesaplanması ile yapılabilir. Durağan noktaların hesaplanması 2 yolla yapılır.

- Model içinde yer alan bağımsız değişkenlerin her biri için kısmi türevler alınarak sıfıra eşitlenir ve denklem sistemi çözülür. Her bağımsız değişken için elde edilen değerler modelde yerlerine konarak durağan noktalar için tepki hesaplanır.
- Matris yardımı ile de durağan noktaların hesaplanması yapılabilir. Modelin matris gösterimi aşağıdaki eşitlikteki gibidir (Eşitlik 6).

$$Y = b_0 + x'b + x'B_x \quad (6)$$

Burada b_0 model sabitini, b doğrusal ve B ise ikinci dereceden model katsayılarının tahmin edilebilirliği göstermektedir. Ayrıca $x_1=(x_1, \dots, x_m)'$ 'dir. B $k \times k$ boyutlu simetrik matristir. Durağan noktalar Eşitlik 7'ye göre elde edilmektedir.

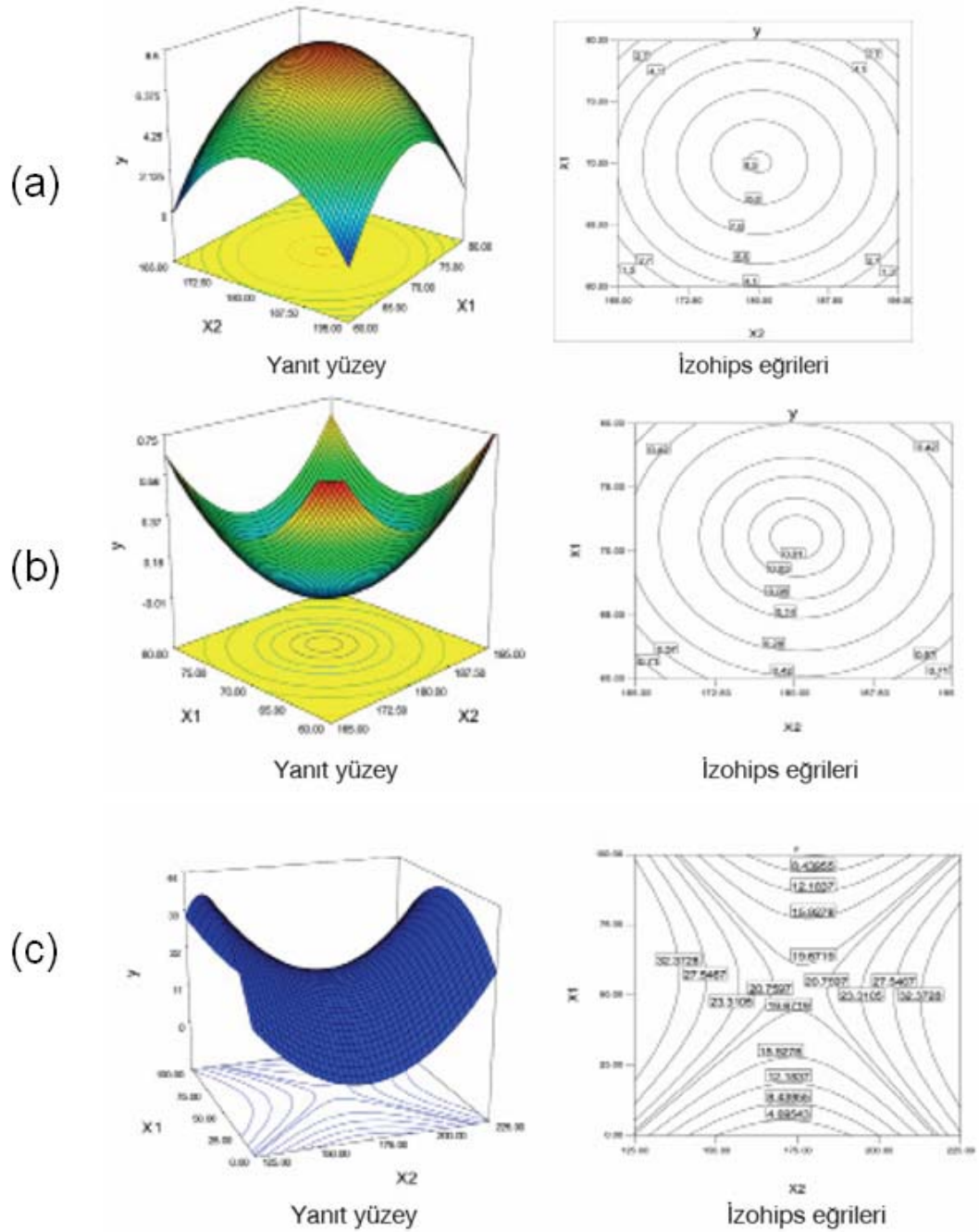
$$x = \frac{1}{2} B^{-1} b \quad (7)$$

Çok tepkili optimizasyon problemlerinin çözümünde: lineer olmayan programlama yaklaşımı, yanıtların eş yükselti eğrileri çizilerek üst üste yerleştirilmesi (superimposing) ve istenilen hedefe ulaşma (desirability) fonksiyonu yaklaşımı gibi yaklaşımlar kullanılmaktadır.

Lineer olmayan programlama yaklaşımında çok yanıtlı sistemlerin optimizasyonunda temel amaç olan tüm yanıtlar arasında en iyi dengenin sağlanması, karşılanamamaktadır.

Tepkilerin eş yükselti eğrilerinin çizilerek üst üste yerleştirilmesi, çok yanıtlı optimizasyon problemlerinin çözümünde kullanılan diğer bir yaklaşımdır. Her bir eş yükselti eğrisi için bir bağımsız değişken merkezdeyken, diğer iki değişkenin sonsuz sayıdaki kombinasyonlarını vermektedir. Katsayılara bağlı olarak eş yükselti eğrilerinin dairesel, eliptik ya da eyer şeklinde (saddle point) olması; maksimum

nokta, minimum nokta (eyer noktası), durgun tepe ya da yükselen/azalan tepe koşullarını verebilmektedir. Maksimum nokta, minimum nokta ve eyer noktası için tepki yüzey grafikleri ve eş yükselti eğrileri sırasıyla Şekil 2.7’de gösterilmiştir. Tepki yüzeyinin dairesel olması, değişkenler arasındaki etkileşimin ihmal edilebilir olduğunu, elips ya da eyer şeklindeki yüzeyler iç etkileşimin önemli olduğunu göstermektedir. En küçük elips ya da dairesel şekil ile sınırlandırılmış yüzey öngörülen en yüksek veya en düşük yanıtı belirtmektedir. Ancak bu yaklaşım çok sayıda bağımlı ve bağımsız değişkenin (dört veya daha fazla) bir arada incelendiği durumlar için kullanışlılığını kaybetmektedir. Ayrıca, tepkilerin çok farklı ölçeğe sahip olması aynı grafik üzerinde gösterilmelerini de zorlaştırmaktadır [79, 81, 83].



Şekil 2. 7: (a) Maksimum nokta için tepki yüzey grafiği ve izohips eğrileri (b) Minimum nokta için tepki yüzey grafiği ve eş yükselti eğrileri (c) Eyer noktası için tepki yüzey grafiği ve izohips eğrileri.

2.7.5 İstenilen hedefe ulaşma fonksiyonu yaklaşımı

İstenilen hedefe ulaşma fonksiyonu ilkesi, tüm tepkilerin, boyutsuz istenilen hedefe ulaşma ölçeğini içeren “istenilen hedefe ulaşma fonksiyonu” olarak tanımlanan tek bir fonksiyon altında toplanmasını ve bu fonksiyonun arzu edilen sonuçları verecek şekilde maksimize edilmesini içermektedir. Farklı ölçeğe sahip yanıtların birlikte

incelenebilmesi, tepkilerin tek bir fonksiyona kolayca dönüştürülebilmesi ve kalitatif ve kantitatif tepkilerin kullanılabilmesi, bu yöntemin önemli avantajları arasındadır. İstenilen hedefe ulaşma fonksiyonu, tüm tepkilerin bir araya getirildiği, 0 ile 1 arasında değişen tek bir tepki indeksidir ve bu değerin 1'e yaklaşması araştırmacının belirlediği kriterlerin sağlandığını belirtmektedir. İstenilen hedefe ulaşma fonksiyonu $d_i(y_i)$ 'ler her bir yanıt (y_i) için ayrı ayrı hesaplanır ve daha sonra bu bireysel fonksiyonların geometrik ortalaması alınarak tek bir toplu istenilen hedefe ulaşma fonksiyonu D oluşturulur. Optimizasyon çalışmasında her bir tepki için seçilen kritere (maksimum, minimum, hedef değer atanması veya belli bir aralıkta olması) bağlı olarak farklı istenilen hedefe ulaşma fonksiyonları kullanılmaktadır (Eşitlik 8) [82-84].

$$d_i(y_i) = \begin{cases} 0 & y_i(x) < L_i \\ \left(\frac{y_i(x) - L_i}{T_i - L_i} \right)^s & L_i \leq y_i(x) \leq T_i \\ \left(\frac{y_i(x) - U_i}{T_i - U_i} \right)^t & T_i \leq y_i(x) \leq U_i \\ 0 & y_i(x) > U_i \end{cases} \quad (8)$$

Burada, T_i , hedef değeri, L_i ve U_i sırasıyla alt ve üst sınırları belirtmektedir. s ve t ise hedef değere ulaşmanın ne kadar önemli olduğunu ve bu tepki ürünün toplam elde edilebilirliğindeki rolünü belirleyen ağırlık sabitleridir.

Her bir tepki için hedefe ulaşma fonksiyonları tanımlandıktan sonra geometrik ortalamaları alınarak hepsi için tek bir toplu istenilen hedefe ulaşma fonksiyonu D elde edilir. Ağırlık katsayılarına ilave olarak her bir yanıtın optimizasyondaki önemliliğini belirten 1'den 5'e kadar önemlilik derecesi (v_i) de verilebilmektedir (Eşitlik 9). Son toplu “desirability” fonksiyonu i adet tepki için,

$$D = (d_1^{v_1} x d_2^{v_2} x d_3^{v_3} \Lambda x d_n^{v_n})^{\frac{1}{\sum v_i}} = \left(\prod_{i=1}^n d_i^{v_i} \right)^{\frac{1}{\sum v_i}} \quad (9)$$

olarak elde edilir. Daha sonra toplu istenilen hedefe ulaşma fonksiyonunu maksimize eden x değişken seviyesi kombinasyonu bulunur.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada, AAT yağının yağ kimyasalları eldesinde değerlendirilmesi ve elde edilen ürünlerin tanımlanması üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Deneysel çalışmalar, aşağıda belirtilen aşamalarda yürütülmüştür.

- 1) AAT yağının büyük ölçekte ekstraksiyonu ve filtrasyonu
- 2) Elde edilen AAT yağının özelliklerinin belirlenmesi
- 3) AAT yağının çözücüsüz ortamda alkoliz reaksiyonunun incelenmesi
- 4) AAT nın yağ kimyasalları üretiminde doğrudan değerlendirilmesi için sistem tasarımı
- 5) Reaksiyon parametrelerinin Tepki-Yüzey metodolojisi ile optimizasyonu
- 6) Elde edilen ester ürünlerin özelliklerinin belirlenmesi
- 7) Tekno ekonomik tasarım

3.1 Kullanılan Hammaddeler

Çalışmada kullanılan atık ağartma toprağı Besler Gıda ve Kimya San. Tic. A.Ş'den temin edilmiştir. Kullanılan diğer kimyasal maddeler analitik saflıkta olup Riedel-de Haen ve Merck ürünüdür.

3.2 Yöntemler

3.2.1 Atık ağartma toprağından yağ elde edilmesi

Daha önce gerçekleştirilen yüksek lisans çalışmasında Atık Ağartma Toprağı Yağının (AATY) elde edilmesi için Atık Ağartma Toprağı (AAT) hekzan ile 1:1 oranında 10 dakika 30°C de karıştırılmış ve filtrasyon işlemi için belirli süre beklenilmiştir [4]. Daha sonra filtrasyon işlemi ile yağ ve toprak birbirinden ayrılmıştır. Ancak filtrasyon işlemi sırasında problemlerle karşılaşmıştır. Ağartma toprağıının partikül boyutu çok küçük olduğundan bir süre sonra vakum uygulanması bile filtre yüzeyinin tıkanması nedeni ile süzme işleminin çok uzun sürmesini

engellenememiştir. Bu nedenle doktora çalışmalarına başlarken öncelikle AAT'dan yağ eldesi sırasında karşılaşılan problemlerin giderilmesi üzerine yoğunlaşmıştır. Bilindiği gibi su arıtma, madencilik alanında sıklıkla kullanılan uygun koagülantlar, bir çözelti içerisinde askıda bulunan çok küçük partikülleri bir araya getirerek daha büyük partiküllerin oluşmasını sağlayarak filtrasyon işleminin daha verimli gerçekleşmesini sağlarlar. Bu düşünceden yola çıkılarak yürütülen çalışmalarda amaç, çok küçük partikül boyutuna sahip ağartma toprağının koagülasyonunu sağlayarak filtrasyon işleminin daha kolay gerçekleşmesi olmuştur. Bu amaç doğrultusunda, önce ticari anyonik koagülantların %1'lik çözeltisi hazırlanmıştır. AAT'dan yağ eldesi için yağ daha önce olduğu gibi 1:1 oranında hekzan ile 10 dakika karıştırılmış ve içersine hazırlanan koagülant çözeltisinden 1 mL ilave edilmiştir. Bu işlem hem süzme işlemini kolaylaştırmış hem de daha berrak yağ elde edilmesine sebep olmuştur. Aynı işlemler perlit içinde gerçekleştirilmiş, yalnızca AAT-hekzan karışımına ilave edilen perlit miktarı kullanılan AAT miktarının %1'i olarak alınmıştır. Elde edilen hekzan-yag karışımından hekzanın uzaklaştırılması döner buharlaştırıcıda gerçekleştirilmiştir.

Yapılan çalışmalar sonucunda hem ticari anyonik koagülantların hem de perlitin, süzme işlemini kolaylaştırdığı ve süzme işlemi sonrasında oldukça berrak bir yağ elde edildiği gözlenmiştir. Bundan sonraki AAT'dan yağ eldesi işlemleri, ülkemizde çok bulunan ve fiyat açısından ucuz olan perlit kullanımı ile yürütülmüştür. Bu şekilde elde edilen AATY'nın karakterizasyon çalışmaları standart analiz yöntemleri ile yapılmıştır.

3.2.2 AAT yağının çözücüsüz ortamda alkoliz reaksiyonunun incelenmesi

AATY'dan yağ kimyasalları elde edilmesi amacıyla, AATY'nın metanol ile alkoliz reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Daha önce yapılan yüksek lisans çalışmaları sırasında alkoliz reaksiyonları çözücü ortamında gerçekleştirilmiştir. Ancak kullanılan çözücünün reaksiyona doğrudan bir etkisinin olup olmadığı incelenmemiştir. Bu etkiyi inceleyebilmek amacıyla AATY'nın farklı katalizörlerle çözücüsüz ortamda alkoliz reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlar Şekil 3.1'de verilen düzenekte yürütülmüştür. Alkoliz reaksiyonları, belirlenen yağ/metanol mol oranlarında, NaOH, KOH, NaOCH₃ ve Bölüm 2.5.4' de ayrıntılı olarak anlatılan ve kısaca HAPJEK olarak adlandırılan katalizörler varlığında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.1: AAT yağının çözücüsüz ortamda metanol ile alkoliz reaksiyon sistemi.

Alkoliz reaksiyonu için, 50 gr AAT yağı reaksiyon balonuna alınmış ve reaksiyon sıcaklığına ulaşması beklenmiştir. Daha sonra belirlenen mol oranında metanol ve bunun içerisinde çözülmüş katalizör, reaksiyon balonuna eklenerek reaksiyon başlatılmıştır. Reaksiyon yürüyüşünü takip etmek amacıyla, belirli zaman aralıklarında reaksiyon karışımından yaklaşık 1 mL örnekler alınmıştır. Alınan numuneler önce buzlu su karışımında 15 dakika bekletilmiş, böylece reaksiyonun durması sağlanmıştır. Yağ ve su fazı olmak üzere iki faza ayrılan numunelerden üstte bulunan yağ fazı, içlerinde susuz Na_2SO_4 bulunan şişelere alınarak analiz edilene kadar buzdolabında 4°C 'de bekletilmiştir. Numunelerin ester içeriği EN 14103 ve mono-, di-, triaçilgliserol içeriği ise EN14105 standart metodları ile belirlenmiştir.

Gerçekleştirilen reaksiyonlarda kullanılan katalizörler yağın ağırlıkça %1, %1,5, %2 oranında eklenmiştir. Ayrıca reaksiyonlarda kullanılan alkolün yağa mol olarak oranı yüksek lisans çalışmasında etkisinin az olduğu tespit edildiği için 6:1 olarak alınmıştır. Reaksiyona etki eden bir diğer parametre olan sıcaklık ise 50°C , 55°C , 60°C olarak alınmıştır. Reaksiyon karıştırma hızı ise 600 dev/dk olarak sabit tutulmuştur.



Şekil 3.3: Atık Ağartma Toprağından yağ kimyasalları üretim sistemi.

Şekil 3.3'te görülen AAT-YKÜS; yağ ekstraksiyon kolonu, pompa, çözücü tankı, yoğunlaştırma kolonu ve reaktörden oluşmaktadır. Sistem testleri için reaktan olarak literatürde de yer alan kısa zincirli alkoller arasından etanol ve metanol seçilmiştir.

Etanol ile gerçekleştirilen reaksiyonlar, hem çözücüsüz ortamda hem de çözücü olarak hekzanın kullanıldığı ortamda tekrar edilmiştir. Çözücüsüz ortamda gerçekleştirilen reaksiyonlarda etanolden, aynı zamanda AAT'dan yağ eldesi için de faydalanılmıştır.

Etanol ile çözücüsüz ortamda gerçekleştirilen reaksiyonlarda öncelikle ekstraksiyon kolonuna 200 g AAT tartılarak konmuş ve AAT'nın yağ içerdiğine göre (%27) belirlenen mol oranlarında etanol miktarı hesaplanmıştır. Hesaplanan etanolün %60'ı katalizör ile karıştırılarak reaktöre beslenmiş ve reaktör etanolün kaynama sıcaklığına (78 °C) ısıtılmıştır. Etanolün kalan kısmı ise çözücü tankına beslenmiştir. Reaktör istenen sıcaklığa gelince çözücü tankındaki etanol, pompa vasıtası ile ekstraksiyon kolonundan geçirilmiştir. Etanolün çözücü etkisi ile AAT'nın adsorbe ettiği yağ bu şekilde ekstrakte edilmiş olur. Ekstrakte edilen yağ-etanol karışımı daha sonra reaktöre beslenerek katalizör ortamında transesterifikasyon reaksiyonu

başlatılmıştır. Reaksiyon sırasında sıcaklık, etanolün kaynama sıcaklığında gerçekleştiğinden dolayı buharlaşma da olmaktadır. Buharlaşan etanol ise yoğunlaştırıcı kolon vasıtası ile sıvıya dönüştürülür ve çözücü tankına beslenir. Çözücü tankında bulunan etanol ile birlikte pompa vasıtası ile tekrar ekstraksiyon kolonundan geçirilir. Bu dolaşım sayesinde daha fazla yağ atık ağartma toprağından ekstrakte edilmiş olur. Bu şartlar altında reaksiyon devam ettirilirken belirli zaman aralıklarında yaklaşık 1 mL’lik örnekler alınmıştır. Reaksiyonun gidişi bu örneklerin bileşimlerinin belirlenmesi ile takip edilmiştir. Bu amaçla alınan numuneler önce buzlu su karışımında yaklaşık 15 dakika bekletilmiş böylece reaksiyonun durması sağlanmıştır. Yağ ve su fazı olmak üzere iki faza ayrılan numunelerdeki üstte bulunan yağ fazı, içlerinde susuz Na_2SO_4 bulunan şişelere alınarak kurutulmuştur. Daha sonra numunelerin ester içeriğı EN 14103 ve mono-, di-, triağılglicerol içeriğı ise EN14105 standart yöntemleri kullanılarak belirlenmiştir.

Etanol ile çözücü olarak hekzanın kullanıldığı reaksiyonlarda, öncelikle ekstraksiyon kolonuna 200 g AAT tartılarak konmuş ve AAT’nın yağ içerdiğine göre (%27) belirlenen mol oranlarında etanol miktarı hesaplanmıştır. Hesaplanan etanol katalizör ile karıştırılarak reaktöre beslenmiş ve reaktör 69 °C’ye ısıtılmıştır. Hekzan ise çözücü tankına beslenmiştir. Reaktör istenen sıcaklığa gelince çözücü tankındaki hekzan, pompa vasıtası ile ekstraksiyon kolonundan geçirilmiştir. Böylece hekzanın yağ çözücü etkisi ile AAT’nın adsorbe ettiğı yağ ekstrakte edilmiştir. Ekstrakte edilen yağ-hekzan karışımı daha sonra reaktöre beslenerek katalizör ortamında transesterifikasyon reaksiyonu başlatılmıştır. Reaksiyon sırasında sıcaklık, hekzanın kaynama sıcaklığında gerçekleştiğinden dolayı buharlaşma da olmaktadır. Buharlaşan hekzan yoğunlaştırıcı vasıtası ile sıvıya dönüştürülür ve çözücü tankına geri beslenmiştir. Çözücü tankında bulunan hekzan daha sonra pompa vasıtası ile tekrar ekstraksiyon kolonuna gönderilmiştir. Bu dolaşım sayesinde daha fazla yağ atık ağartma toprağından ekstrakte edilmiş olur. Bu şartlar altında reaksiyon devam ettirilirken belirli zaman aralıklarında yaklaşık 1 mL’lik örnekler alınmıştır. Reaksiyonun gidişi bu örneklerin bileşimlerinin belirlenmesi ile takip edilmiştir. Bu amaçla alınan numuneler önce buzlu su karışımında yaklaşık 15 dakika bekletilmiş böylece reaksiyonun durması sağlanmıştır. Yağ ve su fazı olmak üzere iki faza ayrılan numunelerdeki üstte bulunan yağ fazı, içlerinde susuz Na_2SO_4 bulunan şişelere alınarak kurutulmuştur. Daha sonra numunelerin ester içeriğı EN 14103 ve

mono-, di-, triaçilgliserol içeriği ise EN14105 standart yöntemleri kullanılarak belirlenmiştir.

Reaktan olarak metanol kullanıldığında ise AAT'dan çözücü kullanılması gerekmektedir. Çözücüsüz ortamda gerçekleştirilen deney sonuçları ile Yüksek lisans sırasında çözücülü (hekzan) ortamında gerçekleştirilen deney sonuçları arasında büyük fark olmadığı için çözücü olarak hekzan kullanılmıştır. Metanolün yağ çözücü özelliği olmadığı için, etanol de olduğu gibi çözücüsüz ortamda tasarlanan bu sistemde deneyler yürütülmemiştir.

Metanol ile çözücü olarak hekzan ortamında gerçekleştirilen reaksiyonlarda öncelikle ekstraksiyon kolonuna 200 g AAT tartılarak konmuştur. AAT'nın yağ içerdiğine göre (%27) belirlenen mol oranlarında metanol miktarı hesaplanmıştır. Hesaplanan metanol katalizör ile karıştırılarak reaktöre beslenmiş ve reaktör 69 °C'ye ısıtılmıştır. Hekzan ise çözücü tankına beslenmiştir. Reaktör istenen sıcaklığa gelince çözücü tankındaki hekzan, pompa vasıtası ile ekstraksiyon kolonundan geçirilmiştir. Böylece hekzanın yağ çözücü etkisi ile AAT'nın adsorbe ettiği yağ ekstrakte edilmiştir. Ekstrakte edilen yağ-hekzan karışımı daha sonra reaktöre beslenerek katalizör ortamında transesterifikasyon reaksiyonu başlatılmıştır. Reaksiyon sırasında sıcaklık, hekzanın ve metanolün kaynama sıcaklığında gerçekleştiğinden dolayı buharlaşma da olmaktadır. Buharlaşan hekzan ve metanol yoğunlaştırıcı vasıtası ile sıvı hale dönüştürülür ve çözücü tankına beslenir. Çözücü tankında bulunan hekzan ile birlikte pompa vasıtası ile tekrar ekstraksiyon kolonundan geçirilir. Bu dolaşım sayesinde daha fazla yağ atık ağartma toprağından ekstrakte edilmiş olur. Ayrıca metanolün de ekstraksiyon kolonundan geçirilmesi ile yağ asitleri de ekstrakte edilmiş olur. Bu şartlar altında reaksiyon devam ettirilirken belirli zaman aralıklarında yaklaşık 1 mL'lik örnekler alınmıştır. Reaksiyonun gidişi bu örneklerin bileşimlerinin belirlenmesi ile takip edilmiştir. Bu amaçla alınan numuneler önce buzlu su karışımında yaklaşık 15 dakika bekletilmiş böylece reaksiyonun durması sağlanmıştır. Yağ ve su fazı olmak üzere iki faza ayrılan numunelerdeki üstte bulunan yağ fazı, içlerinde susuz Na₂SO₄ bulunan şişelere alınarak kurutulmuştur. Daha sonra numunelerin ester içeriği EN 14103 ve mono-, di-, triaçilgliserol içeriği ise EN14105 standart yöntemleri kullanılarak belirlenmiştir.

3.2.4 AAT-YKÜS’de reaksiyon parametrelerinin optimizasyonu

AAT yağının metanol ile NaOCH_3 katalizör varlığında alkoliz reaksiyonu üzerinde üç bağımsız değişken (faktör), katalizör/yağ ağırlık oranı, yağ/metanol mol oranı ve sıcaklığın etkisinin incelenmesi ve optimum koşulların belirlenmesi amacıyla deneysel tasarımdan yararlanılmış, bu amaçla Tepki-Yüzey Metodolojisi kullanılmıştır. Hem yapılan ön deney sonuçlarından hem de literatür bilgilerinden faydalanılarak reaksiyona etki eden bağımsız değişkenlerin değer aralıkları seçilmiştir [10,84,86]. Çizelge 3.1’de yüzey merkezli deney tasarımında çalışılan 3 faktör (sıcaklık, katalizör/yağ ağırlık oranı, yağ/metanol mol oranı) ve kodlanan 3 değişken seviyesi (-1, 0, +1) görülmektedir.

Çizelge 3.1: Yüzey merkezli deney tasarımında kullanılan bağımsız değişkenler için kodlanan seviyeler ve bu kodlara karşılık gelen değerler [10,80,86].

	Kodlanan değişken seviyeleri		
Bağımsız değişken	-1	0	+1
Sıcaklık (°C)	60	65	70
Katalizör/yağ oranı	0,01	0,015	0,02
Metanol /Yağ mol oranı (mol/mol)	5	6	7

Yüzey merkezli deney tasarımı ile belirlenen 3 değişkenli ve 3 kademeli deney deseninin noktaları (kodları ve değerleri ile) Çizelge 3.2’de verilmiştir. Merkez noktasında üç tekrar yapılmıştır [86].

Çizelge 3.2: Yüzey merkezli deney tasarımı.

	Sıcaklık (°C)		Katalizör/yağ Ağırlık oranı		Yağ/metanol mol oranı	
	Kod	Değer	Kod	Değer	Kod	Değer
1	-1	60	-1	0,01	-1	5
2	-1	60	-1	0,01	+1	7
3	-1	60	+1	0,02	-1	5
4	-1	60	+1	0,02	+1	7
5	+1	70	-1	0,01	-1	5
6	+1	70	-1	0,01	+1	7
7	+1	70	+1	0,02	-1	5
8	+1	70	+1	0,02	+1	7
9	-1	60	0	0,015	0	6
10	+1	70	0	0,015	0	6
11	0	65	-1	0,01	0	6
12	0	65	+1	0,02	0	6
13	0	65	0	0,015	-1	5
14	0	65	0	0,015	+1	7
15	0	65	0	0,015	0	6
16	0	65	0	0,015	0	6
17	0	65	0	0,015	0	6

3.2.5 AAT-YKÜS’de elde edilen ester ürünlerin analizi

Optimum reaksiyon koşullarında büyük miktarlarda üretilen ester ürün karışımı belli bir süre bekletilmiş ve ester ürün karışımı ve gliserin fazının ayrılması sağlanmıştır. Elde edilen ester fazında bulunan metanol, döner buharlaştırıcıda giderilmiştir. Çözücüsü giderilen ester fazı ayırma hunisine alınarak 3 kez sıcak su ile yıkanmıştır. Na₂SO₄ ile kurutulan ester fazı filtre edilmiş ve tartılmıştır. Elde edilen ester ürünün özellikleri TS EN 14214 nolu standarta göre belirlenmiştir.

3.2.6 Atık ağartma toprağı yağının yağ kimyasalları üretiminde değerlendirilmesi için tekno-ekonomik analiz

AAT'nin yağ içeriğı %20-40 arasında değişmektedir. AAT'nin adsorpladığı yağ ağartma işleminin maliyetinin büyük bölümünü oluşturmaktadır. Bu yüzden de geri kazanılması oldukça önemlidir. Bu amaçla, çalışmanın bu aşamasında AAT den yağ kimyasalları üretimi için tekno-ekonomik analiz çalışmaları yapılmıştır. Günlük 250 ton kapasiteli bir yağ fabrikasından çıkan AAT nin değerlendirilmesi amacıyla Tekno-ekonomik analiz hesapları yapılmıştır. Analiz hesapları yapılırken fabrikada uygulanan nötralizasyon aşamasında % 3 oranında bir kayıp olabileceğı varsayımı yapılmıştır. Ayrıca bu tasarımda 300 kg ham yağ için 1 kg ağartma toprağı kullanıldığı varsayılmıştır. Tekno-ekonomik tasarım için tasarım kriterleri Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3.3: AATY geri kazanım sistemi tasarım kriterleri.

Sistem kapasitesi	250 ton/gün kapasiteli yağ fabrikası
AAT yağ içeriğı	% 27
Çözücü	Hekzan
Çözücü/ toprak oranı	1:1
Filtrasyon sıcaklığı ve zamanı	Oda sıcaklığında (25 °C)
Filtrasyon oranı	% 99,9 (ISO 16889 göre)
AAT'nin tanecik boyutu	40 µ
AAT miktarı	1107,3 kg/gün
Kazanılabilecek yağ miktarı	298,7 kg/gün
Çözücü ihtiyacı	1110 kg (başlangıçta daha sonra çözücü geri kazanımı yapılarak günlük ihtiyaç 55 kg /gün olarak alınmıştır)
Alkol ihtiyacı	65,3 kg/gün

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1 AAT ‘dan Elde Edilen Yağın Karakterizasyonu

AAT’den elde edilen yağın fiziksel özellikleri asit sayısı, sabunlaşma sayısı, iyot değeri, teorik iyot değeri, kırılma indisi ve polar madde analizleri yapılarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1’de verilmiştir. Fiziksel özelliklerine göre AAT yağı %10’un üzerinde serbest yağ asit oranına sahiptir. Bu yüzden de alkali katalizörler varlığında gerçekleştirilecek reaksiyonlarda ortamda suyun bulunması halinde sabunlaşmaya neden olarak bir miktar verim kaybına neden olacaktır.

Çizelge 4.1: AAT yağının fiziksel özellikleri.

Özellikler	Değer
Asit değeri (mg KOH/g)	20,62
Sabunlaşma değeri (mg KOH/g)	190,74
İyot değeri (g I/ 100 g yağ)	62
Teorik iyot değeri (g I/ 100 g yağ)	77,39
Kırılma indisi	1,4725
Polar Madde Miktarı(%)	4,00
Yağın Yoğunluğu (g/ml)	0,9382

Ayrıca Çizelge 4.2’de AAT yağının kimyasal özellikleri olan triçilgliserol, diaçilgliserol ve monoaçilgliserol miktarı ile yağ asidi profili belirlenmiştir. Yağ asidi profiline göre AAT yağının molekül ağırlığı hesaplanmıştır ve 889,90 kg/kmol olarak bulunmuştur. Yağ asit profili incelenerek AAT yağının yüksek oleik asit içeriğine sahip ayçiçek yağı olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.2: AAT yağının kimyasal özellikleri.

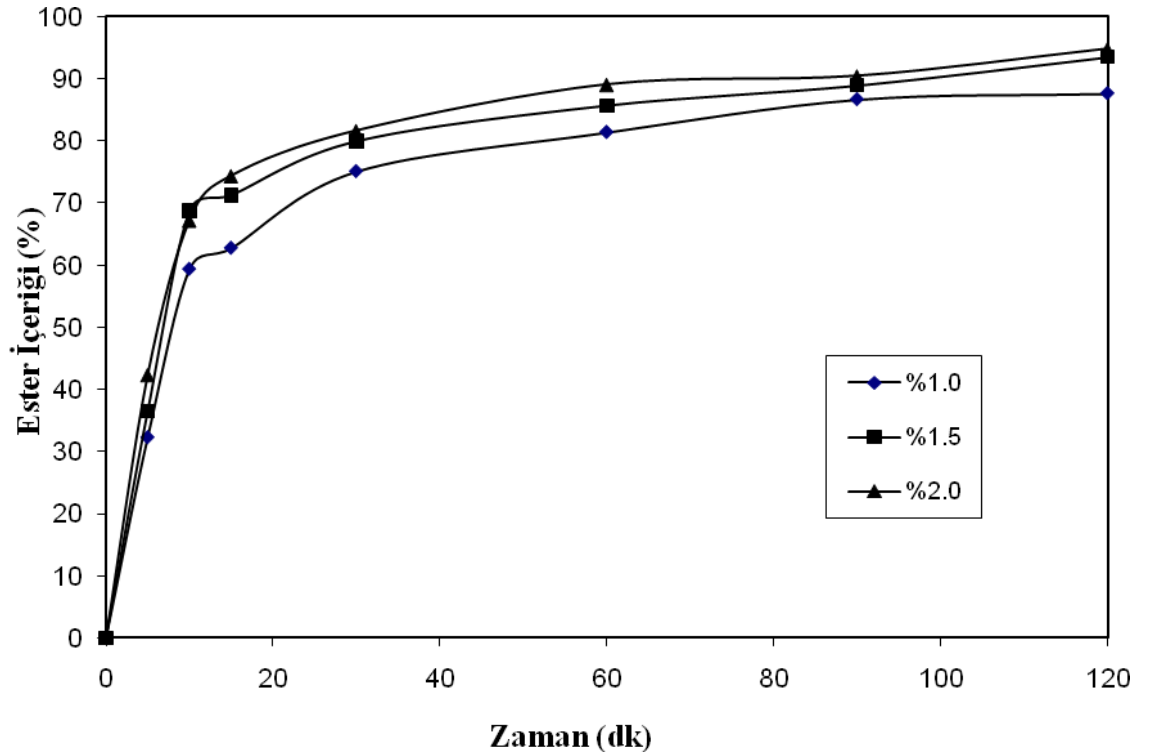
Özellikler	Değer
TAG (%)	79,59
DAG (%)	0,50
MAG (%)	0,07
Yağ asidi bileşimi (% Ağırlık)	
C _{14:0}	0,15
C _{16:0}	18,40
C _{18:0}	8,69
C _{18:1}	50,13
C _{18:2}	14,46
C _{18:3}	0,99
C _{20:0}	0,77
C _{20:1}	3,01
C _{22:0}	1,86
C _{22:1}	0,79
C _{24:0}	0,27
C _{24:1}	0,47

4.2 AAT yağının çözücüsüz ortamda alkoliz reaksiyonunun incelenmesi

Atık ağartma Toprağından ekstrakte edilen yağ ile çözücüsüz ortamda yağların transesterifikasyon reaksiyonlarında en çok kullanılan katalizörler olan NaOH, KOH ve NaOCH₃ ile çalışmalar yapılmıştır. Ayrıca şu anda patent incelenme aşamasında olan ve Bölüm 2.5.4’ de ayrıntılı olarak anlatılan ve kısaca HAPJEK olarak adlandırılan katalizörler ile de deneyler yürütülmüştür.

Transesterifikasyon reaksiyonuna katalizör miktarının etkisini incelemek amacıyla yağın ağırlıkça %1, %1,5, %2 oranında katalizör miktarlarında deneyler

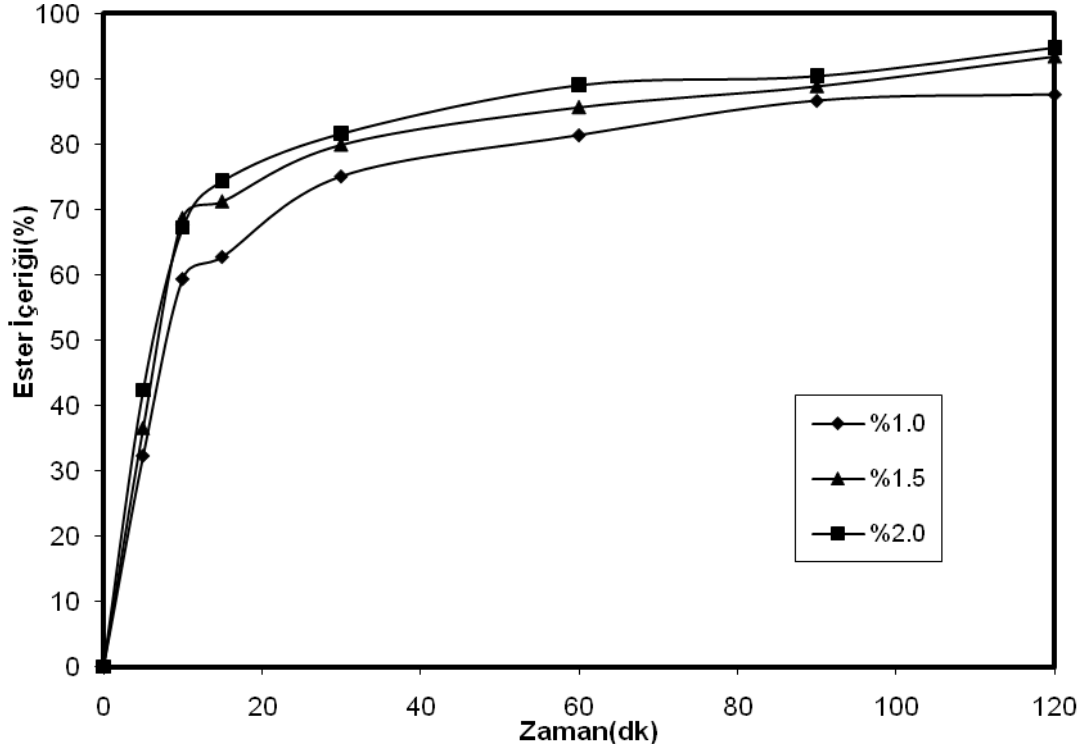
gerçekleştirilmiştir. Sözü edilen katalizörlerle gerçekleştirilen reaksiyonlardan elde edilen sonuçlar EK A.1’de Çizelge A.1-4’te ve Şekil 4.1-4’de verilmiştir.



Şekil 4.1: NaOH katalizörü varlığında farklı katalizör/yağ ağırlık oranlarında yürütülen AATY-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu elde edilen ürünlerin metil ester içeriğinin zamana göre değişimi (metanol/ yağ mol oranı: 6/1; sıcaklık: 60 C).

Şekil 4.1’de görüldüğü gibi NaOH varlığında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonlarında dönüşüm oldukça hızlı olarak gerçekleşmiştir. Literatürde de yer aldığı gibi katalizör miktarı arttıkça ester içeriği miktarı da artmıştır.

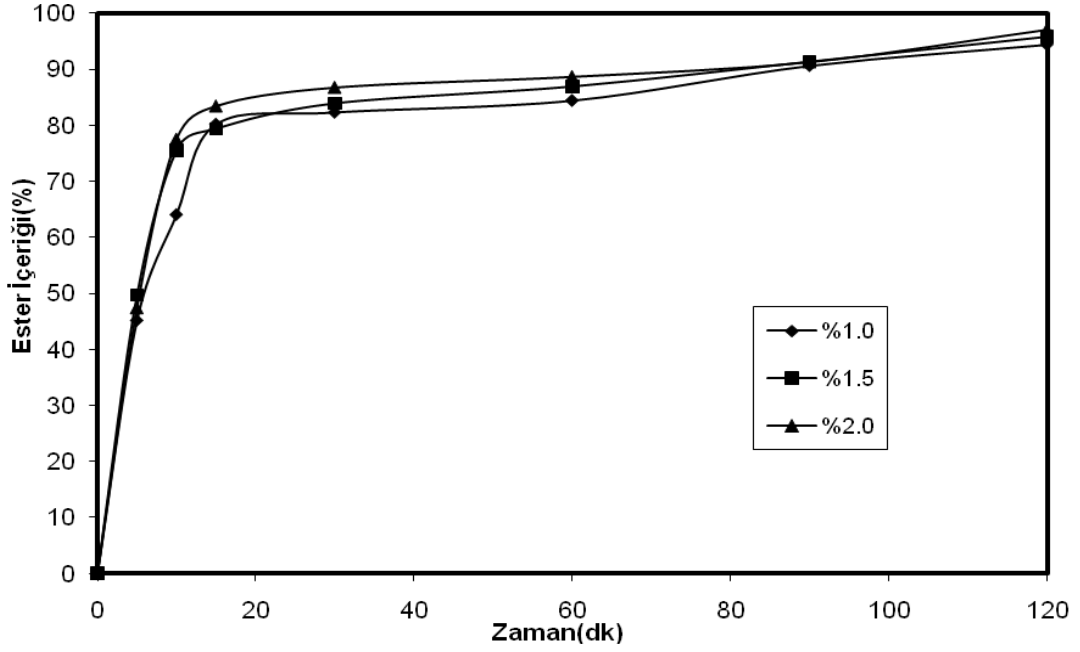
KOH varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda dönüşüm oldukça hızlı gerçekleşmiş ancak NaOH ile karşılaştırıldığında daha yavaş olduğu görülmüştür.



Şekil 4.2: KOH katalizörü varlığında farklı katalizör/yağ ağırlık oranlarında yürütülen AATY-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu elde edilen ürünlerin metil ester içeriğinin zamana göre değişimi (metanol /yağ mol oranı: 6/1; sıcaklık: 60 °C).

NaOCH₃ varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlar hem NaOH hem de KOH varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlara göre daha hızlı gerçekleşmiştir. Ayrıca NaOCH₃ ile yürütülen transesterifikasyon reaksiyonlarda yağ fazı ile gliserin fazının ayrılması daha kolay gerçekleşmiştir.

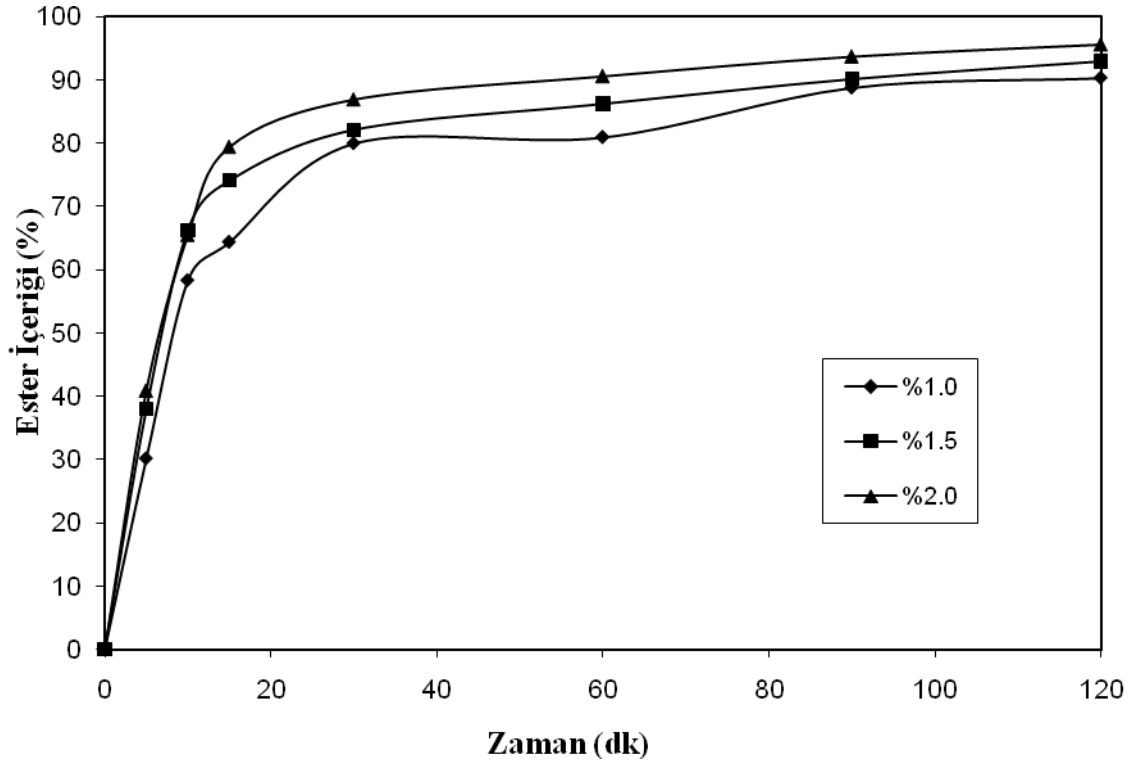
NaOCH₃ varlığında gerçekleştirilen reaksiyonların hızlı olmasının nedeni NaOH ve KOH varlığında yürütülen reaksiyonların mekanizmasının ilk basamağında gerçekleşen metoksit oluşum reaksiyonuna gereksinim duymamasıdır. Ayrıca metoksit oluşum reaksiyonu nedeniyle açığa çıkan su molekülü oluşmayacağı için sabunlaşma reaksiyonunda kayıp verilmemesi ile reaksiyonun verimi artacaktır [87] .



Şekil 4 3: NaOCH₃ varlığında farklı katalizör/yağ ağırlık oranlarında yürütülen AATY-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu elde edilen ürünlerin metil ester içeriğinin zamana göre değişimi (metanol /yağ mol oranı: 6/1; sıcaklık: 60°C).

HAPJEK katalizörü varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda dönüşümün oldukça yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca HAPJEK katalizörü varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda faz ayırmasının diğer katalizörlerle karşılaştırıldığında çok hızlı olduğu görülmüştür.

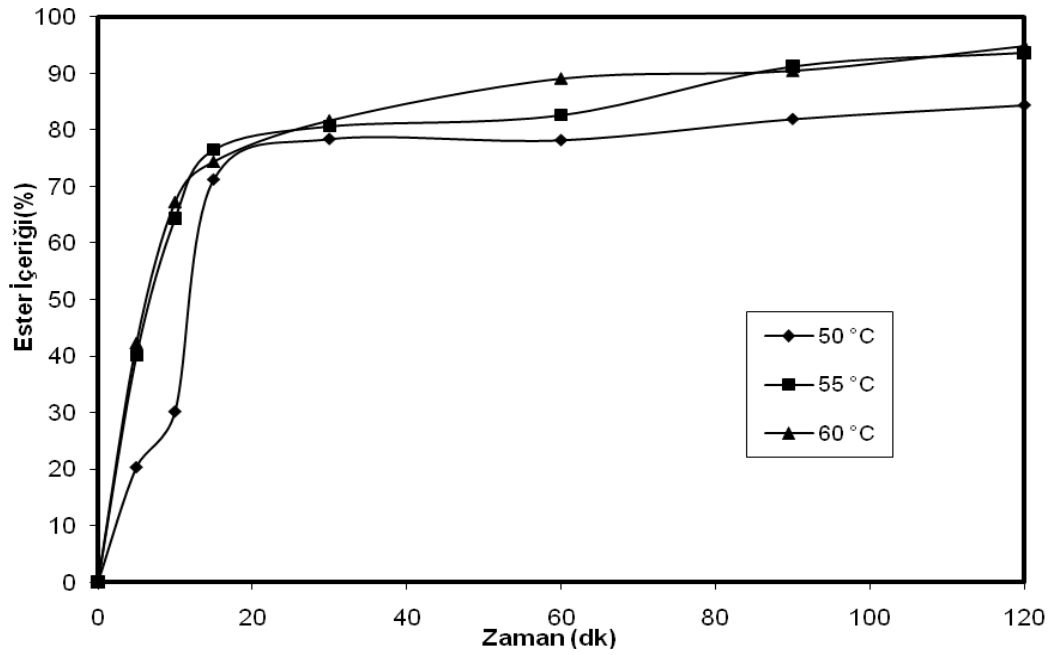
Bunun nedeni HAPJEK katalizörü varlığında gerçekleşen transesterifikasyon reaksiyonunda yağ ortamında bulunan suyun polielektrolit jel tarafından tutulması ve sabunlaşma reaksiyonunu engellemesidir. Ayrıca HAPJEK katalizörü varlığında gerçekleşen reaksiyonlarda polielektrolit jel reaksiyon ürünü olan gliserol ve sodyum gliserit mikroemüsyonlarının etrafını sararak floküle etmekte, transesterifikasyon geri dönüş reaksiyonunu engellemekte ve reaksiyonu hızlandırmaktadır. Reaksiyonun hızlanmasının bir diğer nedeni ise oluşan bu flokülasyonun safsızlık etkisi (impurity effect) göstermesidir. Flokülasyon etkisi sayesinde transesterifikasyon sonrasında gliserol çok hızlı bir şekilde çökmektedir. Ayrıca flokülasyon etkisi sayesinde, reaksiyon sonrasında ortamda bulunan metal alkolat ve sabun molekülleri nötralize olup gliserol ile birlikte çökmektedir.



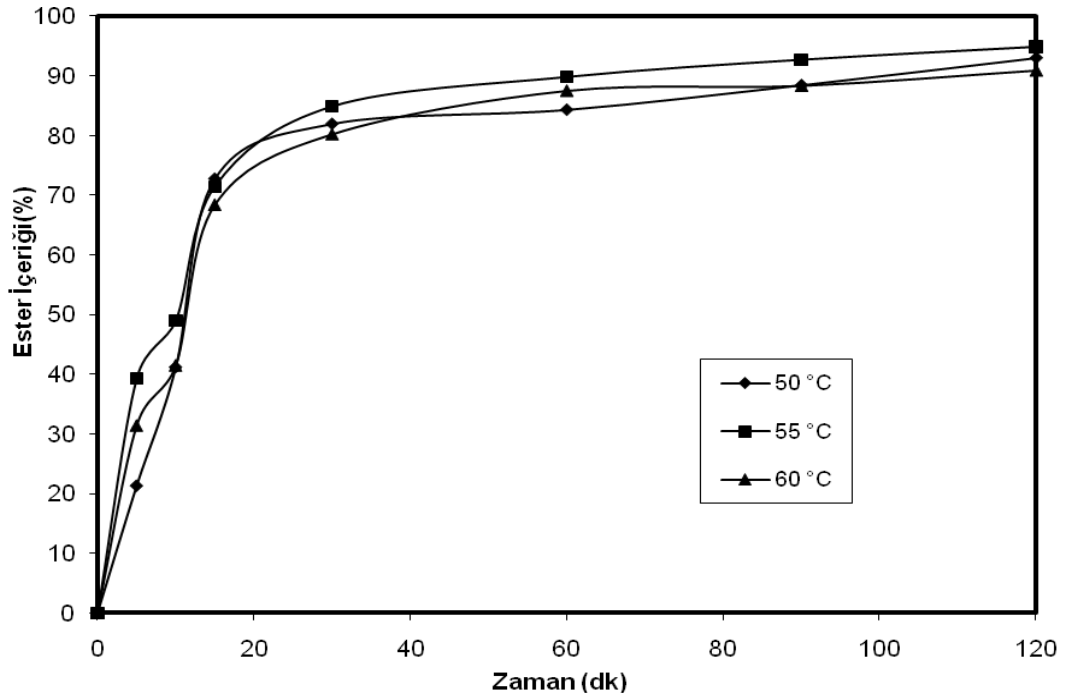
Şekil 4.4: HAPJEK varlığında farklı katalizör/yağ ağırlık oranlarında yürütülen AAT yağı-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu elde edilen ürünlerin metil ester içeriğinin zamana göre değişimi (metanol /yağ mol oranı: 6/1; sıcaklık: 60 C).

Farklı katalizörlerle gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonları sonucunda elde edilen ürün ester içeriği açısından incelendiğinde NaOCH_3 ile en yüksek ester dönüşümü elde edildiği görülmektedir. NaOCH_3 kullanılmasının bir diğer avantajı da ester fazı ile gliserin fazı ayrımının daha iyi gerçekleşmesidir.

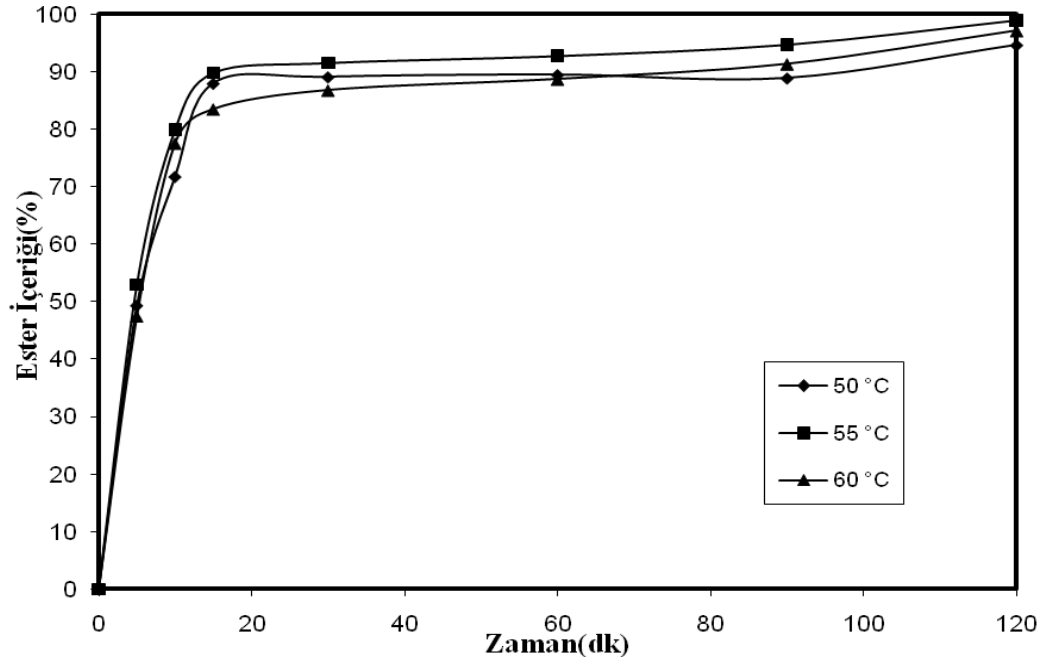
Reaksiyona etki eden bir diğer parametre olan sıcaklığın etkisi de araştırılmıştır. Bu amaçla reaksiyon sıcaklığı 50°C, 55°C, 60°C olarak değiştirilmiştir. Bu deneylerde de katalizör olarak sırasıyla NaOH, KOH, NaOCH_3 ve HAPJEK kullanılmıştır. Gerçekleştirilen reaksiyonlarda, katalizör miktarı % 2 ve metanol/yağ mol oranı 6/1 ve karıştırma hızı 600 dev/dak olarak sabit tutulmuştur. Elde edilen sonuçlar; EK A.2’de Çizelge A.5-8’de ve Şekil 4.5-8’de verilmiştir.



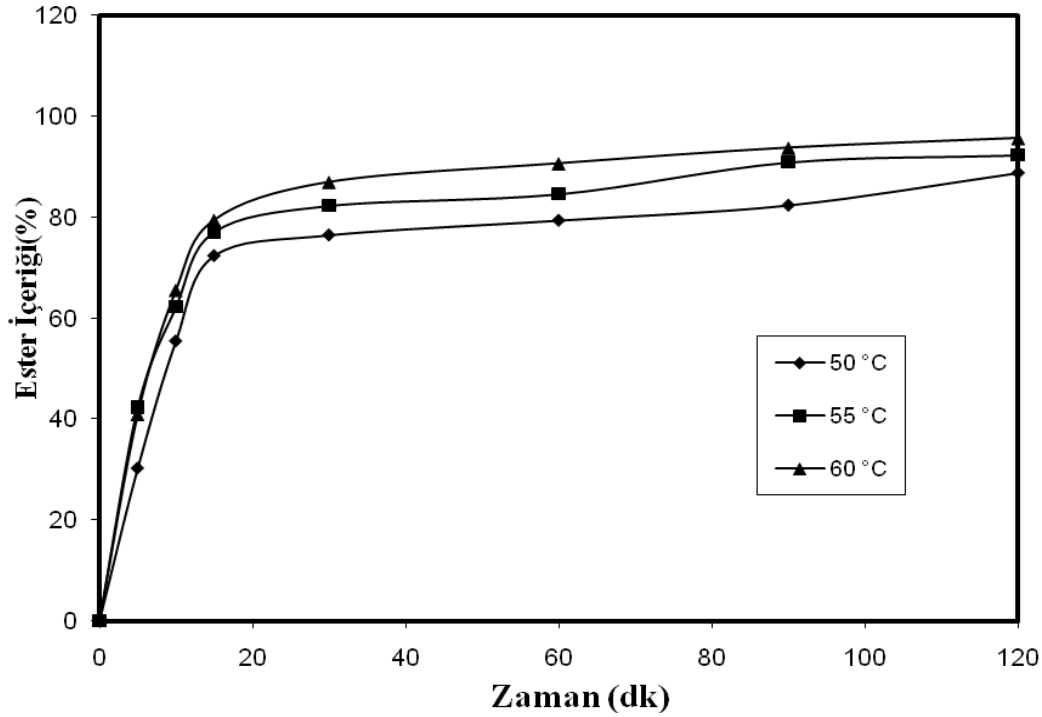
Şekil 4.5: NaOH katalizörü varlığında ve farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen AAT yağı-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu elde edilen ürünlerin metil ester içeriğinin zamana göre değişimi (katalizör/yağ ağırlık oranı: 0,02; metanol /yağ mol oranı: 6/1).



Şekil 4.6: KOH katalizörü varlığında ve farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen AAT yağı-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu elde edilen ürünlerin metil ester içeriğinin zamana göre değişimi (katalizör/yağ ağırlık oranı: 0,02; metanol /yağ mol oranı: 6/1).



Şekil 4.7: NaOCH₃ katalizörü varlığında ve farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen AAT yağı-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu elde edilen ürünlerin metil ester içeriğinin zamana göre değişimi (katalizör/yağ ağırlık oranı: 0,02; metanol /yağ mol oranı: 6/1).



Şekil 4.8: HAPJEK katalizörü varlığında ve farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen AAT yağı-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu elde edilen ürünlerin metil ester içeriğinin zamana göre değişimi (katalizör/yağ ağırlık oranı: 0,02; metanol /yağ mol oranı: 6/1).

Farklı katalizörler varlığında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonları sıcaklığın etkisi açısından karşılaştırıldığında sıcaklıktaki artış alkoliz reaksiyonunu hızlandırmakta ancak bu artış ilk 15 dakikalık reaksiyon süresinden sonra her üç sıcaklık içinde hemen hemen aynı kalmaktadır. Gerçekleştirilen deneylerde sıcaklığın 55-60 °C arasının optimum olduğu bulunmuştur.

Yüksek lisans sırasında çözücü ortamda gerçekleştirilen deneyler ile elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında çözücünün özellikle iyi karışma hızlarında etkisinin ortadan kalktığı ve benzer sonuçlar elde edildiği belirlenmiştir [3].

4.3 AAT Yağından Yağ Kimyasalları Üretim Sisteminin (AAT-YKÜS) Tasarımı Ve Sistemde Gerçekleştirilen Reaksiyonların İncelenmesi

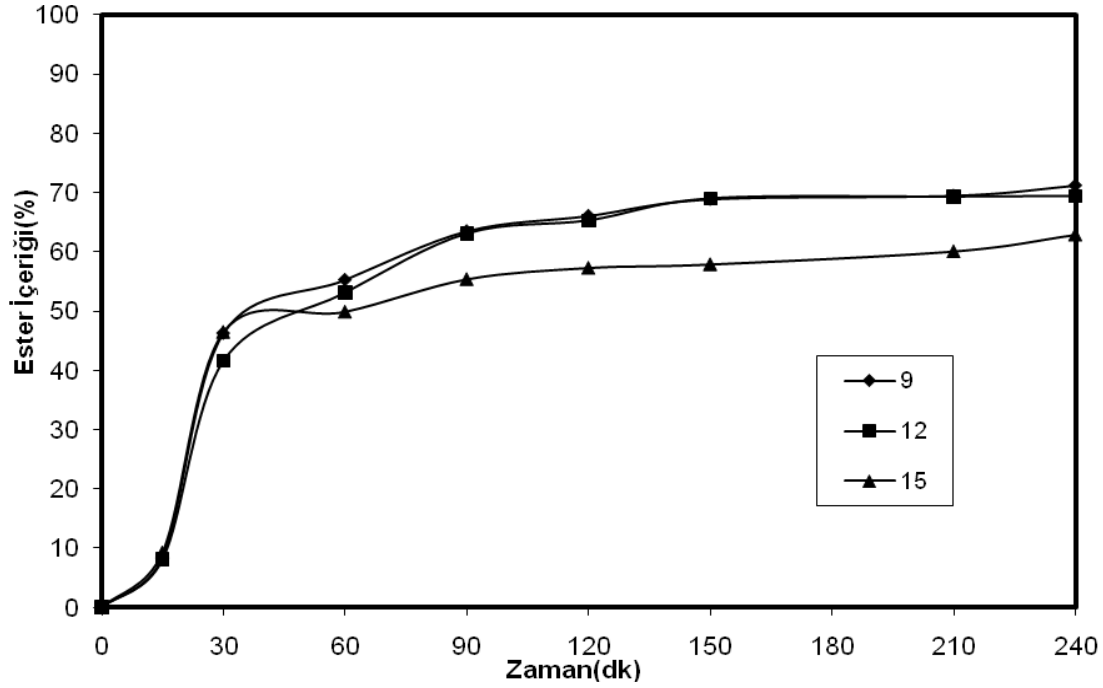
Bölüm 3.2.1 AAT'dan yağ elde edilmesi ve Bölüm 4.2'de çözücüsüz ortamda gerçekleştirilen deneyler göz önünde bulundurularak AAT-YKÜS tasarlanmıştır. Tasarımı gerçekleştirilen AAT-YKÜS'de deneyler üç aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada etanol ile çözücüsüz ortamda deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde etanolden hem reaktan hem de çözücü olarak yararlanmak amaçlanmıştır. İkinci aşamada transesterifikasyon reaksiyonlarında en çok kullanılan alkol olan metanol ile reaksiyonlar yürütülmüştür. Bu deneylerde yağı AAT'dan ekstrakte edebilmek için çözücü kullanılmıştır. Çünkü metanolün yağ ile çözünürlüğü sınırlıdır. Üçüncü aşamada ise etanol ile çözücü olarak hekzanın kullanıldığı deneyler gerçekleştirilmiştir. Böylece çözücü ortamında hem etanol hem de metanol ile gerçekleştirilen deneylerin karşılaştırılması yapılmıştır. Sonuçlar sırasıyla aşağıda sunulmuştur.

4.3.1 AAT-YKÜS'de etanol ile çözücüsüz ortamda yürütülen transesterifikasyon reaksiyonları

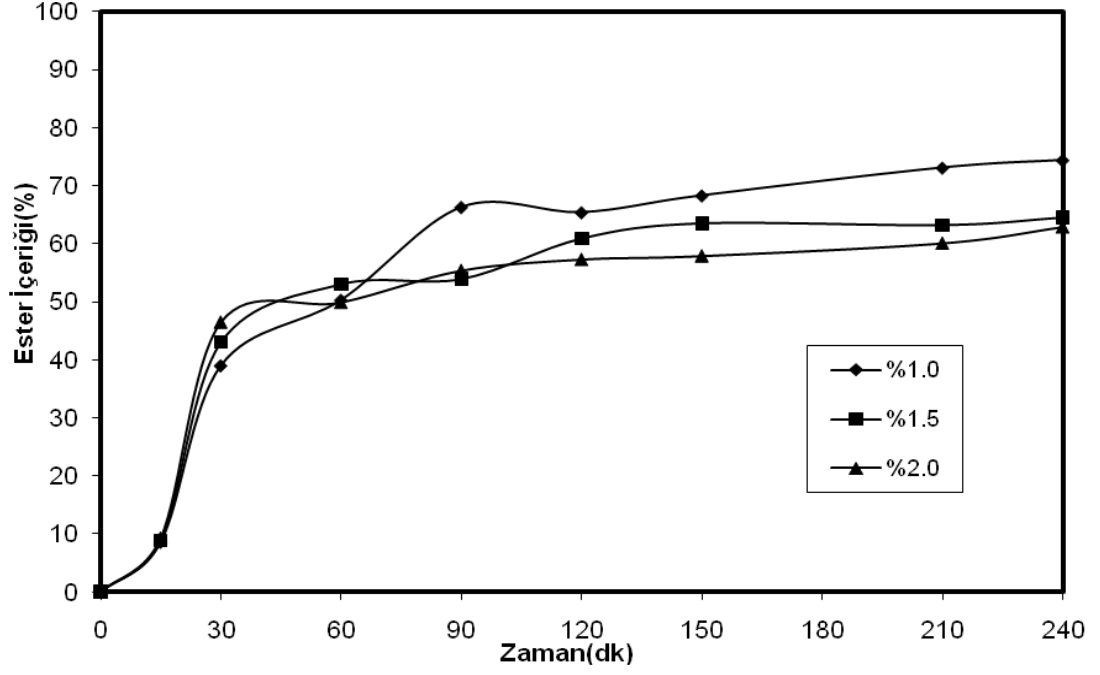
Etanol ile gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonlarında etanol: yağ mol oranı belirlemek için öncelikle literatür çalışmaları incelenmiştir. İncelenen bazı çalışmalarda, etanol: yağ mol oranını Suppalakpanya ve ark. 8,5, Encinar ve ark. 12 ve Cernoch ve ark. 6- 7,5 arası olarak belirtmişlerdir [74,88,89].

Etanol ile çözücüsüz ortamda gerçekleştirilen deneylerde etanol miktarını belirlemek için çözücü olarak kullanılacağı miktar ve reaktan olarak kullanılacağı miktar toplanarak belirlenmiştir.

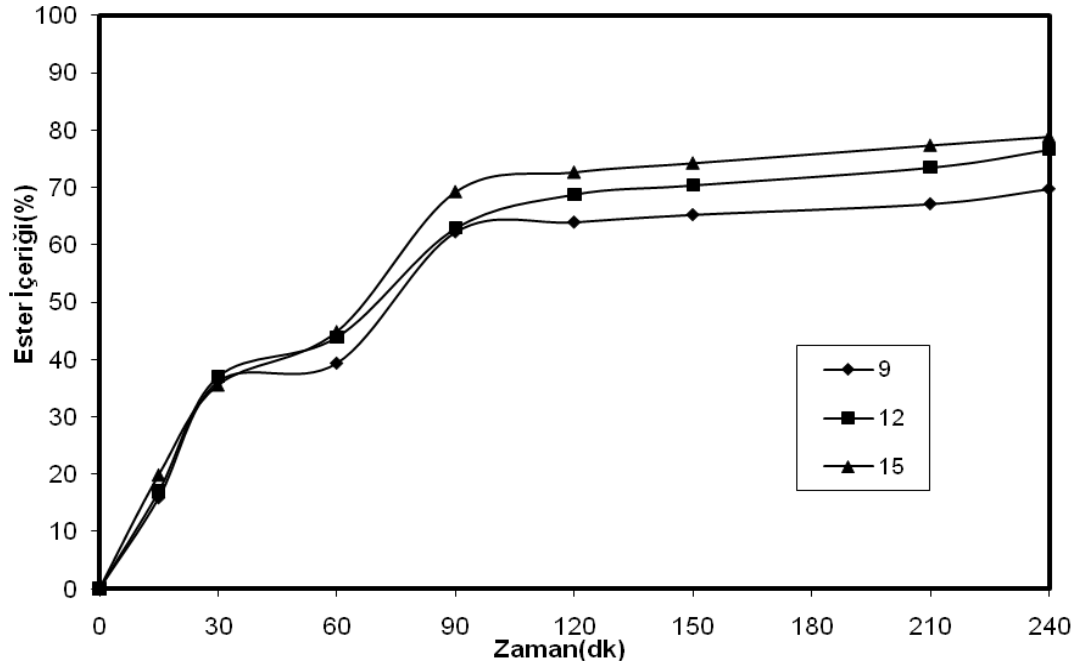
Atık ağartma toprağından yağ ekstrakte etmek için kullanılan etanol miktarı AAT ile ağırlıkça 1:1 oranında olmak üzere 200 g olarak hesaplanmıştır. Yürütülen deneylerde reaktan olarak kullanılan etanolün miktarı ise 9,12 ve 15 olarak seçilmiştir. Transesterifikasyon reaksiyonuna katalizör miktarının etkisini incelemek amacıyla katalizörler yağın ağırlıkça %1 %1,5, %2 oranında eklenmiştir. Sırasıyla NaOH, NaOCH₃ ve HAPJEK varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen sonuçlar; EK B.1’de Çizelge B.1-9 ve Şekil 4.9-14’de verilmiştir.



Şekil 4.9: NaOH katalizörü varlığında ve farklı etanol/yağ mol oranında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonları sonucunda elde edilen ürünlerin etil ester içeriğinin zamana göre değişimi (katalizör/yağ ağırlık oranı: 0,02, karıştırma hızı: 600 dev/dk, Pompa debisi 3ml/dk).



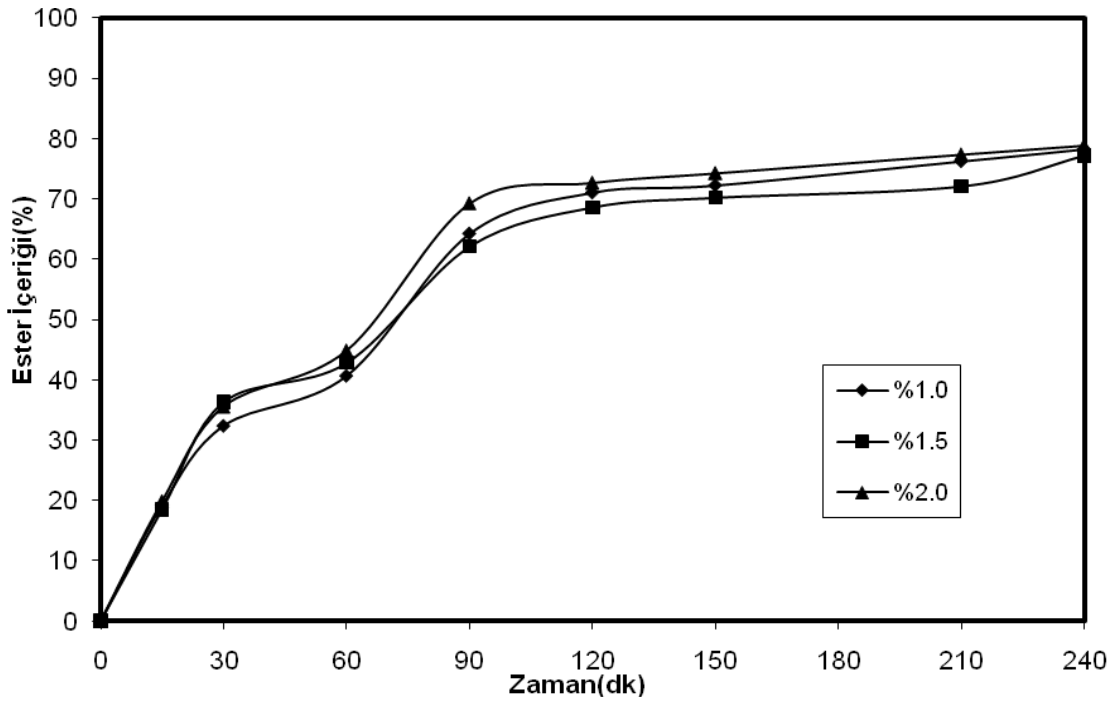
Şekil 4.10: Farklı NaOH katalizör/yağ (% w/w) oranlarında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonlarında elde edilen ürünlerin ester içeriklerinin zamana göre değişimi (etanol/yağ mol oranı: 15:1, sıcaklık: 78 °C, karıştırma hızı: 600 dev/dk, Pompa debisi 3ml/dk).



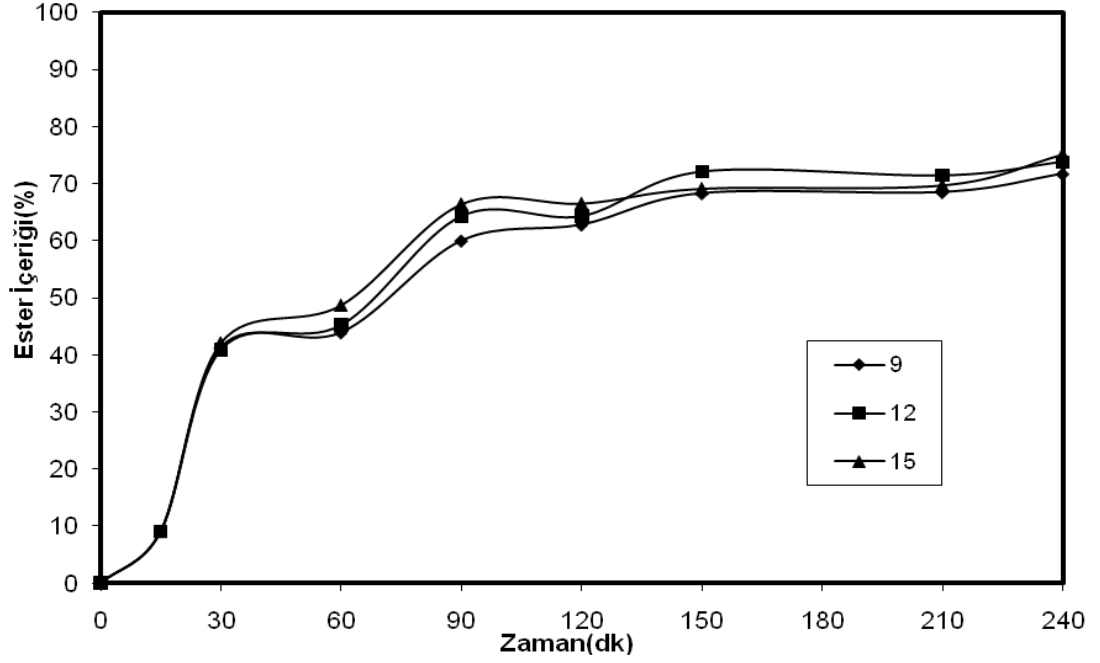
Şekil 4.11: NaOCH₃ katalizörü varlığında ve farklı etanol/yağ mol oranında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonları sonucunda elde edilen ürünlerin etil ester içeriğinin zamana göre değişimi (katalizör/yağ ağırlık oranı: 0,02, karıştırma hızı: 600 dev/dk, Pompa debisi 3ml/dk).

Kurulan sistemde etanolün reaktan olarak yer alması ile yapılan deneylerde elde edilen sonuçlar incelendiğinde, farklı katalizör miktarlarında ve farklı reaktan mol oranlarında, reaksiyon veriminin 60 dakikadan sonra hızla arttığı daha sonra stabil hale geldiğini görülmektedir. Etanol reaktan olmasının yanında sistem açısından AAT'dan yağın ekstrakte edilmesini de sağlamaktadır. 60. dakikadan sonra meydana gelen artışın bu sebepten olabileceği düşünülmektedir. Stokiyometrik olarak fazla kullanılan etanol ise döner buharlaştırıcı yardımı ile geri kazanılabilmektedir.

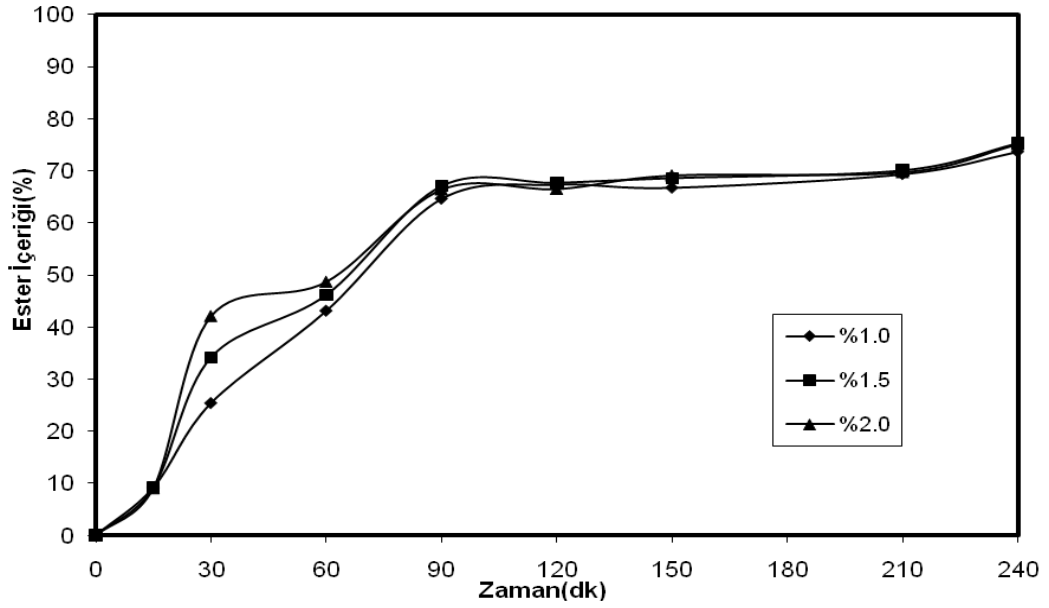
Katalizör olarak NaOH'in kullanıldığı reaksiyonlarda katalizör miktarındaki artış ürün içerisindeki ester miktarını azaltmıştır. Bunun nedeni ise ortamda bulunan su ve serbest yağ asit oranının yüksek olması ile sabunlaşma reaksiyonuna sebep olması olabilir. NaOCH₃ ve HAPJEK katalizörleri varlığındaki reaksiyonlarda ise daha yüksek ester içeriği elde edilmiştir. Katalizör miktarındaki artış NaOCH₃ ve HAPJEK katalizörlerinde ürün bileşimindeki ester içeriğini de arttırmaktadır.



Şekil 4.12: Farklı NaOCH₃ katalizör/yağ (% w/w) oranlarında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonlarında elde edilen ürünlerin ester içeriklerinin zamana göre değişimi (etanol/yağ mol oranı: 15:1, sıcaklık: 78 °C, karıştırma hızı: 600 dev/dk, Pompa debisi 3ml/dk).



Şekil 4.13: HAPJEK katalizörü varlığında ve farklı etanol/yağ mol oranında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonları sonucunda elde edilen ürünlerin etil ester içeriğinin zamana göre değişimi (katalizör/yağ ağırlık oranı: 0,02, karıştırma hızı: 600 dev/dk, Pompa debisi 3ml/dk).



Şekil 4.14: Farklı HAPJEK katalizör/Yağ (% w/w) oranlarında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonlarında elde edilen ürünlerin ester içeriklerinin zamana göre değişimi (etanol/yağ mol oranı: 15:1, sıcaklık: 78 °C, karıştırma hızı: 600 dev/dk, Pompa debisi 3ml/dk).

Reaktan olarak etanol kullanıldığında en yüksek ester eldesi HAPJEK katalizörü varlığında elde edilmiştir. Bunun nedeni HAPJEK katalizörünün diğer bazik katalizörlere oranla serbest yağ asidi yüksek olan yağlara daha toleranslı olması şeklinde açıklanabilir.

4.3.2 AAT-YKÜS’de metanol ile çözücülü ortamda yürütülen transesterifikasyon reaksiyonları

Reaktan olarak metanol kullanıldığında katalizör olarak NaOH, NaOCH₃, HAPJEK ve H₂SO₄ seçilmiştir. Metanol tek başına AAT’dan yağı ekstrakte edemeyeceği için çözücü olarak hekzan kullanılmıştır. Katalizör miktarı yağın ağırlıkça %1, %1,5, %2 oranında seçilmiştir. Alkol/yağ mol oranı ise 5:1, 6:1, 7:1 olarak değiştirilmiştir. Reaksiyon karıştırma hızı 600 dev/dk olarak sabit alınmıştır.

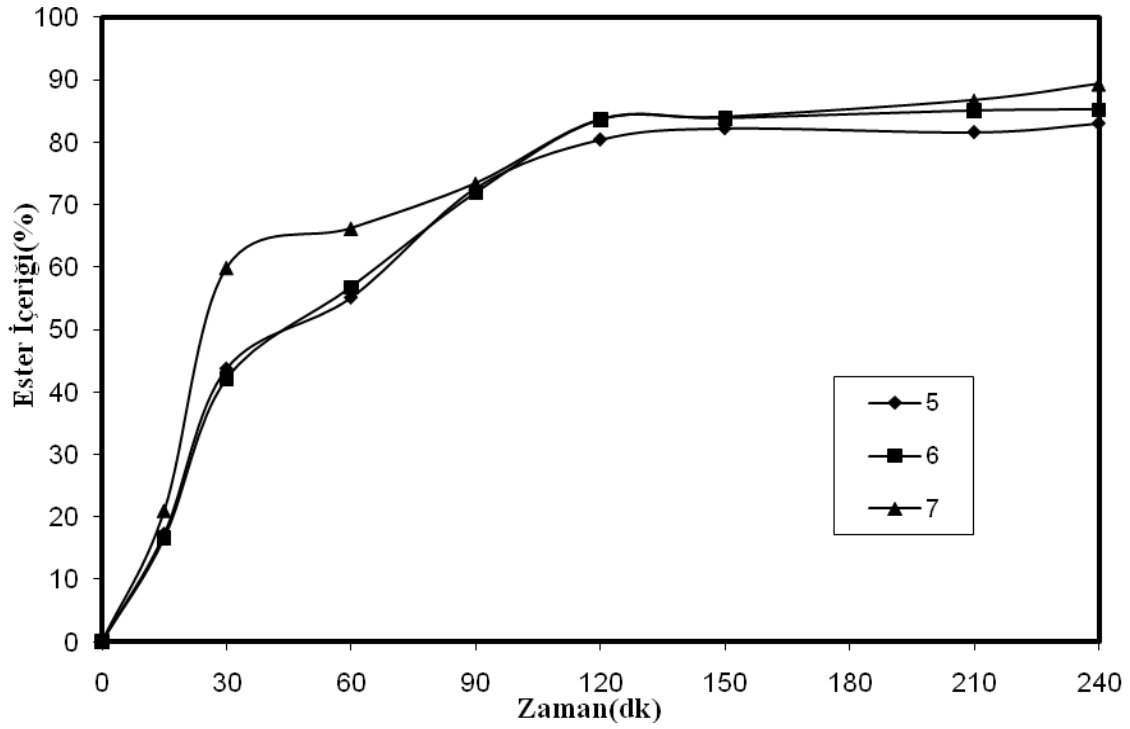
Asidik katalizör olan H₂SO₄ varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda, katalizör miktarını belirlemek için literatür bilgisi kullanılmıştır. Yapılan literatür araştırmasına göre genellikle %1-5 mol oranında kullanıldığı görülmüştür [73]. Gerçekleştirilen deneylerde ürün bileşimindeki ester içeriği oldukça düşük çıkmıştır. Hem ester içeriğinin düşük kalması hem de korozyon etkiye sahip olduğu için H₂SO₄ katalizörü kullanılması uygun görülmemiştir. Sonuçlar Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4 ‘te verilmiştir. Alkali katalizörler varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlardan elde edilen sonuçlar ise EK B.2’ de Çizelge B.10-18’de ve Şekil 4.15-20’de verilmiştir.

Çizelge 4.3: Farklı H_2SO_4 katalizör/yağ % ağırlık oranlarında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonlarında elde edilen ürünlerin ester içeriklerinin zamana göre değişimi (metanol/yağ mol oranı: 40:1, sıcaklık: 69 °C, karıştırma hızı: 600 dev/dk, Pompa debisi 3ml/dk).

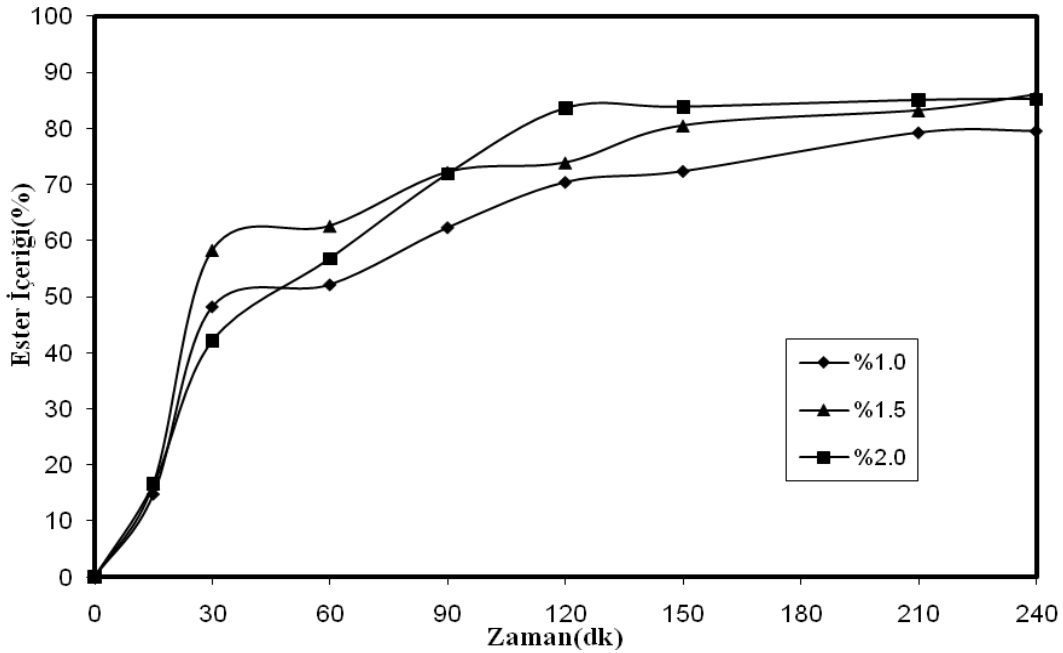
Katalizör Miktarı (Katalizör: yağ % mol)	1	3	5
Zaman (dak.)	Ester İçeriği (% Ağırlık)		
0	0	0	0
15	12,3	11,4	13,5
30	14,1	13,4	17,1
60	21,6	23,9	24,8
90	27,4	29,4	32,7
120	28,7	31,4	33,8

Çizelge 4.4: H_2SO_4 katalizörü varlığında ve farklı metanol/yağ mol oranlarında gerçekleştirilen AAT yağı-metanol transesterifikasyon reaksiyonu sonucu elde edilen ürünlerin metil ester içeriğinin zamana göre değişimi (katalizör/yağ mol oranı: 0,03; metanol /yağ mol oranı: 6/1).

Metanol/yağ mol oranı	30	40	50
Zaman (dak.)	Ester İçeriği (% Ağırlık)		
0	0	0	0
15	12,9	11,4	11,8
30	13,7	13,4	16,3
60	19,1	23,9	23,4
90	28,1	29,4	34,6
120	30,2	31,4	36,8



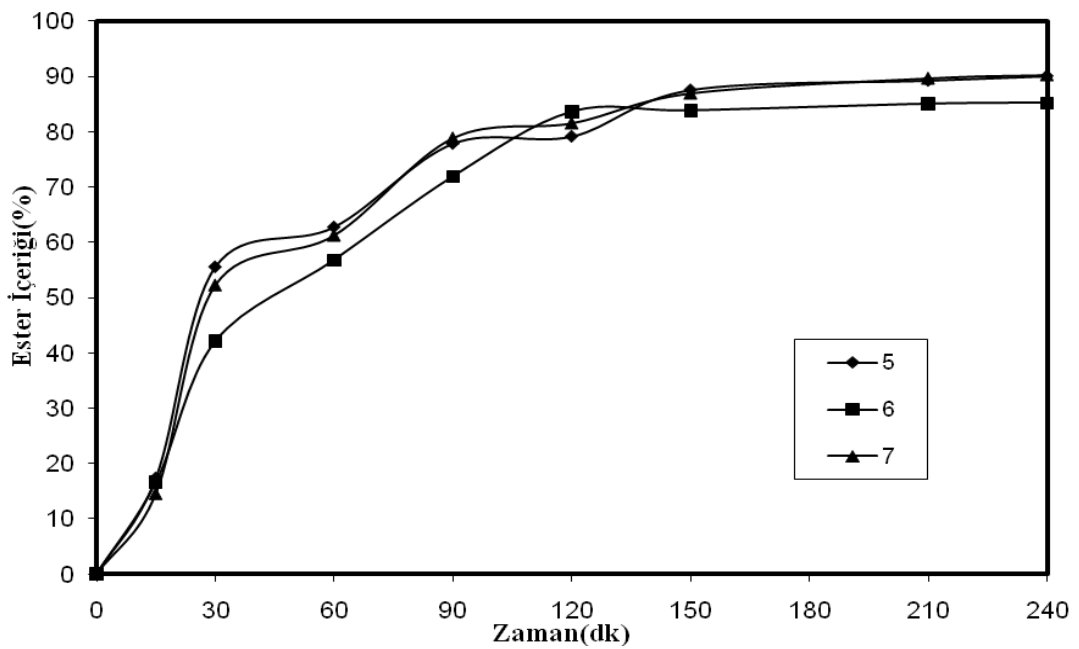
Şekil 4.15: NaOH katalizörü varlığında ve farklı metanol/yağ mol oranında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonları sonucunda elde edilen ürünlerin metil ester içeriğinin zamana göre değişimi (katalizör/yağ ağırlık oranı: 0,02, karıştırma hızı: 600 dev/dk, pompa debisi 3ml/dk).



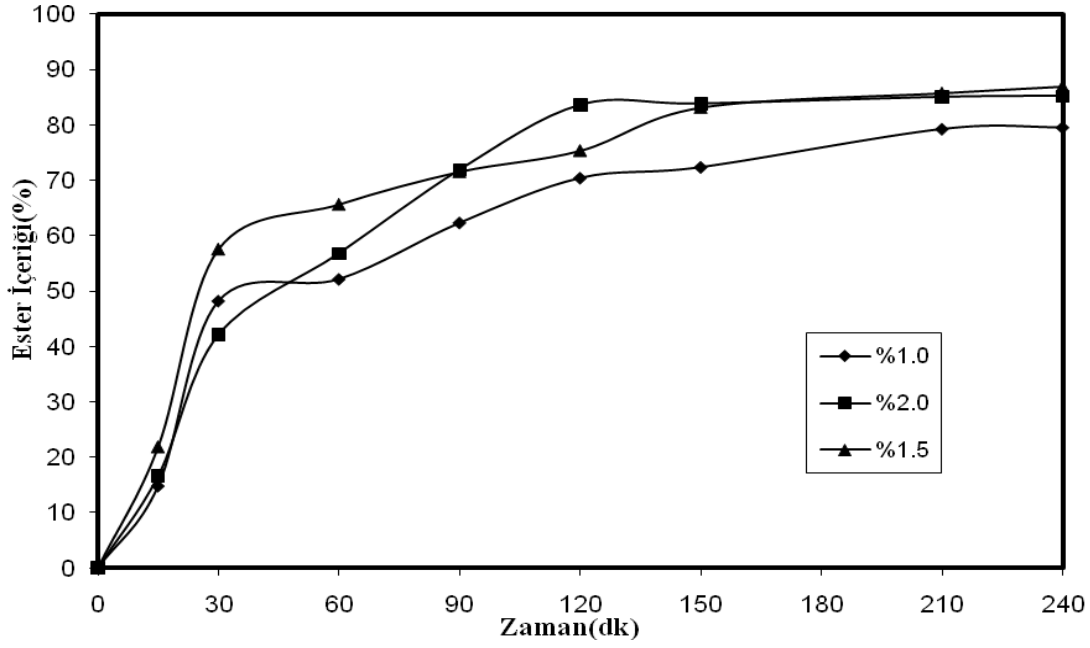
Şekil 4.16: Farklı NaOH katalizör/yağ (% w/w) oranlarında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonlarında elde edilen ürünlerin ester içeriklerinin zamana göre değişimi (metanol/yağ mol oranı: 6:1, sıcaklık: 69 °C, karıştırma hızı: 600 dev/dk, Pompa debisi 3ml/dk).

Reaktan olarak metanol ile gerçekleştirilen reaksiyonların sonuçlarını incelediğimizde elde edilen ürünlerin ester içeriğinin etanol ile yürütülen reaksiyonlara göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Bunun, metanolün etanole göre daha küçük zincire sahip olmasından ve metanolün serbest yağ asitlerini de ekstrakte etmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

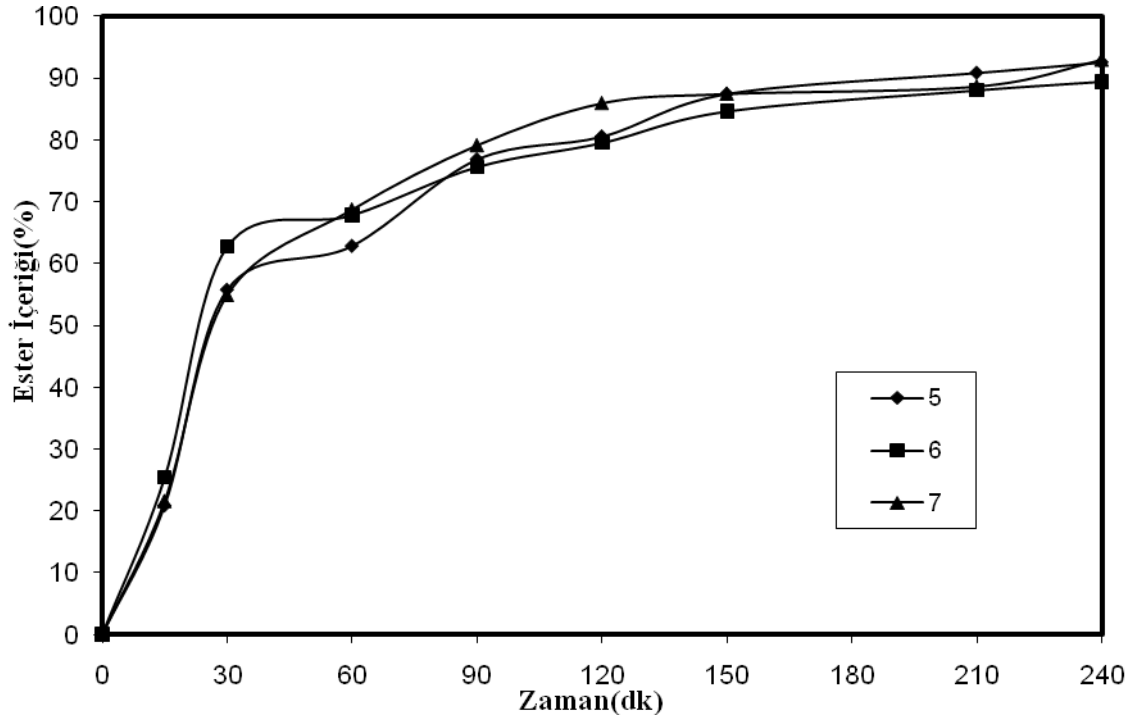
Ayrıca metanolün etanole göre polaritesinin yüksek olması nedeniyle transesterifikasyon reaksiyonunun ilk basamağı olan alkoksit reaksiyonunu hızlandırdığı düşünülmektedir.



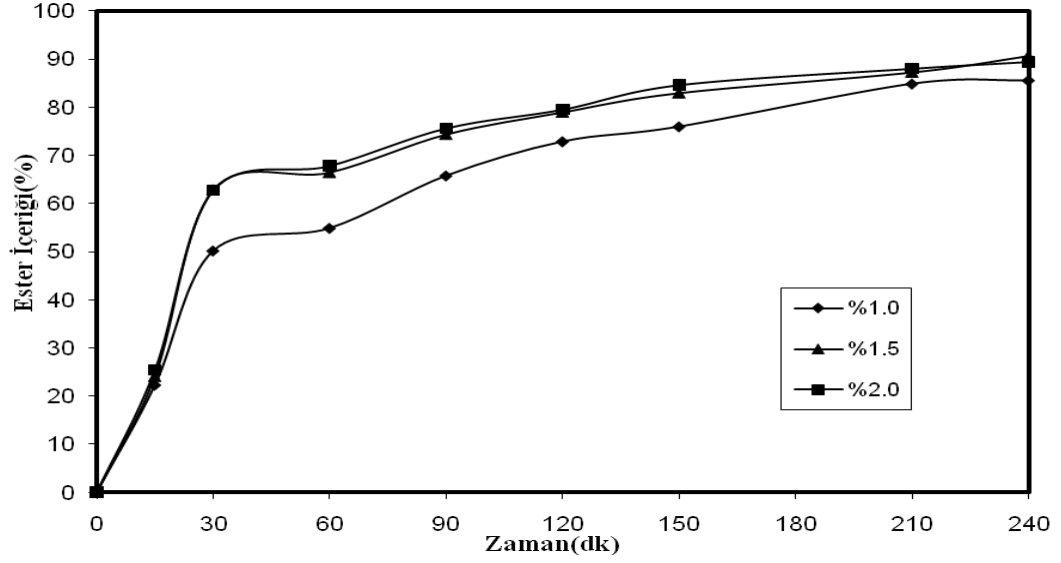
Şekil 4.17: NaOCH₃ katalizörü varlığında ve farklı metanol/yağ mol oranında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonları sonucunda elde edilen ürünlerin etil ester içeriğinin zamana göre değişimi (katalizör/yağ ağırlık oranı: 0,02, karıştırma hızı: 600 dev/dk, Pompa debisi 3ml/dk).



Şekil 4.18: Farklı NaOCH_3 katalizör/yağ (% w/w) oranlarında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonlarında elde edilen ürünlerin ester içeriklerinin zamana göre değişimi (metanol/yağ mol oranı: 6:1, sıcaklık: 69°C , karıştırma hızı: 600 dev/dk, Pompa debisi 3ml/dk).



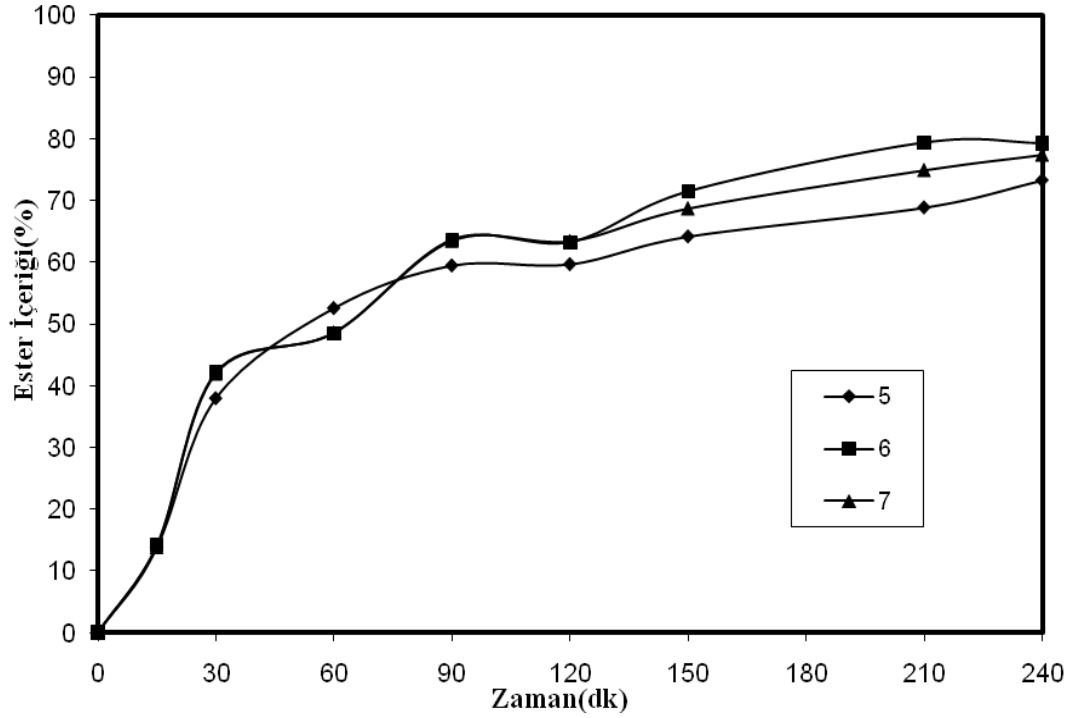
Şekil 4.19: HAPJEK katalizörü varlığında ve farklı metanol/yağ mol oranında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonları sonucunda elde edilen ürünlerin etil ester içeriğinin zamana göre değişimi (katalizör/yağ ağırlık oranı: 0,02, karıştırma hızı: 600 dev/dk, Pompa debisi 3ml/dk).



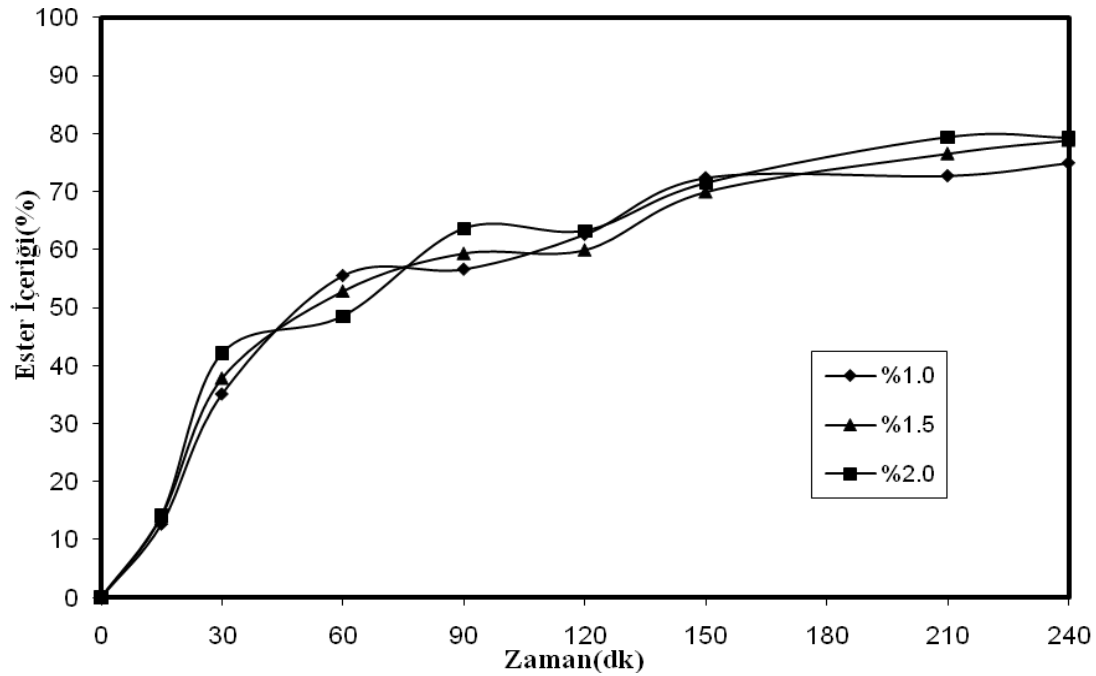
Şekil 4.20: Farklı HAPJEK katalizör/yağ (% w/w) oranlarında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonlarında elde edilen ürünlerin ester içeriklerinin zamana göre değişimi (metanol/yağ mol oranı: 6:1, sıcaklık: 69 °C, karıştırma hızı: 600 dev/dk, Pompa debisi 3ml/dk).

4.3.3 AAT-YKÜS’de etanol ile çözücülü ortamda yürütülen transesterifikasyon reaksiyonları

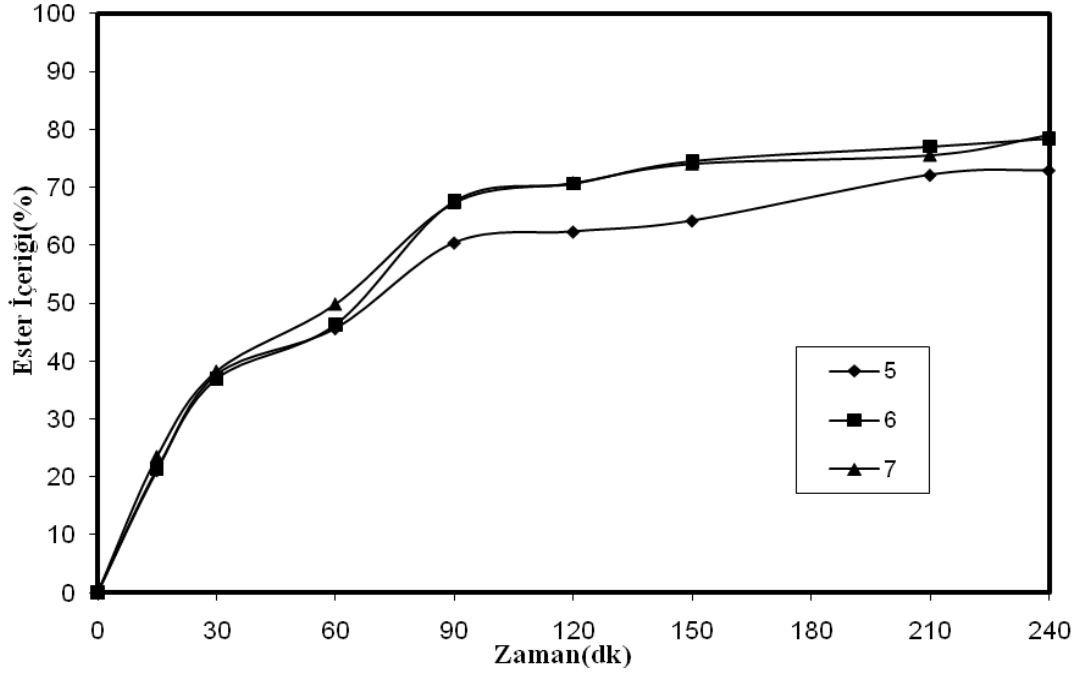
Reaktan olarak etanolün kullanıldığı deneyler çözücülü ortamda NaOH, NaOCH₃ ve HAPJEK katalizörlüğü varlığında yürütülmüştür. Reaksiyon koşulları metanol ile yürütülen reaksiyon koşulları ile aynı tutulmuştur. Elde edilen sonuçlar EK B.3’te Çizelge B.19-27’de ve Şekil 4.21-26’da verilmiştir.



Şekil 4.21: NaOH katalizörü varlığında ve farklı etanol/yağ mol oranında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonları sonucunda elde edilen ürünlerin etil ester içeriğinin zamana göre değişimi (katalizör/yağ ağırlık oranı: 0,02, karıştırma hızı: 600 dev/dk, Pompa debisi 3ml/dk).

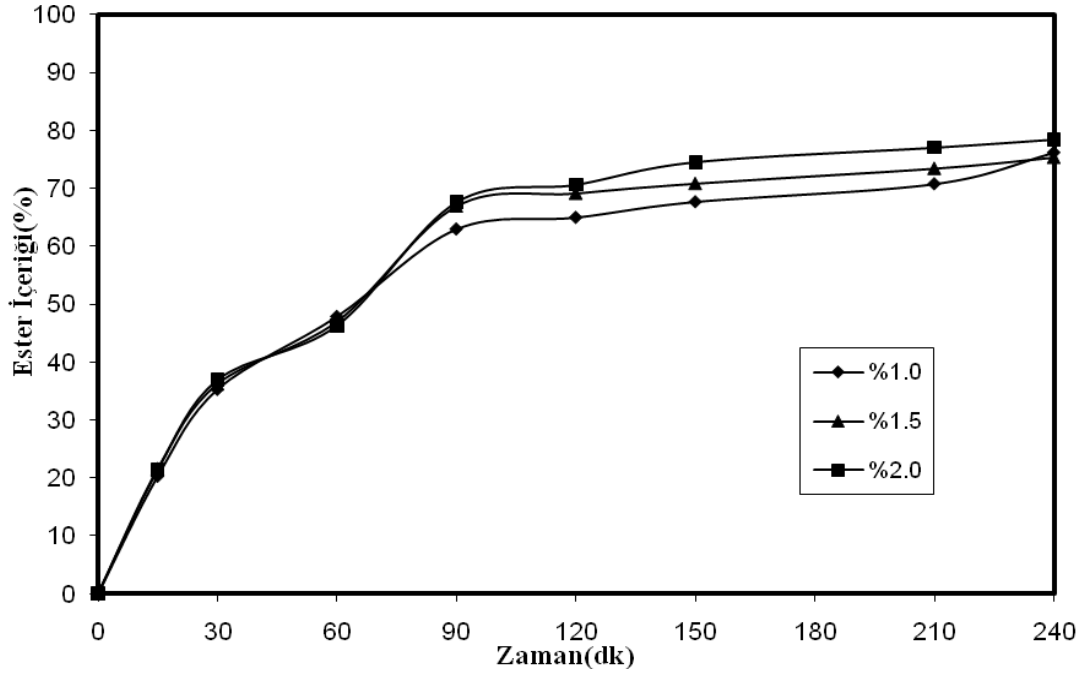


Şekil 4.22: Farklı NaOH katalizör/yağ (% w/w) oranlarında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonlarında elde edilen ürünlerin ester içeriklerinin zamana göre değişimi (etanol/yağ mol oranı: 6:1, sıcaklık: 69 °C, karıştırma hızı: 600 dev/dk, Pompa debisi 3ml/dk).

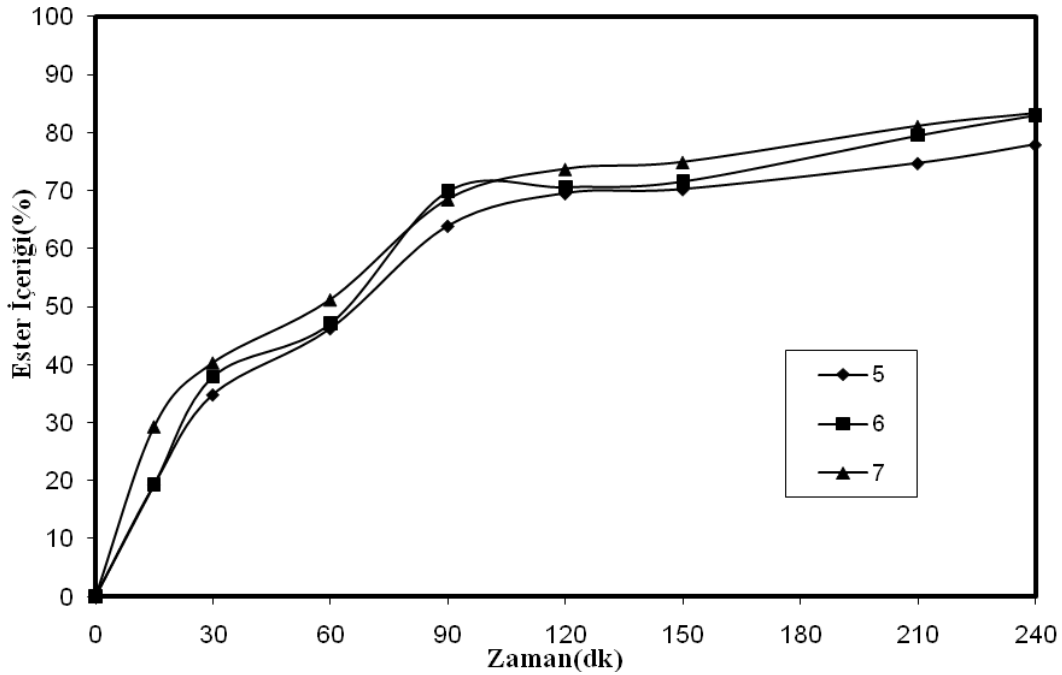


Şekil 4.23: NaOCH_3 katalizörü varlığında ve farklı etanol/yağ mol oranında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonları sonucunda elde edilen ürünlerin etil ester içeriğinin zamana göre değişimi (katalizör/yağ ağırlık oranı: 0,02, karıştırma hızı: 600 dev/dk, Pompa debisi 3ml/dk).

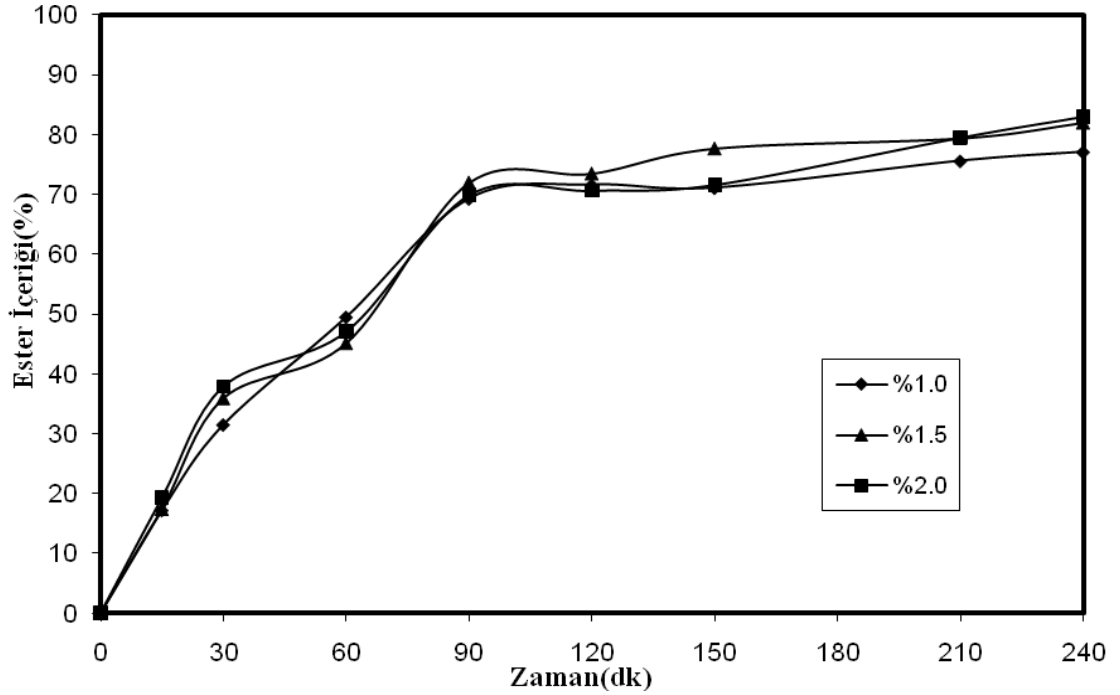
Bu sonuçlar etanol ile çözücüsüz ortamda gerçekleştirilen reaksiyonlar ile karşılaştırıldığında elde edilen ürünlerin ester içeriklerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Bunun reaksiyon sıcaklığının etanolün kaynama sıcaklığının altında gerçekleşmesinden dolayı daha çok reaktanın reaksiyon ortamında bulunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.24: Farklı NaOCH_3 katalizör/yağ (% w/w) oranlarında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonlarında elde edilen ürünlerin ester içeriklerinin zamana göre değişimi (etanol/yağ mol oranı: 6:1, sıcaklık: 69°C , karıştırma hızı: 600 dev/dk, Pompa debisi 3ml/dk).



Şekil 4.25: HAPJEK katalizörü varlığında ve farklı etanol/yağ mol oranında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonları sonucunda elde edilen ürünlerin etil ester içeriğinin zamana göre değişimi (katalizör/yağ ağırlık oranı: 0,02, karıştırma hızı: 600 dev/dk, Pompa debisi 3ml/dk).



Şekil 4.26: Farklı HAPJEK katalizör/yağ (% w/w) oranlarında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonlarında elde edilen ürünlerin ester içeriklerinin zamana göre değişimi (etanol/yağ mol oranı: 6:1, sıcaklık: 69 °C, karıştırma hızı: 600 dev/dk).

4.4 AAT-YKÜS’de Reaksiyon Parametrelerinin Optimizasyonu

AAT-YKÜS’de reaktan olarak en yüksek ester içeriği metanol ile gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edildiği için optimizasyon çalışmaları da metanol ile gerçekleştirilmiştir. AAT-YKÜS’de metanol ile yürütülen deneylerde katalizör olarak en iyi sonucu HAPJEK katalizörü kullanıldığında alınmıştır. Ancak hem HAPJEK katalizörünün jel yapısından kaynaklanan sebeplerden dolayı hem de NaOCH_3 katalizörü varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda HAPJEK katalizörü varlığındaki gerçekleştirilen reaksiyon sonuçlarına yakın sonuçlar elde edildiğinden optimizasyon çalışmalarında katalizör olarak NaOCH_3 kullanılmıştır. Transesterifikasyon reaksiyonu üzerinde en çok etki ettiği düşünülen üç bağımsız değişken (faktör), katalizör/yağ ağırlık oranı, yağ/metanol mol oranı ve sıcaklığın etkisinin incelenmesi ve optimum koşulların belirlenmesi amacıyla deneysel tasarımdan yararlanılmış, bu amaçla Tepki-Yüzey Metodolojisi kullanılmıştır. Bağımsız değişkenler için değer aralığı belirlemek amacıyla daha önce yapılan deneylerin sonuçları kullanılmıştır.

Yapılan deneylerden genellikle 210 dakikadan sonra ürün içerisindeki metil ester miktarı artmamaktadır. Bu yüzden deneysel tasarımda reaksiyon süresi 210 dakika olarak seçilmiştir. Bağımsız değişkenler ve kodlanmış değerleri daha önce Bölüm 3.2.4’de Çizelge 3.1’de verildiği gibi seçilmiştir.

Yüzey merkezli deney tasarımı ile belirlenen 3 değişkenli ve 3 kademeli deney deseninin noktaları (kodları ve değerleri ile) Çizelge 4.5’de verilmiştir. Merkez noktasında üç tekrar yapılmıştır [10,84].

Çizelge 4.5: Yüzey merkezli deney tasarımı ve belirlenen tepki değerleri [10,80,86].

	Sıcaklık (°C)		Katalizör/yağ ağırlık oranı		Yağ/metanol mol oranı		Tepki (%ME)
	Kod	Değer	Kod	Değer	Kod	Değer	Değer
1	-1	60	-1	0,01	-1	5	65,2
2	-1	60	-1	0,01	+1	7	69,3
3	-1	60	+1	0,02	-1	5	69,2
4	-1	60	+1	0,02	+1	7	71,6
5	+1	70	-1	0,01	-1	5	84,4
6	+1	70	-1	0,01	+1	7	89,4
7	+1	70	+1	0,02	-1	5	87,3
8	+1	70	+1	0,02	+1	7	85,9
9	-1	60	0	0,015	0	6	71,7
10	+1	70	0	0,015	0	6	88,6
11	0	65	-1	0,01	0	6	84,6
12	0	65	+1	0,02	0	6	87,0
13	0	65	0	0,015	-1	5	83,0
14	0	65	0	0,015	+1	7	87,0
15	0	65	0	0,015	0	6	86,7
16	0	65	0	0,015	0	6	86,9
17	0	65	0	0,015	0	6	86,2

4.4.1 Farklı reaksiyon koşullarının AATY-metanol reaksiyonuna etkilerinin istatistiksel açıdan değerlendirilmesi

İstatistiksel analizlerde STATISTICA 6.0 (Stat Soft® Inc.) paket programından yararlanılarak bağımsız değişkenlere karşılık bağımlı değişkenler yani tepkiler için “Varyans Analizi” yapılmıştır. 3 değişken, 3 seviye yüzey merkezli deney tasarımıyla elde edilen tepkilerin değerlendirilmesinde aşağıda verilen 2. dereceden polinom eşitliği kullanılmıştır.

$$\text{Tepki} = Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^3 \beta_i x_i + \sum_{i=1}^3 \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{j=i+1}^3 \sum_{i=1}^3 \beta_{ij} x_i x_j$$

Bu denklemde; β_0 , ortalama etki, β_i , β_{ii} , β_{ij} ise sırasıyla değişkenlerin lineer, kuadratik ve etkileşimleri için belirlenen katsayılarıdır. x_i ve x_j de bağımsız değişkenlerdir. Bağımsız değişkenlerle bağımlı değişkenler arasındaki ilişkiye bağlı olarak lineer ve kuadratik modellerde etkilerinin tahminleri ve katsayıları alınmıştır. Bu değerler Çizelge 4.6’da ve varyans analizi sonuçları ise Çizelge 4.7’de verilmiştir.

Çizelge 4.6’da verilen veriler ışığında etkili olan parametreleri belirlemek için %95 güven aralığında kalmak için tablodan bakıldığında t_{kritik} 2,37 olarak bulunmaktadır [90]. Her bir parametre için eğer t değerleri bu değerin üstünde ise istatistiksel olarak etkili parametre olduğu kabul edilmektedir. Bu açıdan AAT-YKÜS’de yapılan optimizasyon çalışması incelendiğinde; katalizör miktarı lineer olarak, mol oranı lineer olarak, sıcaklık lineer olarak etkili olan parametreler bulunmuştur.

Çizelge 4.6: Bağımsız değişkenler ile bağımlı değişkenler arasındaki ilişkiye bağlı olarak lineer ve kuadratik modellerde etkilerin tahminleri ve katsayıları.

	Etki	Standart hata	t değeri	p değeri	Katsayı
Ortalama/Intersept	86,5915	0,3503	247,1616	0,0000	86,59
Katalizör miktarı (L)	1,6200	0,5178	3,1285	0,0166	0,81
Katalizör miktarı (Q)	-1,5704	1,0004	-1,5698	0,1605	-0,79
Mol Oranı (L)	2,8200	0,5178	5,4459	0,0010	1,41
Mol Oranı (Q)	-3,1704	1,0004	-3,1691	0,0157	-1,59
Sıcaklık (L)	17,7200	0,5178	34,2201	0,0000	8,86
Sıcaklık (Q)	-12,8704	1,0004	-12,8652	0,0000	-6,44
Mol oranı * Katalizör miktarı (m*k)	-2,0250	0,5789	-3,4977	0,0100	-1,01
Sıcaklık*Katalizör miktarı (T*k)	-1,7250	0,5789	-2,9796	0,0205	-0,86
Sıcaklık * Mol oranı (T*m)	-0,7250	0,578945	-1,2523	0,250685	-0,36

L : Lineer, Q : Kuadratik

Çizelge 4.6’da verilen katsayılar kullanılarak oluşturulan 2. dereceden model denklem aşağıda verilmiştir. Bu denklemde bağımsız değişkenler (x_i) için kullanılan semboller, “T”, “m” ve “k” dir. “T” sıcaklığı, “m” yağ/metanol mol oranını ve “k” ise katalizör miktarını ifade etmektedir.

$$\% \text{ Metil Ester} = 86,59 + 0,81*k - 0,79*k^2 + 1,41*m - 1,59*m^2 + 8,86*T - 5,89*T^2 - 6,44*T*m - 0,86*T*k - 1,01*m*k$$

Çizelge 4.7: Varyans analizi sonuçları.

Faktör	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler Ortalaması	F değeri	p değeri
Katalizör miktarı (L)	6,561	1	6,5610	9,787	0,016645
Katalizör miktarı (Q)	1,652	1	1,6519	2,464	0,160455
Mol Oranı (L)	19,881	1	19,8810	29,657	0,000960
Mol Oranı (Q)	6,733	1	6,7327	10,043	0,015727
Sıcaklık (L)	784,996	1	784,9960	1171,018	0,000000
Sıcaklık (Q)	110,953	1	110,9528	165,514	0,000004
1L* 2L	8,201	1	8,2013	12,234	0,010023
1L *3L	5,951	1	5,9512	8,878	0,020528
2L *3L	1,051	1	1,0512	1,568	0,250685
Hata	4,692	7	0,6704		
Toplam SS	1084,618	16			

a : $p < 0,01$ düzeyinde anlamlı, b : $p < 0,05$ düzeyinde anlamlı, L : Lineer, Q : Kuadratik

AAT-YKÜS’de parametrelerin optimizasyonunda elde edilen sonuçların varyans analizi incelendiğinde, F değerinin en yüksek olduğu parametre olan sıcaklığın en etkin parametre olduğu istatistiksel olarak söylenebilir. Ayrıca, sıcaklığın lineer etkisi $p < 0,01$ düzeyinde, yine sıcaklığın kuadratik etkisinin $p < 0,05$ olması sıcaklığın bu sistem için etkisinin fazla olduğu göstermektedir. Bunun yanı sıra, katalizör miktarının lineer etkisinin de $p < 0,01$ olması anlamlı parametre olduğunu göstermektedir. İncelenen bir diğer parametre olan metanol/yağ mol oranının hem lineer etkisi $p < 0,01$ hem de kuadratik etkisinin $p < 0,05$ olmasından dolayı etkin parametre olduğu görülmektedir.

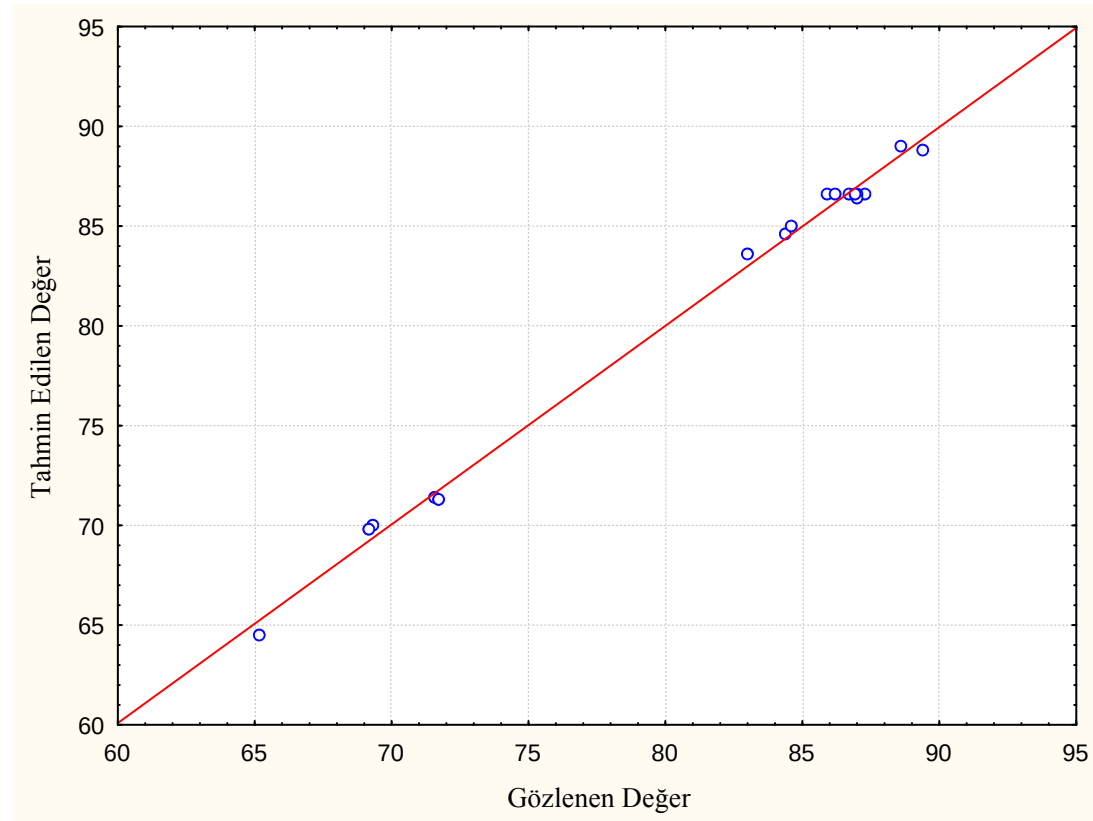
Oluşturulan Tepki-Yüzey modelinde, sıcaklık, katalizör/yağ ağırlık oranı ve yağ/metanol mol oranı olmak üzere 3 farklı bağımsız değişken için gözlenen minimum ve maksimum değerler ile kritik değerler Çizelge 4.8’de görülmektedir.

Çizelge 4.8: Bağımsız değişkenlerin kritik değerleri.

	Gözlenen minimum değer	Kritik değer	Gözlenen maksimum değer
Katalizör/yağ (ağırlıkça oranı)	0,010	0,015	0,020
Metanol/yağ (mol oranı)	5,00	6,4	7,00
Sıcaklık	60	68,4	70

Daha önce elde edilmiş olan model denklemden yararlanarak, gözlenen değerlere karşılık tahmin edilen değerler arasındaki ilişki Şekil 4.27’de verilmiştir.

Faktörlerin model denklemde yerine konması ile elde edilen ürünün metil ester içeriğiyle (tahmin edilen değer), deney sonucunda elde edilen veriler (gözlenen değerler) arasındaki ilişki büyük oranda lineerlik göstermektedir. Grafikten de görüldüğü gibi korelasyon katsayısının 0,97 olması da bu durumu doğrulamaktadır. Bu durum oluşturulan modelin reaksiyon parametreleri arasındaki gerçek ilişkileri gösterdiğini ortaya koymaktadır.



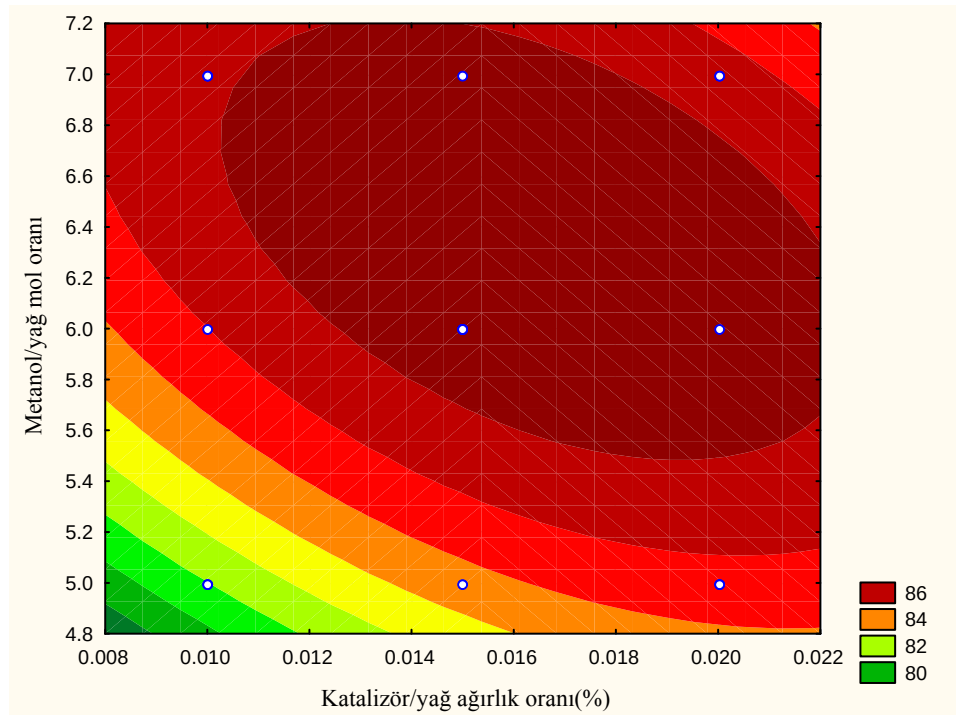
Şekil 4.27: Gözlenen değerlere karşılık tahmin edilen değerler arasındaki ilişki.

4.4.2 Tepki-Yüzey ve izdüşüm grafiklerinin yorumlanması

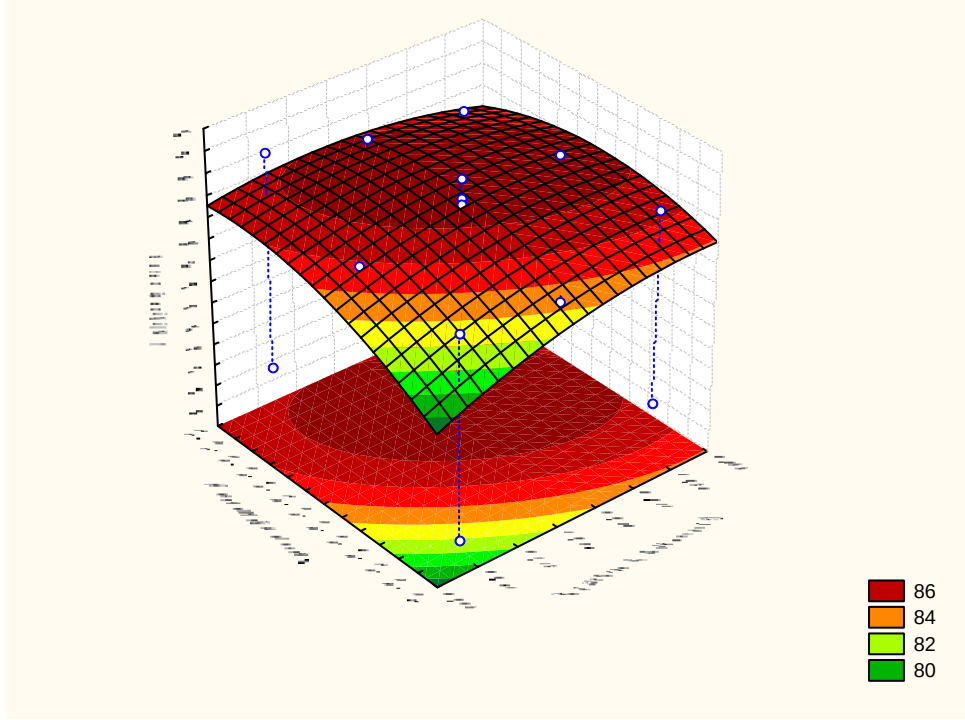
İzdüşüm grafiklerinde denemeler neticesinde elde edilen tepki değerlerine ait eğriler bir düzlem üzerinde gösterilir. Bu düzleme ait koordinatlar ise bağımsız değişkenlerin seviyelerini göstermektedir. Her bir izdüşüm eğrisi, bağımsız değişkenlere ait seviyelerin bir birleşimi olarak ifade edilen bir düzlemle yüzey arasındaki yüksekliği temsil eden özel bir değere sahiptir.

AAT-YKÜS’de metanol ile alkoliz reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün metil ester içeriğinin katalizör miktarı, sıcaklık ve metanol/yağ mol oranına göre değişimini gösteren izdüşüm (Contour Plot) ve tepki-yüzey grafikleri (Response Surface) Şekil 4.28’te ve Şekil 4.29’da verilmiştir. Metil ester içeriğinin sıcaklık ve yağ/metanol mol oranına göre değişimini açıklayan grafiklerden literatürde maksimum tepki (maximum response) olarak tanımlanan izdüşüm grafiği elde edilmiştir [83].

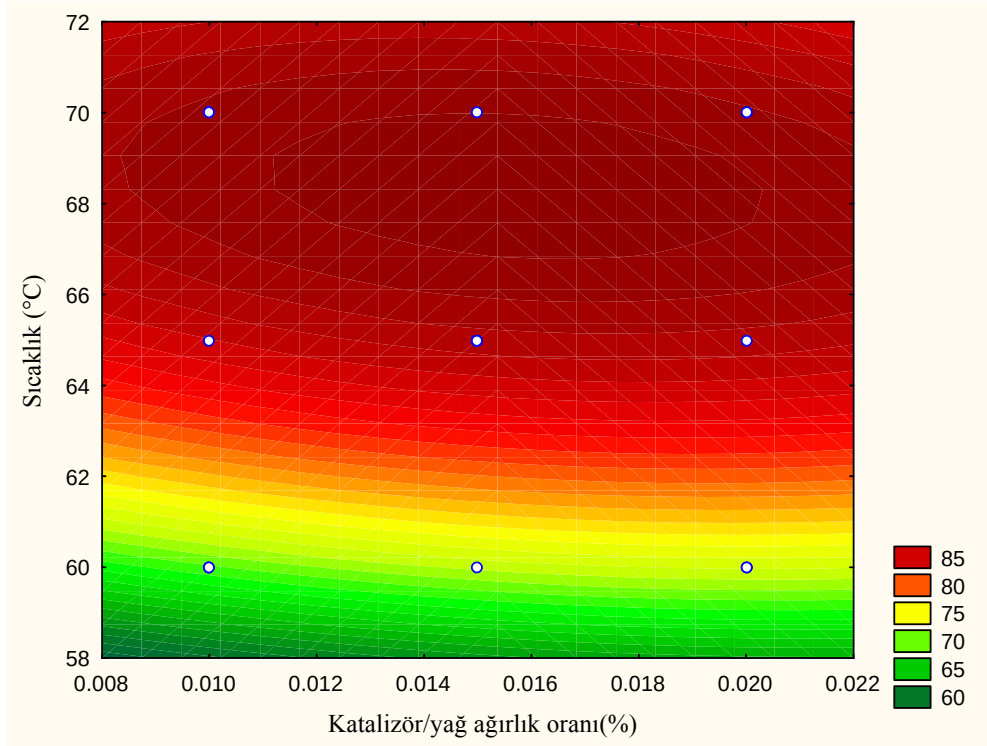
Şekil 4.28 incelendiğinde metanol/yağ mol oranının özellikle 6,0’dan fazla olduğu alanda ester içeriğinin arttığı görülmektedir. Katalizör miktarının da etkisi ile metanol/yağ mol oranının 5,8-6,8 aralığında ester içeriğinin en yüksek değerde olduğu görülmektedir.



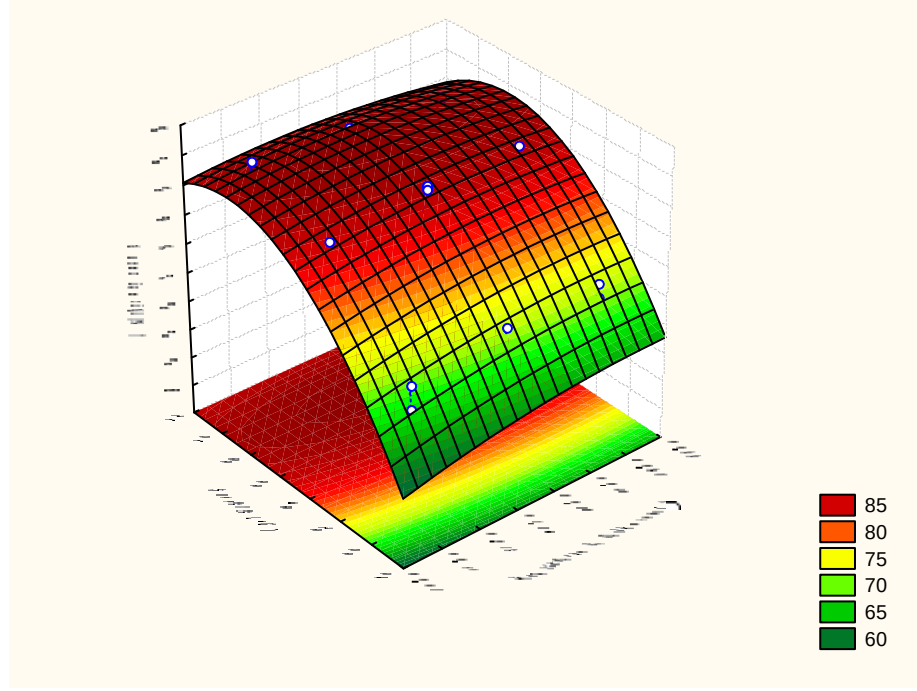
Şekil 4.28: AAT-YKÜS’de transesterifikasyon sonucu elde edilen ürünün metil ester içeriğinin (%ME) katalizör miktarı ve mol oranı ile değişimini gösteren izdüşüm grafiği.



Şekil 4.29: AAT-YKÜS’de transesterifikasyon sonucu elde edilen ürünün metil ester içeriğinin (%ME) katalizör miktarı ve mol oranı ile değişimini gösteren tepki yüzey grafiği.



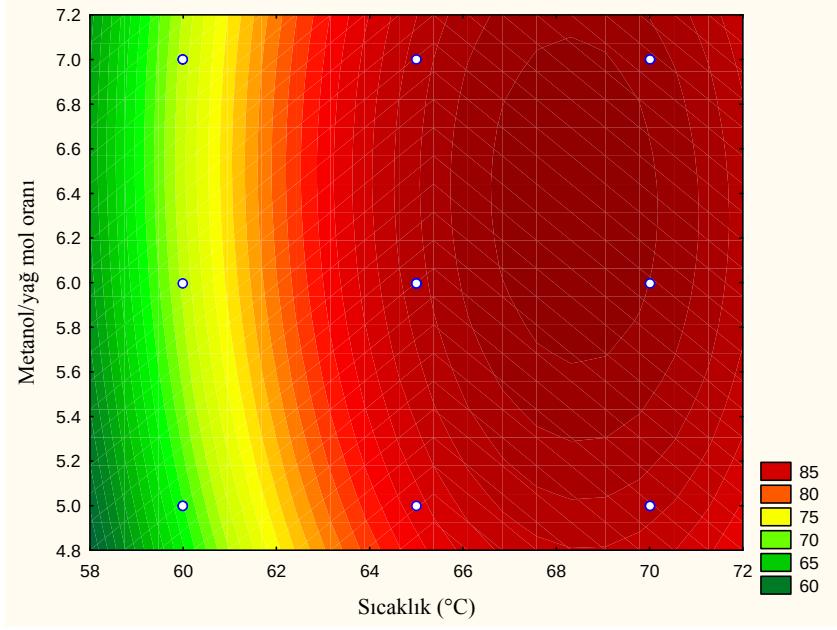
Şekil 4.30: AAT-YKÜS’de transesterifikasyon sonucu elde edilen ürünün metil ester içeriğinin (% ME) sıcaklık ve katalizör miktarı ile değişimini gösteren izdüşüm grafiği.



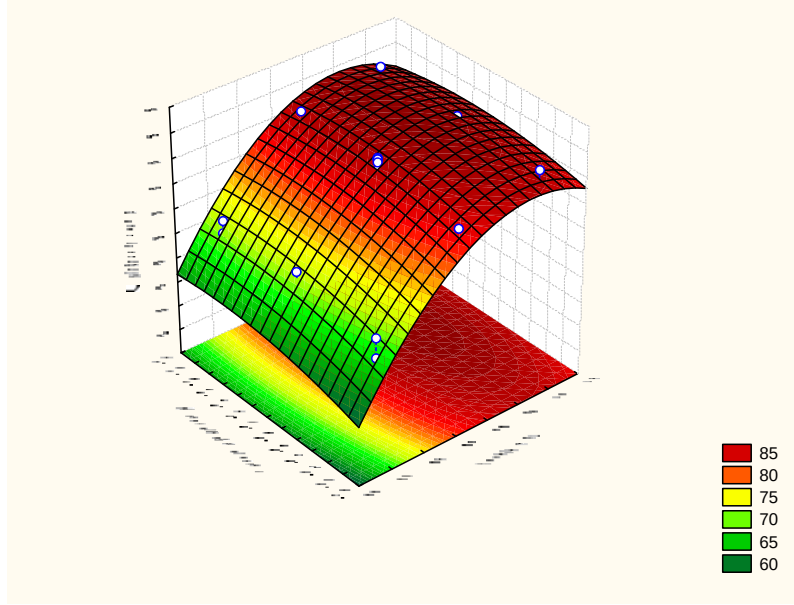
Şekil 4.31: AAT-YKÜS’de transesterifikasyon sonucu elde edilen ürünün metil ester içeriğinin (%ME) sıcaklık ve katalizör miktarı ile değişimini gösteren tepki yüzey grafiği.

Metil ester içeriğinin sıcaklık ve katalizör miktarına göre değişimini gösteren tepki yüzey ve izdüşüm grafikleri Şekil 4.30 ve Şekil 4.31’ de görülmektedir. Görüldüğü gibi kurulan sistemde sıcaklığın etkisi oldukça fazladır. Özellikle de sıcaklığın 64 °C’den yüksek olduğu reaksiyonlarda en yüksek ester içeriğinin elde edildiği görülmektedir.

Metil ester içeriğinin yağ/metanol mol oranı ve sıcaklığa göre değişimini gösteren tepki yüzey ve izdüşüm grafikleri Şekil 4.32 ve Şekil 4.33’te gösterilmiştir. Ayrıca izdüşüm grafiğinden metil ester içeriği üzerine sıcaklığın mol oranının etkisinden daha fazla olduğu da anlaşılmaktadır. Özellikle sıcaklığın 64 °C’den yüksek olduğu reaksiyonlarda en yüksek ester içeriği metanol/yağ mol oranının 5,6-6,4 aralığında olduğu deneylerde elde edildiği görülmüştür.



Şekil 4.32: AAT-YKÜS’de transesterifikasyon sonucu elde edilen ürünün metil ester içeriğinin sıcaklık ve yağ/metanol mol oranı ile değişimini gösteren izdüşüm grafiği.



Şekil 4.33: AAT-YKÜS’de transesterifikasyon sonucu elde edilen ürünün metil ester içeriğinin sıcaklık ve yağ/metanol mol oranı ile değişimini gösteren tepki yüzey grafiği.

4.5 AAT-YKÜS’de elde edilen ester ürünlerin analizi

AAT-YKÜS’de elde edilen ester ürünün TS EN 14214’e göre özellikleri belirlenmiştir. Çizelge 4.9’da verilen analiz sonuçlarına göre ürün TS EN 14214’e uygun olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.9: Elde edilen esterlerin yakıt analizi sonuçları.

Analiz	Birimi	Analiz Sonucu	EN 14214 Limit Değerleri		Analiz Metodu
			En Az	En Çok	
* Bakır Şerit Korozyon 3 saat, 50°C	-	1A	-	1	EN ISO 2160
* Kükürt	mg/kg	3	-	10,0	ISO 20846
* Kinematik Viskozite (40°C)	mm ² /s	4.882	3,5	5, 0	EN ISO 3104
* Parlama Noktası	°C	122	101	-	EN ISO 3679
* Yoğunluk (15°C)	kg/m ³	881	860	900	ISO 12185
* Karbon Kalıntısı	% (m/m)	0,24	-	0,30	EN ISO 10370
* Soğuk Filtre Tıkanma Noktası	°C	*	-	+5 (Yaz) -15 (Kış)	EN 116
* Setan Sayısı	-	*	51	-	EN ISO 5165
*Sülfatlanmış Kül muhtevası	% (m/m)	0,01	-	0,02	ISO 3987
* Su	mg/kg	382	-	500	EN ISO 12937
* Toplam Kirlilik	mg/kg	18	-	24	EN 12662
* İyot sayısı	g iyot/10 0 g	68	-	120	EN 14111
*Ester muhtevası	% (m/m)	97,2	96,5	-	EN 14103
*Linolenik Asit metil esteri	% (m/m)	8	-	12	EN 14103
*Çoklu doymamış metil esterleri (≥ 4 çift bağ)	% (m/m)	-	-	1	EN 14103
* Asit sayısı	mg KOH/g	0,35	-	0,50	EN 14104
* Metanol muhtevası	% (m/m)	0,12	-	0,20	EN 14110
* Monogliseric muhtevası	% (m/m)	0,52	-	0,80	EN 14105
* Digliseric muhtevası	% (m/m)	0,1	-	0,20	EN 14105
* Trigliseric muhtevası	% (m/m)	0,06	-	0,20	EN 14105
* Serbest gliserol	% (m/m)	0,01	-	0,02	EN 14105
* Toplam gliserol	% (m/m)	0,16	-	0,25	EN 14105
1.Grup Metaller * (Na+ K)	mg/kg	*	-	5,0	EN 14108 EN 14109
2.Grup Metaller * (Ca+ Mg)	mg/kg	*	-	5,0	EN 14538
* Fosfor	mg/kg	*	-	4,0	EN 14107
*Oksidasyon Kararlılığı, (110°C)	saat	8 sa	6,0	-	EN 14112

4.6 Atık Ağartma Toprağı Yağının Yağ Kimyasalları Üretiminde

Değerlendirilmesi için Tekno-Ekonomik Analiz

Atık ağartma toprağı yağının biyodizel üretiminde değerlendirilmesi amacıyla yapılan tekno ekonomik analiz için hesaplamalar günlük 250 ton kapasiteli bir yağ fabrikasından çıkan atık ağartma toprağı için yapılmıştır. Daha önce Bölüm 3.2.6'da detaylı olarak verilen bu sistem, çözücü tankı, AAT silosu, konveyör, karıştırma tankı, fitre pres, atık ağartma toprağı tankı, hekzan-yağ karışım tankı, metanol tankı, H_2SO_4 tankı, evaporatör, biyodizel reaktörü, gliserin tankı, dekantasyon tankları, yıkama tankları, katalizör tankı ve pompalardan oluşmaktadır. Bölüm 3.26'da verilen Çizelge 3.3'deki kriterler göz önüne alınarak sistemde yer alan ekipmanların tasarımları ve boyutlandırılması yapılmıştır. Boyutlandırılan sistem için daha sonra piyasa araştırılması yapılmıştır. Piyasa araştırması ile birlikte sistemin tüm maliyeti çıkarılmıştır. Detaylı borulama ve enstrümantasyon diyagramı Şekil 4.34'de verilmiştir.

4.6.1 Ekipman tasarımı

Tasarlanan sistem çözücü tankı, AAT silosu, konveyör, karıştırma tankı, fitre pres, atık ağartma toprağı tankı, hekzan-yağ karışım tankı, metanol tankı, H_2SO_4 tankı, evaporatör, biyodizel reaktörü, gliserin tankı, dekantasyon tankları, yıkama tankları, katalizör tankı ve pompalardan oluşmaktadır. Sistemde yer alan ekipmanların tasarımları yapılarak ölçütleri belirlenmiştir. Ölçütleri belirlenen ekipmanlar için piyasadan teklifler alınmıştır. Tasarlanan sistemde yer alan ekipmanlar ve maliyetleri Çizelge 4.10'da verilmiştir. Tasarımda yer alan kütle denklikleri EK C'de verilmektedir.

a) Çözücü tankı

Kurulacak olan sistemde kapasite, günlük 1107,3 kg AAT miktarı olarak belirlenmiştir. Çözücü olarak hekzan kullanılacaktır. Bu durumda gerekli çözücü miktarı 1695 litre/gün olarak hesaplanmaktadır. Bu yüzden de gerekli çözücü tankı kapasitesi, günlük kullanılan miktarın üzerinde olarak, $2 m^3$ olarak belirlenmiştir. Sistemde kullanılan hekzanın % 95'i filtre- pres sonrası evaporasyon ile geri kazanılacağı hesap edilerek günlük gerekli hekzan miktarı 85 litre olarak hesaplanmıştır.

b) Atık ağırtma toprağı silosu

Sistemin kapasitesi olarak belirlenen 1107,3 kg atık ağırtma toprağının sisteme besleme tankı olan atık ağırtma toprağı silosunun kapasitesi sistem kapasitesinin yaklaşık olarak 1,5 katı olarak 1700 kg alınmıştır.

c) Karıştırma tankları

Sistemde iki adet karıştırma tankı bulunmaktadır. Bunlardan bir tanesi hekzan ile atık ağırtma toprağının karışması için kullanılacaktır. Bu karıştırma tankının kapasitesi beslenecek olan hekzan ve AAT miktarı toplanarak hesaplanmış ve yaklaşık olarak 5 m³ bulunmuştur. Diğer karıştırma tankı ise transesterifikasyon için gerekli metanol ve katalizörü karıştırmak için kullanılacaktır. Bu tankında kapasitesi 250 litre olarak bulunmuştur. Bu iki karıştırma tankı da mekanik karıştırıcılıdır.

d) Konveyör

Sistemde atık ağırtma toprağının karıştırma tankına beslenmesi için konveyöre ihtiyaç duyulmaktadır. Sistem kapasitesi göz önünde bulundurularak konveyör için piyasa araştırılması yapılmıştır.

e) Filtre pres

Karıştırma tankında yaklaşık 20 dakika karışan hekzan ve AAT daha sonra filtre pres yardımıyla hekzan- yağ karışımı ayrılır. Bu işlem için gerekli filtre pres için önemli parametreler; filtre-presin yüzey alanı, filtre preste bekleme süresi, karışımındaki partikülün çapıdır.

Bu parametreler ışığında filtre presin yüzey alanını belirlemek için aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır.

$$\theta = (\mu \alpha w / g_c A^2 (-\Delta P_t)) (V^2/2 + V_e w) \quad [91] \quad (1)$$

θ ; filtrasyon süresi (15 dakika)

μ ; çözücü viskozitesi (0.294 cP)

w ;birim sıvı hacim içerisindeki çamurun ağırlığı (250 kg/ m³)

V ; filtrasyon hacmi

ΔP ; basınç farkı (2 atm)

V_e ; basınç farkından dolayı oluşan hacim (toplam hacmin %20'si kadar)

α ; oluşan kek direnci ($5(1-\epsilon) \rho/S^2\epsilon$)

ϵ ; porozite

ρ ; kek yoğunluğu (1800 kg/m^3)

S^2 ; partikül kesit alanı, çapı (40 μ)

Alınarak yapılan hesaplarda filtrasyon alanı **1,2 m²** bulunmuştur.

f) Evaporatörler

Sistemde 3 yerde evaporatöre ihtiyaç duyulmuştur. Bunlar; filtre pres sonrası hekzan ile yağı ayırmak için, reaksiyon sonrası fazla kullanılan metanolü ayırmak için ve yıkama sonrası suyu ayırmak için kullanılacaktır.

g) Biyodizel reaktörü

Transesterifikasyon için yapılan optimizasyon verileri kullanılarak reaktör hacmi hesaplanmıştır. Reaksiyon için gerekli hacim 414 litre olarak hesaplanmıştır. Reaktör hesaplarında kullanılan %20 hacim fazlası ile reaktörün hacmi 500 litre olarak bulunmuştur.

h) Sistemde yer alan tanklar

Tekno- ekonomik tasarımı yapılan sistemin çeşitli yerlerinde tanklar yer almaktadır. Sistemde; yıkama tankları, dekanterler, metanol tankı, H₂SO₄ tankı, gliserin tankı, nötralizasyon tankı, ara tank ve son ürün tankı olarak da biyodizel tankı yer almaktadır.

h) Pompalar

Sistemde akışı sağlamak için 11 adet pompa olması tasarlanmıştır. Pompaların debisi 300 litre/saat seçilmiştir.

Çizelge 4.10: Sistem ekipmanları adet, maliyet ve özellikleri.

Ekipman	Ölçüleri	Adedi	Maliyet (TL)	Özellikleri
Çözücü tankı	2000 litre		1500	St 37 karbon çeliği
AAT silosu	1700 kg		1500	St 37 karbon çeliği
Karıştırma tankı	5 m ³ ve 250 litre	2	4500	304 paslanmaz çelik
Filtre Pres	1,2 m ²	1	3000	Paslanmaz Çelik
Atık ağartma toprağı tankı	3 ton		2000	Torba filtre, St 37
Hekzan-yağ karışımı tankı	2500 litre		2000	304 paslanmaz çelik
Metanol tankı	200 litre		2000	316 paslanmaz çelik
H ₂ SO ₄ tankı	50 litre		750	316 paslanmaz çelik
Pompa	300 litre/saat	11	12331	ex-proof, Paslanmaz çelik, asit ve yağ dirençli pompa
Konveyör			3450	
Evaporatör		3	6000	
Biyodizel reaktörü	500 litre		3000	316 paslanmaz çelik, ceketli
Gliserin tankı	250 litre		500	316 paslanmaz çelik
Tanklar (Dekantasyon, nötralizasyon, yıkama, ara, biyodizel)	500 litre	7	3500	316 paslanmaz çelik
NaOCH ₃ tankı	50 litre		200	316 paslanmaz çelik
Toplam			47.231	

Çizelge 4.11: Toplam yatırım maliyeti.

		Maliyet (TL)
Doğrudan yatırımlar	Ekipman maliyeti	47.231,00
	Ekipmanların kurulumu (ekipman maliyetinin %50)	23.615,50
	Kontrol ekipmanları (ekipman maliyetinin %20)	9.446,20
	Borulama (ekipman maliyetinin %30)	14.169,30
	Elektrik bağlantıları (ekipman maliyetinin %30)	14.169,30
	Toplam	108.631,30
Doğrudan olmayan yatırımlar	Mühendislik (Doğrudan yatırımın %20)	21.726,26
	Danışmanlık ve hizmet alımı (Doğrudan yatırımın %20)	21.726,26
	Toplam	43.452,52
Sabit yatırım		152.083,82
İşçilik		45.625,15
Toplam yatırım		197.708,97

Tekno-ekonomik tasarımı yapılan sistemin işletme maliyetlerini hesaplamak için sistemin enerji giderleri, kimyasal giderleri (alkol, katalizör, çözücü vb.), ortalama işçilik bedeli gibi maliyetlerin göz önünde bulundurulması gerekmektedir. Sistemin enerji maliyetini pompaların harcadığı enerji, evaporasyon maliyeti ve ısıtma maliyeti oluşturmaktadır. Enerji birim fiyatı 15,5 kr/kWh alınırsa, toplam enerji tüketimi de 13.681 TL olarak hesaplanmaktadır.

AAT yağının yağ kimyasalları üretiminde değerlendirilmesinde işletme maliyetlerinden en önemlilerinden biri AAT'nın bertaraf bedelidir. Yapılan araştırmada, yağı ekstrakte edilmemiş AAT'nın bertaraf bedeli 300 TL/ton iken yağı ekstrakte edilmiş AAT için bu bedel 500TL/ton olmaktadır. Ayrıca, eğer yağı ekstrakte edilmiş AAT'nın kirleticiler içermiyorsa depolanabileceği belirlenmiştir. Bu durumda depo bedeli için 90 TL/ton olarak fiyat alınmıştır. Alınan iki fiyata göre iki senaryo oluşturulmuştur. Bu iki senaryoya göre işletme maliyetini oluşturan diğer giderler Çizelge 4.12 ve Çizelge 4.13'de verilmiştir.

Çizelge 4.12: İşletme maliyetleri-Senaryo 1.

	Miktar	Birim Fiyat (TL)	Gider (TL/yıllık)	Miktar (ton)	Birim Fiyat (TL)	Gelir (TL/yıllık)
Enerji	88264,5 kWh	0,155	13.681			
Hekzan	17,6 ton	2,75	48.315			
Metanol	19,59 ton	1,08	21.078			
Katalizör (NaOCH ₃)	1792 kg	1,17	2.097			
İşçilik(Operasyon)	48	2000	96.000			
Atık Bedeli	242,6 ton	500	121.300	332,2	300	99658
Elde Edilen Ürün Bedeli				76,35	3370	257.300
Toplam			302.471			356.958
Net						54.487

Senaryo 1'e göre Çizelge 4.11 ve Çizelge 4.12 incelendiğinde yıllık gelirin 54.487 TL olarak gerçekleştiği görülmektedir. Bu yıllık gelir hesabına göre prosesin geri dönüşüm oranı %27,6 olarak gerçekleşerek yatırım maliyetini 3 yıl 8 ayda karşılayabileceği belirlenmiştir.

Çizelge 4.13: İşletme maliyetleri-Senaryo 2.

	Miktar	Birim Fiyat (TL)	Gider (TL/yıllık)	Miktar (ton)	Birim Fiyat (TL)	Gelir (TL/yıllık)
Enerji	88264,52 kWh	0,155	13.681			
Hekzan	17,6 ton	2,75	48.315			
Metanol	19,59 ton	1,08	21.078			
Katalizör (NaOCH ₃)	1792 kg	1,17	2.097			
İşçilik(Operasyon)	48	2000	96.000			
Atık Bedeli	242,6	90	21.834	332,2	300	99.660
Elde Edilen Ürün Bedeli				76,35	3370	257.300
Toplam			203.005			257.300
Net						153.955

Senaryo 2'ye göre Çizelge 4.11 ve Çizelge 4.13 incelendiğinde yıllık gelirin 153.955 TL olarak gerçekleştiği görülmektedir. Bu yıllık gelir hesabına göre prosesin geri dönüşüm oranı %77,9 olarak gerçekleşerek yatırım maliyetini 1 yıl 4 ayda karşılayabileceği belirlenmiştir.

5. VARGILAR VE ÖNERİLER

Her geçen gün artan enerji taleplerinin, bilinen mevcut enerji kaynakları ile karşılanması belirli bir süre sonra mümkün olmayacaktır. Fosil kaynaklı enerji tüketimindeki artış, gün geçtikçe küresel ısınma ve iklim değişikliğine neden olmaktadır. Tüm bu nedenlerden dolayı yeni, yenilenebilir ve temiz enerji kaynaklarına ciddi bir ihtiyaç duyulmaktadır.

Ülkemiz tarım sektörü, özellikle kanola, ayçiçeği, soya gibi yağlı tohumlu bitkilerin enerji kaynağı oluşturmak üzere yetistirilmesi açısından uygun görünmektedir. Bu bağlamda çiftçilere yönelik çeşitli teşvikler ve çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmaların yanı sıra mevcut bitkisel yağ rafinasyonunda kullanılan atık ağartma toprağının değerlendirilmesi, hem çevre açısından hem enerji verimliliği hem de kaynak israfının önlenmesi açısından büyük önem taşımaktadır. Bu durumlar göz önüne alınarak yürütülen bu çalışmada, atık ağartma toprağından yağ alkil esterleri üretimi için çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Elde edilen vargılar ve öneriler aşağıda sıralanmıştır.

-Daha önce yüksek lisans çalışması kapsamında ATT'dan elde edilen yağ ile transesterifikasyon reaksiyonları NaOH varlığında çözücü ortamında yürütülmüştür. Doktora çalışması sırasında aynı koşullarda reaksiyonlar çözücüsüz ortamda gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar birbiri ile paralellik gösterdiğinden AAT'dan elde edilen yağ ile yürütülen transesterifikasyon reaksiyonlarında çözücünün doğrudan bir etkisi olmadığı sonucuna varılmıştır.

-AAT den elde edilen yağ ile transesterifikasyon reaksiyonları, KOH, NaOCH₃ ve HAPJEK katalizörleri varlığında, farklı katalizör miktarı ve sıcaklıklarda 6/1 metanol/yağ mol oranında ve 600 dev/dak karıştırma hızında çözücüsüz ortamda yürütülmüştür. En yüksek metil ester içeriği (%98,9), %2 katalizör/yağ miktarında ve 55°C'de NaOCH₃ varlığında elde edilmiştir. NaOCH₃ varlığında gerçekleştirilen reaksiyonların hızlı olmasının nedeni NaOH ve KOH varlığında yürütülen reaksiyonların mekanizmasının ilk basamağında gerçekleşen metoksit oluşum reaksiyonuna gereksinim duymamasıdır. Ayrıca metoksit oluşum reaksiyonu

nedeniyle açığa çıkan su molekülü oluşmayacağı için sabunlaşma reaksiyonunda kayıp verilmemesi ile reaksiyonun verimi artacaktır.

HAPJEK katalizörü varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda dönüşümün oldukça yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca HAPJEK katalizörü varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda faz ayrımının diğer katalizörlerle karşılaştırıldığında çok hızlı olduğu görülmüştür.

Bunun nedeni HAPJEK katalizörü varlığında gerçekleşen transesterifikasyon reaksiyonunda yağ ortamında bulunan suyun polielektrolit jel tarafından tutulması ve sabunlaşma reaksiyonunu engellemesidir. Ayrıca HAPJEK katalizörü varlığında gerçekleşen reaksiyonlarda polielektrolit jel reaksiyon ürünü olan gliserol ve sodyum gliserit mikroemüsyonlarının etrafını sararak floküle etmekte, transesterifikasyon geri dönüş reaksiyonunu engellemekte ve reaksiyonu hızlandırmaktadır. Reaksiyonun hızlanmasının bir diğer nedeni ise bu flokülasyon etkisinin safsızlık etkisi (impurity effect) göstermesidir. Flokülasyon etkisi sayesinde transesterifikasyon sonrasında gliserol çok hızlı bir şekilde çökmektedir. Ayrıca flokülasyon etkisi sayesinde, reaksiyon sonrasında ortamda bulunan metal alkolat ve sabun molekülleri nötralize olup gliserol ile birlikte çökmektedir.

-AAT nin yağ kimyasalları üretiminde değerlendirilmesi amacı ile sistem tasarımı yapılmış ve elde edilen sistem AAT-YKÜS olarak adlandırılmıştır. Bu sistemde etanol ve metanol varlığında, NaOH, NaOCH₃ ve HAPJEK varlığında çözücülü ve çözücüsüz ortamda farklı katalizör miktarı ve alkol/yağ mol oranlarında transesterifikasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir.

- Etanol ile çözücüsüz ortamda yürütülen reaksiyonlarda en yüksek etil ester içeriği (%75,3) % 1,5 katalizör/ yağ oranında ve 15/1 etanol/yağ mol oranında HAPJEK katalizörü varlığında elde edilmiştir.

-Metanol ile çözücülü ortamda gerçekleştirilen reaksiyonlarda en yüksek metil ester içeriği (%92,9) %2 katalizör/ yağ oranında ve 7/1 metanol/yağ mol oranında HAPJEK katalizörü varlığında elde edilmiştir.

-Etanol ile çözücülü ortamda gerçekleştirilen reaksiyonlarda en yüksek etil ester içeriği (%83,3) %2 katalizör/ yağ oranında ve 7/1 etanol/yağ mol oranında HAPJEK katalizörü varlığında elde edilmiştir.

- AAT-YKÜS’de elde edilen sonuçlar incelendiğinde metanol ile gerçekleştirilen deneylerde ester içeriğinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Bunun nedenleri; metanolün etanole göre polaritesinin yüksek olması ile transesterifikasyon reaksiyonunun ilk basamağı olan alkoksit reaksiyonun hızlandırması, metanolün etanole göre daha küçük zincire sahip olması ve metanolün serbest yağ asitlerini de ekstrakte etmesi olarak düşünülmektedir.

AAT-YKÜS’de elde edilen sonuçlar incelendiğinde en iyi katalizörün HAPJEK olduğu görülmesine rağmen bu katalizör kullanımında katalizörün yapısından dolayı numune alımı sırasında jel oluşum sorunları ile karşılaşıldığından optimizasyon çalışmaları NaOCH_3 varlığında ve alkol olarak metanol kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Optimizasyon çalışmaları Tepki-Yüzey Metodolojisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

-Optimizasyon çalışmalarında yağ/alkol mol oranı, sıcaklık ve katalizör miktarı bağımsız değişkenlerine karşılık metil ester (ME) içeriği bağımlı değişken olarak alınmıştır. Optimizasyon denklemlerinin ANOVA analizi sonucunda, anlamlı ve anlamsız ifadeleri belirlenmiş ve anlamsız ifadeler denklemlerden çıkarılmıştır. Reaksiyon süresi 210 dak olarak alınmıştır. Optimizasyon sonucunda elde edilen model denklem aşağıdaki gibidir.

$$\% \text{ Metil Ester} = 86,59 + 0,81*k - 0,79*k^2 + 1,41*m - 1,59*m^2 + 8,86*T - 5,89*T^2 - 6,44*T*m - 0,86*T*k - 1,01*m*k$$

Bu model denkleme göre tahmin edilen değerler ile gözlenen değerler arasında çizilen grafiğe ait korelasyon katsayısı 0,97 olarak bulunmuştur.

Optimizasyon sonucu elde edilen kritik değerler ise;

Sıcaklık:68,4 °C

Katatalizör/yağ ağırlık oranı: %1,5

Metanol/yağ mol oranı:6,4

- 250 ton/gün yağ üretim fabrikasından çıkan atık ağartma toprağı için Tekno-Ekonomik analiz yapılmıştır. 250 ton/gün yağ üretim kapasitesine sahip fabrikadan çıkan atık ağartma toprağı temel alınarak yapılan analizde fabrikanın günde ortalama 1100 kg AAT çıkacağı ve bu atıktan 298,7 litre yağ elde edilebileceği hesaplanmıştır. Kurulacak AAT yağından yağ kimyasalları üretim tesisinde yatırımın geri dönüşüm

oranı için iki farklı senaryo oluşturulmuştur. Senaryo 1'e göre yıllık gelir 54.487 TL olarak elde edilerek, prosesin geri dönüşüm oranı %27,6 olarak hesaplanmıştır. Böylece yatırım maliyetini 3 yıl 8 ayda karşılayacağı belirlenmiştir. Senaryo 2'ye göre yıllık gelir 153.955 TL olarak elde edilerek, prosesin geri dönüşüm oranı %77,9 olarak hesaplanmıştır. Böylece yatırım maliyetini 1 yıl 4 ayda karşılayacağı belirlenmiştir.

Elde edilen tüm sonuçlar ışığında Türkiye'de bitkisel yağ üreten yağ fabrikalarında açığa çıkan ve önemli bir atık olan atık ağartma toprağı yağı, yağ kimyasalları üretiminde değerlendirilebileceğı ve elde edilen ester ürünün biyodizel olarak doğrudan veya dizel ile harmanlanarak kullanılabileceğı sonucuna varılmıştır. Ayrıca elde edilen alkil esterlerin yağlayıcı olarak da değerlendirilebileceğı sonucuna varılmıştır.

6. KAYNAKLAR

- [1] **D. E. Haupt, G. Drinkard and H. F. Pierce**, 1984. Future of petrochemical raw materials in oleochemical markets, *JAOCs*, **61** (2), 276–281.
- [2] **E. C. Leonard, and S. L. Kopald, Jr.**, 1984. Challenges to a mature industry: Marketing and economics of oleochemicals in the United States, *JAOCs*, **61** (2), 176–179.
- [3] **Sundu, S.**, 2007. Etleme Atığı Yağı- Metanol Alkoliz Reaksiyonu ve Optimizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [4] **Gül, Ö.F.**, 2005. Atık Aktifleştirilmiş Ağartma Toprağının Biyodizel Üretiminde Değerlendirilmesi Ve Optimizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [5] **Shahidi, Fereidoon**, 2005. Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Volumes 1-6 (6th Edition), John Wiley & Sons.
- [6] **Roberts, D.W.**, 2001. Manufacture of Anionic Surfactants, in Gunstone, F.D., Hamilton, R.J., eds, *Oleochemical Manufacture and Applications*, , pp. 55-73 Sheffield Academic Press, Sheffield, UK.
- [7] **Zhang, Y., Dubé, M.A., McLean, D.D.**, 2003. Biodiesel production from waste cooking oil : 1. Process design and technological assessment, *Bioresour. Technol.*, **89**, 1-16.
- [8] **Tomasevic A.V. and Marinkovic S.S.**, 2003. Methanolysis of used frying oils, *Fuel Process Technology*, **81**, 1-6.
- [9] **Zheng S., Kates M., Dube M.A., Mclean D.D.**, 2006. Acid- catalyst production of Biodiesel from waste frying oil, *Biomass&Bioenergy*, **30**, 267-272.
- [10] **Gül, Ö.F., Tüter M., Aksoy H.A.**, 2010. The Utilization of Waste Activated Bleaching Earth in Biodiesel Production: Optimization by Response Surface Methodology, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, **32**, 1812-1820.
- [11] **Lara, P.V., Park, E.Y.**, 2004. Potential application of waste activated bleaching earth on the production of fatty acid alkyl esters using *Candida cylindracea* lipase in organic solvent system, *Enzyme and Microbial Technology*, **34**, 270-277.
- [12] **Du, D., Sato M., Mori M., Park E.**, 2006. Repeated Production of Fatty Acid Methyl ester with activated bleaching earth in solvent-free system, *Process Biochemistry*, **41**, 1879-1853.
- [13] **Park E.Y., Sato M., Kojima S.**, 2008. Lipase-catalyzed biodiesel production from waste activated bleaching earth as raw material in a pilot plant, *Bioresource Technology*, **99**, 3130-3135.

- [14] **Park, E.Y., Mori M.**, 2005. Kinetic study of esterification of rapeseed oil contained in waste activated bleaching earth using *Candida rugosa* lipase in organic solvent system, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, **37**, 95–100.
- [15] **Park E.Y., Pizarro L.**, 2003., Lipase, catalyzed production of biodiesel fuel from vegetable oils contained in waste activated bleaching earth., *Process Biochemistry*, **38**, 1077-1082.
- [16] **Gümüşkesen A.S.**, 1999. Bitkisel Yağ Teknolojisi, Asya Tıp Yayıncılık Ltd.Şti, İzmir.
- [17] **Salunkhe, D.K., Chavan, J.K., Adsule, R.N., Kadam, S.S.**, 1992. World oilseeds : chemistry, technology, and utilization, Van Nostrand Reinhold, New York.
- [18] **Lie, R., Pettersen, J.M., Hamilton, R.J.**, 2001. Agricultural Uses of Oleochemicals, in *Oleochemical Manufacture and Applications*, pp. 199-226, Eds. Gunstone, F.D., Hamilton, R.J., Sheffield Academic Press, Sheffield.
- [19] **Zschau W.**, 2001. Bleaching of Edible Fats and Oils, *European Journal of Lipid Science and Technology*, **103**, 505-508.
- [20] <<http://www.bysd.org.tr/Istatistikler.aspx>>, 15.03.2011.
- [21] **Karaosmanoğlu F.**, 2008. Türkiye’de Tarım ve Gıda: Gelişmeler, Politikalar ve Öneriler, 87, TÜSİAD, İstanbul.
- [22] **Maa F. and Hanna M.A.**, 1999. “Biodiesel production: A review”, *Bioresource Technology*, **70**, 1-15.
- [23] **Ramadhas A. S., Jayaraj S., Muraleedharan C.**, 2004. Use of vegetable oils as I.C. engine fuels- a review, *Renewable Energy* , **29**, 727–742.
- [24] **Ng J. H., Ng H. K., Gan S.**, 2009. Advances in biodiesel fuel for application in compression ignition engines, *Clean Techn. Environ. Policy* ,CTEP-D-09-00058.
- [25] **Srivastava A., Prasad R.**, 2000. Triglycerides-based diesel fuels, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* ,**4**,111-133.
- [26] **Harwood H J**, 1984. Oleochemicals as a fuel: mechanical and economic feasibility, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **61**, 315-324.
- [27] **Knothe G**, 2001. Historical perspectives on vegetable oil-based diesel fuels, *Inform*, **12**, 1103-1107.
- [28] **Muniyappa P R, Brammer S C, Nouredini H**, 1996. Improved conversion of plant oils and animal fats into biodiesel and co-product, *Bioresource Technology*, **56**, 19–24.
- [29] **Mittelbach M, Remschmidt C**, 2004. Biodiesel The Comprehensive Handbook, . Karl-Franzens University Press, Graz, Austria.
- [30] **Pryde E H**, 1983. Vegetable oil as diesel fuel: Overview, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **60**, 1557-1558.
- [31] **Schwab, A.W., Bagby, M.O., Freedman, B.**, 1987. Preparation and properties of diesel fuels from vegetables oils, *Fuel*, **66**, 10, 1372–1378.

- [32] **Ziejewski M, Kaufman K R, Schwab A W, Pryde E H**, 1984. Diesel engine evaluation of a nonionic sunflower oil-aqueous ethanol microemulsion, *J. Am. Oil Chem. Soc.* , **61**, 1620-1626.
- [33] **Zhenyi C., Xing J., Shuyuan L., Li L.**, 2004. Thermodynamics Calculation of the Pyrolysis of Vegetable Oils, *Energy Sources*, **26**, 849-856.
- [34] **Demirbas A**, 2003. Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey, *Energy Convers. Manage*, **44**, (13) 2093–2109.
- [35] **Demirkol S., Aksoy H.A., Tüter M., Üstün G., Şaşmaz D.A.**, 2006, Optimization of enzymatic methanolysis of soybean oil by response surface methodology, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **83**, 929-932.
- [36] **Karaosmanoglu F.**,1999. Vegetable Oil Fuels: A Review., *Energy Sources.*, **21**, 221-231.
- [37] **Canakci M., Gerpen J. V.**, 2001. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids, *Trans. ASAE*, **44**,1429-1436.
- [38] **Alcantara R., Amores J., Canoira L., Fidalgo E., Franco M.J., Navarro A.**, 2000. Catalytic production of biodiesel from soybean oil, used frying oil and tallow, *Biomass and Bioenergy*, **18**, 515– 527.
- [39] **Bouaid A., Diaz Y., Martinez M., Aracil A.**, 2005. Pilot plant studies of biodiesel production using Brassica carinata as raw material, *Catal. Today*, **106**, 193–196.
- [40] **Gerpen J.V., Shanks B., Pruszko R.D., Knothe G.**, 2004. Biodiesel production technology, *Subcontractor Report* ,National Renewable Energy Laboratory, Collarado.
- [41] **Karaosmanoğlu F**, 2002. Türkiye için çevre dostu- yenilenebilir bir yakıt adayı: biyomotorin, *Ekojenerasyon Dünyası-Kojenerasyon Dergisi*, **10** 50-56.
- [42] **Schuchardt, U., Sercheli, R., Vargas, R.M.**, 1998. Transesterification of Vegetable Oils: a Review, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **9**, 199-210.
- [43] **Assessment and Standards Division Office of Transportation and Air Quality**, 2002. A Comprehensive Analysis of Biodiesel Impacts on Exhaust Emissions, Environmental Protection Agency.
- [44] **Marshall W. F.**, 1993. Effects of Methyl Esters of Tallow and Grease on Exhaust Emissions and Performance of a Cummins L 10 Engine, *Report Prepared for the Fats and Proteins Research Foundation by the National Institute for Petroleum and Energy Research (NIPER)*, Oklahoma.
- [45] **Vicente G, Martí'nez M, Aracil J**, 2004. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems, *Bioresour. Technol.*, **92**, 297-305.
- [46] **Coteron A., Vicente G., Martinez M., Aracil A.**, 1997. Biodiesel production from vegetable oils. Influence of catalysts and operating conditions, *J. Recent Res. Dev. Oil Che.*, **1**, 109–114.

- [47] **Schmidt K., Gerpen J. V.**, 1996. The effect of biodiesel fuel composition on diesel combustion and emissions, SAE, Document Number: 961086.
- [48] **Demirkol S.**, 2005. Soya Yağının Enzimatik Alkolizi ile Yağ Asidi Metil Esterleri Üretiminin Optimizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [49] **TS EN 14214**, 21.11.2009. Otomotiv yakıtları-yağ asidi metil esterleri (YAME/BİYODİZEL)- dizel motorları için- gerekenler ve deney yöntemleri, *Türk Standartları Enstitüsü*, Ankara.
- [50] **TS EN 14103**, 2007. Hayvansal ve bitkisel yağ türevleri – Yağ asidi metil esterleri (YAME) – Ester ve linolenik asit metil ester içeriğinin tayini, *Türk Standartları Enstitüsü*, Ankara.
- [51] **TS EN ISO 3679**, 2006. Parlama noktası tayini - Hızlı denge kapalı kap yöntemi, *Türk Standartları Enstitüsü*, Ankara.
- [52] **TS EN 14112**, 2007. Hayvansal ve bitkisel yağ türevleri - Yağ asidi metil esterleri (YAME) - Oksitlenme kararlılığının tayini - Hızlandırılmış oksitlendirme deneyi, *Türk Standartları Enstitüsü*, Ankara.
- [53] **TS EN 14104**, 2007. Hayvansal ve bitkisel yağ türevleri – Yağ asidi metil esterleri (YAME) – Asit sayısının tayini, *Türk Standartları Enstitüsü*, Ankara.
- [54] **TS EN 14111**, 2007. Hayvansal ve bitkisel yağ türevleri - Yağ asidi metil esterleri (YAME) - İyot sayısı tayini, *Türk Standartları Enstitüsü*, Ankara.
- [55] **TS EN 14110**, 2007. Hayvansal ve bitkisel yağ türevleri - Yağ asidi metil esterleri (YAME) - Metanol muhtevası tayini, *Türk Standartları Enstitüsü*, Ankara.
- [56] **TS EN 14105**, 2007. Hayvansal ve bitkisel yağ türevleri – Yağ asidi metil esterleri (YAME) – Serbest ve toplam gliserol muhtevası ile mono, di ve trigliserit muhtevasının tayini, *Türk Standartları Enstitüsü*, Ankara.
- [57] **TS EN 14109**, 2007. Hayvansal ve bitkisel yağ türevleri - Yağ asidi metil esterleri (YAME) - Potasyum muhtevası tayini - Atomik absorpsiyon spektrometri yöntemi, *Türk Standartları Enstitüsü*, Ankara.
- [58] **TS EN 14107**, 2007. Hayvansal ve bitkisel yağ türevleri - Yağ asidi metil esterleri (YAME) - Fosfor muhtevası tayini - İndüktif olarak eşleşmiş plazmalı (ICP) emisyon spektrometri yöntemi, *Türk Standartları Enstitüsü*, Ankara.
- [59] **TS EN 14538**, 2007. Katı ve sıvı yağ türevleri - Yağ asidi metil esterleri (FAME) - ICP yöntemi ile Ca, K, Mg ve Na içeriğinin tayini, *Türk Standartları Enstitüsü*, Ankara.
- [60] **“Directive 2003/30/EC of The European Parliament and of The Council of 8 May 2003 on the promotion of the use of biofuels or other renewable fuels for transport“** *Official Journal of the European Union L 123/42*.

- [61] “**Restructuring The Community Framework For The Taxation of Energy Products And Electricity** “ *Official Journal of the European Union L* 283/51
- [62] **Boerrigter H.**, 2006. Economy of Biomass-to-Liquids (BTL) plants, Energy research Centre of the Netherlands (ECN), Petten, The Netherlands, report C--06-019, pp.9-10.
- [63] **Gerpen J.H.V., Peterson C.L., Goering C.E.**, 2007. Biodiesel: an alternative fuel for compression ignition engines, *Agricultural Equipment Technology Conference*, Louisville, Kentucky, USA, ASABE Distinguished Lecture Series No. 31.
- [64] **Sharma Y.C., Singh B., Upadhyay S.N.**, 2008. Advancements in development and characterization of biodiesel: A review, *Fuel*, **87**, 2355-2373.
- [65] **Dorado M.P. Ballesteros E., Almeida J.A., Schellert C., Löhrlein H.P., Krause R.**, 2002. An alkali-catalyzed transesterification process for high free fatty acid waste oils, *Trans. ASAE*, **45**, 525-529.
- [66] **Fillieres R, Benjelloun-Mlayah B, Delmas M**, 1995. Ethanolysis of rapeseed oil: quantitation of ethylesters, mono-, di-, and triglycerides and glycerol by high performance size-exclusion chromatography, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **72**, (4) 427-432.
- [67] **Krisnangura, K. and Simamaharnnop R.**, 1992. Continuous transmethylation of palm oil in an organic solvent, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **69**, 166-169.
- [68] **Dmytryshyn S.L., Dalai A.K., Chaudhari S.T., Mishra H.K., Reaney M.J.**, 2004. Synthesis and characterization of vegetable oil derived esters: Evaluation for their diesel additive properties, *Bioresource Technology*, **92**, 55–64.
- [69] **Vicente G., Martí´nez M., Aracil J., Esteban A.**, 2005. Kinetics of sunflower oil methanolysis, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 5447-5454.
- [70] **Meher L.C., Vidya Sagar D., Naik S.N.**, 2006. Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **10**, 248–268.
- [71] **Barnhorst J.A., Stanley M. D., Oester D. A.**, 2002. Transesterification process, *US Patent* 6,489,496
- [72] **Behzadi S., Farid M. M.**, 2009. Production of biodiesel using a continuous gas–liquid reactor, *Bioresource Technology*, **100**, 683-689.
- [73] **Leung D.Y.C., Guo Y**, 2006. Transesterification of neat and used frying oil: optimization for biodiesel production, *Fuel Processing Technology*, **87**, 883–890.
- [74] **Encinar J. M., González J.F.**, 2007. Ethanolysis of used frying oil. biodiesel preparation and characterization, *Fuel Processing Technology*, **88**, 513-522.
- [75] **Ünsal M, Gül, Ö.F., Ataç Ö., Karahan Ş.**, 2009. Yağ asidi metil esterlerinin üretiminde kullanılan homojen alkali polimerik jel katalizörün (HAPJEK) üretim prosesleri”, EP 2 106 853 A1, TR 200800520 09151063.

- [76] **Srivastava P.K., Verma M.**, 2008. Methyl ester of karanja oil as an alternative renewable source energy, *Fuel*, **87**, 1673–1677.
- [77] **Suppes, G.J. , Dasari, M.A. , Doskocil E. J., Mankidy P.J., Goff M.J.**, 2003. Transesterification of soy bean oil with zeolite and metal catalyst, *Applied catalyst*,**257**, 213-223.
- [78] **Kim H., Kang B., Kim M., Park Y., Kim D., Lee J., Lee K.**, 2004. Transesterification of vegetable oil to Biodiesel using heterogeneous base catalyst, *Catalyst today*, **93-95**, 315-320.
- [79] **Box G. E. P., Draper N. R.**, 2007. Response Surfaces, Mixtures, and Ridge Analyses, John Wiley & Sons, Inc., USA.
- [80] **Can, A.**, 2004. Lipaz enzimi kullanılarak fındık yağının uzun zincirli çoklu doymamış omega-3 yağ asitlerince zenginleştirilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [81] **Montgomery D C and Myers R H**, 2002. Response Surface Methodology Process and Product Optimization Using Designed Experiments, John Wiley and Sons Inc., New York.
- [82] **Kul, S.**, 2004. Cevap Yüzey Yöntemleri, *Yüksek Lisans Tezi*, Mersin Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Mersin.
- [83] **Berthouex P. M., Brown L. C.**, 2002. Statistics For Environmental Engineers, Lewis Publishers, Florida.
- [84] **Dean A M , Voss , D T**, 1999. Design and analysis of experiments, Springer-Verlag New York.
- [85] **Cochran W.G., Cox G.M.**, 1992. Experimental Designs, John Wiley & Sons Inc., New York.
- [86] **Senanayake, S.P.J.N., Shahidi, F.**, 2002. Lipase-catalyzed incorporation of docosahexaenoic acid (DHA) into borage oil : optimization using response surface methodology, *Food Chem.*, **77**, 115-123.
- [87] **Van Gerpen JH, Peterson CL, Goering CE.**,2007. Biodiesel: an alternative fuel for compression ignition engines. ASAE Distinguished Lecture no:31,1–22.
- [88] **Suppalakpanya K., Ratanawilai R.B., Tongurai C.**,2010. Production of ethyl ester from esterified crude palm oil by microwave with dry washing by bleaching earth, *Applied Energy*, **87**, 2356–2359.
- [89] **Černoch M., Hájek M., Skopala F.**,2010. Ethanolysis of rapeseed oil – Distribution of ethyl esters, glycerides and glycerol between ester and glycerol phases, *Bioresource Technology*,**101** (7), 2071-2075.
- [90] **Ünver Ö., Gamgam H.**, 2008. Uygulamalı Temel İstatistik Yöntemler, Seçkin Yayıncılık, Ankara.
- [91] **Foust, A.S., Wensel, L.A., Clump, C.W., Maus, L. and Anderson, L.B.**,1980. Principles of Unit Operations, 2nd edition, John Wiley & Sons Inc., New York, p. 669.