

ÖNSÖZ

Çalışmam süresince benden bilgi, destek ve deneyimlerini esirgemeyen ve bana her konuda yardımcı olan değerli hocalarım Sayın Doç. Dr. Melek TÜTER'e ve Sayın Prof. Dr. Ayşe AKSOY ayrıca laboratuvar çalışmam sırasındaki yardımları için değerli hocam Araş. Gör. Dr. Sevil YÜCEL'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca Kim. Yük.Müh. Seda DEMİRKOL ve Kim. Müh. Aytuğ GENÇOĞLU 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 de teşekkürlerimi sunarım.

Mayıs, 2005

Kim. Müh. Ömer Faruk GÜL

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	v
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	viii
ÖZET	xi
SUMMARY	xii
1.GİRİŞ VE AMAÇ	1
2.TEORİK KISIM	3
2.1.Yağ Rafinasyonunda Ağartma İşlemi,Kullanılan Aktifleştirilmiş Ağartma Toprağı:	3
2.1.1.Ağartılmış Yağın ve Kullanılmış Ağartma Toprağının Depolanması ve Taşınması	4
2.1.2.Atık Aktifleştirilmiş Ağartma Toprağının Kullanıldığı Uygulamalar	4
2.1.3. Yağın Geri Kazanımı	5
2.1.4. Hayvan Yemi	5
2.1.5. Biyogaz Üretimi	5
2.1.6. Çimento ve Tuğla Sanayi	6
2.1.7. Toprak Islahı ve Kompostlaştırma	6
2.2.Yağlara Uygulanan Kimyasal Dönüşümler	6
2.2.1.İç Esterleşme Reaksiyonları	6
2.2.1.1Asidoliz Reaksiyonları	7
2.2.1.2.Transesterifikasyon Reaksiyonları	7
2.2.1.3.Alkoliz Reaksiyonları	7
2.3.Yağ Asidi Metil Esterlerinin Kullanımı ve Önemi:	8
2.3.1 Biyodizel ve Önemi	8
2.4.Literatür Araştırması	10
2.5.Tepki-Yüzey Metodolojisi (Response Surface Methodology)	12
3. DENEYSEL ÇALIŞMA	16
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	16

3.2. Atık Aktifleştirilmiş Ağartma Toprağından Yağ Elde Edilmesi ve Elde Edilen Yağın Karakterizasyonu	16
3.3. Atık Aktifleştirilmiş Ağartma Toprağının Bozunması	18
3.4. Deney Düzenegi	19
3.5. Atık Aktifleştirilmiş Ağartma Toprağı Yağının Metanoliz Reaksiyonu	19
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	21
4.1. Atık Aktifleştirilmiş Ağartma Toprağı Yağı-Metanol Alkoliz Reaksiyonu için Uygun Kimyasal Katalizörün Belirlenmesi ve Belirlenen Katalizör Miktarının Reaksiyona Etkisi	21
4.2. Atık Aktifleştirilmiş Ağartma Toprağı Yağı-Metanol Alkoliz Reaksiyonuna Yağ/Metanol Mol Oranının Etkisi	27
4.3. Atık Aktifleştirilmiş Ağartma Toprağı Yağı-Metanol Alkoliz Reaksiyonuna Sıcaklığın Etkisi	29
4.4. Deneysel Tasarım	32
4.5. Farklı Reaksiyon Koşullarının Atık Aktifleştirilmiş Ağartma Toprağı Yağı-Metanol Alkoliz Reaksiyonuna Etkilerinin İstatistiksel Açıdan Değerlendirilmesi	35
4.6. Tepki-Yüzey ve İzdüşüm Grafiklerinin Yorumlanması	38
VARGILAR VE ÖNERİLER	42
KAYNAKLAR	44
EK A.	47
ÖZGEÇMİŞ	53

KISALTMALAR

TLC	: İnce Yüzey Kromatografisi (Thin Layer Chromatography)
FID	: Alev İyonizasyon Dedektörü (Flame Ionization Detector)
ME	: Metil Ester
TAG	: Triaçilgliserol
DAG	: Diaçilgliserol
MAG	: Monoaçilgliserol
FFA	: Serbest Yağ Asidi
AAT	: Aktifleştirilmiş Ağartma Toprağı
AAAT	: Atık Aktifleştirilmiş Ağartma Toprağı
AAATY	: Atık Aktifleştirilmiş Ağartma Toprağı Yağı

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa no</u>
Tablo 2.1	Çevrilebilir merkezli bileşik deney tasarımları..... 14
Tablo 3.1	Gaz kromatografi analiz koşulları 17
Tablo 3.2	Atık AAT yağının özellikleri..... 18
Tablo 3.3	4 °C’de saklanan Atık AAT’nin bozunması..... 19
Tablo 4.1	AAATY-metanol alkoliz reaksiyonunun farklı yağ/metanol mol oranlarında metil ester içeriğinin zaman göre değişimi (katalizör/yağ ağırlık oranı:0,01 ; sıcaklık: 60 ⁰ C ; n-hekzan: 25 mL,katalizör: H ₂ SO ₄)..... 21
Tablo 4.2	İlave edilen ve alkoliz reaksiyonu için kullanılan katalizör miktarları..... 23
Tablo 4.3	NaOH katalizörü varlığında farklı katalizör/yağ ağırlık oranlarında yürütülen AAATY-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu elde edilen ürünlerin metil ester içeriğinin zamana göre değişimi (yağ/metanol mol oranı: 1/6; sıcaklık: 60 ⁰ C ; n-hekzan: 25 ml)..... 24
Tablo 4.4	Farklı yağ/metanol mol oranlarında yürütülen AAATY-metanol alkoliz reaksiyonları sonucunda elde edilen ürünlerin metil ester içeriklerinin zamana göre değişimi (ilave edilen katalizör/yağ oranı : 0.02; sıcaklık: 60 ⁰ C; n-hekzan: 25 mL)..... 27
Tablo 4.5	AAATY-metanol alkoliz reaksiyonuna sıcaklığın etkisi (ilave edilen katalizör/yağ oranı: 0.02 ; yağ/metanol mol oranı: 1/6 ; n-hekzan: 25 mL)..... 30
Tablo 4.6	Yüzey merkezli deney tasarımında kullanılan bağımsız değişkenler için kodlanan seviyeler ve bu kodlara karşılık gelen değerler 34
Tablo 4.7	Yüzey merkezli deney tasarımı ve belirlenen tepki değerleri (%ME)..... 34
Tablo 4.8	Bağımsız değişkenler ile bağımlı değişkenler arasındaki ilişkiye bağlı olarak lineer ve kuadratik modellerde etkilerin tahminleri ve katsayıları..... 35
Tablo 4.9	Varyans analizi sonuçları..... 36
Tablo 4.10	Bağımsız değişkenlerin kritik değerleri..... 37
Tablo A.1	AAATY-metanol alkoliz reaksiyonunda H ₂ SO ₄ varlığında ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ/metanol mol oranı: 1/10 ; katalizör/yağ ağırlık oranı:0.01 ; sıcaklık: 60 ⁰ C ; n-hekzan: 25 mL)..... 47

Tablo A.2	AAATY-metanol alkoliz reaksiyonunda H_2SO_4 varlığında ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ/metanol mol oranı: 1/20 ; katalizör/yağ ağırlık oranı:0.01 ; sıcaklık: 60 $^{\circ}C$; n-hekzan: 25 mL).....	47
Tablo A.3	AAATY-metanol alkoliz reaksiyonunda H_2SO_4 varlığında ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ/metanol mol oranı: 1/30 ; katalizör/yağ ağırlık oranı: 0.01 ; sıcaklık: 60 $^{\circ}C$; n-hekzan: 25 mL).....	48
Tablo A.4.	AAATY-metanol alkoliz reaksiyonunda 0.01 ilave edilen katalizör/yağ ağırlık oranında katalizör kullanımının etkisi (yağ/metanol mol oranı: 1/6 ; sıcaklık: 60 $^{\circ}C$; n-hekzan: 25 mL).....	48
Tablo A.5.	AAATY-metanol alkoliz reaksiyonunda 0.015 ilave edilen katalizör/yağ ağırlık oranında katalizör kullanımının etkisi (yağ/metanol mol oranı: 1/6 ; sıcaklık: 60 $^{\circ}C$; n-hekzan: 25 mL).....	49
Tablo A.6	. AAAT yağı-metanol alkoliz reaksiyonunda 0.02 ilave edilen katalizör/yağ ağırlık oranında katalizör kullanımının etkisi (yağ: 5 g ; yağ/metanol mol oranı: 1/6 ; sıcaklık: 60 $^{\circ}C$; n-hekzan: 25 mL).....	49
Tablo A.7	AAATY-metanol alkoliz reaksiyonunda 1/5 yağ/metanol mol oranında metanol kullanımının etkisi (ilave edilen katalizör/yağ mol oranı: 0.02 ; sıcaklık: 60 $^{\circ}C$; n-hekzan: 25 mL).....	50
Tablo A.8	AAATY-metanol alkoliz reaksiyonunda 1/6 yağ/metanol mol oranında metanol kullanımının etkisi (ilave edilen katalizör/yağ mol oranı:0.02 ; sıcaklık: 60 $^{\circ}C$; n-hekzan: 25 mL).....	50
Tablo A.9	AAATY-metanol alkoliz reaksiyonunda 1/7 yağ/metanol mol oranında metanol kullanımının etkisi (ilave edilen katalizör/yağ mol oranı:0.02 ; sıcaklık: 60 $^{\circ}C$; n-hekzan: 25 mL).....	51
Tablo A.10	AAAT yağı-metanol alkoliz reaksiyonunun 50 $^{\circ}C$ 'de yürütülmesinde ürün bileşiminin zamana göre değişimi (ilave edilen katalizör/yağ mol oranı:0.02 ;yağ/metanol mol oranı: 1/6 ; n-hekzan 25 mL).....	51
Tablo A.11	AAATY-metanol alkoliz reaksiyonunun 55 $^{\circ}C$ 'de yürütülmesinde ürün bileşiminin zamana göre değişimi (ilave edilen katalizör/yağ mol oranı:0.02 ;yağ/metanol mol oranı: 1/6 ; n-hekzan: 25 mL).....	52

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa no</u>
Şekil 2.1	:Montmorillonitin kristal yapısı.....
	4
Şekil 2.2.a	:Üç faktörlü bir sistem için merkezî bileşik deney deseni.....
Şekil 2.2.b	:Üç faktörlü bir sistem için yüzey merkezî küp dizaynı ($\alpha=1$).....
	15
Şekil 4.1	:AAATY-metanol alkoliz reaksiyonunda elde edilen ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ/metanol mol oranı: 1/10 ; katalizör/yağ ağırlık oranı:0.01 ; sıcaklık: 60 °C ; n- hekzan: 25 mL,katalizör: H₂SO₄).....
	22
Şekil 4.2	AAATY-metanol alkoliz reaksiyonunda elde edilen ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ/metanol mol oranı: 1/20 ; katalizör/yağ ağırlık oranı:0.01 ; sıcaklık: 60 °C ; n- hekzan: 25 mL,katalizör: H₂SO₄).....
	22
Şekil4.3	AAATY-metanol alkoliz reaksiyonunda elde edilen ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ/metanol mol oranı: 1/30 ; katalizör/yağ ağırlık oranı:0.01 ; sıcaklık: 60 °C ; n- hekzan: 25 mL, katalizör: H₂SO₄).....
	23
Şekil 4.4	NaOH katalizörü varlığında farklı katalizör/yağ ağırlık oranlarında yürütülen AAATY-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu elde edilen ürünlerin metil ester içeriğinin zamana göre değişimi (yağ/metanol mol oranı: 1/6 ; sıcaklık: 60°C ; n-hekzan: 25 mL).....
	25
Şekil 4.5	AAATY-metanol alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ/metanol mol oranı: 1/6 ; sıcaklık: 60°C; n-hekzan: 25 mL, ilave edilen katalizör/yağ ağırlık oranı:0.01).....
	25
Şekil 4.6	AAATY-metanol alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ/metanol mol oranı: 1/6 ; sıcaklık: 60°C ; n-hekzan: 25 mL, ilave edilen katalizör/yağ ağırlık oranı:0.015).....
	26
Şekil 4.7	AAATY-metanol alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ/metanol mol oranı: 1/6; sıcaklık: 60°C ; n-hekzan: 25 mL, ilave edilen katalizör/yağ ağırlık oranı:0.02).....
	26
Şekil4.8	Farklı yağ/metanol mol oranlarında yürütülen AAATY- metanol alkoliz reaksiyonları sonucunda elde edilen ürünlerin metil ester içeriklerinin zamana göre değişimi (ilave edilen katalizör/yağ oranı: 0.02; sıcaklık: 60°C; n- hekzan: 25 mL).....
	27
Şekil 4.9	AAATY-metanol alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ/metanol mol oranı: 1/5 ; sıcaklık: 60°C ; n-hekzan: 25 mL, ilave edilen katalizör/yağ ağırlık oranı: 0.02).....
	28

Şekil 4.10	AAATY-metanol alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ/metanol mol oranı: 1/6; sıcaklık: 60°C; n-hekzan: 25 mL, ilave edilen katalizör/yağ ağırlık oranı : 0.02).....	28
Şekil 4.11	AAATY-metanol alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ/metanol mol oranı: 1/7; sıcaklık: 60°C; n-hekzan: 25 mL, ilave edilen katalizör/yağ ağırlık oranı: 0.02).....	29
Şekil4.12	AAATY-metanol alkoliz reaksiyonuna sıcaklığın etkisi (ilave edilen katalizör/yağ oranı: 0.02 ; yağ/metanol mol oranı: 1/6 ; n-hekzan: 25 mL).....	30
Şekil 4.13	AAATY-metanol alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ/metanol mol oranı: 1/6; sıcaklık: 50°C; n-hekzan: 25 mL, ilave edilen katalizör/yağ ağırlık oranı: 0.02).....	31
Şekil 4.14	AAATY-metanol alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ/metanol mol oranı: 1/6; sıcaklık: 55°C; n-hekzan: 25 mL, ilave edilen katalizör/yağ ağırlık oranı: 0.02).....	31
Şekil 4.15	AAATY-metanol alkoliz reaksiyonunda elde edilen ürünün metil ester içeriği üzerine alkoliz reaksiyonu için kullanılan katalizör/ nötr yağ ağırlık oranının etkisi (sıcaklık: 60 °C, yağ/metanol mol oranı: 1/6, reaksiyon süresi: 30 dak, n-hekzan: 25 ml).....	32
Şekil 4.16	AAATY-metanol alkoliz reaksiyonunda elde edilen ürünün metil ester içeriği üzerine yağ/metanol mol oranının etkisi (sıcaklık: 60 °C; alkoliz için kullanılan katalizör/nötr yağ ağırlık oranı:0.017, reaksiyon süresi: 30 dak., n-hekzan:25 ml).....	33
Şekil 4.17	AAATY-metanol alkoliz reaksiyonunda elde edilen ürünün metil ester içeriği üzerine sıcaklığın etkisi (yağ/metanol mol oranı: 1/6; alkoliz için kullanılan katalizör/nötr yağ ağırlık oranı:0.017; reaksiyon süresi:30 dak., n-hekzan:25 ml).....	33
Şekil 4.18	Gözlenen değerlere karşılık tahmin edilen değerler arasındaki ilişki.....	37
Şekil 4.19.a	AAATY-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün metil ester içeriğinin (%ME) katalizör miktarı ve mol oranı ile değişimini gösteren izdüşüm grafiği.....	38
Şekil 4.19.b	AAATY- metanol alkoliz reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün metil ester içeriğinin (%ME) katalizör miktarı ve mol oranı ile değişimini gösteren tepki yüzey grafiği.....	39
Şekil 4.20.a	AAATY- metanol alkoliz reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün metil ester içeriğinin (% ME) sıcaklık ve katalizör miktarı ile değişimini gösteren izdüşüm grafiği.....	39
Şekil 4.20.b	AAATY- metanol alkoliz reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün metil ester içeriğinin (%ME) sıcaklık ve katalizör miktarı ile değişimini gösteren tepki yüzey grafiği.....	40

Şekil 4.21.a	AAATY-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün metil ester içeriğinin sıcaklık ve yağ/metanol mol oranı ile değişimini gösteren izdüşüm grafiği.....	41
Şekil 4.22.b	AAATY-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün metil ester içeriğinin sıcaklık ve yağ/metanol mol oranı ile değişimini gösteren tepki yüzey grafiği.....	41

ATIK AKTİFLEŞTİRİLMİŞ AĞARTMA TOPRAĞININ BİYODİZEL ÜRETİMİNDE DEĞERLENDİRİLMESİ VE OPTİMİZASYONU

ÖZET

Bitkisel yağların, gıda amaçlı kullanımlarının yanı sıra, farklı amaçlarla kullanılan ve farklı proseslerle üretilen çeşitli türevleri mevcuttur. Yağ kimyasallarının önemi gitgide artan bir uygulaması da alternatif dizel yakıtlarıdır. Bitkisel yağların alkoliz reaksiyonu sonucu elde edilen Biyodizel, temiz, yerel olarak üretilebilen ve tükenmeyen bir enerji kaynağı olarak gelecek vaatetmektedir.

Bu çalışmada, bir yemeklik yağ rafinasyon prosesinde, ağartma işlemi atığı olarak açığa çıkan Aktive Ağartma Toprağının tutmuş olduğu yağ biyodizel üretimi için hammadde olarak değerlendirilmiştir.

Çalışmada önce Atık Aktive Ağartma Toprağı Yağı-Metanol alkoliz reaksiyonu için uygun katalizör tespit edilmiş daha sonra alkoliz reaksiyonuna etki eden sıcaklık, katalizör miktarı ve yağ/alkol mol oranları için uygun koşullar tespit edilmiştir. Alkoliz reaksiyonu için NaOH'in uygun katalizör olduğu ve bu katalizörle gerçekleştirilen alkoliz reaksiyonları sonucunda uygun yağ/alkol mol oranı 1/6, sıcaklık 60⁰C ve katalizör/nötr yağ oranı 0.017 olarak tespit edilmiştir. Bütün reaksiyonlar hekzan ortamında yürütülmüştür

Çalışmada ayrıca alkoliz reaksiyonuna etki eden parametreler istatistiksel açıdan incelenmiş ve Tepki-Yüzey Metodolojisi ile bu parametrelerin optimizasyonu yapılmıştır. Bu yönteme göre 30 dakikalık alkoliz reaksiyonu sonucunda elde edilebilecek maksimum metil ester içeriği ağırlıkça % 85.3 olarak, kritik reaksiyon koşulları 57.8 ⁰C sıcaklık, 1/6.3 yağ/metanol mol oranı ve 0.019 katalizör/ nötr yağ ağırlık oranı olarak bulunmuştur.

OPTIMIZATION & UTILIZATION OF WASTE ACTIVATED BLEACHING EARTH IN BIODIESEL PRODUCTION

SUMMARY

Besides their usage in the food industry, vegetable oils have various derivatives with different application areas which are produced by a variety of methods. One of oleochemical application whose importance has been growing is alternative diesel fuel. Biodiesel, produced by the result of alcoholysis reaction of vegetable oils holds promise as a clean, renewable energy source that can be produced domestically.

In this study, the waste oil adsorbed on an adsorbant called activated bleaching earth, which is waste material in a cooking oil refining process, is evaluated as a raw material for biodiesel production.

Before the study, The suitable catalysts is determined for the alcoholysis reaction of waste bleaching earth and methanol and then suitable conditions for temperature, catalyst amount and the molar ratio of oil/alcohol which affects the alcoholysis reaction, are determined. NaOH is determined as suitable catalyst and the conditions most suitable for alcoholysis reaction in the presence of this catalyst were found to be 0,017 catalyst/ nötr oil weight ratio, 60 °C and 1:6 oil/alcohol molar ratio. All reactions were done in the presence of n-hexane

In the second part of the study, optimization method, Response Surface Methodology was employed to evaluate the effects of parameters which are catalyst amount, oil/alcohol molar ratio and temperature on alcoholysis. Based on Response Surface Methodology, the critical synthesis conditions for 30 min. reaction time giving the maximum %85,3 methyl ester content were determined as follows; temperature: 57,8 °C, catalyst/ neutral oil weight ratio: 0.019 and oil/methanol molar ratio: 1 /6.3.

1. GİRİŞ ve AMAÇ

Günümüzde enerji kaynakları ile ilgili risklerin arttığı bir sürece girmiş bulunmaktayız. Söz konusu riskler; klasik enerji kaynaklarının çoğunun yakın süre içerisinde tükenmesi, bunlardan elde edilen yakıtların kullanılması sonucu çevreye zararlı ve dönüşümü olmayan gazların açığa çıkması, ve enerji kaynaklarının gelişiminin sanayinin ve teknolojinin gelişmesi karşısında yetersiz kalmasıdır. Ülkemizde ise petrol ve doğalgaz gibi ithal enerji türlerine bağımlılık bu riski daha da arttırmaktadır[1].

Günümüzde yenilenebilir enerji kaynakları artmakta ve ekonomik analizleri yapılmaktadır. Bu enerji türlerinin en önemli özelliği çevreye olumsuz bir etkisinin olmamasıdır. Bu enerji türlerinden bir tanesi petrol dizeline alternatif olarak üretilen biyodizeldir[1].

Biyodizel bitkisel yağlardan alkoliz reaksiyonu sonucunda elde edilmektedir. Alkoliz reaksiyonunda yağ, monohidrik bir alkolle(etanol,metanol), katalizör (asidik, bazik katalizörler, enzimler) varlığında ana ürün olarak yağ asidi esterleri ve gliserin vererek esterleşir. Biyodizel üretiminde bitkisel yağ olarak kolza, ayçiçeği, soya ve kullanılmış kızartma yağları alkol olarak metanol, katalizör olarak alkali katalizörler (NaOH, KOH) tercih edilmektedir[2].

Biyodizel enerji kaynağı önemli bir sektör oluşturma aşamasında çok hızlı bir potansiyel kazanmaktadır. Bunun nedenleri; dizel yakıt yerine doğrudan kullanılabilmesi, dizele yakın bir yakıt verimi olması, hayvansal ve bitkisel yağlardan elde edilebilir olması, enerji tarımı için işgücü ve ekonomik sektör oluşturması,çevreci olması şeklinde sıralanabilir[1].

Yağ rafınasyon prosesinin ağartma olarak bilinen işleminde, yağda bulunan istenmeyen renk verici maddelerin uzaklaştırılması için iyi bir adsorbant özelliğe sahip olan aktifleştirilmiş ağartma toprağı(AAT) kullanılmaktadır. Ağartma işlemi sırasında AAT önemli miktarda yağ tutmaktadır[3].

Bu çalışmada yağ rafinasyonunda ağartma işlemi atığı olan AAT'nın tutmuş olduğu yağın biyodizel üretiminde hammadde olarak değerlendirilmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla önce atık AAT yağının metanol ile kimyasal katalizörler varlığındaki alkoliz reaksiyonuna etki eden parametreler belirlenmiş daha sonra bu parametrelerin Tepki-Yüzey Metodolojisi (Response Surface Methodology) kullanılarak optimizasyonu yapılmıştır.

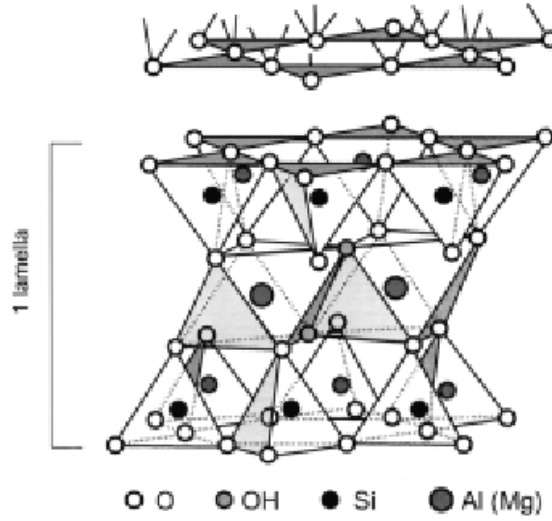
2.TEORİK KISIM

2.1 Yağ Rafinasyonunda Ağartma İşlemi, Kullanılan Aktifleştirilmiş Ağartma Toprağı :

Ham Bitkisel yağlar, bulundukları yağlı tohumlardan mekanik presleme veya çözücü ekstraksiyon ile elde edilirler. Ham bitkisel yağlar elde edildikleri tohumun cinsine bağlı olarak farklı oranlarda istenmeyen safsızlıklar (reçinemsiz maddeler, serbest yağ asitleri, renk ve koku veren maddeler) içermektedir. Bu nedenle yemeklik yağ olarak tüketilecek ham yağların rafine edilmesi gerekmektedir. Rafinasyon, sırası ile reçine giderme, asit giderme, nötralizasyon, ağartma, deodorizasyon ve vintemizasyon aşamalarından oluşur. Bu çalışmada yağ rafinasyonu atığı olan atık aktifleştirilmiş ağartma toprağı (AAAT) kullanıldığından ağartma işlemi üzerinde durulmuştur[3].

Ağartma, yağda bulunan klorofil, karotenoidler ve bunun gibi istenmeyen renk veren diğer bileşikleri gidererek yağın istenen renkte olmasına yönelik bir işlemdir. Ağartma işlemi , önemli bir rafinasyon kaybına sebep olur. Bu durum, ağartmanın aslen bir adsorpsiyon işlemi olmasından ileri gelmektedir[3].

Aktifleştirilmiş ağartma toprağı (AAT) yağların ağartma işlemi için en çok kullanılan adsorbenttir. AAT elde edilmesi için temel madde bentonittir. Montmorillonit bentonitin ana bileşenini oluşturan, tipik bir aktif kildir. Montmorillonit üç katmanlı kristal yapıdadır. Ortadaki tabaka etrafı oktahedral şekilde oksijen ve hidroksil iyonlarıyla sarılı olan alüminyum iyonları bulunur. Alüminyum tabakasının alt ve üstü ise etrafı tetrahedral şekilde oksijen iyonları ile sarılan silisyum iyonları ile çevrilidir. Bu üç katmanlı yapı, biri diğerinin üstüne binecek şekilde yaklaşık 15 kez tekrar ederek bir montmorillonit kristalini oluşturur[3]. Şekil 2.1’de montmorillonitin kristal yapısı görülmektedir.



Şekil 1: Montmorillonitin kristal yapısı[3]

2.1.1. Ağartılmış Yağın ve Kullanılmış Ağartma Toprağının Depolanması ve Taşınması

Ağartılmış yağlar oksidasyona karşı duyarlı olduklarından, ağartmayı takiben 24 saat içinde deodorize edilmelidirler. Ağartma ve ağartma ürünlerinin saklanması, ağartılmış yağın otooksidatif özelliği nedeniyle rafinasyon prosesinin yangın riski taşıyan işlemleridir. Bu nedenle ağartılmış yağın taşınması ve depolanması dikkatli bir şekilde yapılmalıdır. Yağın depolama tanklarına basılmasından önce ve sonra boruların temizlenmesi için hava veya istem değil, azot kullanılması önerilmektedir. Depolama işleminin paslanmaz çelik tanklarda ve azot atmosferinde yapılması tavsiye edilmektedir[3].

Oksijenle temas halinde kullanılmış ağartma toprağı kendi kendine tutuşabileceğinden, taşınma sırasında azot örtüsü uygulanması önerilmektedir. Önerilen bir diğer yöntem de kullanılmış ağartma toprağının üzerine su püskürtülmesidir. Su hem ağartma toprağını soğutacak, hem de bu sırada buharlaşarak toprağın üzerine inert bir ortam sağlayacaktır. Kullanılmış ağartma toprağının güneşe maruz bırakılmaması ve kapalı metal konteynerler ile taşınması önerilmektedir[3].

2.1.2. Atık Aktifleştirilmiş Ağartma Toprağının Kullanıldığı Uygulamalar

Ağartma işleminde kullanılan ağartma toprağı, önemli oranda bitkisel yağ tutmaktadır. Tutulan yağın miktarı ağartma toprağının “yağ tutuşu” olarak adlandırılır ve (2.1) denklemiyle hesaplanır[3]:

$$\text{Yağ tutuşu (\%)} = \frac{W_{\text{filtre keki}} - (W_{\text{AT}} - W_{\text{H}_2\text{O}})}{W_{\text{filtre keki}}} \times 100 \quad (2.1)$$

Denklemden W gram cinsinden ağırlığı, AT ise saf ağartma toprağını ifade eder. Yağ tutuşu genellikle %25-45 civarındadır, ancak filtrelerden istim veya azot geçirilerek %20-30 seviyesine çekilebilir. Aktif ağartma toprağında tutulan yağ, çeşitli şekillerde değerlendirilmektedir[3].

2.1.3. Yağın Geri Kazanımı

Ağartma toprağında tutulan yağın değerlendirilmesi için bir seçenek, ekstraksiyon uygulanarak kısmen rafine edilmiş yağın geri kazanımıdır. Bu amaçla organik çözücülerin ve süperkritik karbon dioksit kullanıldığı ekstraksiyon yöntemleri uygulanabilir[3]. Bu yolla kazanılan yağ prosese geri beslenerek rafinasyon kaybı azaltılabilir veya yağ düşük kaliteli bir hammadde olarak kullanılabilir.

2.1.4. Hayvan Yemi

Literatürde, kullanılmış aktive ağartma toprağının direkt olarak 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 toprağı bu amaçla kullanılmaması gerektiği açıklanmaktadır[3]. Ancak, bu sanayi atığının hayvan yemi olarak kullanılması günümüzde yasaklanmıştır.

2.1.5. Biyogaz Üretimi

Kullanılmış ağartma toprağı, kilin yüzeyindeki ince yağ dağılımı nedeniyle biyogaz santralleri için uygun bir hammadde. Atık ağartma toprağı yağı kullanıldığında 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 prosesinden çıkan çamur daha sonra tarlalara dağıtılmaktadır. Buradan da kullanılmış ağartma toprağında bulunan nikelin hayvanlara ve bitkilere geçmesi tehlikesi vardır[3].

2.1.6. Çimento ve Tuğla Sanayi

Organizmalara geçebilecek nikel içeriği bulunan kullanılmış ağartma toprağının kullanılabilmesi az sayıdaki alandan biri çimento ve tuğla üretimidir. Kullanılmış ağartma toprağı çimento veya tuğla sanayinde kullanıldığında, kil hammadde görevi görürken yağ içeriği enerji kaynağı olarak değerlendirilmiş olur. Bu yolla, toprağın yağ içeriğine bağlı olarak, 10-14 MJ/kg enerji elde edilebilir[3].

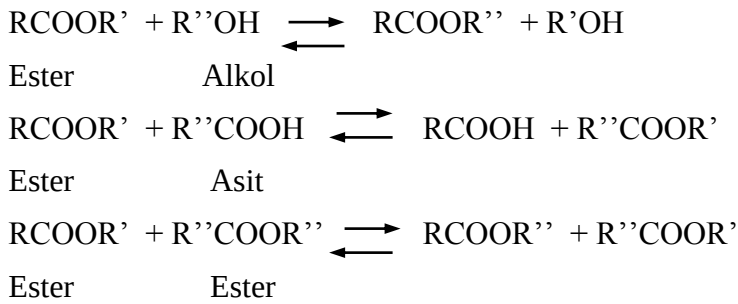
2.1.7. Toprak Islahı ve Kompostlaştırma

Kullanılmış ağartma toprağında kil dışındaki tüm maddeler tamamen biyolojik olarak bozunabilir olduğundan, nikel içermediği sürece toprak ıslahı, kompost veya gübre uygulamaları için oldukça uygundur. Kayda değer miktarda fosfat içeren kullanılmış ağartma toprağının bu amaçla kullanımı özellikle avantajlıdır[3].

2.2. Yağlara Uygulanan Kimyasal Dönüşümler

2.2.1. İç Esterleşme Reaksiyonları

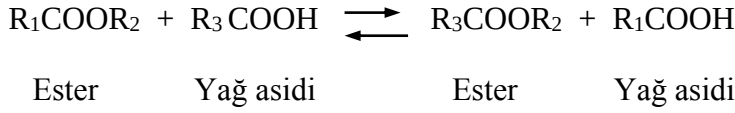
İnteresterifikasyon (iç esterleşme) reaksiyonları esterlerin asitler, alkoller veya bir başka esterlerle reaksiyona girmesi ile başka esterlere dönüştüğü kimyasal reaksiyonlar sınıfıdır.



İç esterleşme reaksiyonları esterin reaksiyona girdiği gruba göre adlandırılırlar; alkol ile reaksiyonu alkoliz, ester ile asit arasındaki reaksiyona asidoliz, ester ile başka bir ester arasındaki reaksiyona ise transesterifikasyon denir[4]. Ancak bazı kaynaklara göre transesterifikasyon (transesterleşme) bir esterin bir asit, bir alkol, bir başka ester ve bir amin ile olan reaksiyonlarını ifade eden genel bir terim olarak kullanılmaktadır[5].

2.2.1.1. Asidoliz Reaksiyonları

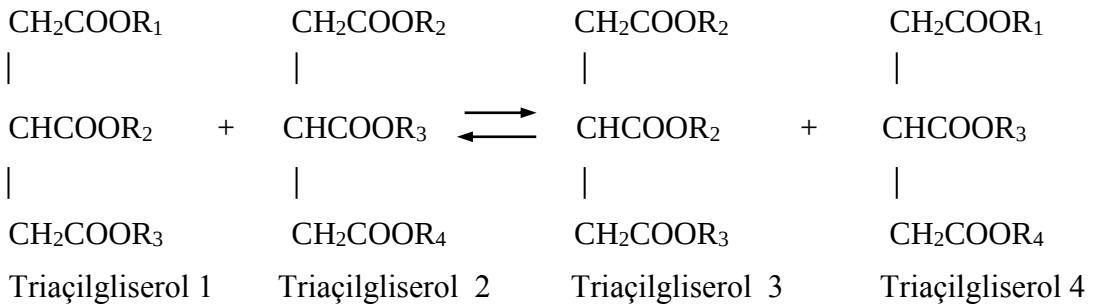
Bir asit ile esterin reaksiyona girmesiyle alkil gruplarının yer değiştirmesi sonucu yeni bir ester oluşmasına asidoliz denir[6].



Bu reaksiyonların gerçekleşmesi için yüksek sıcaklık veya asit katalizör ya da her ikisi birden gerekmektedir[5].

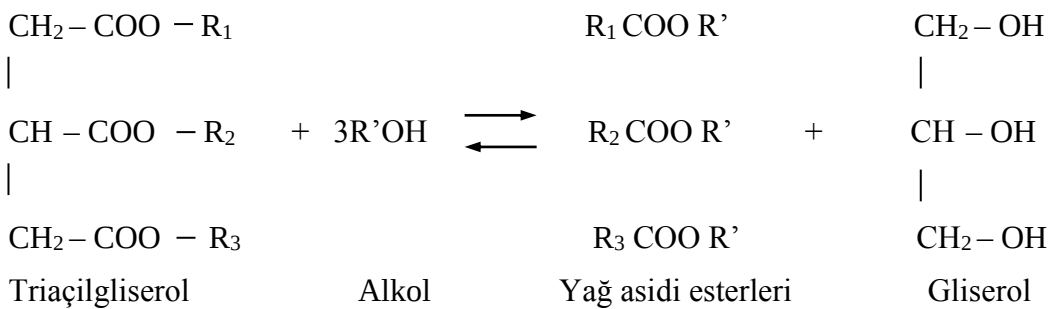
2.2.1.2. Transesterifikasyon Reaksiyonları

Transesterifikasyon (ester değişimi) reaksiyonları, iki ester arasında gerçekleşen ve farklı iki ester oluşumuyla sonuçlanan reaksiyonlardır[5].



2.2.1.3. Alkoliz Reaksiyonları

Bir alkol ile bir esterin reaksiyona girmesiyle alkil gruplarının yer değiştirmesi sonucu yeni bir ester ve alkol oluşmasına alkoliz denir[7].



Alkoliz reaksiyonları denge reaksiyonları olup alkol fazlası genellikle reaksiyonu ürün lehine döndürür. Bu reaksiyon için stokiyometrik oran 3 mol alkole karşılık 1 mol yağ olmasına karşın pratikte ürün verimini arttırmak adına stokiyometrik orandan farklı olarak genellikle daha yüksek alkol mol oranlarında çalışılmaktadır[8].

Alkoliz reaksiyonunu hızlandırmak için asit, alkali veya enzimatik katalizörler kullanılabilir. Alkali katalizörler olarak NaOH, KOH, sodyum metoksit, sodyum etoksit, veya sodyum butoksit tercih edilir. NaOH ise hem ucuz olması hem de kolay temin edilebilmesi sebebiyle bu reaksiyon için en çok kullanılan alkali katalizördür.

Genel olarak bakıldığında ise alkali katalizörler reaksiyonu asit katalizörlere göre daha hızlı yürüttüğünden daha çok tercih edilirler[8]. Alkoliz reaksiyonunda kullanılan asit katalizörler ise sülfürik asit, fosforik asit, hidroklorik asit, ve organik sulfonik asitlerdir. Bu reaksiyonlar alkali katalizörler varlığında yürütülen alkoliz reaksiyonlarına göre daha yavaş gerçekleşmektedirler. Ancak su ve serbest yağ asidi içeren triağılglicerollerin alkolizi için asit katalizörler daha uygundur[9].

Alkoliz reaksiyonlarında sadece metanol, etanol, propanol, bütanol ve amil alkol gibi basit alkoller kullanılır. Bu alkoller arasında en çok tercih edilen alkol metanoldür. Çünkü metanol en kısa zincirli alkoldür ve ayrıca polar bir bileşiktir[8].

2.3.Yağ Asidi Metil Esterlerinin Kullanımı ve Önemi:

Yağ asidi metil esterleri, pek çok yararlı kimyasallara ve çeşitli sentezler için hammaddelere dönüştürülebilir. Metil esterlerinden üretilen alkanolamidler, iyonik olmayan yüzey aktif madde, emülgatör, inceltici ve plastikleştirici ajanı gibi kullanım alanlarına sahiptirler. Metil esterlerden üretilen yağ alkolleri ise karbon zincir uzunluklarına göre çeşitli kullanım alanlarına sahiptirler. (C₁₆-C₁₈) ilaç ve kozmetikte katkı maddesi olarak, (C₆-C₁₂) ise yağlayıcı madde ve plastikleştirici ajanı olarak kullanılmaktadır[10].

2.3.1 Biyodizel ve Önemi

Günümüzde hayvansal ve bitkisel yağlardan elde edilen yağ asidi metil esterlerinin en önemli kullanım alanlarından biri petrol bazlı dizel yakıtlara alternatif olarak gösterilen biyodizel yakıtı üretimidir. Dizel motorların çoğu yağlamalı ve yüksek sülfür içeren yakıt sistemi üzerine tasarlanmıştır. Bu motorlarda biyodizel yakıtın kullanımı SO_x emisyonunu azaltırken yağlı içeriği ile motorun yağlanmasına da yardımcı olmaktadır[1].

Biyodizel çevre ile uyumludur. 21 gün gibi kısa süre içerisinde tabiatta yüzde 99.6'a varan oranlarda biyolojik olarak parçalanır. Biyodizelin yanması sonucu yer yüzü bitki örtüsü için gerekli tabii karbondioksit açığa çıkar. Yanma sonucu oluşan gazın çevreye zarar veren gaz emisyon değerleri oldukça azdır[1].

Biodizel verim olarak mazota yakın ve motor performansı olarak eşdeğerdir. Bir ülkenin dışa bağımlı olmadan üretebileceği bir yakıttır, tarım sanayinin güçlenmesini sağlar ve kırsal alandan göçü azaltır, tarımsal ürünlerden ve atıklardan üretilebilir, üretimi kolaydır ve azot tutma özelliği gübre ihtiyacını azaltır, zehirli atık içermez, şeker gibi doğada hızlı ve güvenli çözünür, mazotla karıştırılıp kullanıldığında karışımın çözülümünü hızlandırır, egzoz duman gazlarını azaltır, saf veya karışımli kullanıldığında kokusu mazotunkinden daha iyidir, duman soluma durumunda mide bulantısını azaltır[1]. Sera gazları içinde büyük bir pay sahibi olan CO₂ dünyanın en önemli çevre sorunu olan küresel ısınmaya neden olmaktadır ve yanma sonucu ortaya çıkan bir emisyonudur. Yine yanma sonucu açığa çıkan ve sera gazları arasında yer alan CO, SO_x, NO_x emisyonları insan sağlığına da zararlıdır[11].

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[12]. Yani biyodizel CO₂ emisyonları için doğal bir yutak olarak düşünülebilir. Ayrıca CO, SO emisyonlarının, partikül madde ve yanmamış hidrokarbonların (HC) daha az salındığı kanıtlanmıştır[11].

Biyodizelin NO₂ emisyonları dizel yakıtı göre daha fazladır. Emisyon miktarı motorun biyodizel yakıtı uygunluğuna bağlı olarak değişir. NO_x emisyonlarının %13 oranına kadar arttığı test edilmiştir. Bununla birlikte biyodizel kükürt içermez. Bu yüzden NO_x kontrol teknolojileri biyodizel yakıtı kullanan sistemlere uygulanabilir. Konvansiyonel dizel yakıtı kükürt içerdiği için NO_x kontrol teknolojilerine uygun değildir[13]. Ozon tabakasına olan olumsuz etkiler biyodizel kullanımında dizel yakıtı nazaran % 50 daha azdır. Asit yağmurlarına neden olan kükürt bileşenleri biyodizel yakıtlarda yok denecek kadar azdır. Biyodizel yakıtlarının yanması sonucu ortaya çıkan CO (zehirli gaz) oranı dizel yakıtların yanması sonucu oluşan CO oranından %50 daha azdır[11].

Daha temiz yanma ürünleri nedeniyle sürdürülebilir gelecek ve sağlıklı bir kalkınma için katkıları büyüktür. Yabancı kaynaklı petrole bağımlılığı azaltması nedeniyle ekonomik ve stratejik katkı sağlar. Kırsal kesimin sosyo-ekonomik yapısında iyileşme sağlar. Göçün önlenmesine katkıda bulunur. İş imkanları yaratır, yan sanayiinin gelişimini sağlar. Ekonomide katma değer yaratır. Biyodizel sanayi ölçekli modern tesislerde üretilebildiği gibi küçük ölçekli evsel üretim tesislerinde de üretilebilmektedir. Biyodizelin sahip olduğu özellikler, alternatif yakıtın dizel motorları dışında da yakıt olarak kullanımına olanak vermektedir. Biyodizel bu nedenle, "Acil Durum Yakıtı" ve "Askeri Stratejik Yakıt" şeklinde adlandırılabilir[1].

Kükürt içermeyen biyodizel, seralar için mükemmel bir yakıt olabilir. Ayrıca yeraltı madenciliğinde, sanayide (gıda işleme sanayii de dahil) kullanımı önerilmektedir. Ülkemizde de biyodizel çok soğuk bölgelerimizin dışında dizelin kullanıldığı her alanda kullanılabilecek bir yakıttır[1].

Biyodizel petrol kaynaklı dizel ile her oranda tam olarak karıştırılabilmektedir. Bu özellik petrol kaynaklı dizelin kalitesini yükseltir. Örneğin yanma sonucu oluşan çevreye zararlı gazların emisyon değerlerini düşürür, motordaki yağlanma derecesini artırır ve motor gücünü azaltan birikintileri çözer[2].

2.4.Literatür Araştırması

Bu bölümde literatürden seçilen bazı çalışmalar özet olarak verilmiştir.

Zhang ve arkadaşları, saf bitkisel yağlardan ve atık yemeklik yağlardan bazik ve asidik katalizörler kullanarak ticari ölçekte biyodizel yakıtı üreten dört farklı, sürekli çalışan proses geliştirmişlerdir. Yaptıkları çalışmalar neticesinde biyodizel üretimi için ham bitkisel yağ ve alkali katalizör kullanıldığında ekipman maliyeti en düşük proses olduğu fakat ham madde maliyetinin yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca yaptıkları çalışmalar atık yağların kullanılmasının proses maliyetlerini her durumda azalttığı belirtilmiştir. Ayrıca asit katalizör ve atık yağ kullanılarak gerçekleştirilen prosesin baz katalizör ve atık yağ kullanılarak gerçekleştirilen prosese göre daha basit olduğu ve bu yüzden ticari biyodizel yakıtı üretiminde alkali katalizör varlığında üretilen biyodizele alternatif olduğu üzerinde durulmuştur[9].

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 edilmiştir. Ayrıca çalışmada sodyum hidroksit ile gerçekleştirilen reaksiyonların en hızlı gerçekleşen reaksiyonlar olduğu belirtilmektedir[14].

Tomasevic ve arkadaşları, kızartılmış rafine ayçiçek yağından ve kullanılmış kızartma yağlarından metil ester üretimini inceleyen bir çalışma yapmıştır. Çalışmalarında özellikle yağ kalitesi, metanol-yağ 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-yağ mol oranında, 30 dakikada ve %1 KOH katalizör oranıyla gerçekleştirilebileceğini tespit etmişlerdir[15].

Tashtoush, Al-Widyan ve Al-Jarrah, atık hayvan yağından metanoliz ve etanoliz yoluyla biyodizel üretimi ve optimizasyonu üzerine çalışmışlardır. Katalizör olarak sülfirik asidin kullanıldığı çalışmada, Irbid’deki lokantalardan toplanan hayvansal yağlardaki gam ve yiyecek parçacıkları, tepkimeden önce filtrasyon ile giderilmiştir. Susuz etanol ile her durumda susuz metanole göre daha yüksek dönüşüm ve daha düşük viskozite gözlenmiştir. Gerek etanoliz gerekse metanolizde sıcaklığın dönüşümü etkilemediği, ancak maksimum dönüşüme ulaşma süresini kısalttığı saptanmıştır. Tashtoush ve arkadaşları, optimum sıcaklığı 50 °C, optimum reaksiyon süresini ise 2 saat olarak belirlemişlerdir. Çalışmada, hayvansal yağlardan üretilen biyodizelin, bitkisel yağlardan üretilen biyodizele göre klasik dizele daha yakın özelliklere sahip olduğu bildirilmiştir[16].

Abreu ve çalışma arkadaşları, Brezilya’nın Savan ve Amazon bölgelerine özgü bitkisel yağların metanolizini, katalizör olarak metal kompleksleri kullanarak gerçekleştirmiştir. Andiroba, babassu, kumaru, palmiye ağacı, pikui, ve soya yağlarının metanolizi ile soya yağının etanol, 1-propanol, iso-propanol, n-bütanol, terc-bütanol ve sikloheksanol ile olan alkoliz tepkimeleri, $\text{Sn}(3\text{-hydroxy-2-methyl-4-pyrone})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ $\text{Pb}(3\text{-hydroxy-2-methyl-4-pyrone})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ve $\text{Zn}(3\text{-hydroxy-2-}$

methy1-4-pyrone)₂(H₂O)₂ katalizörlüğünde yürütölmüştür. Her üç metal kompleksinin de katalitik aktivite sergilediğı, ancak Sn ve Pb komplekslerinin Zn kompleksine göre daha aktif oldukları ve Zn kompleksinin iyi performans göstermediğı halkalı alkollerde bile aktivitelerini korudukları gözlenmiştir. Genel olarak bu tip katalizörlerin kısa, düz ve doymamış yağ asitleriyle ve düz alkollerle daha iyi sonuç verdiğı belirlenmiştir[17].

Literatürde atık aktifleştirilmiş ağartma toprağının biyodizel olarak değerlendirilmesine ilişkin sadece iki adet yayına rastlanmıştır. Lara Pizarro ve Park, atık AAT kullanarak ticari *Rhizopus oryzae* lipazını (F-AP15, Amano Pharmaceutical Co.) kullanarak, kullanılmış AAT'dan ekstrakte edilen kolza, soya ve palmye yağlarından metanoliz yoluyla biyodizel elde etmişlerdir. Ortamda bulunan suyun artışının, ağırlıkça %75 oranına varana kadar tepkime hızını arttırdığı saptanmıştır. 175 rpm karıştırma hızı, 1:4 yağ:alkol mol oranı ve 35 °C sıcaklıkta 96 saat sonunda %55 dönüşüm sağlanmışır[18].

AAT'den biyodizel elde edilmesiyle ilgili ikinci çalışmada Lara ve Park'a aittir. Lara ve Park AAT'dan biyodizel elde edilmesiyle ilgili çalışmasında, palm yağı içeren AAT doğrudan kullanılarak, primer alkollerle palmye yağının lipaz katalizörle in-situ alkolizi incelenmiştir. En iyi sonuçların *Candida cylindracea* lipazı (Lipase OF, Meito Sangyo Co.) ile, çözücü olarak n-hekzan varlığında ve ağartma toprağı ortamdayken alındığı belirlenmiştir. 4 saat sonunda %80'e yakın dönüşüm elde edildiğı ve maksimum dönüşüm elde edildikten sonra tepkimede gerileme olduğu gözlenmiştir; ayrıca uzun zincirli alkollerin daha düşük dönüşüm sağladığı görölmüştür[19].

2.5.Tepki-Yüzey Metodolojisi (Response Surface Methodology)

Tepki-Yüzey Metodolojisi, optimum proses koşullarını, özel deney tasarımları ile birleştirerek birinci ve ikinci dereceden polinom denklemleri ile birlikte bir ardışık deney prosedürü içersinde kararlaştıran bir optimizasyon tekniğidir. Tepki-Yüzey Metodolojisi ile bir seferde birden çok değişkenin tepki üzerine olan etkisi denenebilmekte, özel deney tasarımları kullanılarak optimizasyon için gerekli deney sayısı azaltılabilmektedir. Kısacası, Tepki-Yüzey Metodolojisi tepkinin en iyi değerini bulmak için oluşturmuş bir teknikler bütünüdür. Bu teknikler, ilk olarak Box ve Wilson tarafından 1951 yılında ortaya konmuştur. Daha sonra 1957 yılında Box

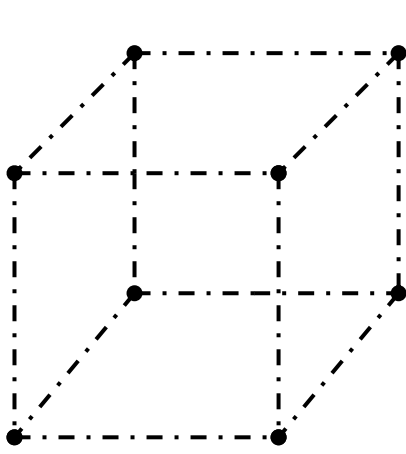
ile Hunter ortak çalışmaları ile bunları geliştirmiştir. Bu tekniklerin tümü deneyin tasarımı ve elde edilen deneysel verilerin analizini kapsamaktadır[10].

Bu metodoloji kullanılırken öncelikle ölçülmek istenen tepki üzerine en fazla etki ettiği düşünülen değişkenler yani faktörler seçilir. Daha sonra bu değişkenlerin llecekleri 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[10]. Merkezci bileşik deney desenleri, kp noktalar (cube points), yıldıız noktalar (star points) ve merkez noktaları (center points) olmak üzere üç tip deneysel noktayı kapsamaktadır. Kp noktaları için kodlanan bağımsız değişken değerleri ± 1 'dir. Merkezci bileşik deney tasarımında ikinci nokta grubu olan yıldıız noktalarının, $(\pm\alpha, 0, 0, \dots, 0)$, $(0, \pm\alpha, 0, \dots, 0)$, $(0, 0, \dots, 0, \pm\alpha)$ koordinatları vardır. nc grup noktalar ise merkez noktaları ise koordinatları daima $(0, \dots, 0)$ olan ve dizayn merkezinde yerleşen noktalardır. Merkez noktaların sayısı, Tablo 2.1'de gösterildiği gibi, kullanılan ortogonal dizaynla belirlenmektedir[10].

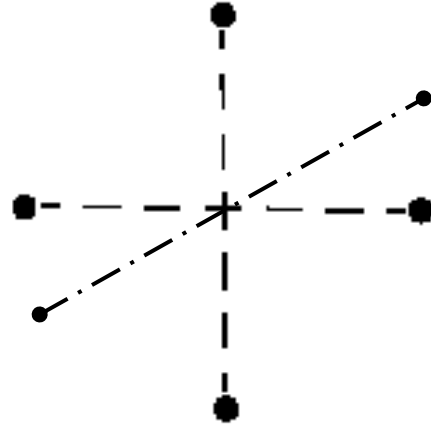
Tablo 2.1: Çevrilebilir merkezil bileşik deney tasarımları [10]

Bağımsız Değişken Sayısı K	2. Dereceden Modelde Parametrelerin Sayısı p	Küp Noktalarının Sayısı $2^k = n_c$	Yıldız Noktaları Sayı Değer $2k \quad \alpha$	Ortogonal Tasarım Merkez Toplam Noktalarının Nokta Sayısı Sayısı n_0
2	6	4	4 1.414	8 16
3	10	8	6 1.682	9 23
4	15	16	8 2.0	12 36
5	21	32	10 2.378	17 59
5.5 tekrar	21	16	10 2.0	10 36
6	28	64	12 2.828	24 100
6.5 tekrar	36	32	12 2.378	15 59
7	36	128	14 3.364	35 177
7.5 tekrar	45	64	14 2.828	22 100
8	45	256	16 4.0	52 324
8.5 tekrar	45	128	16 3.364	33 177
8.25 tekrar	45	64	16 2.828	20 100

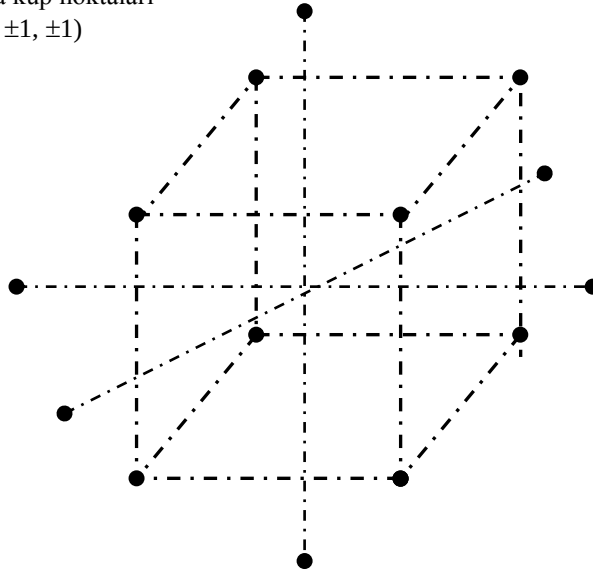
Yüzey merkezil deney tasarımında (Face Centered Design) $\alpha = 1$ 'dir. Dizayn merkezi ise (0, 0, 0) koordinatlarına sahip merkez noktasıdır. Bu deney tasarımında, yıldız noktalar küpün yüzlerinin tam ortasında yer almaktadır [10]. Şekil 2.2.a'da da üç faktörlü bir sistem için merkezil bileşik deney deseni ve Şekil 2.2.b'de ise üç faktörlü bir sistem için yüzey merkezil küp dizaynı görülmektedir.[10]



2^3 veya küp noktaları
 $(\pm 1, \pm 1, \pm 1)$

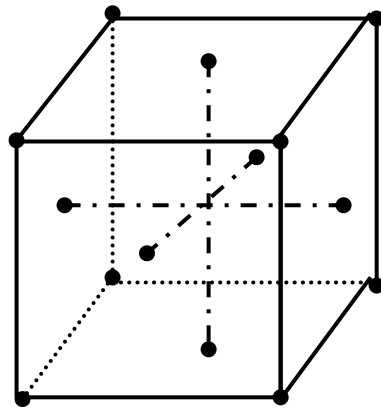


yıldız noktaları
 $(\pm \alpha, 0, 0)$
 $(0, \pm \alpha, 0)$
 $(0, 0, \pm \alpha)$



Küp, yıldız ve merkez noktaları

Şekil 2.2.a: Üç faktörlü bir sistem için merkezil bileşik deney deseni [20]



Şekil 2.2.b: Üç faktörlü bir sistem için yüzey merkezil küp dizaynı ($\alpha=1$) [20]

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu çalışmada, atık aktifleştirilmiş ağartma toprağı yağının (AAATY) metanol ile kimyasal katalizör varlığında alkoliz reaksiyonu incelenmiş ve reaksiyon üzerine etkili olabilecek parametreler belirlenmiştir.

Deneysel çalışma aşağıda belirtilen üç aşamada yürütülmüştür.

- 1) Atık AAT'dan yağ elde edilmesi ve bu yağın karakterizasyonu,
- 2) Elde edilen yağın metanol ile alkoliz reaksiyonu için uygun kimyasal katalizörün belirlenmesi,
- 3) Belirlenen kimyasal katalizör varlığında yağ-metanol alkoliz reaksiyonu için en uygun koşulların belirlenmesi,
- 4) Yağ-metanol alkoliz reaksiyonu üzerinde etkin olan katalizör miktarı, yağ-metanol mol oranı ve sıcaklık parametrelerinin Tepki-Yüzey Metodolojisi kullanılarak optimizasyonu,

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada kullanılan AAAT Besler Gıda San.Tic.A.Ş'den temin edilmiştir. Ayçiçeğı yağının rafınasyonu için kullanılan AAT Bensan Aktifleştirilmiş Bentonit San.Tic.A.Ş Firmasının ürünü olan aktive bentonittir. Kullanılan diğer kimyasal maddeler analitik saflıkta olup Riedel-de Haen ürünüdür.

3.2. Atık Aktifleştirilmiş Ağartma Toprağından Yağ Elde Edilmesi ve Elde Edilen Yağın Karakterizasyonu

Bu çalışmanın ilk aşamasında AAAT'nın nem miktarı ve AAAT'da adsorplanan yağ miktarı belirlenmiş, daha sonra yağın karakterizasyonu yapılmıştır. AAAT'nın yağ içeriğinin saptanması için, AAAT'da bulunan yağ, n-hekzan kullanılarak 6 saat süren soxhlet ekstraksiyonu ile ekstrakte edilmiş ve döner evaporator kullanılarak çözücüsü giderilmiştir. Yağ içeriği, (3.1) denkleme göre tayin edilmiştir.

$$\text{Yağ içeriği (\%)} = \frac{\text{Elde edilen yağın ağırlığı}}{\text{Tartılan Atık AAT'nın ağırlığı}} \times 100 \quad (3.1)$$

AAAT'nın yağ içeriği, %25.1 olarak belirlenmiştir.

AAAT'nın nem içeriğini belirlemek için, 5 g numune tartıldıktan sonra 105 °C'deki etüvde yarım saat boyunca kurutulmuş, daha sonra 20 dakika desikatörde bekletilmiş ve tekrar tartımı alındıktan sonra işlem tekrarlanmıştır. İki tartım arasındaki fark 0.05 g'ye düşene kadar bu işlem tekrarlanmıştır. AAAT'nın nem içeriği ağırlıkça %7.4 olarak belirlenmiştir.

AAAT yağını karakterize eden özellikleri olan asit değeri ve sabunlaşma değeri standart yağ analiz yöntemleriyle belirlenmiştir [22]. Yağın yağ asidi bileşimi, BF₃-Metanol kompleksi ile yağın metil esterleri hazırlanarak ve oluşan metil ester karışımı Hewlett-Packard 5890 II (Hewlett-Packard, Waldron, Almanya) cihazı ile analiz edilerek belirlenmiştir. Gaz kromatografi koşulları Tablo 3.1'de verilmiştir. Yağ asidi bileşimi ve diğer yağ özellikleri Tablo 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3.1: Gaz kromatografi analiz koşulları

Dedektör tipi	FID(Alev iyonizasyon dedektörü)
Dedektör sıcaklığı (°C)	280
Enjektör tipi	Dağıtmalı
Enjektör sıcaklığı (°C)	250
Gaz hızları (mL/dak)	
Taşıyıcı gaz (N ₂)	4.5
Hidrojen	30
Hava	400
Dağıtma oranı	88:1
Fırın sıcaklığı (°C)	170 (5 dak) 170-275 (10 °C/dak) 275 (10 dak)
Kolon tipi	Kapiler kolon Ultra 1(25 m × 0.32 mm, 0.52 µm kalınlığında %100 dimetil polisiloksan

Tablo 3.2: Atık AAT yağının özellikleri

Özellikler	Değer
Asit değeri (mg KOH/g)	4.7
Sabunlaşma değeri (mg KOH/g)	186.7
Teorik iyot değeri	128.9
Yağ asidi bileşimi (% Ağırlık)	
C _{16:0}	12.4
C _{18:0}	2.7
C _{18:1}	27.5
C _{18:2}	57.4
Yağın ortalama molekül ağırlığı (kg/mol kg)	871.1

3.3. Atık Aktifleştirilmiş Ağartma Toprağının Bozunması

AAAT kendi kendine yanma özelliğine sahiptir. Ayrıca AAAT'nın içerdiği yağ zamanla bozunmaktadır[3]. Bu nedenle deneylerde kullanılan AAAT, kendi kendine okside olmaması ve içerdiği bileşiklerin bozunmaması için 4 °C'de saklanmıştır. Çalışma süresince, yağın stabilitesini izlemek amacıyla periyodik olarak Bölüm 3.5.'a açıklanan yöntemle göre AAAT'den yağ ekstrakte edilmiş ve bileşimi, reaksiyon ürünleri bileşimlerinin incelenmesinde kullanılan kromatografi yöntemi uygulanarak analiz edilmiştir. İlk ay boyunca yağ bileşiminde önemli bir değişiklik olmamış, ancak daha sonra yağın bozulmaya başladığı gözlenmeye başlanmıştır. Bozulmuş kısım miktarında artma özellikle 10. haftadan sonra hızlanmaya başlamıştır. 15. haftadan sonra ise bozulmuş kısım miktarında ani bir artış gözlenmiştir. Tablo 3.2'de yağın asit indisi 4.7 olarak verilmiştir. Bu, yağın içerisinde yaklaşık olarak 2.35% oranında serbest yağ asidi olduğunu göstermektedir. Ancak bu değer analiz cihazının hasasiyet değerinin altında olduğu için bu değerler bozulmuş kısımda verilememiştir. AAAT'ndaki yağın bozunması, Tablo 3.3'de verilmiştir.

Tablo 3.3: 4 °C’de saklanan Atık AAT’nin bozunması

	TAG (% ağırlık)	Bozulmuş Kısım (%ağırlık)
1	100	0
2	100	0
3	100	0
4	100	0
5	100	0
6	88.65	11.35
7	80.09	19.91
8	75.53	24.47
9	85.49	14.51
10	86.46	13.54
11	91.95	8.05
12	88.32	11.68
13	83.76	16.24
14	86.32	13.68
15	64.18	35.82
16	59.26	40.74
17	63.67	36.33
18	70.68	29.32
19	55.61	44.39
20	42.35	57.65
21	40.81	59.19
22	48.85	51.15
23	48.57	51.43

3.4. Deney Düzenegi

Alkoliz reaksiyonu, su banyosu içine yerleştirilmiş, 250 mL hacimli, geri soğutuculu dibi düz cam erlende gerçekleştirilmiştir. Su banyosunun sıcaklığı özel bir ısıtıcı manyetik karıştırıcı (Framo-Geratechnik M22/1 5655 Franz Morad Eisenbach, Almanya) ile ± 2 °C hassasiyetle kontrol edilmiştir. Yapılan deneylerin tümünde karıştırma hızı 800 devir/dak olarak sabit tutulmuştur.

3.5. Atık Aktifleştirilmiş Ağartma Toprağı Yağının Metanoliz Reaksiyonu

Esterleşme reaksiyonu için AAAT’dan yağ elde etmek için ağırlıkça 1:1 oranında n-hekzan ve AAAT tartılmış ve 10 dakika manyetik karıştırıcı (Framo-Geratechnik M22/1 5655 Franz Morad Eisenbach, Almanya) ile karıştırılmış ve süzgeç kağıdından süzölmüştür. Ancak süzme işlemi ağartma toprağının çok küçük partiküllü olmasından kaynaklanan nedenlerden dolayı oldukça zor yapılmıştır. Daha sonra döner evaporatör yardımı ile n-hekzan ayrılmıştır. Bu şekilde elde edilen 5 g AAATY, belirli oranlarda metanol ve metanol içerisinde çözölmüş katalizör ve

      olarak kullanılan 25 mL n-hekzan reaksiyon erlenine alınarak ısıtılmış ve reaksiyon başlatılmıştır. Deneyler önce          ortamda y         çalışılmış ancak numune alımı ve karıştırma problemi nedeni ile        ortamında çalışılmasına karar verilmiştir. 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. Bu işlemden hemen sonra 3 mL n-hekzan ve 2 mL distile su ilave edilmiştir. Yağ ve su fazı olmak üzere iki faza ayrılan numunelerdeki      bulunan yağ fazı, i lerinde susuz Na₂SO₄ bulunan şişelere alınarak kurutulmuştur. Daha sonra bu şişelere 2mL daha n-hekzan ilave edilip numunelerin bileşimleri ince yüzey kromatografisi/alev iyonizasyon dedekt   (TLC-FID) kombine sistemi ile belirlenmiştir. Analiz için şişelerdeki numune     tisinden alınan 1 L'lik  rnek SIII rodlarına enjekte edilmiş, daha sonra iki kademeli y    me işlemi ile     n bileşenlerinin rod üzerinde y      mesi sağlanmıştır. Y       olarak kullanılan          sistemleri sırasıyla        sistemi I; benzen:kloroform:asetik asit (hacmen 50 : 20 : 0.7 mL) ve        sistemi II; benzen : n-hekzan (hacmen 35 : 35 mL) olarak seçilmiştir. Rodlar öncelikle        sistemi I'in bulunduğu tank içerisinde 23 dakika bekletilmiş daha sonra       lerin   ması için 60  C'lik etüve (Rod Dryer TK 5 Iatron Lab. Inc.. Tokyo. Japonya) konularak 6 dakika süreyle bekletilmiştir. Etüvden  ıkarılan rodlar,        sistemi II'nin bulunduğu tank içersine konularak burada da 30 dakika bekletilmiştir. 30 dakika sonra tank içinden alınan rodlar tekrar 60  C'lik etüvde 6 dakika tutulup       lerin   ması sağlanmıştır. Örneklerin TLC-FID sistemindeki analizi için hidrojen gazı debisi 160 mL/dak, hava debisi 2200 mL/dak ve tarama hızı 30 s/tarama olarak ayarlanmıştır. Bu koşullar altında çalışılarak reaksiyon     nlerinin yağ asidi metil esterleri (FAME), triaçilgliserol (TAG), diaçilgliserol (DAG), monoa ilgliserol (MAG) ve serbest yağ asidi (FFA) miktarları ağırlık yüzdesi olarak belirlenmiştir.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

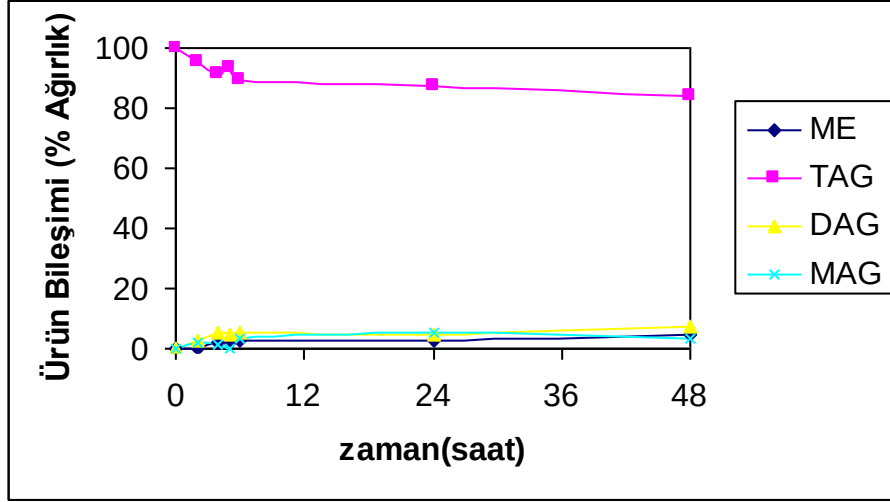
4.1. Atık Aktifleştirilmiş Ağartma Toprağı Yağı-Metanol Alkoliz Reaksiyonu için Uygun Kimyasal Katalizörün Belirlenmesi ve Belirlenen Katalizör Miktarının Reaksiyona Etkisi

Literatürde, serbest yağ asidi içeriği yüksek yağların alkoliz reaksiyonu için asit katalizörlerin daha uygun olduğu belirtilmektedir[9]. Bu bilgilerin doğrultusunda AAATY'nın metanoliz reaksiyonu H_2SO_4 katalizörlüğü varlığında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlar, 60 °C sıcaklıkta, değişik yağ/metanol mol oranlarında, 0.01 katalizör/yağ ağırlık oranında ve 25 mL n-hekzan ortamında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.1'de ve ekler bölümünde Tablo A.1- A.3'de, ürün bileşimlerinin zamana göre değişimi ise Şekil 4.1- 4.3'de verilmiştir.

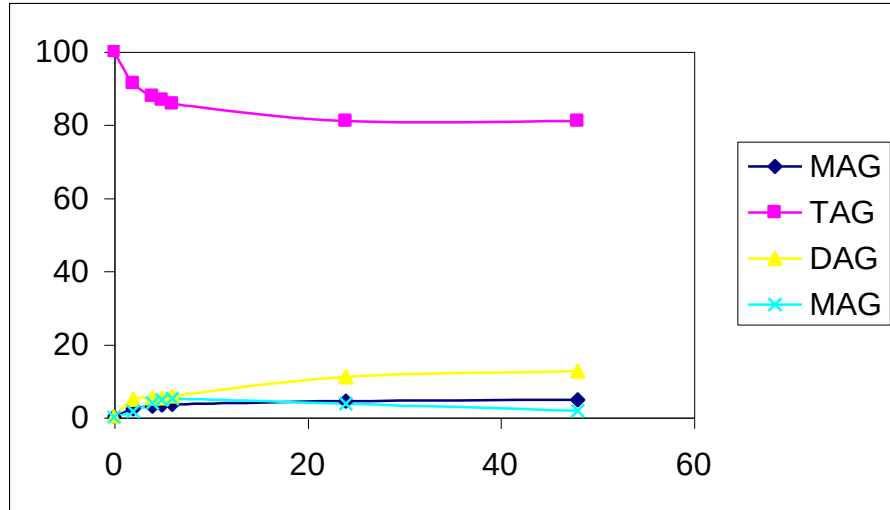
Tablo 4.1: AAATY-metanol alkoliz reaksiyonunun farklı yağ/metanol mol oranlarında metil ester içeriğinin zaman göre değişimi (katalizör/yağ ağırlık oranı:0.01 ; sıcaklık: 60°C ; n-hekzan: 25 mL, katalizör: H_2SO_4)

Zaman (sa.)	Yağ Asidi Metil Ester İçeriği (% Ağırlık)		
	1/10	1/20	1/30
0	--	--	--
2	--	2.32	5.52
4	1.91	3.04	7.37
5	2.01	3.30	8.77
6	2.40	3.53	9.36
24	2.44	4.37	10.08
48	4.72	4.78	11.53

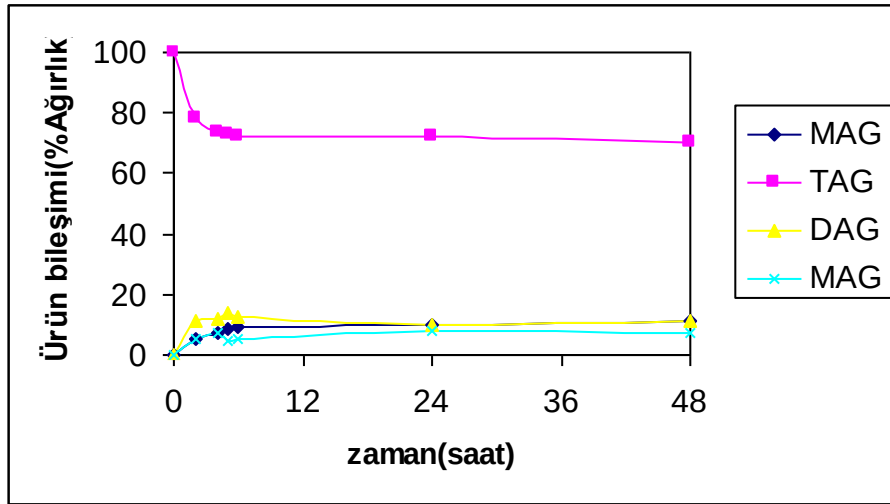
Tablo 4.1.'de görüldüğü gibi H_2SO_4 varlığında yürütülen alkoliz reaksiyonlarında yağ/alkol mol oranı arttıkça metil ester oluşumu artmaktadır. Ancak 1/30 yağ/alkol mol oranında dahi 48 saatlik reaksiyon sonucunda ancak ağırlıkça %11.5 metil ester içeren ürün elde edilmiştir.



Şekil 4.1: AAATY-metanol alkoliz reaksiyonunda elde edilen ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ/metanol mol oranı: 1/10 ; katalizör/yağ ağırlık oranı:0.01; sıcaklık: 60 °C ; n-hekzan: 25 mL, katalizör: H_2SO_4)



Şekil 4.2: AAATY-metanol alkoliz reaksiyonunda elde edilen ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ/metanol mol oranı: 1/20 ; katalizör/yağ ağırlık oranı:0.01; sıcaklık: 60 °C ; n-hekzan: 25 mL, katalizör: H_2SO_4)



Şekil 4.3: AAATY-metanol alkoliz reaksiyonunda elde edilen ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ/metanol mol oranı: 1/30 ; katalizör/yağ ağırlık oranı:0.01; sıcaklık: 60 °C ; n-hekzan: 25 mL, katalizör: H₂SO₄)

Bu sonuçlardan yola çıkarak daha sonraki alkoliz reaksiyonları NaOH katalizörlüğünde gerçekleştirilmiştir. İlk olarak stokiometrik mol oranında (1/3 yağ/alkol), yağın ağırlıkça 1%'i miktarında ilave edilen katalizör varlığında, 60 °C sıcaklıkta ve 25 ml n-hekzan ortamında alkoliz reaksiyonu gerçekleştirilmiş ancak 48 saat sonunda metil ester oluşumu gözlenmemiştir. Daha sonra literatür bilgileri doğrultusunda 1/6 yağ/alkol mol oranında farklı katalizör/yağ ağırlık oranlarında (0.01; 0.015; 0.02) ve 60 °C'de alkoliz reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.3'de ve ekler bölümünde Tablo A.4- A.6'da verilmiştir. Ürün bileşimlerinin zamana göre değişimi ise Şekil 4.4- 4.7'de görülmektedir. Kullanılan AAATY % 2.35 serbest yağ asidi içerdiğinden ilave edilen NaOH' in bir kısmı serbest yağ asitlerinin sabunlaşma reaksiyonu için harcanmaktadır. Bu nedenle alkoliz reaksiyonu için kullanılan gerçek katalizör miktarları hesaplanmış ve Tablo 4.2'de verilmiştir.

Tablo4.2: İlave edilen ve alkoliz reaksiyonu için kullanılan katalizör miktarları

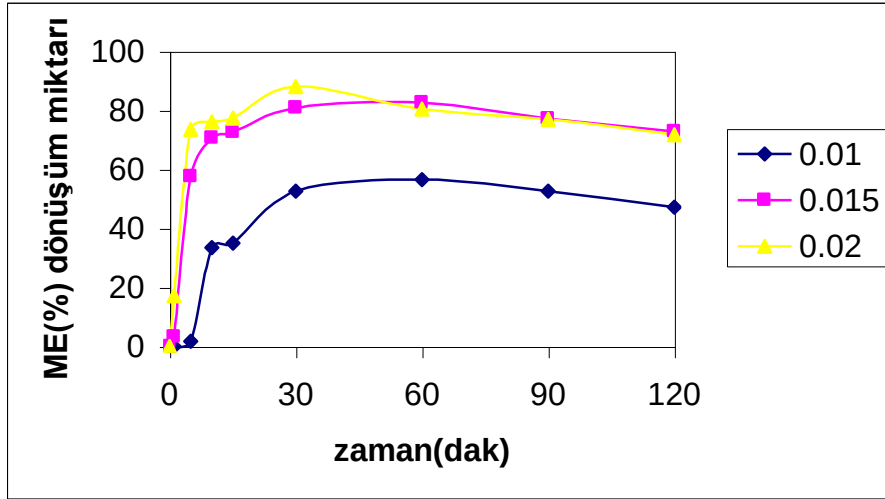
İlave edilen katalizör/yağ oranı	Alkoliz için kullanılan katalizör/nötr yağ oranı
0.01	0.007
0.015	0.012
0.02	0.017

Tablo 4.3: NaOH katalizörü varlığında farklı katalizör/yağ ağırlık oranlarında yürütülen AAATY-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu elde edilen ürünlerin metil ester içeriğinin zamana göre değişimi (yağ/metanol mol oranı: 1/6 ; sıcaklık: 60°C ; n-hekzan: 25 mL)

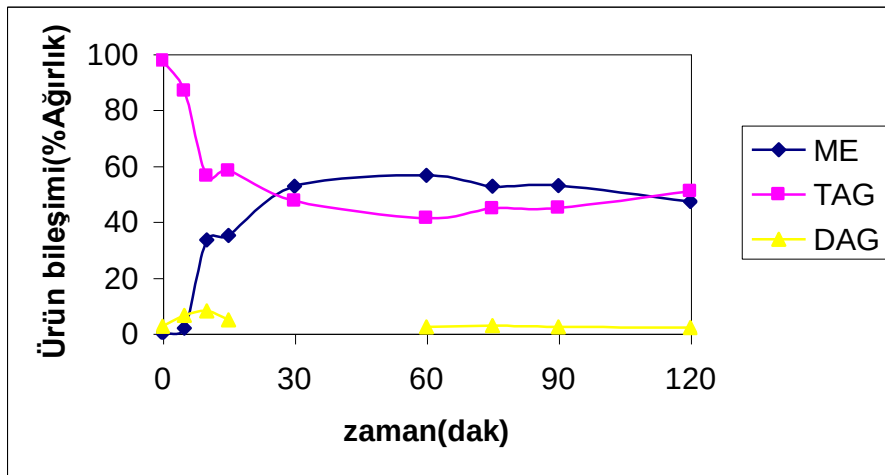
Zaman (dak.)	Yağ Asidi Metil Ester İçeriği (% Ağırlık)		
	0.01*	0.015*	0.02*
1	0	3.19	17.15
5	1.78	57.68	73.56
10	33.38	70.55	76.10
15	34.95	72.65	77.47
30	52.59	80.79	88.13
60	56.45	82.64	80.51
90	52.56	77.21	76.85
120	47.08	72.75	71.65

* ilave edilen katalizör miktarı

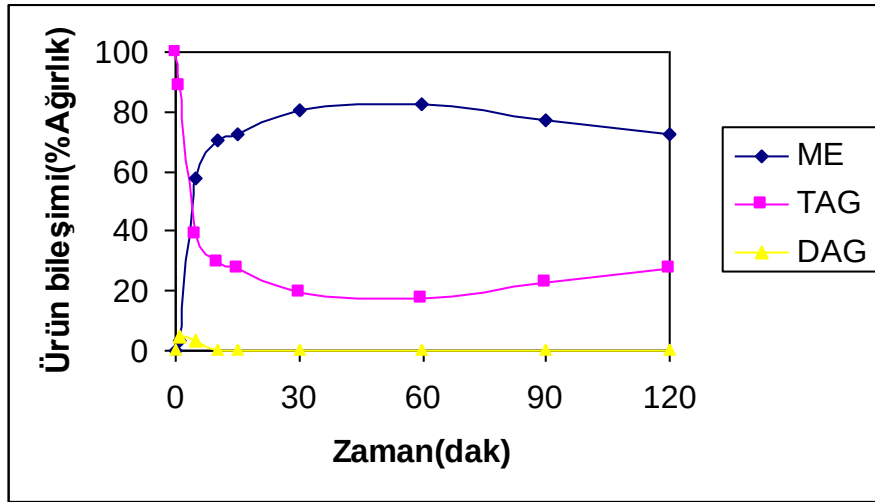
Tablo 4.3.'de görüldüğü gibi NaOH varlığında yürütülen reaksiyonlarda katalizör miktarı arttıkça reaksiyon sonucu elde edilen ürünün metil ester içeriği de artmaktadır. En yüksek metil ester içeriği (88.13%) 30 dakikalık alkoliz reaksiyonu sonucunda ilave edilen 0.02 katalizör/yağ ağırlık oranında elde edilmiştir.



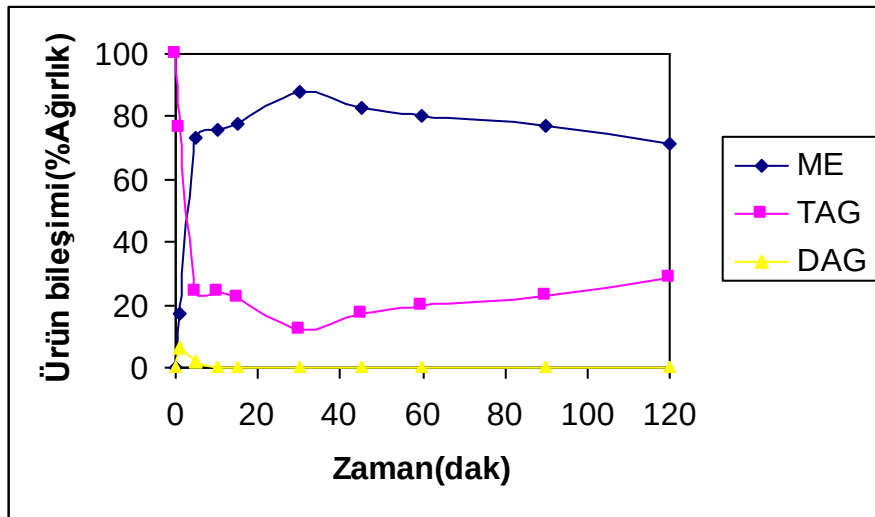
Şekil 4.4: NaOH katalizörü varlığında ilave edilen katalizör/yağ ağırlık oranlarında yürütülen AAATY-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu elde edilen ürünlerin metil ester içeriğinin zamana göre değişimi (yağ/metanol mol oranı: 1/6 ; sıcaklık: 60°C ; n-hekzan: 25 mL)



Şekil 4.5: AAATY-metanol alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ/metanol mol oranı: 1/6; sıcaklık: 60°C; n-hekzan: 25 mL, ilave edilen katalizör/yağ ağırlık oranı:0.01)



Şekil 4.6: AAATY-metanol alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ/metanol mol oranı: 1/6; sıcaklık: 60⁰C; n-hekzan: 25 mL, ilave edilen katalizör/yağ ağırlık oranı:0.015)



Şekil 4.7: AAATY-metanol alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ/metanol mol oranı: 1/6; sıcaklık: 60⁰C; n-hekzan: 25 mL, ilave edilen katalizör/yağ ağırlık oranı:0.02)

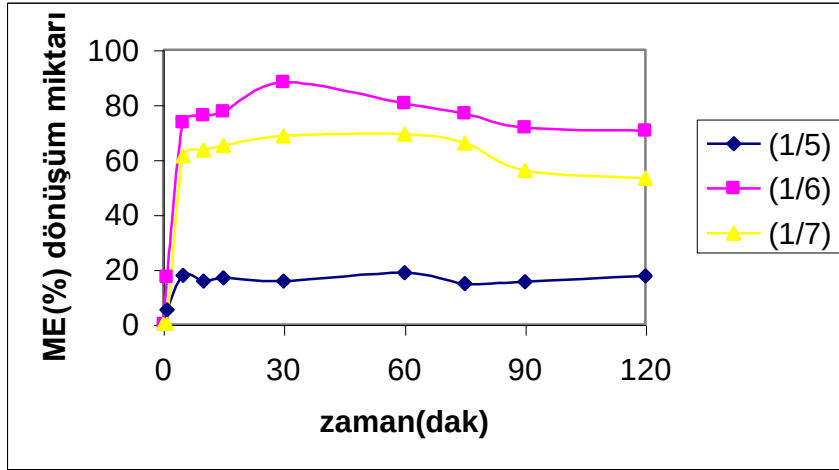
4.2. Atık Aktifleştirilmiş Ağartma Toprağı Yağı-Metanol Alkoliz Reaksiyonuna Yağ/Metanol Mol Oranının Etkisi

AAATY'nın alkoliz reaksiyonuna yağ/metanol mol oranının etkisini belirlemek için 60 °C'de 0.02 ilave edilen katalizör/yağ ağırlık oranında ve 25 mL n-hekzan ortamında yürütülen reaksiyonlarda yağ/alkol mol oranları 1/5, 1/6 ve 1/7 olarak seçilmiştir. Elde edilen metil ester içerikleri Tablo 4.4'de, ürün bileşimlerinin zamana göre değişimi Şekil 4.8- 4.11'de ve ekler bölümünde Tablo A.7- A.9'da verilmiştir.

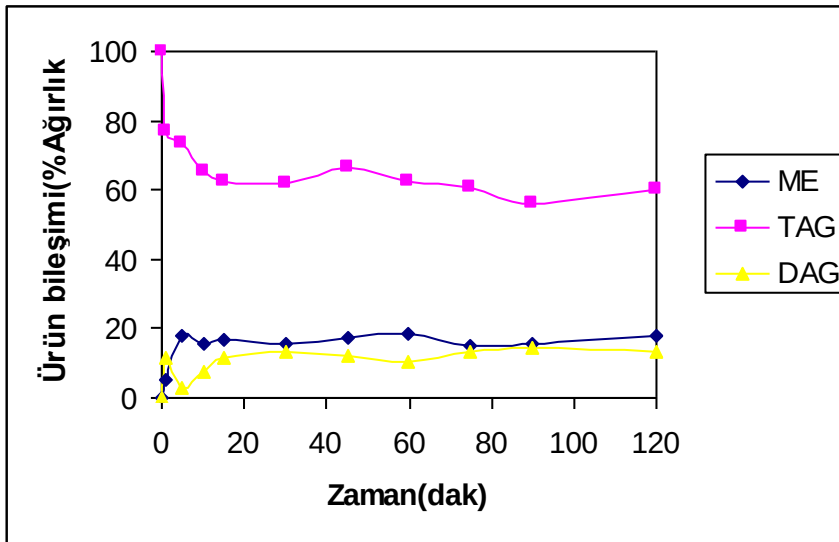
Tablo 4.4: Farklı yağ/metanol mol oranlarında yürütülen AAATY-metanol alkoliz reaksiyonları sonucunda elde edilen ürünlerin metil ester içeriklerinin zamana göre değişimi (ilave edilen katalizör/yağ oranı :0.02; sıcaklık: 60°C; n-hekzan: 25 mL)

Zaman (dak.)	Yağ Asidi Metil Ester İçeriği (% Ağırlık)		
	1/5	1/6	1/7
1	5.38	17.15	0
5	17.87	73.56	61.36
10	15.73	76.1	63.52
15	16.89	77.47	65.19
30	15.87	88.13	68.71
60	18.73	80.51	69.25
75	14.91	76.85	65.95
90	15.68	71.65	56.05
120	17.66	70.55	53.3

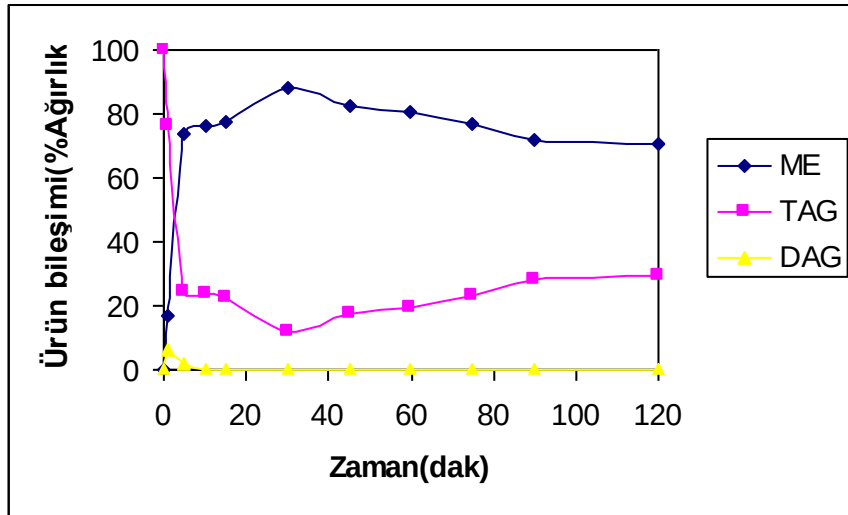
Tablo 4.4 incelendiğinde yağ/alkol mol oranı 1/5 den 1/6 ya çıkarıldığında elde edilen ürünlerin metil ester içerikleri artmıştır. Ancak yağ/alkol mol oranı 1/7 ye çıkarıldığında ürünlerin metil ester içeriklerinde düşme görülmüştür. Bunun sebebi alkoliz reaksiyonunun hekzan ortamında gerçekleştirilmesi olabilir. Şöyle ki reaksiyon ilerledikçe oluşan gliserin fazı ayrılmakta ve metanolün bir kısmı bu fazda çözünmektedir. Ancak ortamda hekzan bulunması halinde metanol tercihli olarak gliserin fazını n-hekzansız koşula oranla daha çok tercih edeceğinden hekzan fazındaki metanol giderek azalmakta bu da denge reaksiyonunun sola doğru dönmesine neden olmaktadır.



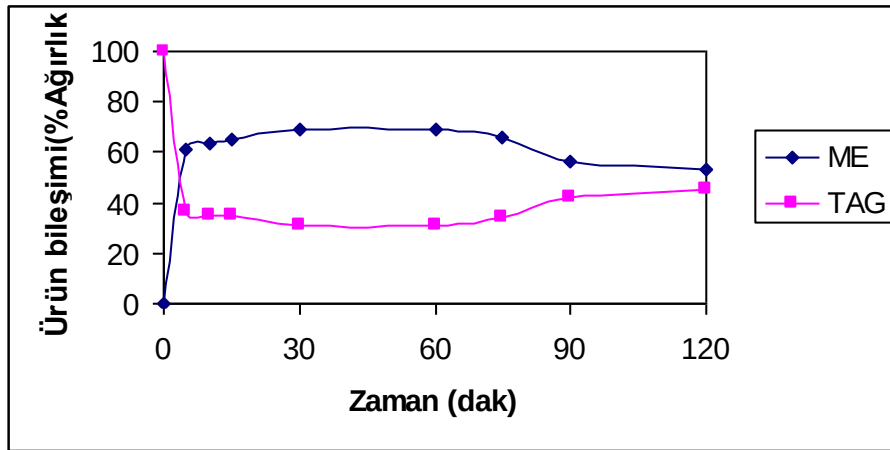
Şekil 4.8: Farklı yağ/metanol mol oranlarında yürütülen AAATY-metanol alkoliz reaksiyonları sonucunda elde edilen ürünlerin metil ester içeriklerinin zamana göre değişimi (sıcaklık: 60°C; n-hekzan: 25 mL; ilave edilen katalizör/yağ oranı: 0.02)



Şekil 4.9: AAATY-metanol alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ/metanol mol oranı: 1/5; sıcaklık: 60°C; n-hekzan: 25 mL, ilave edilen katalizör/yağ ağırlık oranı : 0.02)



Şekil 4.10: AAATY-metanol alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ/metanol mol oranı: 1/6; sıcaklık: 60°C; n-hekzan: 25 mL, ilave edilen katalizör/yağ ağırlık oranı: 0.02)



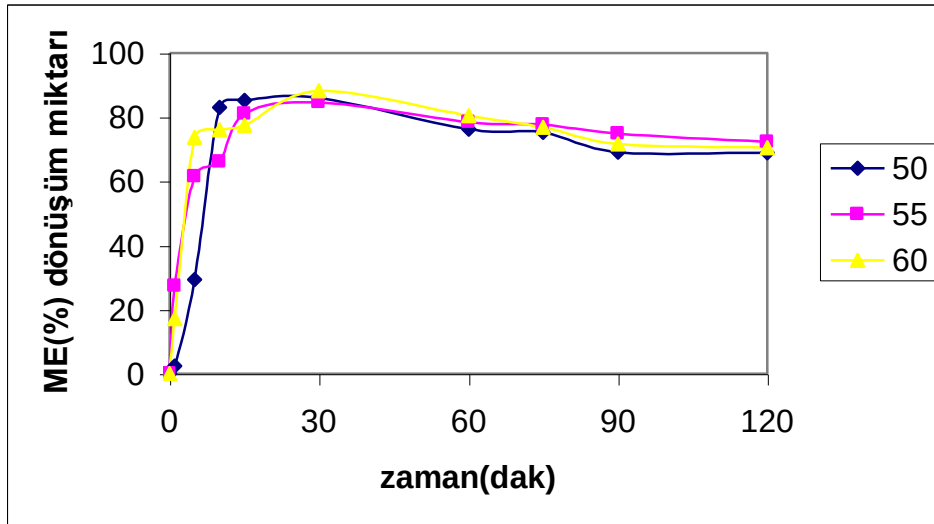
Şekil 4.11: AAATY-metanol alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ/metanol mol oranı: 1/7; sıcaklık: 60°C; n-hekzan: 25 mL, ilave edilen katalizör/yağ ağırlık oranı: 0.02)

4.3. Atık Aktifleştirilmiş Ağartma Toprağı Yağı-Metanol Alkoliz Reaksiyonuna Sıcaklığın Etkisi

AAATY'nın alkoliz reaksiyonunda sıcaklığın etkisini belirlemek için, alkoliz reaksiyonları daha önce belirlenen uygun koşullar da 50, 55 ve 60 °C'de gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürünlerin metil ester içerikleri Tablo 4.5'de, ürün bileşimlerinin zamana göre değişimi ise Şekil 4.10, 4.12-14'de ve ekler bölümünde Tablo A.8, A.10 ve A.11'de verilmiştir.

Tablo 4.5: AAATY-metanol alkoliz reaksiyonuna sıcaklığın etkisi (ilave edilen katalizör/yağ oranı: 0.02; yağ/metanol mol oranı: 1/6; n-hekzan: 25 mL)

Zaman (dak.)	Yağ Asidi Metil Ester İçeriği (% Ağırlık)		
	50 °C	55 °C	60 °C
1	2.39	27.39	17.15
5	29.4	61.56	73.56
10	83.13	66.03	76.1
15	85.14	81.03	77.47
30	86.11	84.61	88.13
60	76.15	78.35	80.51
75	75.31	77.66	76.85
90	69.16	74.79	71.65
120	68.9	72.26	70.55



Şekil 4.12: AAATY-metanol alkoliz reaksiyonuna sıcaklığın etkisi (ilave edilen katalizör/yağ oranı:0.02; yağ/metanol mol oranı: 1/6; n-hekzan: 25 mL)

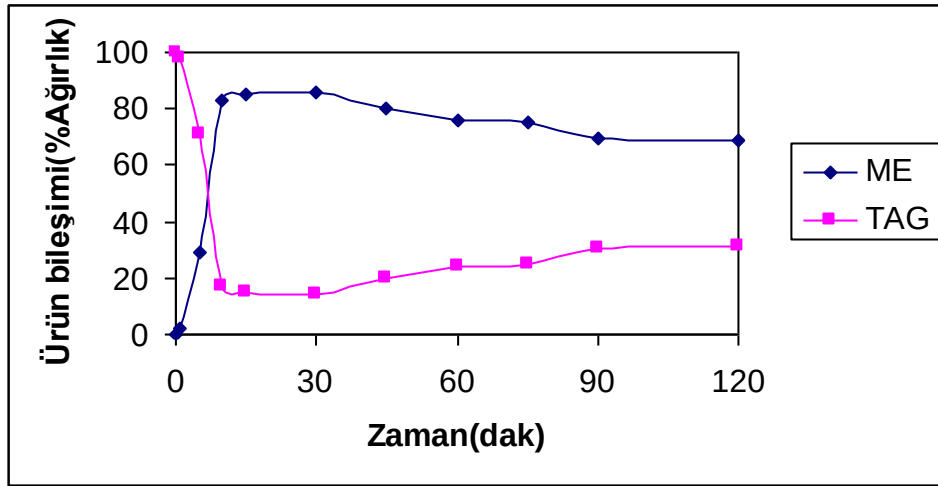
Şekil 4.12’den görüldüğü gibi sıcaklıktaki artış alkoliz reaksiyonunu hızlandırmakta ancak bu artış ilk 15 dakikalık reaksiyon süresinden sonra her üç sıcaklık içinde hemen hemen aynı kalmaktadır.

Tüm bu çalışmalar sonunda n-hekzan ortamında yürütülen AAATY-metanoliz reaksiyonunda en yüksek yağ asidi metil ester dönüşüm miktarı elde etmek için uygun koşullar ;

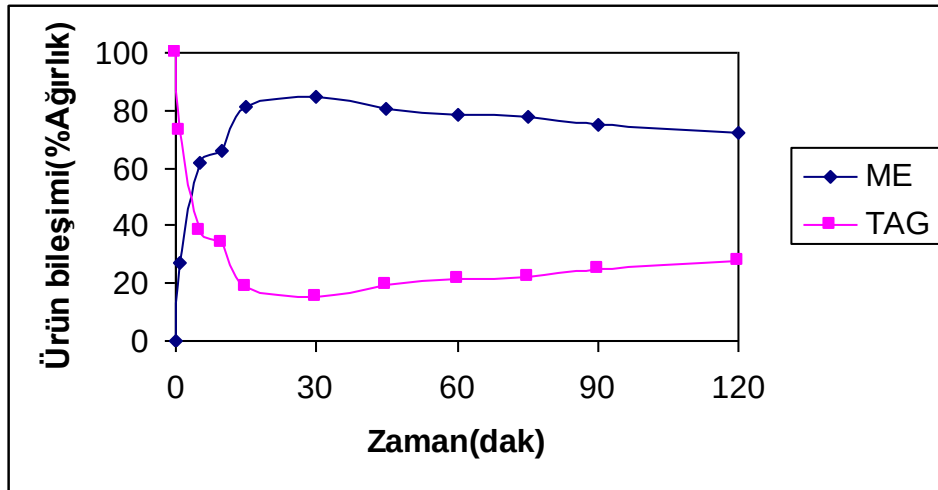
Alkoliz reaksiyonu için kullanılan katalizör/nötr yağ oranı = 0.017,

Yağ/metanol mol oranı = 1/6,

Sıcaklık = 60⁰C olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.13: AAATY-metanol alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ/metanol mol oranı: 1/6; sıcaklık: 50⁰C; n-hekzan: 25 mL, ilave edilen katalizör/yağ ağırlık oranı: 0.02)

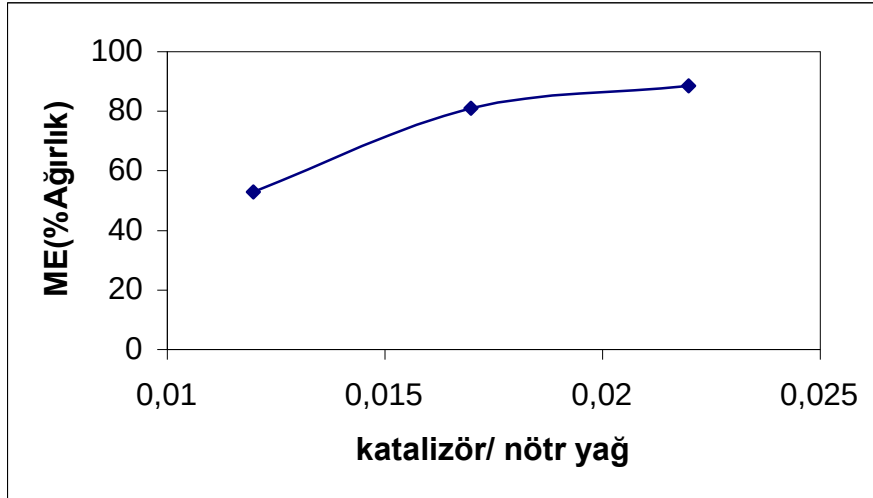


Şekil 4.14: AAATY-metanol alkoliz reaksiyonunda ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ/metanol mol oranı: 1/6; sıcaklık: 55⁰C; n-hekzan: 25 mL, ilave edilen katalizör/yağ ağırlık oranı: 0.02)

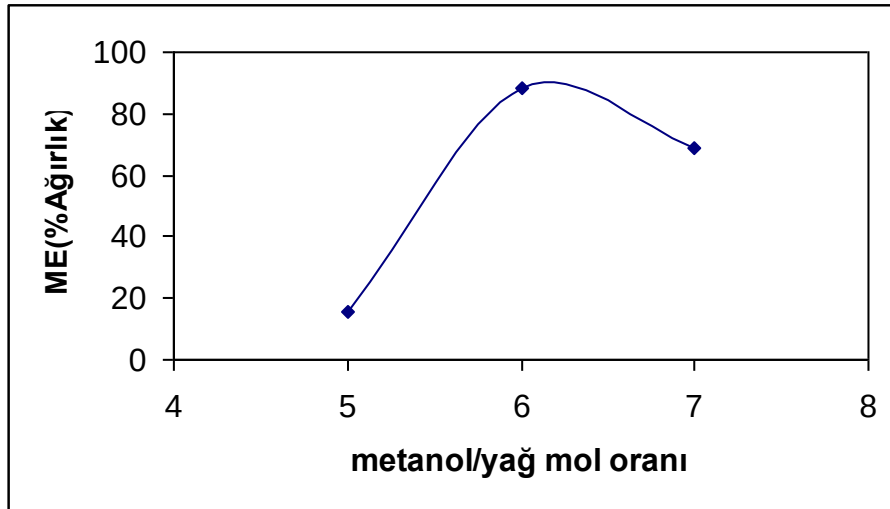
Çalışmanın bundan sonraki aşamasında Tepki-Yüzey metodolojisi (Response Surface Methodology) kullanılarak alkoliz reaksiyonu üzerine etki eden katalizör/yağ ağırlık oranı, yağ/metanol mol oranı ve sıcaklık parametreleri optimize edilmiştir.

4.4. Deneysel Tasarım

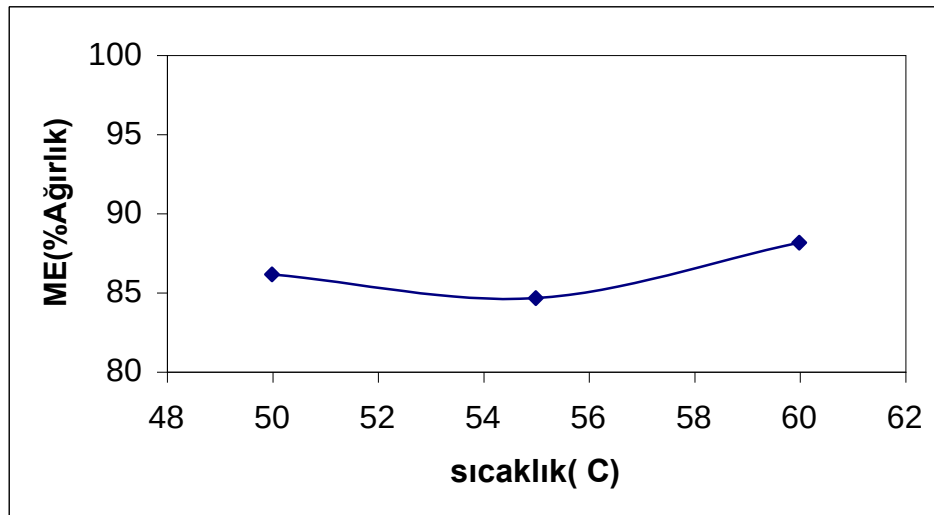
AAATY'nın metil alkol ile NaOH katalizör varlığında alkoliz reaksiyonu üzerinde üç bağımsız değişken (faktör), katalizör/yağ ağırlık oranı, yağ/metanol mol oranı ve sıcaklığın etkisinin incelenmesi ve optimum koşulların belirlenmesi amacıyla deneysel tasarımdan yararlanılmış, bu amaçla Tepki-Yüzey Metodolojisi kullanılmıştır. Bağımsız değişkenler için değer aralığı belirlemek amacıyla daha önce yapılan deneylerin sonuçları da kullanılarak bir dizi ön deneme yapılmıştır. Bu ön denemeler ile elde edilen grafikler Şekil 4.15- 4.17'de verilmiştir. Yaptığımız deneylerden genellikle 30 dakikadan sonra ürün içerisindeki metil ester miktarı artmamaktadır. Bu yüzden deneysel tasarımda reaksiyon süresi 30 dakika olarak seçilmiştir.



Şekil 4.15: AAATY-metanol alkoliz reaksiyonunda elde edilen ürünün metil ester içeriği üzerine alkoliz reaksiyonu için kullanılan katalizör/nötr yağ ağırlık oranının etkisi (sıcaklık: 60 °C, yağ/metanol mol oranı: 1/6, reaksiyon süresi: 30 dak., n-hekzan:25 ml)



Şekil 4.16: AAATY-metanol alkoliz reaksiyonunda elde edilen ürünün metil ester içeriği üzerine yağ/metanol mol oranının etkisi (sıcaklık: 60 °C; alkoliz için kullanılan katalizör/nötr yağ ağırlık oranı:0.017, reaksiyon süresi: 30 dak., n-hekzan:25 ml)



Şekil 4.17: AAATY-metanol alkoliz reaksiyonunda elde edilen ürünün metil ester içeriği üzerine sıcaklığın etkisi (yağ/metanol mol oranı: 1/6; alkoliz için kullanılan katalizör/nötr yağ ağırlık oranı:0.017; reaksiyon süresi: 30 dak., n-hekzan:25 ml)

Hem bu yapılan ön deneme sonuçlarından hem de literatür bilgilerinden faydalanılarak reaksiyona etki eden bağımsız değişkenlerin değer aralıkları seçilmiştir [21,22]. Tablo 4.6'da yüzey merkezli deney tasarımında çalışılan 3 faktör (sıcaklık, alkoliz için kullanılan katalizör/nötr yağ ağırlık oranı, yağ/metanol mol oranı) ve kodlanan 3 değişken seviyesi (-1, 0, +1) görülmektedir.

Tablo 4.6: Yüzey merkezli deney tasarımı kullanılarak kullanılan bağımsız değişkenler için kodlanan seviyeler ve bu kodlara karşılık gelen değerler [22,23]

	Kodlanan değişken seviyeleri		
Bağımsız değişken	-1	0	+1
Sıcaklık (°C)	50	55	60
katalizör/ nötr yağ oranı	0.012	0.017	0.022
Yağ/metanol mol oranı (mol/mol)	1/5	1/6	1/7

Yüzey merkezli deney tasarımı ile belirlenen 3 değişkenli ve 3 kademeli deney deseninin noktaları (kodları ve değerleri ile) Tablo 4.7’de verilmiştir. Merkez noktasında üç tekrar yapılmıştır [22].

Tablo 4.7: Yüzey merkezli deney tasarımı ve belirlenen tepki değerleri (%ME) [22,23]

	Sıcaklık(°C)		Katalizör/nötr yağ ağırlık oranı		Yağ/metanol mol oranı		Tepki (%ME)
	Kod	Değer	Kod	Değer	Kod	Değer	Değer
1	-1	50	-1	0.012	-1	1/5	46.30
2	-1	50	-1	0.012	+1	1/7	70.29
3	-1	50	+1	0.022	-1	1/5	25.05
4	-1	50	+1	0.022	+1	1/7	78.16
5	+1	60	-1	0.012	-1	1/5	13.31
6	+1	60	-1	0.012	+1	1/7	35.27
7	+1	60	+1	0.022	-1	1/5	41.21
8	+1	60	+1	0.022	+1	1/7	64.35
9	-1	50	0	0.017	0	1/6	86.11
10	+1	60	0	0.017	0	1/6	88.13
11	0	55	-1	0.012	0	1/6	49.12
12	0	55	+1	0.022	0	1/6	72.20
13	0	55	0	0.017	-1	1/5	45.73
14	0	55	0	0.017	+1	1/7	79.78
15	0	55	0	0.017	0	1/6	84.61
16	0	55	0	0.017	0	1/6	87.30
17	0	55	0	0.017	0	1/6	80.62

4.5. Farklı Reaksiyon Koşullarının Atık Aktifleştirilmiş Ağartma Toprağı Yağı-Metanol Alkoliz Reaksiyonuna Etkilerinin İstatistiksel 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 tasarımında 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 Tablo 4.8’de ve varyans analizi sonuçları ise Tablo 4.9’de verilmiştir.

Tablo 4.8: 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	83.1489	2.926329	28.41406	0.000000	83.1489
Sıcaklık (L)	-12.7280	4.325244	-2.94272	0.021629	-6.3640
Sıcaklık (Q)	9.4839	8.356114	1.13497	0.293752	4.7420
Mol Oranı (L)	13.3360	4.325244	3.08329	0.017733	6.6680
Mol Oranı (Q)	-43.4361	8.356114	-5.19812	0.001256	-21.7180
Katalizör miktarı (L)	31.2500	4.325244	7.22503	0.000174	15.6250
Katalizör miktarı (Q)	-39.2461	8.356114	-4.69669	0.002217	-19.6230
Sıcaklık * Mol oranı (L)	17.5900	4.835770	3.63748	0.008315	8.7950
Sıcaklık*Katalizör Miktarı (L)	-8.0000	4.835770	-1.65434	0.142034	-4.0000
Mol oranı * Katalizör miktarı (L)	7.5750	4.835770	1.56645	0.161226	3.7875

L : Lineer, Q : Kuadratik

Oluşturulan ve 2. dereceden bir polinom olan 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.

$$\% \text{ Metil Ester} = 83.14 - 6.38*T + 4.74*T^2 + 6.67*m - 21.71*m^2 + 15.63*k - 19.61*k^2 + 8.78*T*m - 4.00*T*k + 3.78*m*k$$

Tablo 4.9: Varyans analizi sonuçları

Faktör	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler Ortalaması	F değeri	p değeri
Sıcaklık (L)	405.005	1	405.005	8.65963	0.021629 ^a
Sıcaklık (Q)	60.246	1	60.246	1.28816	0.293752 ^b
Mol Oranı (L)	444.622	1	444.622	9.50670	0.017733
Mol Oranı (Q)	1263.727	1	1263.727	27.02042	0.001256
Katalizör miktarı (L)	2441.406	1	2441.406	52.20100	0.000174 ^a
Katalizör miktarı (Q)	1031.679	1	1031.679	22.05887	0.002217
Sıcaklık * Mol oranı (L)	618.816	1	618.816	13.23124	0.008315
Sıcaklık * Katalizör miktarı (L)	128.000	1	128.000	2.73684	0.142034
Mol oranı * Katalizör miktarı (L)	114.761	1	114.761	2.45377	0.161226
Hata	327.385	7	46.769		
Σ Kareler top.	9075.014	16			

^a : p<0.01 düzeyinde anlamlı

^b : p<0.05 düzeyinde anlamlı

L : Lineer

Q : Kuadratik

Varyans analizinin sonuçları incelendiğinde, sıcaklığın lineer etkisi p>0.01 düzeyinde, yine sıcaklığın kuadratik etkisinin p>0.05 düzeyindedir. Bunun anlamı ise sıcaklığın etkisi diğer parametrelere göre daha azdır. Katalizör miktarının lineer etkisi de p<0.01 düzeyinde istatistiksel olarak önemli bulunmuştur. Yağ/metanol mol oranının kuadratik etkisinin ve katalizör miktarının kuadratik etkisinin istatistiksel açıdan önemli olduğu buna karşılık yağ/metanol mol oranının önemli olmadığı görülmüştür.

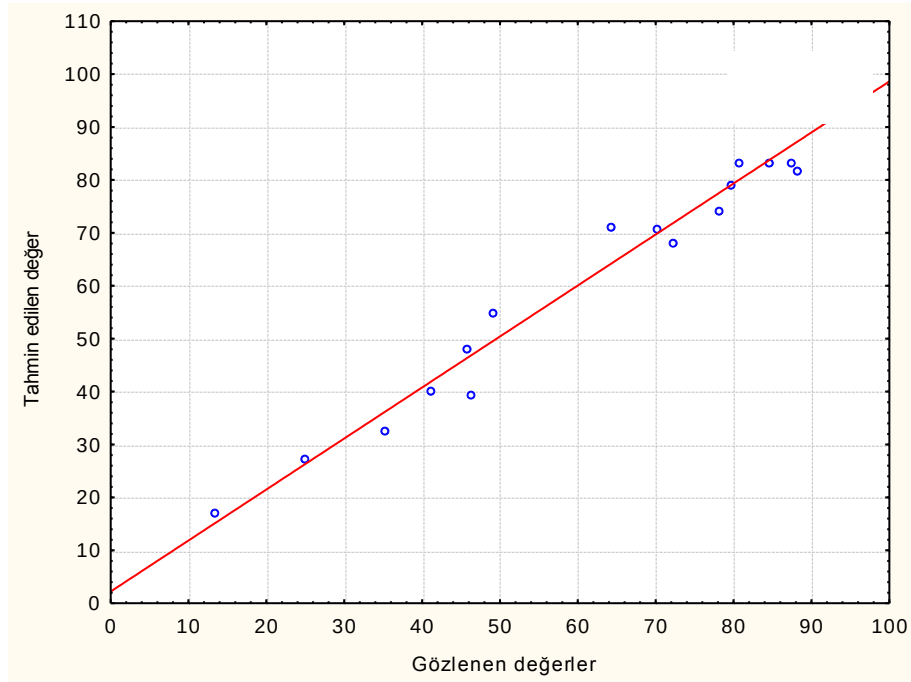
Oluşturulan Tepki-Yüzey modelinde, sıcaklık, katalizör/yağ ağırlık oranı ve yağ/metanol mol oranı olmak üzere 3 farklı bağımsız değişken için gözlenen minimum ve maksimum değerler ile kritik değerler Tablo 4.10'da görülmektedir.

Tablo 4.10: Bağımsız değişkenlerin kritik değerleri

	Gözlenen minimum değer	Kritik değer	Gözlenen maksimum değer
Sıcaklık	50.00	57.8	60
Katalizör/nötr yağ oranı	0.012	0.019	0.022
Metanol/yağ mol oranı	5.00	6.30	7.00

Daha önce elde edilmiş olan model denklemden yararlanarak, gözlenen değerlere karşılık tahmin edilen değerler arasındaki ilişki Şekil 4.18’de verilmiştir.

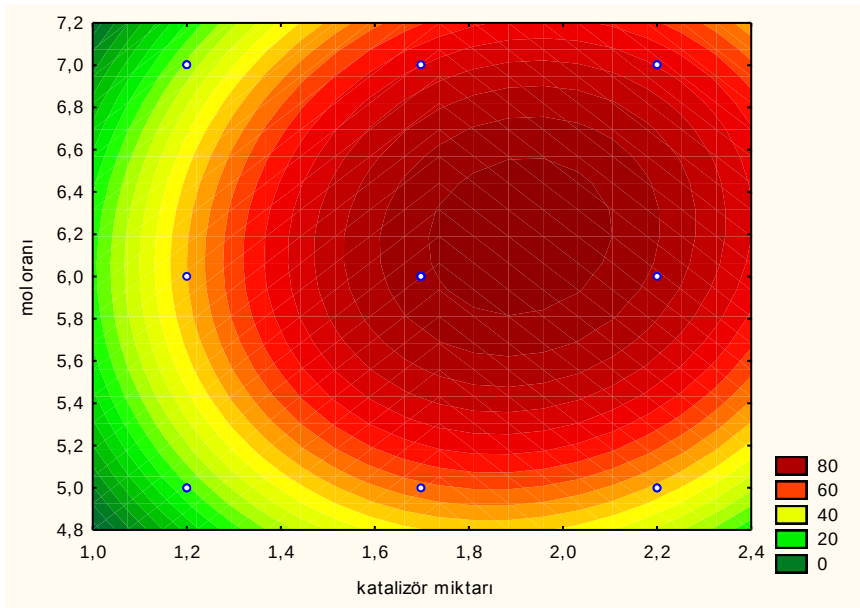
Faktörlerin model denklemden yerine konması ile elde edilen ürünün metil ester içeriğiyle (tahmin edilen değer), deney sonucunda elde edilen veriler (gözlenen değerler) arasındaki ilişki büyük oranda lineerlik göstermektedir. Grafikten de görüldüğü gibi korelasyon katsayısının 0.98 olması da bu durumu doğrulamaktadır. Bu durum oluşturulan modelin reaksiyon parametreleri arasındaki gerçek ilişkileri gösterdiğini ortaya koymaktadır.



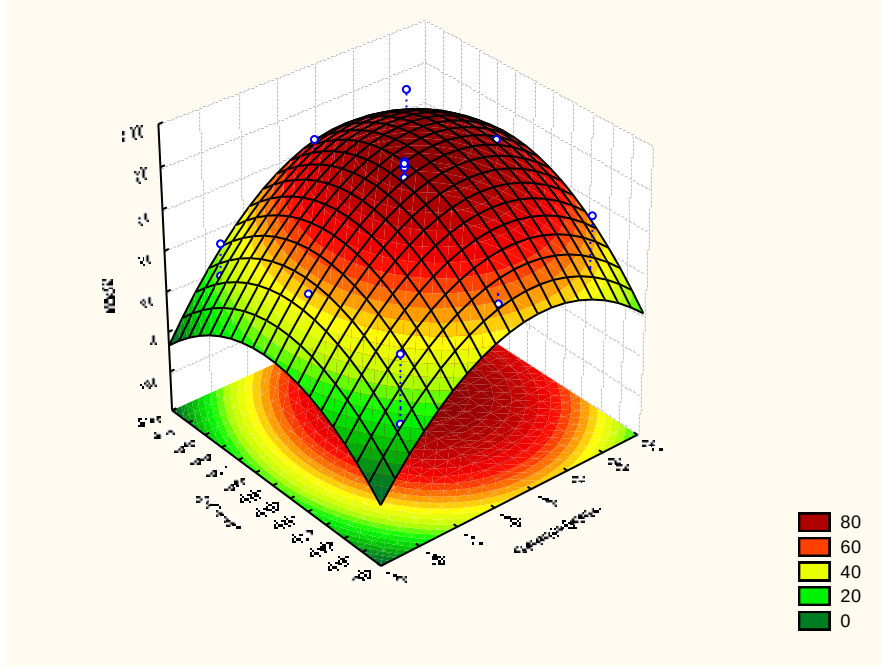
Şekil 4.18: Gözlenen değerlere karşılık tahmin edilen değerler arasındaki ilişki

4.6. Tepki-Yüzey ve İzdüşüm Grafiklerinin Yorumlanması

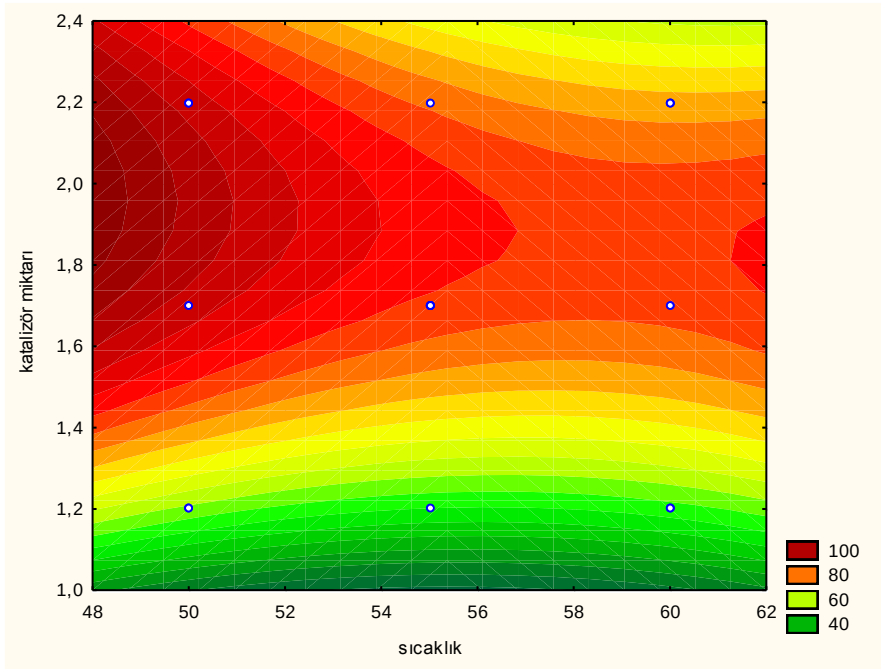
AAATY'nın metanol ile alkoliz reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün metil ester içeriğinin sıcaklık ve yağ/metanol mol oranına göre değişimini gösteren izdüşüm (Contour Plot) ve tepki-yüzey grafikleri (Response Surface) Şekil 4.19.a ve 4.19.b'de görülmektedir. İzdüşüm grafiklerinde denemeler neticesinde 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. Metil ester içeriğinin sıcaklık ve yağ/metanol mol oranına göre değişimini açıklayan grafiklerden literatürde maksimum tepki (maximum response) olarak tanımlanan izdüşüm grafiği elde edilmiştir [24]. Şekil 4.19.a incelendiğinde katalizör miktarı ve mol oranı orta noktadan uzaklaştıkça metil ester içeriğinin azaldığı görülmektedir. Bu grafikten anlaşılabileceği üzere metil ester dönüşümünün en yüksek olacağı katalizör miktarı aralığı yağın ağırlıkça 0.016-0.02 ve yağ/metanol mol oranı aralığı da 1/5.8- 1/6.4 'dir. Metil ester içeriğinin sıcaklık ve katalizör miktarına göre değişimini gösteren tepki yüzey ve izdüşüm grafikleri Şekil 4.20.a ve 4.20.b' de görülmektedir. Görüldüğü gibi katalizör miktarının reaksiyona etkisi sıcaklık parametresine göre çok daha fazladır.



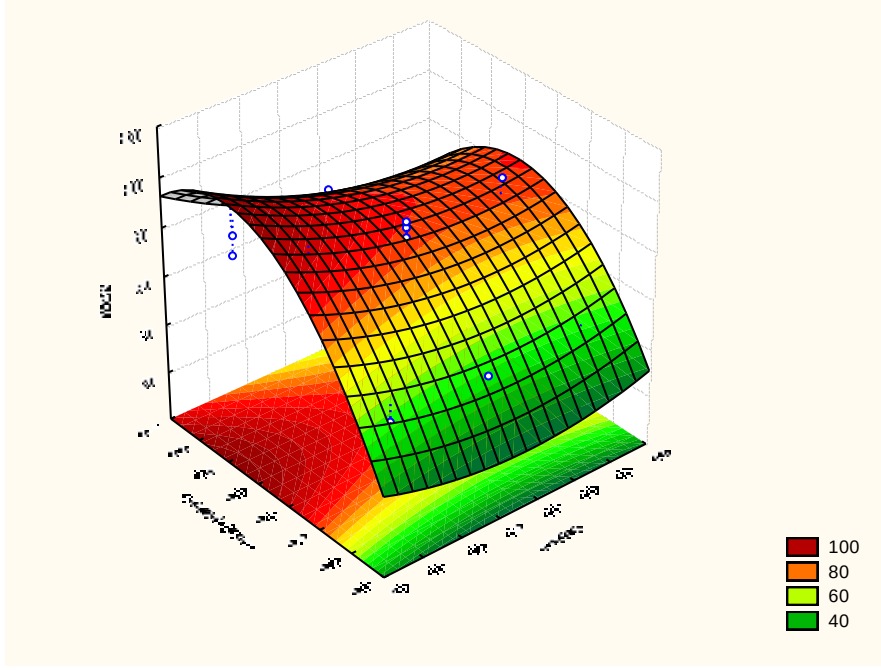
Şekil 4.19.a: AAATY-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün metil ester içeriğinin (%ME) katalizör miktarı ve mol oranı ile değişimini gösteren izdüşüm grafiği



Şekil 4.19.b: AAATY- metanol alkoliz reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün metil ester içeriğinin (%ME) katalizör miktarı ve mol oranı ile değişimini gösteren tepki yüzey grafiği

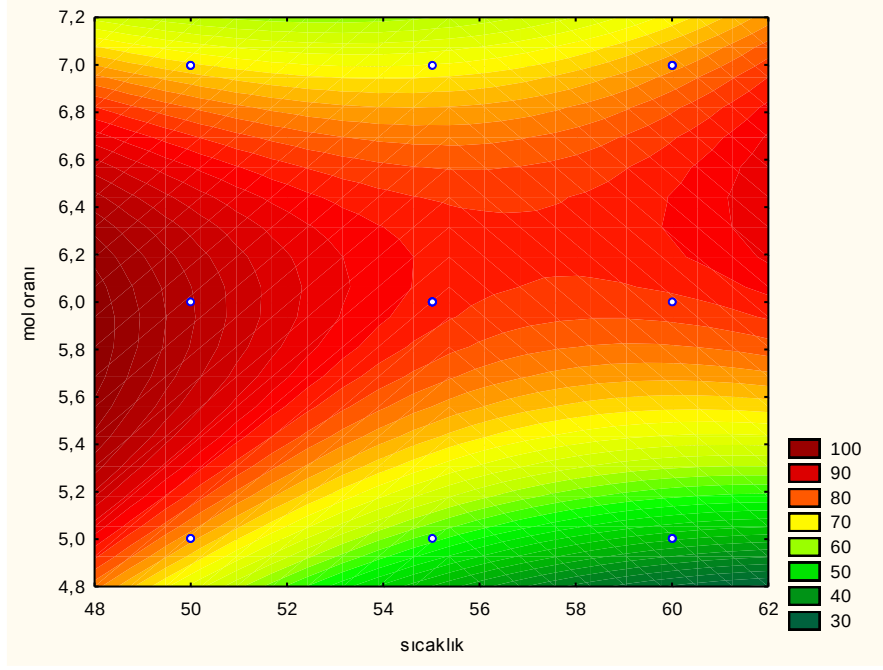


Şekil 4.20.a: AAATY- metanol alkoliz reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün metil ester içeriğinin (% ME) sıcaklık ve katalizör miktarı ile değişimini gösteren izdüşüm grafiği

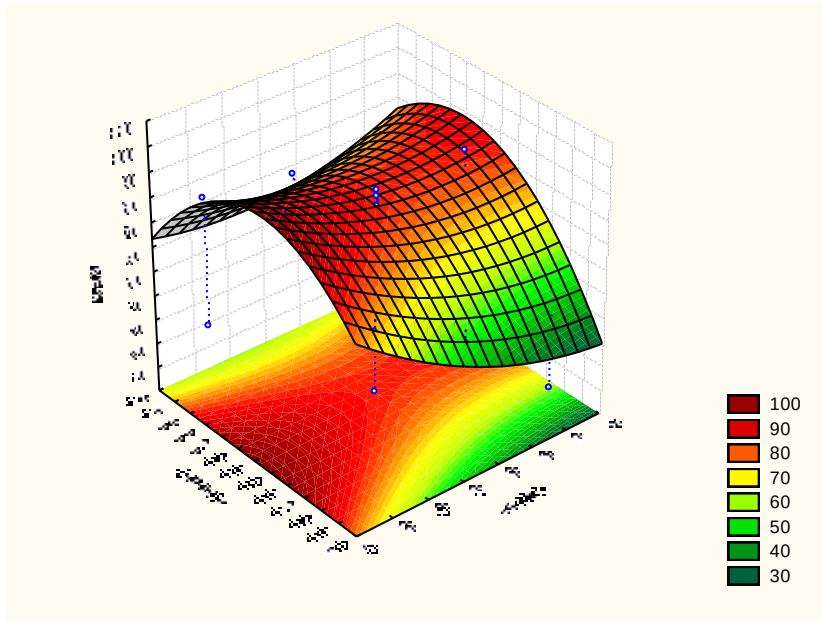


Şekil 4.20.b: AAATY- metanol alkoliz reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün metil ester içeriğinin (%ME) sıcaklık ve katalizör miktarı ile değişimini gösteren tepki yüzey grafiği

Metil ester içeriğinin yağ/metanol mol oranı ve sıcaklığa göre değişimini gösteren tepki yüzey ve izdüşüm grafikleri Şekil 4.21.a ve 4.21.b 'de gösterilmiştir. Metil ester içeriği ile katalizör miktarı ve yağ/metanol mol oranının etkileşimleri sonucunda literatürde “sırt noktası” (saddle) olarak tanımlanan izdüşüm grafiği elde edilmiştir [24]. İzdüşüm grafiğinden görüldüğü gibi yağ/alkol mol oranı 1/5.8'in üzerinde iken metil ester dönüşüm yüzdesi sıcaklıktan bağımsız olarak yüksek değerlere ulaşmıştır. Ayrıca izdüşüm grafiğinden metil ester içeriği üzerine mol oranının da sıcaklığın etkisinden daha fazla olduğu da anlaşılmaktadır.



Şekil 4.21.a: AAATY-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün metil ester içeriğinin sıcaklık ve yağ/metanol mol oranı ile değişimini gösteren izdüşüm grafiği



Şekil 4.21.b: AAATY-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün metil ester içeriğinin sıcaklık ve yağ/metanol mol oranı ile değişimini gösteren tepki yüzey grafiği

VARGILAR ve ÖNERİLER

Yağ rafınasyonunda ağartma işlemi atığı olan iyi bir adsorbant özelliğe sahip olan AAAT tutmuş olduğu yağın biyodizel üretiminde hammadde olarak değerlendirilmesi amacıyla çözücü ortamında, AAATY'nın metanol ile kimyasal katalizörler varlığındaki alkoliz reaksiyonu için uygun koşulların belirlendiği ve bu koşullarda yürütülen alkoliz tepkimesinin Tepki-Yüzey Metodolojisi (Response Surface Methodology) kullanılarak optimizasyonu yapıldığı bu çalışmada elde edilen sonuçlar ve öneriler aşağıda sıralanmıştır.

1. Katalizör olarak asit (H_2SO_4) ve alkali ($NaOH$) varlığında reaksiyonlar yapılmış ve karşılaştırılmıştır. $NaOH$ ile daha yüksek metil ester dönüşümü elde edildiği belirlenmiştir.
2. Katalizör/yağ ağırlık oranı, sıcaklık ve yağ/metanol mol oranının, incelenen metanoliz reaksiyonu üzerine etkisini belirlemek amacıyla yürütülen deneyler sonucunda yüksek yağ asidi metil ester içeren ürün aşağıdaki koşullarda elde edilmiştir:

Yağ/metanol mol oranı : 1:6

Kullanılan katalizör/ nötr yağ ağırlık oranı :0.017

Sıcaklık : 60 °C olarak belirlenmiştir.

3. n-Hekzan ortamında gerçekleştirilen alkoliz reaksiyonu için belirlenen uygun koşulların doğruluğunu istatistiksel olarak da irdelemek amacıyla Tepki-Yüzey Metodolojisi (Response Surface Methodology) optimizasyon yöntemi ile 3 değişken 3 seviye yüzey merkezli deney tasarımı kullanılmış ve bu yönteme göre 30 dakikalık reaksiyon süresi sonunda elde edilebilecek maksimum metil ester içeriği %85.3 olarak bulunmuştur. Bu istatistiksel analiz yöntemine göre kritik reaksiyon koşulları ise ;

Yağ/metanol mol oranı : 1/6.3

Kullanılan katalizör / nötr yağ ağırlık oranı : 0.019

Sıcaklık : 57.8 °C'dir.

4. Tepki Yüzey Metodolojisi kullanılarak 2. dereceden polinom olan bir model denklem oluşturulmuştur. Bu model denkleme göre tahmin edilen değerler ile gözlenen değerlerin, %98 oranında uyum sağladığı görülmüştür. Bir başka deyişle tahmin edilen değerler ile gözlenen değerler arasında çizilen grafiğe ait korelasyon katsayısı 0.98'dir.
5. Atık aktifleştirilmiş ağartma toprağının içerdiği yağın bozunmaması için bir ay içinde kullanılması gerekmektedir.
6. Atık aktifleştirilmiş ağartma toprağı, biyodizel üretimi için uygun bir hammaddedir. Atık aktifleştirilmiş ağartma toprağının metanolizi için NaOH uygun bir katalizördür.
7. AAATY'nın elde edilme zorluğundan dolayı az miktarda yağ ile yürütülen alkoliz reaksiyonlarında karşılaşılan karıştırma problemini ortadan kaldırmak için reaksiyonlar çözücü ortamında gerçekleştirilmiştir. Endüstride biyodizel üretimi çözücüsüz ortamda gerçekleştirildiğinden deneylerin çözücüsüz ortamda yapılarak elde edilen bulguların karşılaştırılması faydalı olacaktır.
8. Atık aktifleştirilmiş ağartma toprağının metanolizi sonucu elde edilen yağ asidi metil ester karışımının biyodizel yakıtı olarak kullanılma potansiyelinin belirlenmesi için bu ürünün yakıt özelliklerinin belirlenmesi ve biyodizel standartlarına uygunluğunun incelenmesi gereklidir.

KAYNAKLAR

- [1] **Elektrik işleri Etüt idaresi**, 2005, biyodizel internet sayfası, www.eie.gov.tr/biyodizel.html
- [2] **Karaosmanoğlu, F.**, 2002. Türkiye için çevre dostu-yenilenebilir bir yakıt adayı : biyomotorin, *Ekojenarasyon Dünyası-Kojenarasyon Dergisi, ICCI.*, **10**, 50-56.
- [3] **Technologies for Industrial Processing of Fats and Oils” Study Group**, 2001. Bleaching of Edible Fats and Oils, *European Journal of Lipid Science and Technology*, **103**, 505-508.
- [4] **Kurşun, E.**, 2002. Ayçiçek asidik yağının enzimatik esterleşmesi ile yağ asidi esterlerinin üretimi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- [5] **Kıldiran, G.**, 1993. Soya yağının yerinde alkolizi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- [6] **Esen, A.**, 2003. Fındık yağı-metanol enzimatik alkoliz reaksiyonunun incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [7] **Akdere, C.**, 2003. Fındık yağı-füzel yağı fraksiyonu enzimatik alkoliz reaksiyonunun incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- [8] **Khan, A.K.**, 2002. Research into biodiesel kinetics catalyst and development, The University of Quennsland, Australia
- [9] **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.+
- [10] **Demirkol, S.**, 2005, Soya Yağının Enzimatik Alkolizi ile Yağ Asidi Metil Esterleri Üretiminin Optimizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ.Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul

- [11] **Noureddini, H., Gao, X., Philkana, R.S.,** 2005. Immobilized *Pseudomonas cepacia* lipase for biodiesel fuel production from soybean oil, *Bioresour. Technol.*, **96**, 769-777.
- [12] **Ban, K., Hama, S., Hama, S., Nishizuka, K., Kaieda, M., Matsumoto, T., Kondo, A., Noda, H., Fukuda, H.,** 2002. Repeated use of whole-cell biocatalysts immobilized within biomass support particles for biodiesel fuel production , *J. of Mol . Catal. B: Enz.*, **17**, 157-165.
- [13] **Noureddini, H., Harkey, D., Medikonduru, V.,** 1998. A continuous process for the conversion of vegetable oils into methyl esters of fatty acids, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **75**, 1775-1783.
- [14] **Vicente, G., Martínez, M., Aracil, J.,** 2004. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems, *Bioresour. Technol.*, **92**, 297-305.
- [15] **Tomasevic, A.V., Siler-Marinkovic, S.S.,** 2003. Methanolysis of used frying oil, *Fuel Process. Technol.*, **81**, 1-6.
- [16] **Tashtoush, G.M., Al-Widyan, M.I., Al-Jarrah, M.M.,** 2004. Experimental study on evaluation and optimization of conversion of waste animal fat into biodiesel, *Energy Conversion and Management*, **45**, 2697-2711.
- [17] **Abreu, F.R.,** 2004. Utilization of Metal Complexes as Catalysts in the Transesterification of Brazilian Vegetable Oils with Different Alcohols, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **209**, 29-33.
- [18] **Park E.Y., Pizarro L.,** 2002., Lipase, catalyzed production of biodiesel fuel from vegetable oils contained in waste activated bleaching earth.
- [19] **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
- [20] **Cornell, J.A.,** 1990. How to Apply Response Surface Methodology, Quality Press, American Society for Quality., USA
- [21] **Cocks, L.V., Van R.C.,** 1966. Laboratory Handbook of Oil and Fat Analysis, Academic Press, London and New York.

- [22] **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.
- [23] **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, İstanbul
- [24]**Montgomery, D.C and Myers R.H.,** 2002. Response Surface Methodology Process and Product Optimization Using Designed Experiments, A Wiley-Interscience Publication, John Wiley and Sons Inc., New York.

EK A.

Tablo A.1: AAATY-metanol alkoliz reaksiyonunda H₂SO₄ varlığında ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ/metanol mol oranı: 1/10 ; katalizör/yağ ağırlık oranı:0.01 ; sıcaklık: 60 °C ; n-hekzan: 25 mL)

Zaman (saat)	Ürün Bileşimi (% Ağırlık)			
	ME	TAG	DAG	MAG
0	--	100	--	--
2	--	95.18	3.00	1.82
4	1.91	91.46	5.06	1.57
5	2.01	93.30	4.68	--
6	2.4	89.14	5.02	3.44
24	2.44	87.49	4.52	5.55
48	4.72	84.18	7.63	3.47

Tablo A.2: AAATY-metanol alkoliz reaksiyonunda H₂SO₄ varlığında ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ/metanol mol oranı: 1/20 ; katalizör/yağ ağırlık oranı:0.01 ; sıcaklık: 60 °C ; n-hekzan: 25 mL)

Zaman (saat)	Ürün Bileşimi (% Ağırlık)			
	ME	TAG	DAG	MAG
0	--	100	--	--
2	2.32	91.34	4.84	1.49
4	3.04	87.81	5.27	3.88
5	3.3	86.79	5.24	4.69
6	3.53	85.70	5.69	5.08
24	4.37	81.00	11.03	3.60
48	4.78	80.96	12.53	1.73

Tablo A.3: AAATY-metanol alkoliz reaksiyonunda H₂SO₄ varlığında ürün bileşiminin zamana göre değişimi (yağ/metanol mol oranı: 1/30 ; katalizör/yağ ağırlık oranı: 0.01 ; sıcaklık: 60 °C ; n-hekzan: 25 mL)

Zaman (dak.)	Ürün Bileşimi (% Ağırlık)			
	ME	TAG	DAG	MAG
0	--	100	--	--
2	5.52	78.18	11.13	5.17
4	7.37	73.20	12.01	7.42
5	8.77	72.91	13.74	4.58
6	9.36	72.19	12.87	5.58
24	10.08	72.34	9.93	7.65
48	11.53	70.07	11.12	7.28

Tablo A.4: AAATY-metanol alkoliz reaksiyonunda 0.01 ilave edilen katalizör/yağ ağırlık oranında katalizör kullanımının etkisi (yağ/metanol mol oranı: 1/6 ; sıcaklık: 60°C ; n-hekzan: 25 mL)

Zaman (dak.)	Ürün Bileşimi (% Ağırlık)			
	ME	TAG	DAG	MAG
0	0	97.43	2.57	--
5	1.78	86.66	6.34	5.22
10	33.38	56.19	8.06	2.37
15	34.95	58.22	4.91	1.92
30	52.59	47.41	--	--
60	56.45	41.21	2.34	--
75	52.56	44.69	2.75	--
90	52.86	44.96	2.18	--
120	47.08	50.89	2.03	--

Tablo A.5: AAATY-metanol alkoliz reaksiyonunda ilave edilen 0.015 katalizör/yağ ağırlık oranında katalizör kullanımının etkisi (yağ/metanol mol oranı: 1/6 ; sıcaklık: 60°C ; n-hekzan: 25 mL)

Zaman (dak.)	Ürün Bileşimi (% Ağırlık)			
	ME	TAG	DAG	MAG
0	3.19	88.78	4.68	3.35
5	57.68	38.83	3.49	--
10	70.55	29.45	--	--
15	72.65	27.35	--	--
30	80.79	19.21	--	--
60	82.64	17.36	--	--
90	77.21	22.79	--	--
120	72.75	27.25	--	--

Tablo A.6: AAAT yağı-metanol alkoliz reaksiyonunda ilave edilen 0.02 katalizör/yağ ağırlık oranında katalizör kullanımının etkisi (yağ: 5 g ; yağ/metanol mol oranı: 1/6 ; sıcaklık: 60°C ; n-hekzan: 25 mL)

Zaman (dak.)	Ürün Bileşimi (% Ağırlık)			
	ME	TAG	DAG	MAG
0	17.15	76.41	6.44	--
5	73.56	24.28	2.16	--
10	76.1	23.9	0	--
15	77.47	22.53	0	--
30	88.13	11.87	0	--
60	80.51	19.49	0	--
90	76.85	23.15	0	--
120	71.65	28.35	0	--

Tablo A.7: AAATY-metanol alkoliz reaksiyonunda 1/5 yağ/metanol mol oranında metanol kullanımının etkisi (ilave edilen katalizör/yağ mol oranı: 0.02 ; sıcaklık: 60°C ; n-hekzan: 25 mL)

Zaman (dak.)	Ürün Bileşimi (% Ağırlık)			
	ME	TAG	DAG	MAG
0	5.38	76.72	11.62	6.28
5	17.87	73.56	2.98	5.59
10	15.73	65.39	7.54	11.34
15	16.89	62.33	11.84	8.94
30	15.87	62.11	13.06	8.96
60	18.73	62.52	10.55	8.2
75	14.91	60.66	13.48	10.95
90	15.68	56.3	14.73	13.29
120	17.66	59.93	13.56	8.85

Tablo A.8: AAATY-metanol alkoliz reaksiyonunda 1/6 yağ/metanol mol oranında metanol kullanımının etkisi (ilave edilen katalizör/yağ mol oranı:0.02 ; sıcaklık: 60°C ; n-hekzan: 25 mL)

Zaman (dak.)	Ürün Bileşimi (% Ağırlık)			
	ME	TAG	DAG	MAG
0	17.15	76.41	6.44	0
5	73.56	24.28	2.16	0
10	76.1	23.9	0	0
15	77.47	22.53	0	0
30	88.13	11.87	0	0
60	80.51	19.49	0	0
75	76.85	23.15	0	0
90	71.65	28.35	0	0
120	70.55	29.45	0	0

Tablo A.9: AAATY-metanol alkoliz reaksiyonunda 1/7 yağ/metanol mol oranında metanol kullanımının etkisi (ilave edilen katalizör/yağ mol oranı:0.02 ; sıcaklık: 60°C ; n-hekzan: 25 mL)

Zaman (dak.)	Ürün Bileşimi (% Ağırlık)			
	ME	TAG	DAG	MAG
0	0	100	0	0
5	61.36	36.15	2.49	0
10	63.52	34.85	1.63	0
15	65.19	34.81	0	0
30	68.71	31.29	0	0
45	60.56	37.92	1.52	0
60	69.25	30.75	0	0
75	65.95	34.05	0	0
90	56.05	42.41	1.54	0
120	53.3	45.46	1.24	0

Tablo A.10: AAAT yağı-metanol alkoliz reaksiyonunun 50 °C’de yürütülmesinde ürün bileşiminin zamana göre değişimi (ilave edilen katalizör/yağ mol oranı:0.02 ;yağ/metanol mol oranı: 1/6 ; n-hekzan: 25 mL)

Zaman (dak.)	Ürün Bileşimi (% Ağırlık)			
	ME	TAG	DAG	MAG
0	2.39	97.61	0	0
5	29.4	70.6	0	0
10	83.13	16.87	0	0
15	85.14	14.86	0	0
30	86.11	13.89		0
45	80.16	19.84		0
60	76.15	23.85		0
75	75.31	24.69		0
90	69.16	30.84		0
120	68.9	31.1		0

Tablo A.11: AAATY-metanol alkoliz reaksiyonunun 55 °C’de yürütülmesinde ürün bileşiminin zamana göre değişimi (ilave edilen katalizör/yağ mol oranı:0.02 ;yağ/metanol mol oranı: 1/6 ; n-hekzan: 25 mL)

Zaman (dak.)	Ürün Bileşimi (% Ağırlık)			
	ME	TAG	DAG	MAG
0	27.39	72.61	0	0
5	61.56	38.44	0	0
10	66.03	33.97	0	0
15	81.03	18.97	0	0
30	84.61	15.39	0	0
45	80.39	19.61	0	0
60	78.35	21.65	0	0
75	77.66	22.34	0	0
90	74.79	25.21	0	0
120	72.26	27.74	0	0

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında İstanbul’da doğdu. 1997 yılında İTO.Anadolu Teknik Lisesi Bilgisayar Bölümü’nden mezun oldu. Aynı yıl Orta Doğu Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü’ne girdi ve 2002 yılında buradan mezun olarak lisans eğitimini tamamladı. Halen 2003 yılında girdiği İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsüne bağlı Kimya Mühendisliği Ana bilim Dalı, Kimya Mühendisliği Yüksek Lisans Programı’nda öğrencidir.