İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ETLEME ATIĞI YAĞI-METANOL ALKOLİZ REAKSİYONU VE OPTİMİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kim. Müh. Serap SUNDU

(506041018)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 25 Aralık 2006

Tezin Savunulduğu Tarih: 29 Ocak 2007

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Melek TÜTER (İ.T.Ü.)

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Ayşegül ERSOY MERİÇBOYU (İ.T.Ü.)

Prof. Dr. Oya ATICI (İ.T.Ü.)

ŞUBAT 2007

ÖNSÖZ

Çalışmalarım süresince benden bilgi, destek ve deneyimlerini esirgemeyen ve her konuda yardımcı olan değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Melek TÜTER'e ve Sayın Doç. Dr. Filiz KARAOSMANOĞLU'na, laboratuvar çalışmalarım sırasındaki yardımları için değerli çalışma arkadaşlarım Kim. Müh. Aslı İŞLER ve Kim.Müh. Tamer ALYAKUT'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım süresince verdiği tüm destek ve ilgi için Ceylan Deri Sanayi ve Ticaret Ltd. Şti. Genel Müdürü Mak. Müh. Sayın Ümit Yaşar DUMAN'a içten teşekkürlerimi sunarım.

Deneylerimde kullandığım etleme atığı yağını sağlayan ve tesislerinde beni ağırlayarak bilgilerini paylaşan Sepiciler Çayırbaşı Deri San. ve Tic. A.Ş. mensuplarına, VİTSAN Gözetim Mümessillik ve Ticaret A.Ş. Müdürü Kim.Müh. Sayın K. Serhan YÖRÜK'e ve Kimyager Sayın Selim SANDALCI'ya desteklerinden dolayı en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tüm yaşamım boyunca her zaman yanımda olan ve her konuda desteklerini benden esirgemeyen annem Hicran SUNDU'ya ve babam Abdullah SUNDU'ya bana bu tez çalışması boyunca da sonsuz sabır, ilgi ve her zamanki gibi sevgi gösterdikleri için minnetlerimi sunarım.

İstanbul, Aralık , 2006 Kim. Müh. Serap SUNDU

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR v
TABLO LİSTESİ vi
ŞEKİL LİSTESİ viii
ÖZET x
SUMMARY xi

1. GİRİŞ VE AMAÇ 1

2. TEORİK BÖLÜM 3
2.1. Yağlara Uygulanan Kimyasal Dönüşümler 3
2.1.1. Hidroliz Reaksiyonu 3
2.1.2. Sentez Reaksiyonları 3
2.2. Yağ Asidi Esterlerinin Kullanımı ve Endüstriyel Önemi 6
2.3. Etleme Atığı Yağı 8
2.3.1. Etleme İşlemi 8
2.3.2. Etleme Atığının Mevcut Durumu ve Bileşimi 9
2.3.3. Etleme Atığının Ayrıştırılması ve Etleme Atığı Yağının Eldesi 10
2.4. Tepki-Yüzey Metodolojisi 11
2.5. Literatür Çalışması 14

3. DENEYSEL ÇALIŞMA 16
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler 16
3.2. Etleme Atığı Yağının Karakterizasyonu 16
3.3. Deney Düzeneği 18
3.4. Etleme Atığı Yağının Alkoliz Reaksiyonu 18
3.5. Tepki-Yüzey Metodolojisi ile Deneysel Tasarım ve İstatistiksel değerlendirme 19
3.6. Ester Ürünün Özelliklerinin Belirlenmesi 19

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA 21
4.1. Etleme Atığı Yağı-Metanol Alkoliz Reaksiyonuna Katalizör Miktarının Etkisi 21
4.2. Etleme Atığı Yağı-Metanol Alkoliz Reaksiyonuna Sıcaklığın Etkisi 24
4.3. Etleme Atığı Yağı-Metanol Alkoliz Reaksiyonuna Yağ/Metanol Mol Oranının Etkisi 26
4.4. Tepki-Yüzey Metodolojisi Yöntemi'ne Göre Deneysel Tasarım ve Reaksiyon Parametrelerinin Optimizasyonu 29
4.5. Farklı Reaksiyon Koşullarının Etleme Atığı Yağı-Metanol Alkoliz Reaksiyonuna Etkilerinin İstatistiksel Açıdan Değerlendirilmesi 32
4.6. Tepki-Yüzey ve İzdüşüm Grafiklerinin Yorumlanması 35
4.7. Ester Ürünün Özelliklerinin Belirlenmesi 39

5. VARGILAR VE ÖNERİLER 41

KAYNAKLAR **43**

EKLER **45**

ÖZGEÇMİŞ **52**

KISALTMALAR

TLC	: İnce Yüzey Kromarografisi (Thin Layer Chromatography)
FID	: Alev İyonizasyon Dedektörü (Flame Ionization Detector)
ME	: Metil Ester
YAME	: Yağ Asidi Metil Esteri
DAG	: Diaçilgliserol
TAG	: Triaçilgliserol
MAG	: Monoaçilgliserol
FFA	: Serbest Yağ Asidi

TABLO LİSTESİ

		Sayfa No
Tablo 2.1.	Çevrilebilir merkezi bileşik deney tasarımları	12
Tablo 3.1.	Gaz kromotografi analiz koşulları.....	17
Tablo 3.2.	Etleme atığı yağı yağ asidi bileşimi.....	17
Tablo 3.3.	Etleme atığı yağı özellikleri	17
Tablo 3.4.	Etleme atığı yağı-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu elde edilen ester ürünün bazı özellikleri.....	20
Tablo 4.1.	Farklı katalizör/yağ ağırlık oranlarında yürütülen etleme atığı yağı-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu elde edilen ürünlerin yağ asidi metil ester içeriğinin zamana göre değişimi (yağ/metanol mol oranı: 1/6 ; sıcaklık: 60^0C).....	21
Tablo 4.2.	Farklı sıcaklıklarda yürütülen etleme atığı yağı-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu elde edilen ürünlerin yağ asidi metil ester içeriğinin zamana göre değişimi (yağ/metanol mol oranı: 1/6 ; katalizör/yağ ağırlık oranı: 0,0075).....	24
Tablo 4.3.	Farklı yağ/metanol mol oranlarında yürütülen etleme atığı yağı-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu elde edilen ürünlerin yağ asidi metil ester içeriğinin zamana göre değişimi (sıcaklık 50 ^{0}C ; katalizör/yağ ağırlık oranı: 0,0075)	27
Tablo 4.4.	Yüzey merkezi deney tasarımında kullanılan bağımsız değişkenler için kodlanan seviyeler ve bu kodlara karşılık gelen değerler	31
Tablo 4.5.	Yüzey merkezi deney tasarımı ve belirlenen tepki değerleri (% YAME)	31
Tablo 4.6.	Bağımsız değişkenler ile bağımlı değişkenler arasındaki ilişkiye bağlı olarak lineer ve kuadratik modellerde etkilerin tahminleri ve katsayıları	32
Tablo 4.7.	Varyans Analiz Sonuçları.....	33
Tablo 4.8.	Bağımsız değişkenlerin kritik değerleri.....	34
Tablo 4.9.	Tepki Yüzey Metodolojisi ile elde edilen kritik değerlerde yapılan deneylerde elde edilen yağ asidi metil ester içeriği (sıcaklık 41 ^{0}C, katalizör/yağ ağırlık oranı: 0.0073, yağ/metanol mol oranı: 1/6.94, süre 20 dakika).....	35
Tablo 4.10.	Etleme atığı yağı-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu elde edilen ester ürünün distilasyon testi (ASTM D 86).....	39
Tablo 4.11.	Etleme atığı yağı-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu elde edilen ester ürünün TS EN 14214 standardına göre özellikleri.....	40
Tablo A.1.	Etleme atığı yağı-metanol alkoliz reaksiyonunda elde edilen ürün bileşimi (sıcaklık: 60 ^{0}C'de, yağ/metanol mol oranı: 1/6, katalizör/yağ ağırlık oranı: 0.010).....	45

Tablo A.2. Etleme atığı yağı-metanol alkoliz raeaksiyonunda elde edilen ürün bileşimi (sıcaklık: 60 ^{0}C'de, yağ/metanol mol oranı: 1/6, katalizör/yağ ağırlık oranı: 0.0075)..... 45
Tablo A.3. Etleme atığı yağı-metanol alkoliz raeaksiyonunda elde edilen ürün bileşimi (sıcaklık: 60 ^{0}C'de, yağ/metanol mol oranı: 1/6, katalizör/yağ ağırlık oranı: 0.0050)..... 46
Tablo A.4. Etleme atığı yağı-metanol alkoliz raeaksiyonunda elde edilen ürün bileşimi (sıcaklık: 60 ^{0}C'de, yağ/metanol mol oranı: 1/6, katalizör/yağ ağırlık oranı: 0.0025)..... 46
Tablo A.5. Etleme atığı yağı-metanol alkoliz raeaksiyonunda elde edilen ürün bileşimi (sıcaklık: 55 ^{0}C'de, yağ/metanol mol oranı: 1/6, katalizör/yağ ağırlık oranı: 0.0075)..... 47
Tablo A.6. Etleme atığı yağı-metanol alkoliz reaksiyonunda elde edilen ürün bileşimi (sıcaklık: 50 ^{0}C'de, yağ/metanol mol oranı: 1/6, katalizör/yağ ağırlık oranı: 0.0075)..... 47
Tablo A.7. Etleme atığı yağı-metanol alkoliz raeaksiyonunda elde edilen ürün bileşimi (sıcaklık: 45 ^{0}C'de, yağ/metanol mol oranı: 1/6, katalizör/yağ ağırlık oranı: 0.0075)..... 48
Tablo A.8. Etleme atığı yağı-metanol alkoliz raeaksiyonunda elde edilen ürün bileşimi (sıcaklık: 40 ^{0}C'de, yağ/metanol mol oranı: 1/6, katalizör/yağ ağırlık oranı: 0.0075)..... 48
Tablo A.9. Etleme atığı yağı-metanol alkoliz raeaksiyonunda elde edilen ürün bileşimi (sıcaklık: 50 ^{0}C'de, yağ/metanol mol oranı: 1/5, katalizör/yağ ağırlık oranı: 0.0075)..... 49
Tablo A.10. Etleme atığı yağı-metanol alkoliz raeaksiyonunda elde edilen ürün bileşimi (sıcaklık: 50 ^{0}C'de, yağ/metanol mol oranı: 1/4, katalizör/yağ ağırlık oranı: 0.0075)..... 49
Tablo A.11. Etleme atığı yağı-metanol alkoliz aeaksiyonunda elde edilen ürün bileşimi (sıcaklık: 50 ^{0}C'de, yağ/metanol mol oranı: 1/3, katalizör/yağ ağırlık oranı: 0.0075)..... 50
Tablo A.12. Etleme atığı yağı-metanol alkoliz reaksiyonunda elde edilen ürünün yağ asidi metil ester içeriği üzerine katalizör/yağ ağırlık oranının etkisi (sıcaklık:60 ^{0}C, yağ/metanol mol oranı1/6, reaksiyon süresi 20 dakika)..... 50
Tablo A.13. Etleme atığı yağı-metanol alkoliz reaksiyonunda elde edilen ürünün yağ asidi metil ester içeriği üzerine sıcaklığın etkisi . (katalizör/yağ ağırlık oranı 0.0075, yağ/metanol mol oranı1/6, reaksiyon süresi 20 dakika)..... 50
Tablo A.14. Etleme atığı yağı-metanol alkoliz reaksiyonunda elde edilen ürünün yağ asidi metil ester içeriği üzerine yağ/metanol mol oranının etkisi (katalizör/yağ ağırlık oranı 0.0075, sıcaklık 50^{0}C , reaksiyon süresi 20 dakika)..... 51

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1 :Yağ asidi metil esterinin üretimi ve kullanım alanları..... 7
Şekil 2.2 :Hidrolik etleme makinesi..... 9
Şekil 2.3 :Etleme atığının ayrıştırılma tesisi blok diyagramı..... 10
Şekil 2.4.a :Üç faktörlü bir sistem için merkezi bileşik deney deseni..... 13
Şekil 2.4.b :Üç faktörlü bir sistem için yüzey merkezi küp dizaynı (α=1).... 13
Şekil 4.1 :Etleme atığı yağı-metanol alkoliz reaksiyonunda elde edilen ürün bileşiminin zamana göre değişimi (**katalizör/yağ ağırlık oranı: 0.010,** sıcaklık 60 ^{0}C, yağ/metanol moloranı:1/6)... 22
Şekil 4.2 :Etleme atığı yağı-metanol alkoliz reaksiyonunda elde edilen ürün bileşiminin zamana göre değişimi (**katalizör/yağ ağırlık oranı: 0.0075,** sıcaklık 60 ^{0}C, yağ/metanol mol oranı: 1/6)..... 22
Şekil 4.3 :Etleme atığı yağı-metanol alkoliz reaksiyonunda elde edilen ürün bileşiminin zamana göre değişimi (**katalizör/yağ ağırlık oranı:0.0050,** sıcaklık 60^{0}C, yağ/metanol mol oranı: 1/6)..... 23
Şekil 4.4 :Etleme atığı yağı-metanol alkoliz reaksiyonunda elde edilen ürün bileşiminin zamana göre değişimi (**katalizör/yağ ağırlık oranı: 0.0025,** sıcaklık 60 ^{0}C, yağ/metanol mol oranı: 1/6)..... 23
Şekil 4.5 :Etleme atığı yağı-metanol alkoliz reaksiyonunda elde edilen ürün bileşiminin zamana göre değişimi (katalizör/yağ ağırlık oranı: 0.0075**, sıcaklık 55 ^{0}C**, yağ/metanol mol oranı: 1/6)..... 25
Şekil 4.6 :Etleme atığı yağı-metanol alkoliz r eaksiyonunda elde edilen ürün bileşiminin zamana göre değişimi (katalizör/yağ ağırlık oranı: 0.0075**, sıcaklık 50^{0}C**, yağ/metanol mol oranı: 1/6)..... 25
Şekil 4.7 :Etleme atığı yağı-metanol alkoliz reaksiyonunda elde edilen ürün bileşiminin zamana göre değişimi (katalizör/yağ ağırlık oranı: 0.0075**, sıcaklık 45^{0}C**, yağ/metanol mol oranı: 1/6)..... 26
Şekil 4.8 :Etleme atığı yağı-metanol alkoliz reaksiyonunda elde edilen ürün bileşiminin zamana göre değişimi (katalizör/yağ ağırlık oranı: 0.0075**, sıcaklık 40^{0}C**, yağ/metanol mol oranı: 1/6)..... 26
Şekil 4.9 :Etleme atığı yağı-metanol alkoliz reaksiyonunda elde edilen ürün bileşiminin zamana göre değişimi (katalizör/yağ ağırlık oranı: 0.0075, sıcaklık 50^{0}C, **yağ/metanol mol oranı: 1/3**)..... 27
Şekil 4.10 :Etleme atığı yağı-metanol alkoliz reaksiyonunda elde edilen ürün bileşiminin zamana göre değişimi (katalizör/yağ ağırlık oranı: 0.0075, sıcaklık 50^{0}C, **yağ/metanol mol oranı: 1/4**)..... 28
Şekil 4.11 :Etleme atığı yağı-metanol alkoliz reaksiyonunda elde edilen ürün bileşiminin zamana göre değişimi (katalizör/yağ ağırlık oranı: 0.0075, sıcaklık 50^{0}C, **yağ/metanol mol oranı: 1/5**)..... 28

Şekil 4.12 :Etleme atığı yağı-metanol alkoliz reaksiyonunda elde edilen ürünün yağ asidi metil ester içeriği üzerine katalizör / yağ ağırlık oranının etki grafiği (sıcaklık:60 ^{0}C,yağ metanol mol oranı 1/ 6, süre 20 dakika)..... 29
Şekil 4.13 :Etleme atığı yağı-metanol alkoliz reaksiyonunda elde edilen ürünün yağ asidi metil ester içeriği üzerine sıcaklığın etki grafiği (katalizör/yağ ağırlık oranı 0.0075, yağ/metanol mol oranı1/6, süre 20 dakika)..... 30
Şekil 4.14 :Etleme atığı yağı-metanol alkoliz reaksiyonunda elde edilen ürünün yağ asidi metil ester içeriği üzerine yağ/metanol mol oranının etki grafiği (katalizör/yağ ağırlık oranı 0.0075, sıcaklık 50 ^{0}C, süre 20 dakika)..... 30
Şekil 4.15 :Gözlenen değerlere karşılık tahmin edilen değerler arasındaki ilişki. 34
Şekil 4.16 :Etleme atığı yağı-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün yağ asidi metil ester içeriğinin katalizör/yağ ağırlık oranı ve sıcaklık ile değişimini gösteren izdüşüm grafiği... 36
Şekil 4.17 :Etleme atığı yağı-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün yağ asidi metil ester içeriğinin katalizör/yağ ağırlık oranı ve sıcaklık ile değişimini gösteren tepki yüzey grafiği..... 36
Şekil 4.18 :Etleme atığı yağı-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün yağ asidi metil ester içeriğinin yağ/metanol mol oranı ve sıcaklık ile değişimini gösteren izdüşüm grafiği..... 37
Şekil 4.19 :Etleme atığı yağı-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün yağ asidi metil ester içeriğinin yağ/metanol mol oranı ve sıcaklık ile değişimini gösteren tepki yüzey grafiği..... 37
Şekil 4.20 :Etleme atığı yağı-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün yağ asidi metil ester içeriğinin yağ/metanol mol oranı ve katalizör /yağ ağırlık oranı ile değişimini gösteren izdüşüm grafiği..... 38
Şekil 4.21 :Etleme atığı yağı-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün yağ asidi metil ester içeriğinin yağ/metanol mol oranı ve katalizör/yağ ağırlık oranı ile değişimini gösteren tepki yüzey grafiği..... 38

ETLEME ATIĞI YAĞI-METANOL ALKOLİZ REAKSİYONU VE OPTİMİZASYOMU

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 aynı zamanda dizel yakıtlara alternatif olmaları ile de önemlidirler.

Deri Sanayi'nde yüksek miktarda katı/sıvı atık oluşmaktadır. Deri işleme prosesinde etleme aşamasında oluşan katı atık yüksek oranda protein ve yağ içermektedir. Etleme atığının geri kazanımı için önemli bir değerlendirme alanı bulunmamakta ve bu atık ciddi çevre sorunlarına neden olmaktadır. Etleme atığı yağı, hayvansal yağ olarak kullanım için önemli bir potansiyel oluşturmaktadır.

Bu çalışmada, etleme atığı yağının NaOH katalizörü varlığında metanol ile alkoliz reaksiyonu incelenmiştir. Çalışmada öncelikle alkoliz reaksiyonu üzerine katalizör/yağ ağırlık oranı, yağ/metanol mol oranı ve sıcaklığın etkisi incelenmiş ve alkoliz reaksiyonu için en uygun olduğu düşünülen koşullar belirlenmiştir. Daha sonra alkoliz reaksiyonuna etki eden bu parametreler istatistiksel açıdan incelenmiş ve Tepki-Yüzey Metodolojisi ile optimizasyonu yapılmıştır. Optimum reaksiyon koşullarında elde edilen ester ürünün özellikleri TS EN 14214 standardına göre belirlenmiştir.

Etleme atığı yağı-metanol alkoliz reaksiyonu için en uygun sıcaklık 50^0C, katalizör/yağ ağırlık oranı 0.0075 ve yağ/metanol mol oranı 1/6 olarak tespit edilmiştir. Bu koşullarda 20 dakika sonunda elde edilen ürünün metil ester içeriği ağırlıkça yaklaşık % 100'dür.

Tepki-Yüzey Metodolojisi yöntemine göre kritik reaksiyon koşulları, sıcaklık 40.9^0C, katalizör/yağ ağırlık oranı 0.0073, yağ/metanol mol oranı 1/6.94 olarak bulunmuştur bu koşullarda, 20 dakika sonunda elde edilebilecek maksimum metil ester içeriği ise ağırlıkça % 96.42'dir.

Yağ/metanol mol oranı, sıcaklık ve katalizör/yağ ağırlık oranının metil ester oluşumu üzerine etkisini göstermek için varyans analizinden yararlanılarak 2. dereceden polinom olan bir model denklem oluşturulmuş ve bu model denkleme göre tahmin edilen değerler ile gözlenen (deneysel) değerlerin % 99 (R=0.991) oranında uyum sağladığı görülmüştür.

Optimum reaksiyon koşullarında (55 ^{0}C, katalizör/yağ ağırlık oranı 0.0075, yağ/metanol mol oranı 1/6) üretilen ester ürün, oksidasyon stabilitesi ve soğukta filtre tıkanma noktası özellikleri dışında TS EN 14214 standardına uygunluk göstermektedir. Ester ürün endüstriye hammadde adayı olarak sunulmuştur.

OPTIMIZATION & ALCOHOLYSİS REACTION OF THE FAT ORIGINATED RAW FLESHING

SUMMARY

Fatty acid alkyl esters produced by a reaction of fats and oils with an alcohol are most valuable oleochemicals in industry where they have widespread applications. Fatty acid alkyl esters are also very important since they are an alternative fuel.

The leather industry generates big amounts of solid/liquid wastes. Solid waste (raw fleshing) from fleshing step of leather processing consist protein and fat. There is no available usage area for raw fleshing wastes. For this reason, these wastes become important problem for the environment. The fat originated raw fleshing has a great potential using as tallow.

In this study, alcoholysis of the fat originated raw fleshing with methanol using NaOH as catalyst was investigated. The parameters that effect the alcoholysis reaction such as fat/methanol mol ratio, catalyst/fat weight ratio, temperature were examined. The optimization method, Response Surface Methodology was employed to evaluate the effects of fat/methanol mol ratio, catalyst/fat weight ratio, temperature on the conversion of the fat originated raw fleshing to methyl ester by alcoholysis. To determine ester properties, the ester yield which is produced in optimum reaction conditions are tested by using TS EN 14214 standard method.

The suitable reaction conditions for alcoholysis reaction the fat originated raw fleshing with methanol were determined as follows; temperature 50 ^{0}C, catalyst/fat weight ratio 0.0075 and fat/methanol mol ratio 1/6. In these conditions after 20 min., the methyl ester content is approximately 100 %.

Based on Response Surface Methodology, the critical reaction conditions were determined as follows; temperature 40.9 ^{0}C, catalyst/fat weight ratio 0.0073 and fat/ methanol mol ratio 1/6.94. In these conditions after 20 min., the methyl ester content is 96.42 %.

A second-order model was obtained to predict conversion as a function of temperature, catalyst/fat weight ratio and fat/methanol mol ratio. The analysis of variance indicated that the second-order model was highly significant and adequate to represent the actual relationship between the response (Methyl ester content %) and significant variables with a satisfactory coefficient of determination (R=0.99). Final ester product is offered to industry as a raw material candidate.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Yağ kimyasalları, endüstriyel olarak ilgi çeken ürünlerin sentezleri için değerli ara ve ana ürünlerdir. Yağ kimyasallarından biri olan esterler, esterleşme reaksiyonları ile elde edilir. Esterler genel olarak karboksilli asit ve alkolün reaksiyona sokulması ile elde edilirler. Bunun yanı sıra alkol dehidrojenasyonu ve ester iç değişimi reaksiyonları ve asit anhidrit, asit klorür, amid, nitril, doymamış hidrokarbon, eter, aldehit, keton kullanılarak da elde edilebilirler.

Esterler reaktif bölgeleri, polarlıkları, yüzey aktif madde özellikleri, eko güvenilirlikleri, sindirilme özellikleri ve zehirli olamayışları gibi özelliklerinden dolayı endüstride bir çok alanda kullanılırlar. Kısa zincirli esterler boya ve verniklerde kullanılırken uzun zincirli esterler plastikleştirici olarak kullanılırlar. Ticari olarak kullanılan akrilatlar, metakrilatlar, vinil asetat ve benzerleri gibi vinil polimerlerin, polyester reçineleri ve plastik gibi pek çok polimerin ana bileşeni esterlerdir. Bu polimerler termoplastik malzemeler olup film, elyaf ve kalıplanmış 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. Bunların yanı sıra esterler ilaç sektöründe, tatlandırıcılarda, yumuşatıcı özelliklerinden dolayı kozmetik ürünlerinde ve sabun üretiminde de geniş kullanım alanına sahiptirler [1].

Bitkisel ve hayvansal yağlardan üretilen yağ asidi metil ve etil esterleri alternatif yakıt olarak değerlendirilmektedir [2].

Bu çalışmada, deri işleme prosesi esnasında açığa çıkan etleme atığı yağının metanol ile alkoliz reaksiyonun incelenmesi ve reaksiyona etki eden parametrelerin Tepki-

Yüzey Metodolojisi ile optimizasyonu ve elde edilen ester ürünün özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

2. TEORİK BÖLÜM

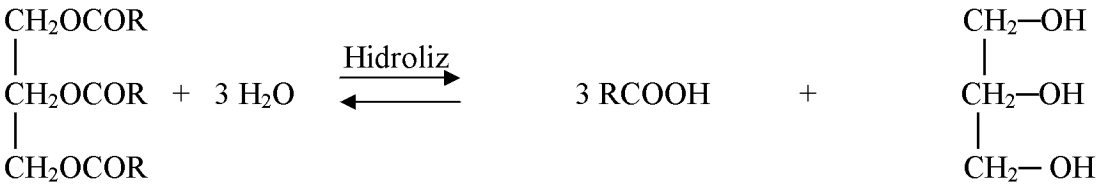
Bu bölümde; yağlara uygulanan kimyasal dönüşümler, yağ asidi esterlerinin kullanımı ve endüstriyel önemi, etleme prosesi, etleme atığı yağı, tepki yüzey metodolojisi ve literatür araştırması başlıkları altında teorik çalışma sonuçları özet olarak sunulmuştur.

2.1. Yağlara Uygulanan Kimyasal Dönüşümler

Yağlar hidroliz ve sentez reaksiyonları ile çeşitli yağ kimyasallarına dönüştürülebilir.

2.1.1. Hidroliz Reaksiyonu

Yağların hidrolizi heterojen bir reaksiyondur. Hidroliz ürünleri; su ve gliserinden oluşan sulu faz, yağ asitleri ve gliseridden oluşan homojen yağ fazıdır. Gliseridlerin hidrolizi kademeli olarak yağ su ara fazında gerçekleşir. Bu reaksiyon tipinde en etkili katalizör çeşidi asit katalizörlerdir [3,5].

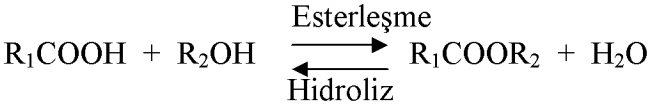


Triaçilgliserol Su Serbest Yağ Asidi Gliserol

2.1.2. Sentez Reaksiyonları

Esterleşme:

Bir alkol ile asidin katalizör varlığında reaksiyona girerek ester oluşturduğu reaksiyonlara esterleşme reaksiyonu denir. Bu reaksiyonun tersi hidroliz reaksiyonudur [3,5].

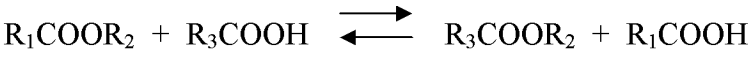


Asit Alkol Ester Su

Sülfürik asit, fosforik asit, organik sülfonik asit, hidroklorik asit gibi kuvvetli asitler olmadığı zaman yavaş yürüyen bir reaksiyondur. Yağ asitleri gliserin ile reaksiyona girdiğinde, trigliserid ve su oluşturur. Esterleşme reaksiyonunun etkin bir şekilde olması için, oluşan suyun ortamdan çekilmesi gerekir [4,5].

Asidoliz:

Bir asit ile esterin reaksiyona girmesi ile alkil gruplarının yer değiştirmesi sonucu yeni bir ester oluşmasına asidoliz denir.



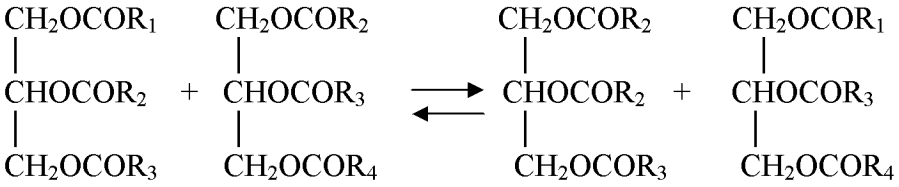
$R_1COOR_2 + R_3COOH \rightleftharpoons R_3COOR_2 + R_1COOH$

Ester Yağ Asidi Ester Yağ Asidi

Bu reaksiyonların gerçekleşmesi için, yüksek sıcaklık veya asit katalizör yada her ikisi birden gereklidir. Alkoliz gibi bu reaksiyonlarda tersinirdir [3].

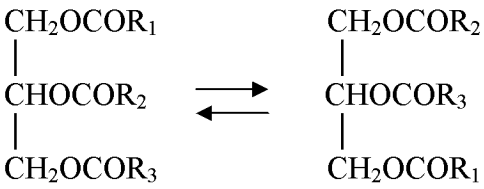
İç esterleşme:

İç esterleşme reaksiyonları; iki ester arasında gerçekleşen ve farklı iki ester oluşumuyla sonuçlanan reaksiyonlardır. Genelde alkoliz reaksiyonlarından daha yavaştır [4,5].



$$\begin{array}{l} CH_2OCOR_1 \\ | \\ CHOCOR_2 \\ | \\ CH_2OCOR_3 \end{array} + \begin{array}{l} CH_2OCOR_2 \\ | \\ CHOCOR_3 \\ | \\ CH_2OCOR_4 \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{l} CH_2OCOR_2 \\ | \\ CHOCOR_2 \\ | \\ CH_2OCOR_3 \end{array} + \begin{array}{l} CH_2OCOR_1 \\ | \\ CHOCOR_3 \\ | \\ CH_2OCOR_4 \end{array}$$

TAG 1 TAG 2 TAG 3 TAG 4



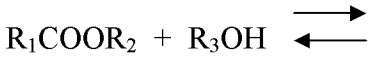
$$\begin{array}{l} CH_2OCOR_1 \\ | \\ CHOCOR_2 \\ | \\ CH_2OCOR_3 \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{l} CH_2OCOR_2 \\ | \\ CHOCOR_3 \\ | \\ CH_2OCOR_1 \end{array}$$

TAG 1 TAG 2

Alkoliz (Transesterifikasyon):

Bu reaksiyon, bazı bilim adamları tarafından direk transesterifikasyon reaksiyonu olarak tanımlanmakta, bazıları tarafından ise transesterifikasyon; iç esterleşme, alkoliz ve asidoliz reaksiyonlarının tümüne verilen genel bir ad olarak

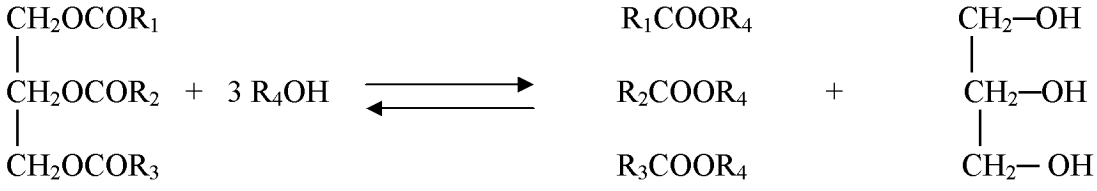
tanımlanmaktadır. Alkoliz, esterin bir başka esterle alkoksi kısımların yer değişimi ile dönüşmesini içeren organik reaksiyolara verilen bir ifadedir [3,5].



$R_1COOR_2 + R_3OH \rightleftharpoons R_1COOR_3 + R_2OH$

Ester Alkol Ester Alkol

Yağların alkoliz reaksiyonu ise aşağıda belirtildiği gibi ifade edilebilir.



$$\begin{array}{lcl} CH_2OCOR_1 & & R_1COOR_4 \\ | & & \\ CH_2OCOR_2 & + 3\ R_4OH \rightleftharpoons & R_2COOR_4 \\ | & & \\ CH_2OCOR_3 & & R_3COOR_4 \end{array} \quad + \quad \begin{array}{l} CH_2{-}OH \\ | \\ CH_2{-}OH \\ | \\ CH_2{-}OH \end{array}$$

TAG Alkol Ester Gliserol

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 [5].

Endüstriyel olarak alkoliz reaksiyonu, genellikle yağların güçlü bir asit veya baz varlığında 100 ile 200 ^{0}C arasında ısıtılmasıyla gerçekleşir [4,5].

Alkoliz reaksiyonlarında sadece metanol, etanol, propanol, bütanol ve amil alkol gibi basit alkoller kullanılır. Bu alkoller arasında en çok tercih edilen metanoldür çünkü; metanol en kısa zincirli alkoldür ve ayrıca polar bir bileşiktir [5].

Kullanılan katalizör cinsine göre reksiyon kimyasal katalizörlü ve enzimatik alkoliz prosesleri olarak ikiye ayrılır.

Kimyasal katalizörlü alkoliz prosesleri:

İlk adımda trigliseridler digliseridlere, ikinci adımda digliseridler monogliseridlere ve üçüncü adımda monogliseridler gliserine dönüşür. Her adımda bir gliseridden bir ester oluşur [3,5].

Asit katalizörlü alkoliz prosesleri:

Alkoliz reaksiyonlarında kullanılan asitler sülfürik, fosforik, hidroklorik ve organik sülfonik asitlerdir. Alkali katalizörlü reaksiyonlara göre daha yavaş olmasına rağmen, su ve serbest yağ asidi içeren trigliseridlerin alkoliz reaksiyonu için uygundur [3,5].

Alkali katalizörlü alkoliz prosesleri:

Alkoliz reaksiyonlarında kullanılan alkali katalizörler, NaOH, KOH, sodyum metoksit, sodyum etoksit, sodyum propoksit ve sodyum butoksittir. Alkali katalizörler alkoliz reaksiyonunu aynı miktardaki asidik katalizörden 4000 kez daha hızlı gerçekleştirir. Ticari olarak da daha çok kullanılır. Alkali katalizörlü alkoliz reaksiyonlarında, gliseridlerin ve alkollerin susuz olması gereklidir; çünkü su sabunlaşma reaksiyonuna sebep olur. Sabun oluşumu ester miktarını azaltır, ester ve gliserinin ayrılmasını zorlaştırır [3,5]. Ayrıca sabun oluşumu katalizörü tüketir, katalitik etkiyi azaltır, viskoziteyi yükseltir ve jel oluşumunu arttırır. Bu katalizörler daha az koroziftir [4,5].

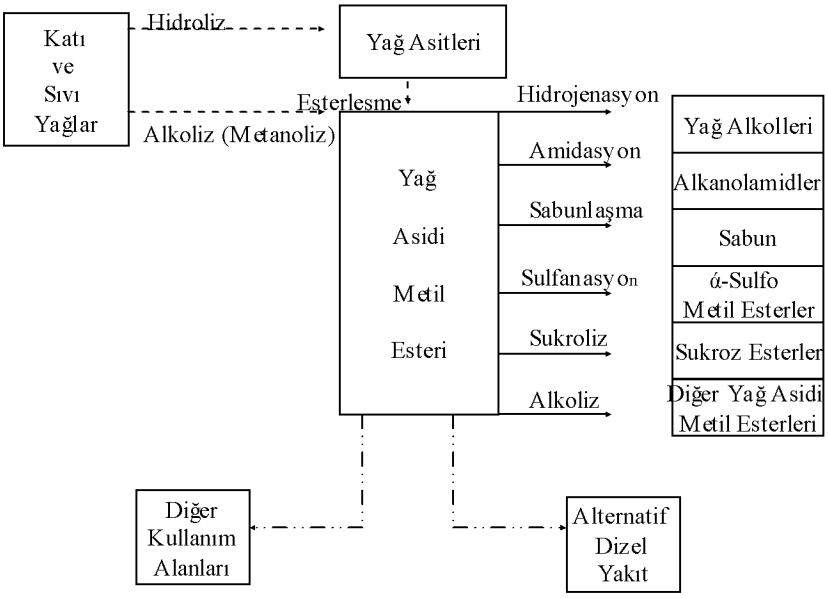
Enzimatik katalizörlü alkoliz prosesleri:

Trigliseridler ve kısmi gliseridler lipaz varlığında hidrolize olarak kısmi gliserid ve serbest yağ asidi verirler. Metil esterler de metanol ve serbest yağ asidinin esterleşme reaksiyonu sonucu oluşur.

Alkali katalizör varlığında alkoliz reaksiyonunda, kısa sürelerde yüksek verimde metil ester üretimi sağlansa da bu reaksiyonun bir çok dezavantajı vardır. Bunlar; enerjinin yoğun olması, oluşan gliserinin geri kazanılmasının güçlüğü, alkali katalizörün üründen ayrılması, ürünlerin termal bozunması, alkali atık suların temizlenmesi, serbest yağ asitleri ve suyun reaksiyona engel olmasıdır [3,4,5]. Bu sorunlar lipaz katalizörlü reaksiyonlarda giderilmektedir. Ayrıca enzimatik alkoliz reaksiyonunun diğer bir avantajı da kullanılan lipazın substrat seçiciliğine bağlı olarak, farklı bileşim ve özelliklere sahip pek çok ürünün elde edilmesidir. [3,5].

2.2. Yağ Asidi Esterlerinin Kullanımı ve Endüstriyel Önemi

Yağ asidi 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. (C_{16}-C_{18}) ilaç ve kozmetikte katkı maddesi olarak, (C_6-C_{12}) ise yağlayıcı madde ve plastikleştirici ajan olarak kullanılmaktadır [3,4]. Kısacası metil esterlerin direkt kullanımı azdır, genellikle ara ürün üzerinden değerli yağ kimyasallarının sentezinde kullanılır [4]. Şekil 2.1'de metil esterlerinin üretim yöntemleri ve kullanım alanları verilmiştir.



Şekil 2.1: Yağ asidi metil esterinin üretimi ve kullanım alanları [4]

Yağ asidi metil esterlerin biyoteknolojide kullanımı ise yağlama yağı ve biyoyakıt teknolojisinde ön plana çıkmıştır. Esterler için son 30 yılda en popüler değerlendirme alanlarından biri biyoyakıt olarak kullanımıdır. Yağ asidi metil ve etil esterleri motorin ve fuel oile alternatif olarak çevre dostu yeni enerji teknolojileri içinde uygulamadaki başarılarını kanıtlamıştır. Günümüzde yaygın olarak kullanılan motor yağları petrol esaslı mineral yağlardır. Fakat son yıllarda ortaya çıkan çevre problemleri ve insanoğlunun çevrenin korunması konusunda duyarlı hale gelmesi ile çevreyi daha az kirleten yenilenebilir kaynaklardan motor yağı elde etme ve bunları motorun isteklerine uygun hale getirme çalışmaları başlamıştır [6].

Yağ asidi esterlerinin eldesinde kullanılabilecek önemli hammaddeler aşağıda sıralanmıştır.

- Bitkisel yağlar
- Bitkisel yağ endüstrisi yan ürünleri
- Şehirsel ve endüstriyel atık kökenli geri kazanım yağları
- Hayvansal yağlar
- Atık bitkisel ve hayvansal yağlar

2.3. Etleme Atığı Yağı

2.3.1. Etleme İşlemi

Derilerin işlenmesinde kıl giderme ve kireçleme işlemini takiben banyodan sehpalara alınan deriler bir süre süzüldükten sonra etleme işlemine alınır. Bu işlemde amaç deri altı bağ dokusunun yani et tabakasının uzaklaştırılmasıdır. Toplam deri kalınlığının % 1-5 arasında değişen, genellikle yağ ve birbirine paralel liflerden oluşan bu tabaka deri üretiminde bir değer taşımaz. Aksine tam olarak uzaklaştırılmazsa yağın hidrofob karakterinden dolayı kimyasal maddelerin deriye penetrasyonunu azaltır ve tabaklama işlemini olumsuz etkiler. Dericilikte, et tabakasının uzaklaştırılması işlemine etleme, leş alma veya kalavata denir. Etlemeden önce derilerin 10 dakika kadar yıkanması hem kireç gidermeye yardımcı olur, hem de derilerin tutulması, elden geçirilmesi kolaylaşır. Pratikte etleme işlemi ya kalavata bıçağı kullanılarak elle yada etleme makinesiyle yapılır. El ile yapılan kalavata işleminde özel bıçaklar kullanılır. Kalavata tahtası üzerine et yüzü dışarıda kalacak şekilde serilen derinin, iki kabzalı ve iki ağızlı bıçağının içbükey kısmı ile et tabakası kazınır. Kazınamayacak kadar kalın ve fazla yağlar bıçağın dışbükey kısmı kullanılarak kesilir. Etleme makinelerinde ise işlem şu şekilde gerçekleşir; deri kauçuk kaplı besleme merdanesi üzerine et yüzü üste gelecek şekilde yerleştirilir. Pedala basıldığında besleme merdanesi oluklu sıkma merdanelerine doğru hareket ederek deriyi sıkıştırır. Deri verilen istikametten geriye gelirken dönmekte olan spiral bıçaklı merdane tarafından et tabakası kazınır. Pedala basılarak merdaneler açılır ve derinin pozisyonu değiştirilerek işlem tekrarlanır. Etlemede önemli olan nokta merdanelerin sıkışma ve derinin bıçağa yanaşma ayarlarının iyi yapılmasıdır. Modern hidrolik makinelerde bu ayarlar otomatik olur ve derinin kalın kısmı, ince kısımları kadar sıkılır. Böylelikle derinin kalın kısımları düzgün kesilmiş olur [7,8]. Şekil 2.2'de hidrolik etleme makinesi görülmektedir.

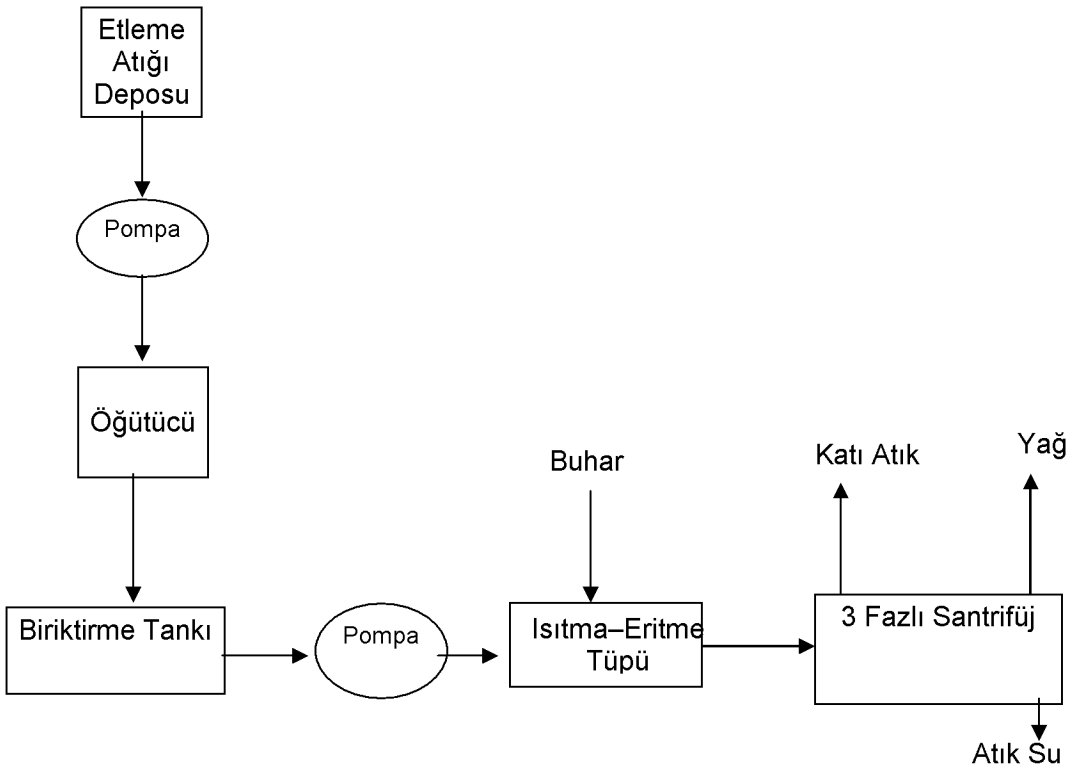
Şekil 2.2: Hidrolik etleme makinesi [9]

2.3.2. Etleme Atığının Mevcut Durumu ve Bileşimi

Etleme atığının yaklaşık % 20 si kuru madde geri kalanı ise sudur. Kuru madde içeriğinin % 6'sı ham protein, % 6,9'u ham yağ, % 6,4'ü de küldür . Küçük ölçekli bir deri işleme tesisinin günlük ortalama etleme atığı miktarı 600-800 litre arasındadır. Türkiye Deri Sanayicileri Derneği' ne bağlı 159 ve Ege Bölgesi Deri Sanayicileri Derneği' ne bağlı 29 büyük ve orta ölçekli deri işleme tesisi bulunmaktadır. Derneklere üye olmayan tesisler de göz önüne alınırsa, etleme atık miktarının büyüklüğü oldukça dikkat çekici rakamlara ulaşmaktadır Etleme atığı Resmi Makamlarca "Tehlikeli Atık " olarak değerlendirilmektedir. Bunun sebebi ise etleme atığının yüksek karbon, klor ve halojenli bileşikler içermesidir. Yönetmeliklere göre tehlikeli atıklar özel depolama şartlarında biriktirilerek depolanmalıdır. Bunun yanında etleme atıklarının depolama alanına kabul kriterlerine uygun hale (Katı Atıkların Kontrolü Yönetmeliği'ne göre maximum % 65 su içeriğine) getirilmesi içinde bir işlemden geçirilme zorunluluğu vardır. Çöp alanına taşıma ve depolama, büyük ölçekli bir deri üretim firmasına 70000 $/yıl ek maliyet getirmektedir. Bu masraf ve çevresel kirleticilik etkisi göz önünde bulundurulduğunda, etleme atıkları deri fabrikaları için ciddi bir sorun olup, bertaraf edilmeleri kaçınılmazdır [10,11].

2.3.3. Etleme Atığının Ayrıştırılması ve Etleme Atığı Yağının Eldesi

Şekil 2.3 te Sepiciler Çayırbaşı Deri San. ve Tic. A.Ş.'de uygulanmakta olan etleme atığı ayrıştırılması işleminin akım diyagramı görülmektedir. Etleme atığı deposunda toplanan etleme atığı bir pompa yardımı ile öğütücüye gönderilir, öğütülen etleme atığı biriktirme tankında toplanır. Daha sonra çalışma hızı ayarlanabilir bir pompa ile ısıtma-eritme tüpüne beslenir, uygun sıcaklıkta eritilen etleme atığı daha sonra üç fazlı santrifüj ayırma sistemi kullanılarak, yağ, katı ve atık su fazı olmak üzere üç faza ayrılır. Bu sistem Tuzla Deri Sanayi Bölgesi'nde de aktif olarak uygulanmaktadır. Günümüzde katı faz arıtma çamuruna karıştırılmakta, atık su arıtma tesisine alınmakta, yağ fazı ise sabun üreticilerine satılmaktadır [10].



Şekil 2.3: Etleme atığının ayrıştırılma tesisi blok diyagramı [10]

2.4. 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, çeşitli bağımsız değişkenlerin söz konusu olduğu bir fonksiyonun tepki değerinin optimize edilmesi için uygulanan bir seri deney prosedürü olarak da tanımlanabilir. Lokal minimum ve maksimum değere ulaşmak için maksimum artış veya düşüşün olduğu yönde hareket edilmesi temel yaklaşımdır. 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 [11,12,15].

Optimum noktaya ulaşmak için genelde kullanılan tasarımlar Merkezi Bileşik Deney Tasarımları'dır. Bu tasarımlar ikinci dereceden terimler içeren ikinci seviyeden modellerdir, yani değişkenler (faktörler) ile tepki değerleri arasında doğrusal yaklaşımın ötesinde bir bağıntı ifade eder. Bu model ile elde edilen sonuçlar tepki yüzey ve izdüşüm grafikleri haline getirilirler [13,14,15].

Üç boyutlu grafiklerde iki değişkenin (x_i-x_j, x_i-x_k ve x_j-x_k) çeşitli seviyelerinde elde edilecek olan tepki değerleri y ekseninde gösterilir. Böylece optimizasyon için önemli bir veri olarak iki değişkenin tepki üzerindeki etkileri bir cevap yüzeyi şeklinde gösterilmektedir. Oluşturulan cevap yüzeyi üzerinde herhangi bir noktanın optimum seviye olarak tespit edilmesi mümkün kılınmaktadır [13,14,15].

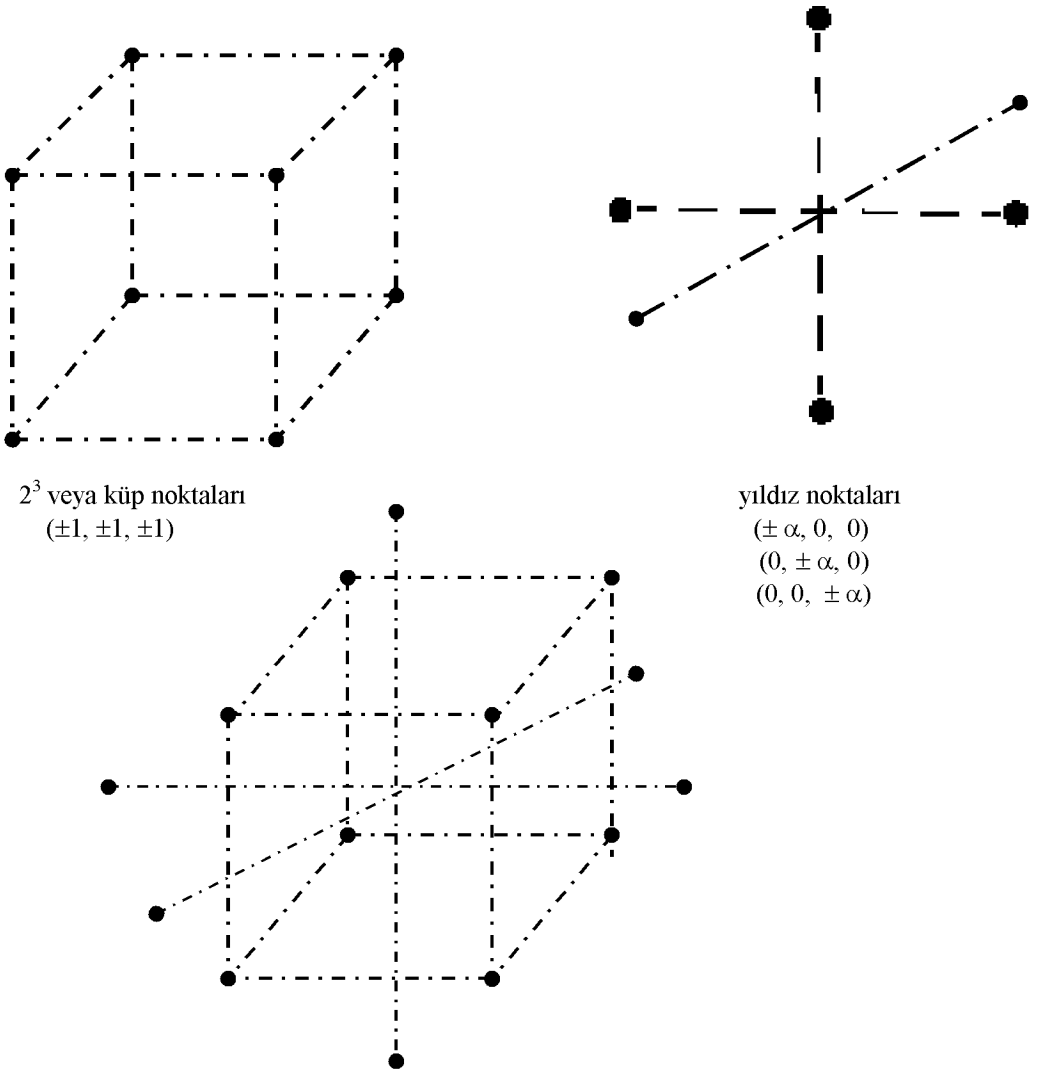
Bu metodoloji kullanılırken öncelikle ölçülmek istenen tepki üzerine en fazla etkisi olan değişkenler yani faktörler seçilir. Daha sonra bu değişkenlerin ölçülecekleri değer aralıkları yapılan ön denemeler ve literatür araştırması ile belirlenir. Bundan sonra yapılması gereken uygun model denklemin seçilmesidir. Model denklem, ölçülen tepkiyi incelenen değişkenlerin bir fonksiyonu olarak ifade eder. Bu model denklem birinci veya ikinci dereceden polinom olabilir. Model denklemin belirlenmesinin ardından uygun deney tasarımı (deney deseni) tespit edilir. Bunlar arasında en önemlileri, merkezi bileşik (Central Composite), Box-Behnken, tam faktöriyel, kısmi faktöriyel , rastgele, latin kareler, Taguchi, Plackett-Burmann deney tasarımlarıdır [11,12,15,16]. Bu tasarımlar sayesinde optimizasyon için yürütülmesi

gerekli deneylerin koşulları ve deney sayıları belirlenmiş olur. Merkezi 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. Merkezi bileşik deney tasarımında ikinci nokta grubu olan yıldız noktalarının, $(\pm\alpha, 0, 0,...,0)$, $(0, \pm\alpha, 0, ...,0)$, $(0,0,... 0, \pm\alpha)$ koordinatları vardır. Üçüncü grup noktalar yani merkez noktaları ise koordinatları daima (0,...,0) olan ve tasarım merkezinde yerleşen noktalardır. Merkez noktaların sayısı, Tablo 2.1'de gösterildiği gibi kullanılan ortagonal dizaynla belirlenmektedir [12,13,15,16,17] .

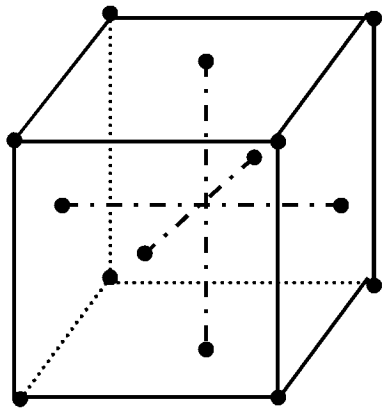
Tablo 2.1: Çevrilebilir merkezi bileşik deney tasarımları [12,13,15,16,17]

Bağımsız Değişken Sayısı K	2. Dereceden Modelde Parametrelerin Sayısı p	Küp Noktalarının Sayısı $2^k = n_c$	Yıldız Noktaları		Ortogonal Tasarım	
			Sayı 2k	Değer α	Merkez Noktalarının Sayısı n_0	Toplam Nokta Sayısı
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 merkezi deney tasarımında (Face Centered Design) α = 1'dir. Dizayn merkezi ise (0, 0, 0) koordinatlarına sahip merkez noktasıdır. Bu deney tasarımında, yıldız noktalar küpün yüzlerinin tam ortasında yer almaktadır. Şekil 2.4.a'da da üç faktörlü bir sistem için merkezi bileşik deney deseni ve Şekil 2.4.b'de ise üç faktörlü bir sistem için yüzey merkezi küp dizaynı görülmektedir.



Şekil 2.4.a: Üç faktörlü bir sistem için merkezi bileşik deney deseni [12,13,14,17]



Şekil 2.4.b: Üç faktörlü bir sistem için yüzey merkezi küp dizaynı (α=1) [12,13,14,16]

2.5. Literatür Çalışması

Bu bölümde literatürden seçilen bazı çalışmalar özet olarak verilmiştir. Özellikle hayvansal yağlardan elde edilen metil ester, özellikleri ve üretim koşullarını konu alan literatürler seçilmiştir.

Çolak ve çalışma arkadaşları yaptıkları çalışmada etleme atığının önemli bir çevresel atık problemi olduğunu ve bu atığın deri endüstrisinde yüksek maliyetli işletme gideri oluşturduğunu belirlemişlerdir. Etleme atığı yağından fosil kökenli yakıtlara alternatif bir yakıt üretmeyi amaçlamış ve bu nedenle etleme atığı yağı metil esteri üretmişlerdir. Ürettikleri metil esterin biyodizel olarak kullanılmasının uygun olacağını saptayarak, yaptıkları çalışmalar sonucunda etleme atığını ekonomik ve çevre dostu bir atık olarak değerlendirmişlerdir [18].

Alcantra ve çalışma arkadaşları soya yağını, kullanılmış kızartma yağını ve hayvansal yağı metanol ve dietilamin ile transesterifikasyon ve amidasyon reaksiyonlarına tabi tutarak iki farklı biyodizel çeşidi üretmişlerdir. Transesterifikasyon reaksiyonu sonucu oluşan ürünün setan indeksi ve amidasyon reaksiyonu ile elde edilen ürünün motorin ile harmanlanması sonucu oluşturulan karışımlarının setan sayılarını analiz etmişlerdir. Amid biyodizelin, motorinin tutuşma özelliklerini arttırdığını ve % 5 oranında motorine katılabileceğini belirlemişlerdir [19].

Çetinkaya ve çalışma arkadaşları yaptıkları çalışmada restoran kökenli kullanılmış kızartma yağı ile ester üretimi gerçekleştirmiş, sıcak su ile yıkama rafinasyon metodunu uygulamış, üretim koşullarını optimize etmiş ve ürettikleri esterin EN 14214 standardında özelliklerini analiz etmişlerdir [20].

Dorado ve çalışma arkadaşları kimyasal özelliklerini belirledikleri atık zeytin yağının KOH katalizörü eşliğinde metanol ile transesterifikasyon reaksiyonunu gerçekleştirmiş, katalizör miktarı, yağ/metanol mol oranı, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon zamanı parametrelerini optimize ederek ürettikleri esterin EN 14214 standardında özelliklerini belirlemişlerdir [21].

Ma ve çalışma arkadaşları sığır yağının metanol ile NaOH ve NaMeO eşliğinde transesterifikasyon reaksiyonunu gerçekleştirmiş, reaksiyon için uygun katalizör çeşidi ve miktarını belirlemişlerdir. Ayrıca yağın su ve serbest yağ asidi içeriğinin reaksiyon üzerine olan etkilerini ve optimum reaksiyon süresini tespit etmişlerdir [22].

Zheng ve çalışma arkadaşları sığır yağı metil esteri üretmiş , ürettikleri esterin ve sığır yağının yağ asidi bileşimini gaz kromotografisi ile belirlemiş, elde ettikleri esterin ve 55:45 (v/v) ester:etanol karışımının yoğunluk, kaynama noktası, bulutlanma noktası, donma noktası, distilasyon özellikleri, setan sayısı ve enerji içeriğini analiz etmişlerdir. Sonuçta yoğunluk, kaynama noktası, bulutlanma noktası ve donma noktasının artan etanol içeriği ile düştüğünü saptamışlardır [23].

Leung ve Gou yaptıkları çalışmada rafine kanola yağı ve kullanılmış kızartma yağının üç farklı katalizör (NaOH, KOH, CH_3ONa), farklı reaksiyon zaman ve sıcaklıklarında ve farklı yağ/metanol mol oranlarında ester dönüşümünü ve ürün verimini incelemişlerdir. Öncelikle her iki yağında kimyasal ve fiziksel özelliklerini (asit sayısı, kinematik viskozite, molekül ağırlığı) ve yağ asidi bileşimlerini incelemiş ve reaksiyon koşullarını optimize etmişlerdir. Sonuçta rafine kanola yağı-metanol transesterifikasyon reaksiyonu için optimum koşullar: 40-45 ^{0}C, 60 dakika, % 1 NaOH ve yağ/metanol mol oranı 1/6 olarak; kullanılmış kızartma yağı-metanol transesterifikasyon reaksiyonu için optimum koşullar: 60 ^{0}C, 20 dakika, % 1,1 NaOH ve yağ/metanol mol oranı 1/7 olarak belirlemişlerdir [24].

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu çalışmada, deri etleme atığı yağının metanol ile alkoliz reaksiyonu incelenmiş ve reaksiyon üzerine etkili olabilecek parametreler belirlenmiştir.

Deneysel çalışma aşağıda belirtilen dört aşamada yürütülmüştür.

1. Etleme atığı yağının karakterizasyonu.

2. Etleme atığı yağı-metanol alkoliz reaksiyonu için uygun koşulların belirlenmesi.

3. Etleme atığı yağı-metanol alkoliz reaksiyonu üzerinde etkin olan katalizör/ yağ ağırlık oranı, yağ/metanol mol oranı ve sıcaklık parametrelerinin Tepki-Yüzey Metedolojisi kullanılarak optimizasyonu.

4. Ester ürünün özelliklerinin belirlenmesi.

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada kullanılan etleme atığı yağı Sepiciler Çayırbaşı Deri San. Tic. A.Ş.'den temin edilmiştir. Kullanılan diğer kimyasal maddeler analitik saflıkta olup Riedel-de Haen ve Merck firmaları ürünüdür.

3.2. Etleme Atığı Yağının Karakterizasyonu

Etleme atığı yağının yağ asidi bileşimi, BF_3 – Metanol kompleksi ile yağın metil esteri hazırlanarak ve oluşan metil ester karışımı Hewlett-Packard 5890 II (Hewlet Packard, Walgron, Almanya) cihazı ile analiz edilerek belirlenmiştir [25]. Gaz kromatografisi koşulları Tablo 3.1 de, etleme atığı yağı yağ asidi bileşimi ise Tablo 3.2'de verilmiştir

Tablo 3.1: Gaz kromatografi analiz koşulları

Dedektör tipi Dedektör sıcaklığı (^{0}C)	FID(Alev iyonizasyon dedektörü) 280
Enjektör tipi Enjektör sıcaklığı (^{0}C)	Dağıtmalı 250
Gaz hızları (mL/dak) Taşıyıcı gaz (N_2) Hidrojen Hava Dağıtma oranı	 4,5 30 400 88:1
Fırın sıcaklığı (^{0}C)	170 (5 dak) 170-275 (10 ^{0}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: Etleme atığı yağı yağ asidi bileşimi [25]

Yağ Asidi	% Ağırlık Oranı
Miristik Asit $C_{14:0}$	4.2
Miristoleik Asit $C_{14:1}$	2.16
Palmitik Asit $C_{16:0}$	28.4
Palmitoleik Asit $C_{16:1}$	8.1
Stearik Asit $C_{18:0}$	10.67
Oleik Asit $C_{18:1}$	43.83
Linoleik Asit $C_{18:2}$	1.8
Arasidik Asit $C_{20:0}$	0.84
Yağın Ortalama Molekül Ağırlığı (g/mol)	848.9

Etleme atığı yağının özellikleri standart metotlarla belirlenmiştir [26]. Tablo 3.3'te etleme atığı yağının özellikleri verilmiştir.

Tablo 3.3: Etleme atığı yağı özellikleri [26]

Özellikler	Değer
Yoğunluk (15 ^{0}C) (g/cm^3)	0.92
Yoğunluk (50 ^{0}C) (g/cm^3)	0.89
Asit Sayısı (mg KOH/g)	0.28
İyot Sayısı (g İyot/ 100 g)	57
Sabunlaşma İndisi (mg KOH/g)	193
Sabunlaşmayan Madde (% Ağırlık)	0.79
Tortu (% Ağırlık)	1.17
Nem (ppm)	6617.1
Kırılma İndisi (20 ^{0}C)	1.47
Kül (% Ağırlık)	0.10

3.3. Deney Düzeneği

Alkoliz reaksiyonları, su banyosuna yerleştirilmiş, 250 mL hacimli, dibi düz, üç boyunlu cam bir balonda gerçekleştirilmiştir. Su banyosunun sıcaklığı özel ısıtıcılı manyetik karıştırıcı ile ± 1 ^{0}C hassasiyetle kontrol edilmiştir. Geri soğutucu altında yürütülen deneylerin tümünde karıştırma hızı 1000 devir/dak olarak sabit tutulmuştur.

3.4. Etleme Atığı Yağının Alkoliz Reaksiyonu

Homojen olarak yağ tartımının yapılabilmesi için beherde 50 ^{0}C'ye kadar ısıtılan etleme atığı yağından belirli miktarda yağ reaksiyon balonuna alınmış ve reaksiyon sıcaklığına kadar ısıtılmıştır. Daha sonra gerekli miktardaki metanol içerisinde çözünmüş katalizör (NaOH) çözeltisi reaksiyon ortamına ilave edilmiştir. Belirli zaman aralıklarında, içerisinde 1 mL destile su bulunan tüplere numuneler alınmış ve tüpler tuz-buz karışımı bulunan beher içerisinde bekletilmiştir. Numune şişelerine, ısıtılarak üst fazdan alınan 0,1 g numune üzerine 10 mL kloroform ilave edilerek ester örnekleri hazırlanmıştır. Bu şekilde hazırlanan ester örneklerinin bileşimleri ince yüzey kromotografisi/alev iyonizasyon dedektörü (TLC-FID) kombine sistemi ile belirlenmiştir. Analiz için şişedeki numune çözeltisinden alınan 1 μL'lik örnek SIII rodlarına enjekte edilmiş daha sonra iki kademeli yürütme işlemi ile ürün bileşiminin rod üzerinde yürümesi sağlanmıştır. Yürütücü olarak kullanılan çözücü sistemleri sırasıyla çözücü sistemi 1; benzen:kloroform:asetik asit (hacmen 50:20:0.7 mL) ve çözücü sistemi 2; benzen:n-hekzan (hacmen 35:35 mL) olarak seçilmiştir. Rodlar öncelikle çözücü sistemi 1'in bulunduğu tank içerisinde 23 dakika bekletilmiş daha sonra çözücülerin uçurulması için 60 ^{0}C'lik etüve (Rod Dryer TK 5 Iatron Lab. Inc., Tokyo, Japonya) konularak 6 dakika süreyle bekletilmiştir. Etüvden çıkarılan rodlar çözücü sistemi 2'in bulunduğu tank içerisinde 30 dakika bekletilmiş daha sonra çözücülerin uçurulması için 60 ^{0}C'lik etüve konularak 6 dakika süreyle bekletilmiştir. 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 çalışarak reaksiyon ürünlerinin yağ asidi metil esteri (YAME), triaçilgliserol (TAG), monoaçilgliserol (MAG), diaçilgliserol (DAG) ve serbest yağ asidi (FFA) miktarları ağırlık yüzdesi olarak belirlenmiştir.

3.5. Tepki-Yüzey Metodolojisi ile Deneysel Tasarım ve İstatistiksel değerlendirme

Etleme atığı yağının metil alkol ile alkoliz reaksiyonu üzerinde üç bağımsız değişken (faktör), katalizör/yağ ağırlık oranı, yağ/metanol mol oranı ve sıcaklığın etkisinin incelenmesi ve optimum koşullarının belirlenmesi amacıyla deneysel tasarımdan yararlanılmış, bu amaçla Tepki-Yüzey Metodolojisi kullanılmıştır. Bölüm 2.4'te açıklandığı gibi, 3 değişkenli ve 3 seviyeli yüzey merkezi küp tasarımına uygun olarak alkoliz deneylerinin tasarımı yapılmıştır.

Bağımsız değişkenler olarak yağ/metanol mol oranı, katalizör/yağ ağırlık oranı ve reaksiyon sıcaklığı seçilmiştir. Her bir değişken için değer aralıkları belirlenerek deney tasarımı gerçekleştirilmiştir.

İstatistiksel analizlerde STATISTICA 6 (Stat Soft® Inc.) paket programından yararlanılarak bağımsız değişkenlere karşılık bağımlı değişkenler yani tepkiler için "Varyans Analizi" yapılmıştır. 3 değişken 3 seviye yüzey merkezi deney tasarımında elde edilen tepkilerin değerlendirilmesinde aşağıda verilen 2. dereceden polinom eşitliği kullanılmıştır.

$$\text{Tepki} = Y = \beta_0 + \beta_i x_i + \beta_{ii} x_i^2 + \beta_j x_j + \beta_{jj} x_j^2 + \beta_k x_k + \beta_{kk} x_k^2 + \beta_{ij} x_i x_j + \beta_{jk} x_j x_k + \beta_{ik} x_i x_k$$

Bu denklemde; β_0 , ortalama etki, β_i , β_{ii}, β_j, β_{jj}, β_k, β_{kk}, β_{ij} β_{ik}, β_{kj} ise sırasıyla değişkenlerin lineer, kuadratik ve etkileşimleri için belirlenen katsayılardır. x_i, x_j ve x_k da bağımsız değişkenlerdir. Bağımsız değişkenlerle bağımlı değişkenler arasındaki ilişkiye bağlı olarak lineer ve kuadratik modellerde etkilerinin tahminleri ve katsayıları alınmıştır.

3.6. Ester Ürünün Özelliklerinin Belirlenmesi

Optimum koşullarda elde edilen ürün karışımı bir gece ayırma hunisinde oda sıcaklığında bekletilmiş ve daha sonra gliserin ve ester fazı birbirinden ayrılmıştır. Ayırma işlemi ısıtılarak gerçekleştirilmiştir Elde edilen ester fazı 50 ^{0}C'deki destile su ile, atık su fazı berraklaşıncaya kadar 5 kez yıkanmıştır. Yıkanan ester fazı kendi ağırlığının % 25 i kadar Na_2SO_4 ile kurutulmuştur [20]. Ester fazı filtrasyon işlemi ile Na_2SO_4'tan ayrılmıştır. Elde edilen ester ürünün yağ asidi bileşimi Tablo 3.4'te verilmiştir. Ester ürünün özellikleri TS EN 14214 standardına göre belirlenmiştir.

Tablo 3.4: Etleme atığı yağı-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu elde edilen ester ürünün bazı özellikleri

Özellikler	Ester Ürün	Test Metodu
Yağ Asidi Bileşimi (% Ağırlık)		EN 14103
Miristik Asit $C_{14:0}$	3.41	
Miristoleik Asit $C_{14:1}$	2.27	
Palmitik Asit $C_{16:0}$	29.44	
Palmitoleik Asit $C_{16:1}$	6.3	
Stearik Asit $C_{18:0}$	10.07	
Oleik Asit $C_{18:1}$	45.68	
Linoleik Asit $C_{18:2}$	1.91	
Arasidik Asit $C_{20:0}$	0.92	
Sabunlaşma İndisi (mg KOH/g)	194	ISO 3657
İyot Sayısı (g İyot/100 g)	56	EN 14111
Ortalama Molekül Ağırlığı (g/mol)	≈270	

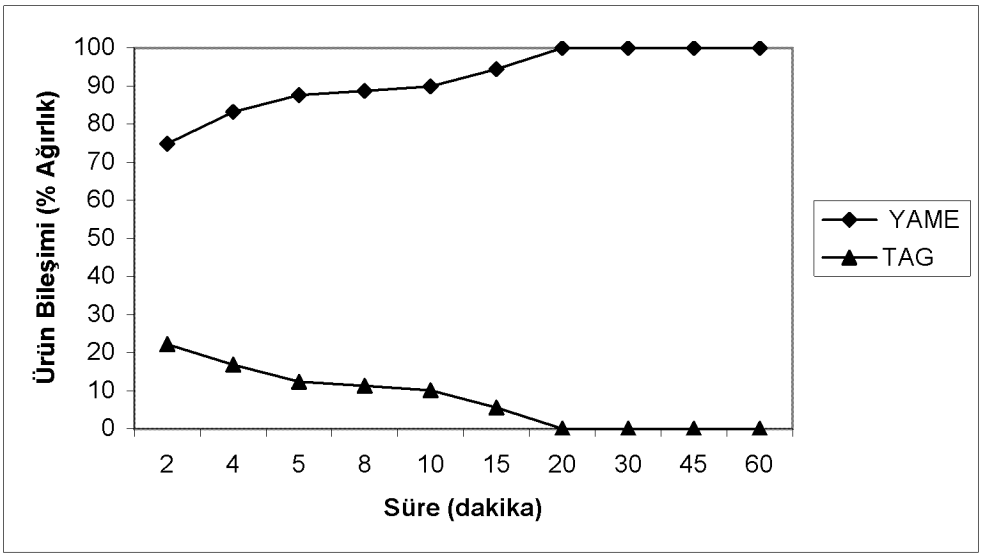
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Etleme Atığı Yağı-Metanol Alkoliz Reaksiyonuna Katalizör Miktarının Etkisi

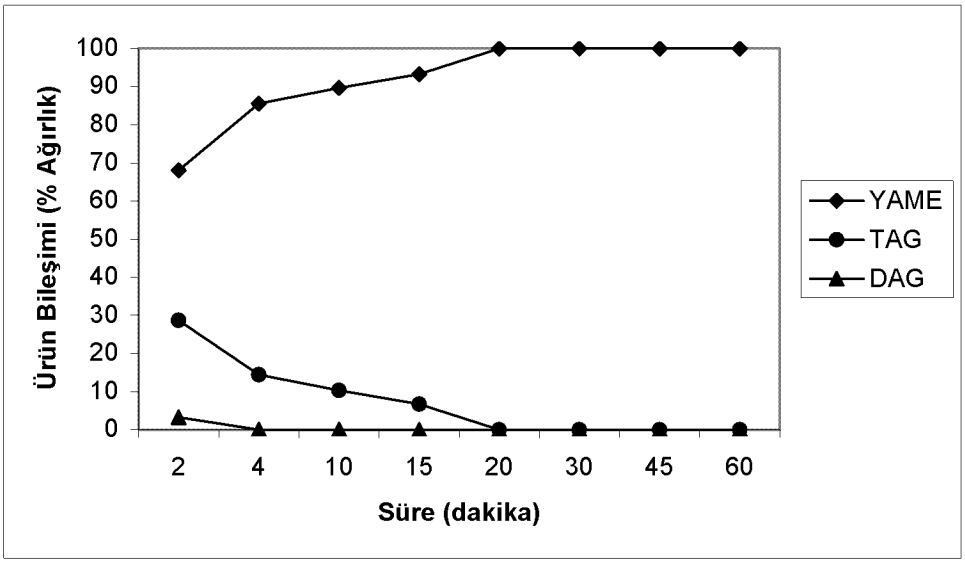
Literatürde, serbest yağ asidi miktarı düşük yağların alkoliz reaksiyonu için bazik katalizörlerin kullanımının daha uygun olduğu belirtilmektedir. Bu bilgilerin doğrultusunda etleme atığı yağı-metanol alkoliz reaksiyonu NaOH katalizörü varlığında gerçekleştirilmiştir [19,21,22,23,27]. Reaksiyonlar, 60 ^{0}C'de, yağ/metanol mol oranı 1/6 olacak şekilde farklı katalizör/yağ ağırlık oranlarında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 4. 1 ve Şekil 4.1-4.4'te verilmiştir.

Tablo 4.1: Farklı katalizör/yağ ağırlık oranlarında yürütülen etleme atığı yağı-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu elde edilen ürünlerin yağ asidi metil ester içeriğinin zamana göre değişimi (yağ/metanol mol oranı: 1/6 ; sıcaklık: 60^{0}C)

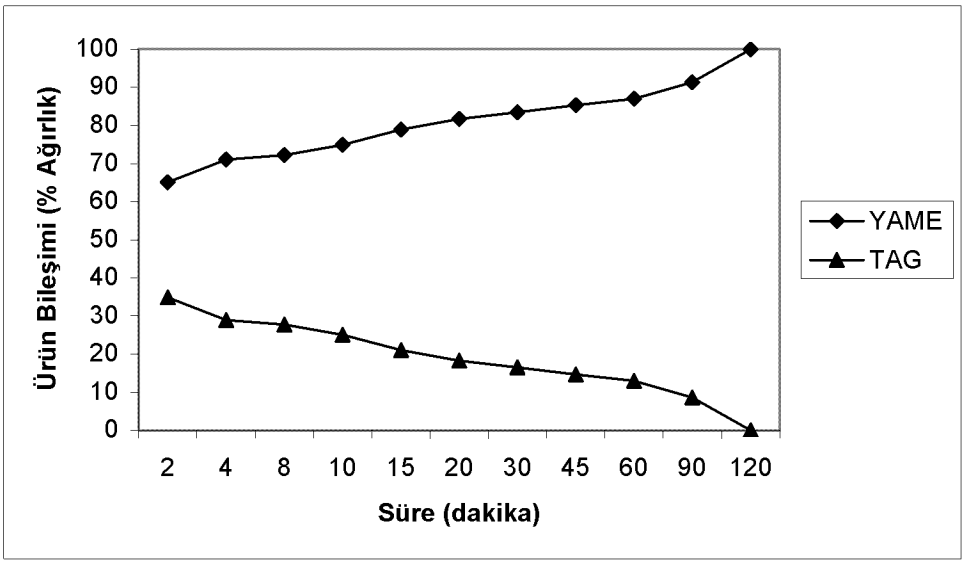
	Katalizör /Yağ Ağırlık Oranı			
	0.010	0.0075	0.0050	0.0025
Süre (dakika)	YAME (% Ağırlık)			
2	74.85	68.03	65.12	25.34
4	83.23	85.59	71.02	37.69
8	88.76	-	72.20	41.90
10	89.93	89.70	74.96	46.12
15	94.42	93.27	78.94	48.2
20	100	100	81.69	50.13
30	100	100	83.47	51.36
45	100	100	85.36	52.16
60	100	100	87.03	53.78
120	100	100	100	55.02



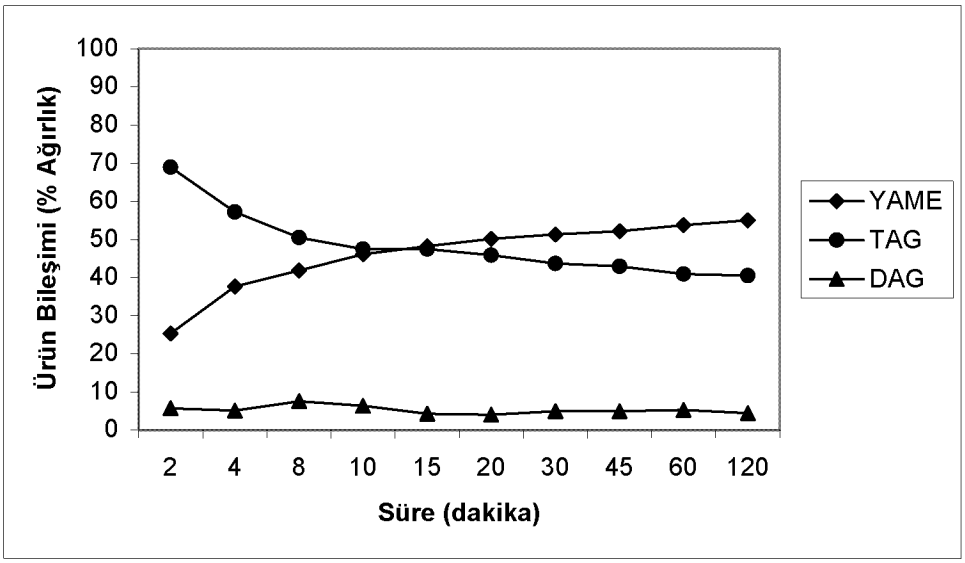
Şekil 4.1: Etleme atığı yağı-metanol alkoliz reaksiyonunda elde edilen ürün bileşiminin zamana göre değişimi (**katalizör/yağ ağırlık oranı: 0.010,** sıcaklık 60 ^{0}C, yağ/metanol mol oranı: 1/6)



Şekil 4.2: Etleme atığı yağı-metanol alkoliz reaksiyonunda elde edilen ürün bileşiminin zamana göre değişimi (**katalizör/yağ ağırlık oranı: 0.0075,** sıcaklık 60 ^{0}C, yağ/metanol mol oranı: 1/6)



Şekil 4.3: Etleme atığı yağı-metanol alkoliz reaksiyonunda elde edilen ürün bileşiminin zamana göre değişimi (**katalizör/yağ ağırlık oranı: 0.0050,** sıcaklık 60 ^{0}C, yağ/metanol mol oranı: 1/6)



Şekil 4.4: Etleme atığı yağı-metanol alkoliz reaksiyonunda elde edilen ürün bileşiminin zamana göre değişimi (**katalizör/yağ ağırlık oranı: 0.0025,** sıcaklık 60 ^{0}C, yağ/metanol mol oranı: 1/6)

Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde katalizör miktarı arttıkça elde edilen ürün bileşiminin YAME içeriği artmaktadır. Tablo 4.1'den görüldüğü gibi 15 dakika sonunda 0.010 ve 0.0075 katalizör/yağ ağırlık oranlarında elde edilen ürün bileşiminin YAME içeriği hemen hemen aynıdır. Fazla katalizör kullanımı endüstriyel uygulamalarda hem hammadde maliyeti hem de ürünün saflaştırma

aşamasında ek maliyet getireceğinden en uygun katalizör/yağ ağırlık oranının 0.0075 olmasına karar verilmiştir. Daha sonraki deneylerde bu sonuç kullanılmıştır.

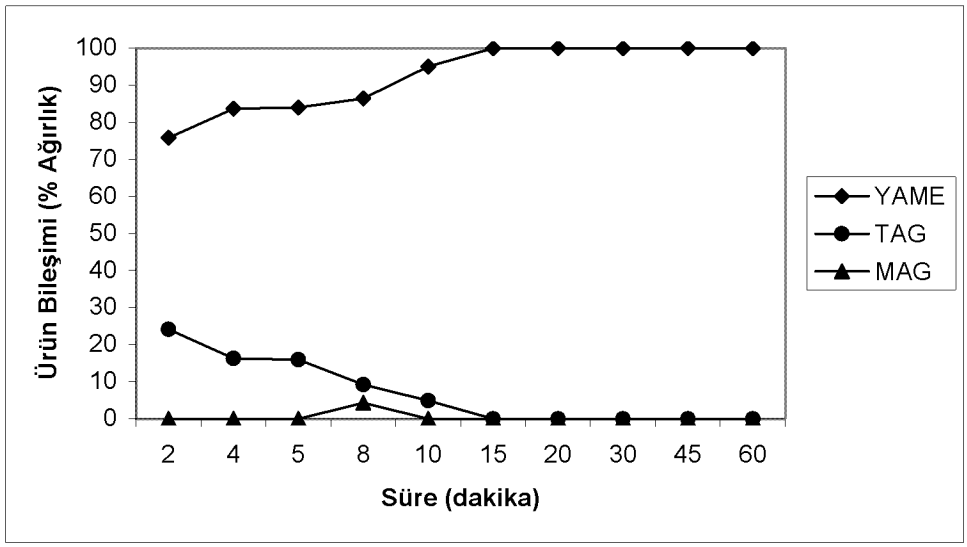
4.2. Etleme Atığı Yağı-Metanol Alkoliz Reaksiyonuna Sıcaklığın Etkisi

Alkoliz reaksiyonu için uygun sıcaklığın belirlenmesi amacıyla reaksiyonlar 0.0075 katalizör/yağ ağırlık oranı ve 1/6 yağ/metanol mol oranında farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 4. 2, Şekil 4.2 ve Şekil 4.5-4.8'de verilmiştir.

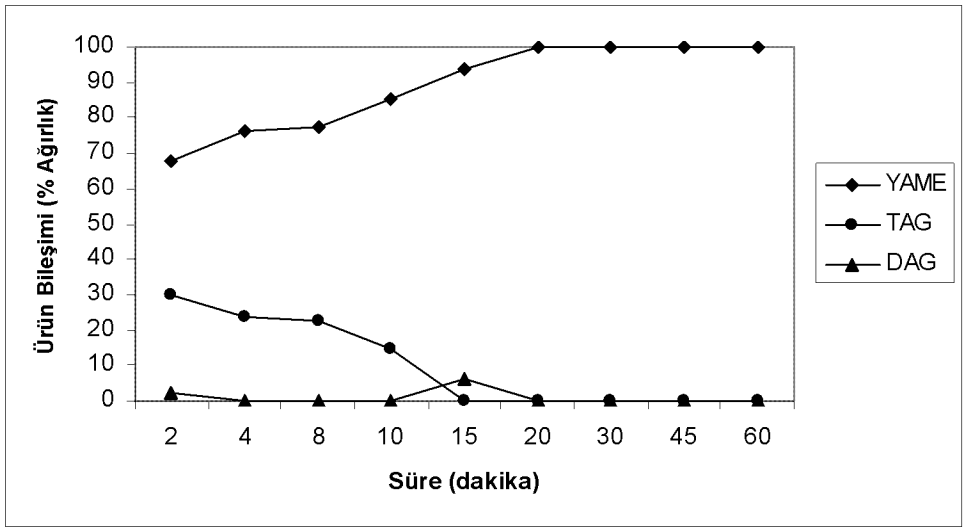
Tablo 4.2: Farklı sıcaklıklarda yürütülen etleme atığı yağı-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu elde edilen ürünlerin yağ asidi metil ester içeriğinin zamana göre değişimi (yağ/metanol mol oranı: 1/6 ; katalizör/yağ ağırlık oranı: 0,0075)

	Sıcaklık (^{0}C)				
	60	55	50	45	40
Süre (dakika)	YAME (% Ağırlık)				
2	68.03	75.88	74.75	66.07	61.25
4	85.59	83.70	89.09	84.78	77.19
8	-	84.08	92.63	84.92	80.60
10	89.70	86.44	92.87	88.98	83.97
15	93.27	95.05	100	92.84	85.95
20	100	100	100	94.58	86.27
30	100	100	100	100	88.09
45	100	100	100	100	91.07
60	100	100	100	100	100

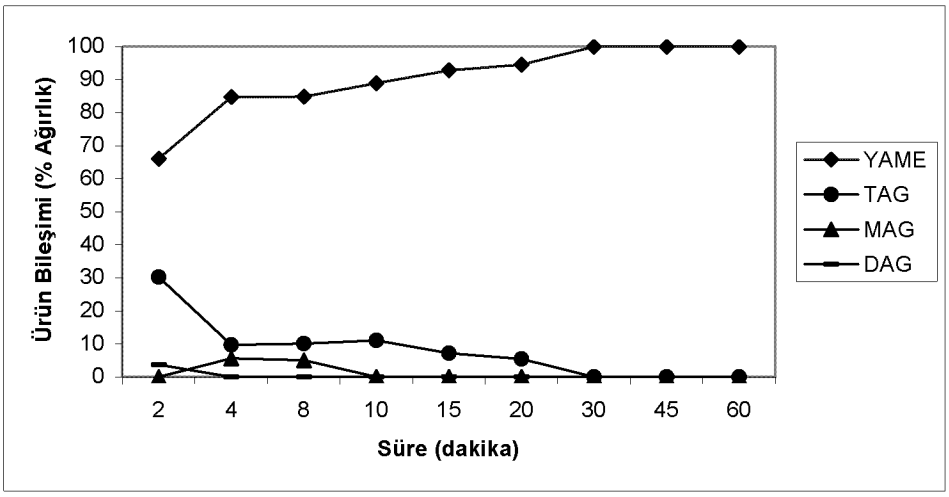
Tablo 4.2'den görüldüğü gibi 50^{0}C'nin altındaki sıcaklıklarda yürütülen alkoliz reaksiyonları sonucunda elde edilen ürünlerin YAME içeriği düşmektedir. 55^{0}C ve 60^{0}C'de yürütülen reaksiyonlarda elde edilen YAME içeriğinde bir düşüş gözlenmektedir. Bu muhtemelen alkolün kaynama sıcaklığına yakın sıcaklıklarda çalışıldığından numune alımı sırasında oluşabilecek alkol kaybından kaynaklanıyor olabilir. Ancak 20 dakika sonunda her üç sıcaklıkta da elde edilen ürünlerin YAME içerikleri yaklaşık %100 olarak tespit edilmiştir. Tüm bu deneyler sonucunda en uygun sıcaklık 50 ^{0}C olarak seçilmiştir.



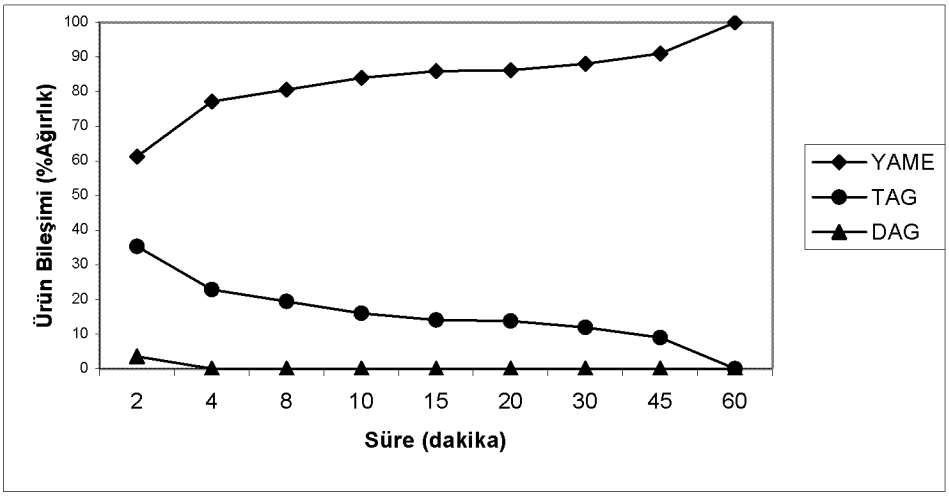
Şekil 4.5: Etleme atığı yağı-metanol alkoliz reaksiyonunda elde edilen ürün bileşiminin zamana göre değişimi (katalizör/yağ ağırlık oranı: 0.0075**, sıcaklık 55** ^{0}**C**, yağ/metanol mol oranı: 1/6)



Şekil 4.6: Etleme atığı yağı-metanol alkoliz reaksiyonunda elde edilen ürün bileşiminin zamana göre değişimi (katalizör/yağ ağırlık oranı: 0.0075**, sıcaklık 50** ^{0}**C**, yağ/metanol mol oranı: 1/6)



Şekil 4.7: Etleme atığı yağı-metanol alkoliz reaksiyonunda elde edilen ürün bileşiminin zamana göre değişimi (katalizör/yağ ağırlık oranı: 0.0075**, sıcaklık 45 ^{0}C**, yağ/metanol mol oranı: 1/6)



Şekil 4.8: Etleme atığı yağı-metanol alkoliz reaksiyonunda elde edilen ürün bileşiminin zamana göre değişimi (katalizör/yağ ağırlık oranı: 0.0075**, sıcaklık 40 ^{0}C**, yağ/metanol mol oranı: 1/6)

Deneysel çalışma sonucu en uygun sıcaklığın 50 ^{0}C olduğu belirlenmiş ve yağ/metanol mol oranı değişim deneylerinde 0.0075 katalizör/yağ ağırlık oranında ve 50 ^{0}C'de çalışılmıştır.

4.3. Etleme Atığı Yağı-Metanol Alkoliz Reaksiyonuna Yağ/Metanol Mol Oranının Etkisi

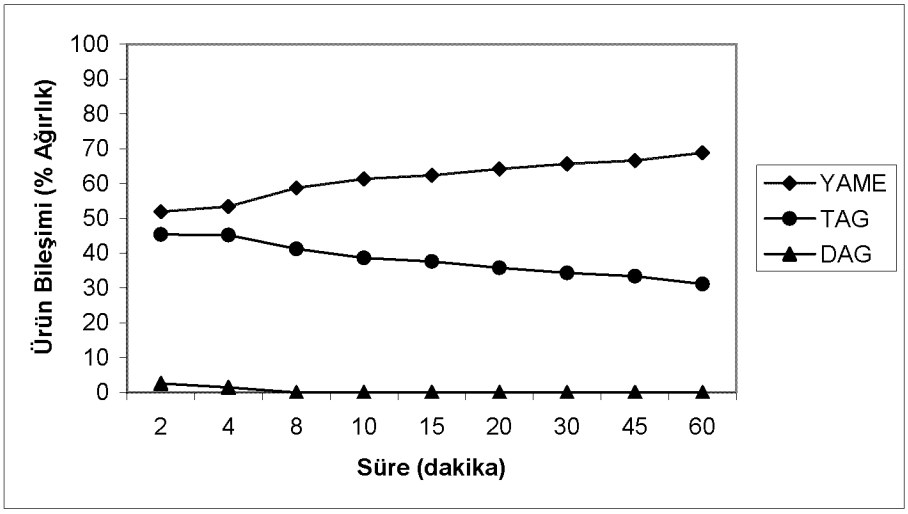
Yapılan literetür araştırması sonucunda, hayvansal yağların alkoliz reaksiyonları genellikle 1/3-1/6 yağ/metanol mol oranlarında çalışılmıştır [19,21,22,23,27]. Çalışmanın bu kısmında 0.0075 katalizör/yağ ağırlık oranında ve 50 ^{0}C sıcaklıkta

farklı yağ/metanol mol oranlarında deneyler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 4. 3 ve Şekil 4.6 ve Şekil 4.9- 4.11'de verilmiştir.

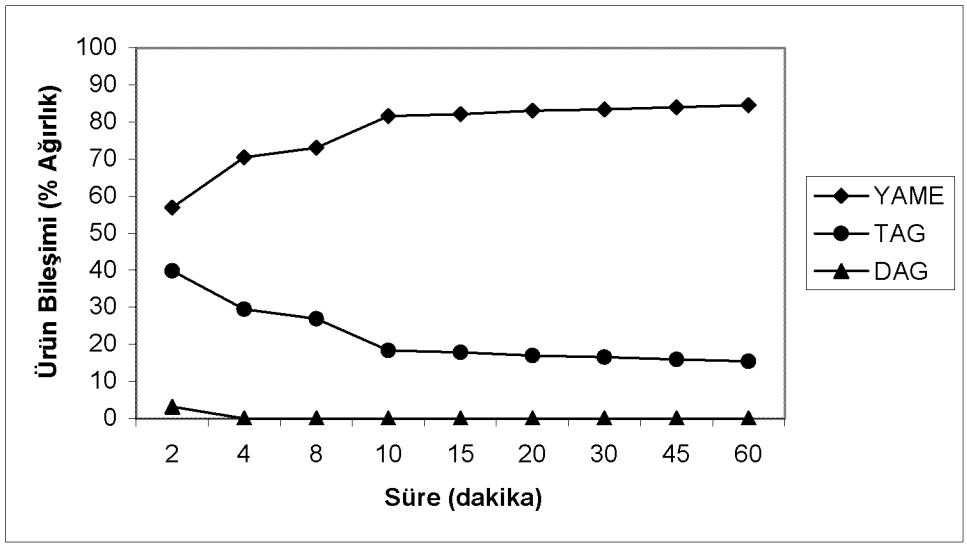
Tablo 4.3: Farklı yağ/metanol mol oranlarında yürütülen etleme atığı yağı-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu elde edilen ürünlerin yağ asidi metil ester içeriğinin zamana göre değişimi (sıcaklık: 50 ^{0}C; katalizör/yağ ağırlık oranı: 0,0075)

	Yağ/Metanol Mol Oranı			
	1/3	1/4	1/5	1/6
Süre (dakika)	YAME (% Ağırlık)			
2	51.98	56.92	67.64	74.75
4	53.37	70.48	76.33	89.09
8	58.75	73.08	77.38	92.63
10	61.36	81.63	85.54	92.87
15	62.38	82.10	94.06	100
20	64.21	83.10	100	100
30	65.69	83.41	100	100
45	66.57	84.02	100	100
60	68.83	84.51	100	100

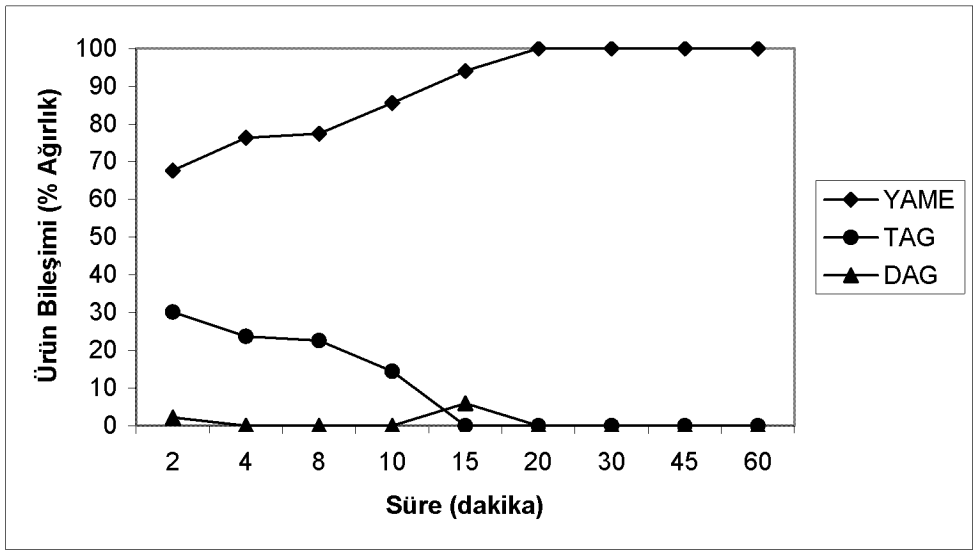
Tablo 4.3'den görüldüğü gibi karışımdaki metanol oranı artıkça YAME içeriği de artmaktadır. En yüksek YAME içeriği 1/6 yağ/metanol mol oranında elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar literatürle uyumluluk göstermektedir.



Şekil 4.9: Etleme atığı yağı-metanol alkoliz reaksiyonunda elde edilen ürün bileşiminin zamana göre değişimi (katalizör/yağ ağırlık oranı: 0.0075**,** sıcaklık 50 ^{0}C, **yağ/metanol mol oranı: 1/3**)



Şekil 4.10: Etleme atığı yağı-metanol alkoliz reaksiyonunda elde edilen ürün bileşiminin zamana göre değişimi (katalizör/yağ ağırlık oranı: 0.0075**,** sıcaklık 50 ^{0}C, **yağ/metanol mol oranı: 1/4**)



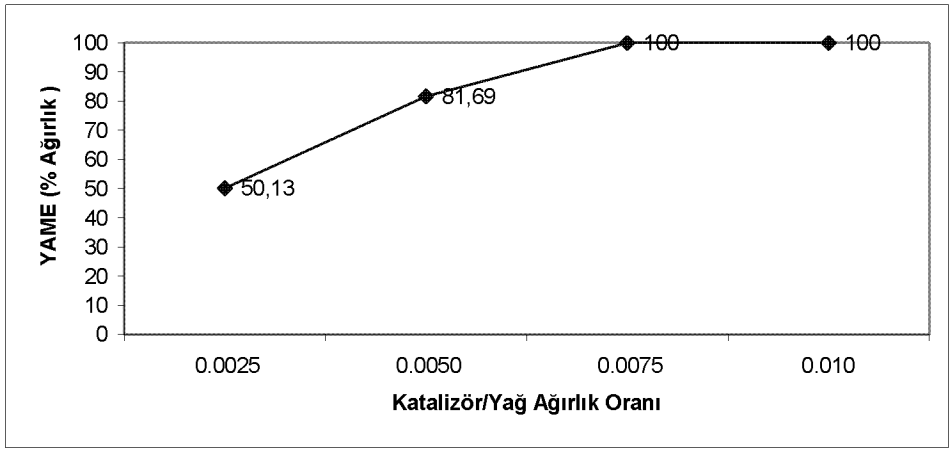
P

Şekil 4.11: Etleme atığı yağı-metanol alkoliz reaksiyonunda elde edilen ürün bileşiminin zamana göre değişimi (katalizör/yağ ağırlık oranı: 0.0075**,** sıcaklık 50 ^{0}C, **yağ/metanol mol oranı: 1/5**)

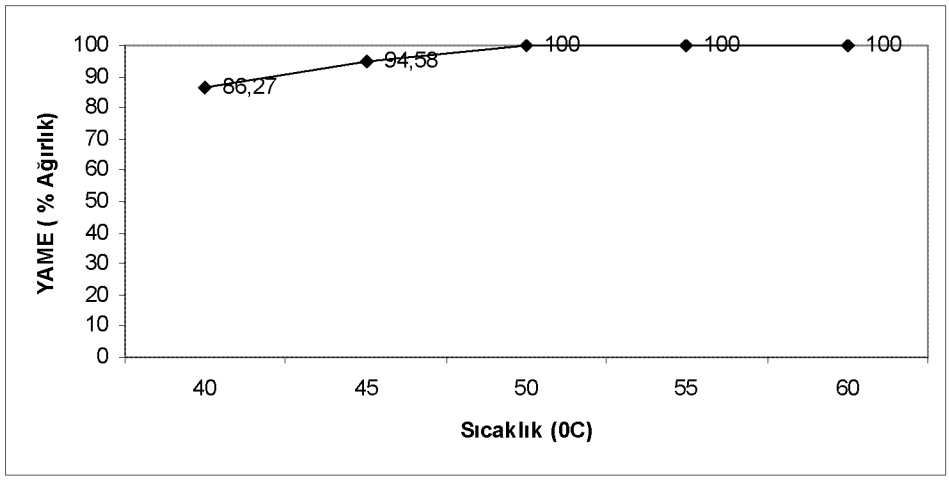
Deneysel çalışma sonucu en uygun yağ/metanol mol oranının 1/6 olduğu belirlenmiş ve çalışmanın bundan sonraki aşamasında Tepki-Yüzey Metodolojisi (Responce Surface Methodology) kullanılarak alkoliz reaksiyonu üzerine etki eden katalizör/yağ ağırlık oranı, yağ/metanol mol oranı ve sıcaklık parametreleri optimize edilmiştir.

4.4. Tepki-Yüzey Metodolojisi Yöntemi'ne Göre Deneysel Tasarım ve Reaksiyon Parametrelerinin Optimizasyonu

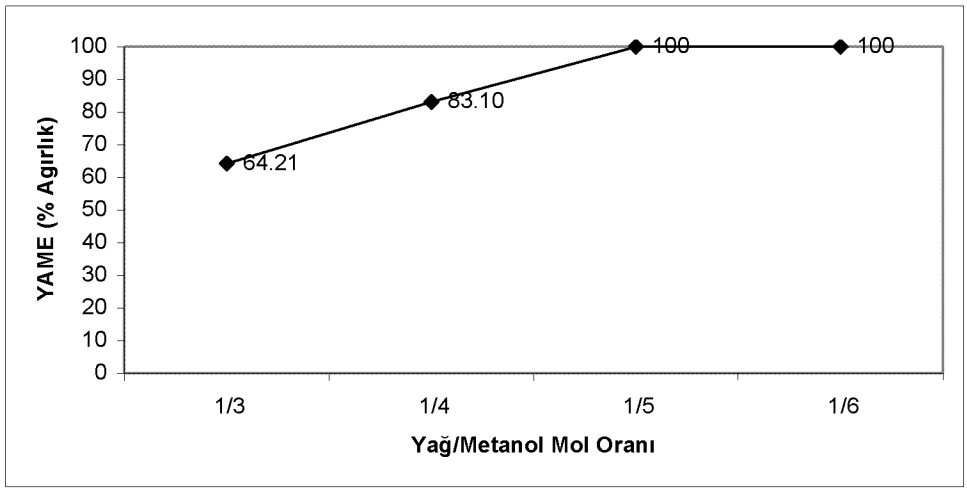
Reaksiyon parametrelerinin (bağımsız değişkenlerin) etleme atığı yağının alkoliz reaksiyonu üzerine etkileri Tepki-Yüzey Metodolojisi Yöntemi ile incelenmiştir. Bağımsız değişkenler için değer aralığı belirlemek amacı ile daha önce yapılan deneylerin sonuçları da kullanılarak bir dizi ön denemeler yapılmıştır. Bu ön denemeler ile elde edilen değerler Şekil 4.12-4.13 ve4.14'te verilmiştir. Analiz hatalarını en aza indirebilmek için deneysel tasarımda reaksiyon süresi 20 dakika olarak seçilmiştir



Şekil 4.12: Etleme atığı yağı-metanol alkoliz reaksiyonunda elde edilen ürünün metil ester içeriği üzerine katalizör/yağ ağırlık oranının etki grafiği (sıcaklık :60 ^{0}C, yağ/ metanol mol oranı 1/6, süre 20 dakika)



Şekil 4.13: Etleme atığı yağı-metanol alkoliz reaksiyonunda elde edilen ürünün yağ asidi metil ester içeriği üzerine sıcaklığın etki grafiği (katalizör/yağ ağırlık oranı 0.0075, yağ/metanol mol oranı1/6, süre 20 dakika)



Şekil 4.14: Etleme atığı yağı-metanol alkoliz reaksiyonunda elde edilen ürünün yağ asidi metil ester içeriği üzerine yağ:metanol mol oranının etki grafiği (katalizör/yağ ağırlık oranı 0.0075, sıcaklık 50 ^{0}C , süre 20 dakika)

Hem bu yapılan ön deneme sonuçlarından hem de literatür bilgilerinden yararlanılarak reaksiyona etki eden bağımsız değişkenlerin değer aralıkları seçilmiştir. Tablo 4.4'te yüzey merkezi deney tasarımında çalışan 3 faktör (sıcaklık, katalizör/yağ ağırlık oranı, yağ/metanol mol oranı) ve kodlanan 3 değişken seviyesi (-1,0,+1) görülmektedir.

Tablo 4.4: Yüzey merkezi deney tasarımında kullanılan bağımsız değişkenler için kodlanan seviyeler ve bu kodlara karşılık gelen değerler

	Kodlanan Değişken Seviyeleri		
Bağımsız Değişken	-1	0	+1
Sıcaklık (^{0}C)	45	50	55
Katalizör/Yağ Ağırlık Oranı	0.0025	0.005	0.0075
Yağ/Metanol Mol Oranı	1/4	1/5	1/6

Yüzey merkezi deney tasarımı ile belirlenen 3 değişkenli ve 3 kademeli deney deseninin noktaları (kodları ve değerleri ile) Tablo 4.5'te verilmiştir.Merkez noktasında üç tekrar yapılmıştır.

Tablo 4.5: Yüzey merkezi deney tasarımı ve belirlenen tepki değerleri (% YAME)

	Sıcaklık(^{0}C)		Katalizör/Yağ Ağırlık Oranı		Yağ/Metanol Mol Oranı		Tepki (%YAME)
	Kod	Değer	Kod	Değer	Kod	Değer	
1	-1	45	-1	0.0025	-1	1/4	34.11
2	-1	45	-1	0.0025	+1	1/6	42.55
3	-1	45	+1	0.0075	-1	1/4	76.62
4	-1	45	+1	0.0075	+1	1/6	94.58
5	+1	55	-1	0.0025	-1	1/4	46.85
6	+1	55	-1	0.0025	+1	1/6	56.71
7	+1	55	+1	0.0075	-1	1/4	86.69
8	+1	55	+1	0.0075	+1	1/6	100
9	-1	45	0	0.005	0	1/5	82.17
10	+1	55	0	0.005	0	1/5	84.44
11	0	50	-1	0.0025	0	1/5	43.09
12	0	50	+1	0.0075	0	1/5	91.11
13	0	50	0	0.005	-1	1/4	73.35
14	0	50	0	0.005	+1	1/6	87.53
15	0	50	0	0.005	0	1/5	85.97
16	0	50	0	0.005	0	1/5	85.93
17	0	50	0	0.005	0	1/5	85.65

4.5. Farklı Reaksiyon Koşullarının Etleme Atığı Yağı-Metanol Alkoliz Reaksiyonuna Etkilerinin İstatistiksel Açıdan Değerlendirilmesi

Bölüm 3.5'te de belirtildiği gibi istatistiksel analizlerde STATISTICA 6.0 (Stat Soft® Inc) paket programı kullanılmıştır. Değerlendirmeye "Varyans Analizi" ile başlanmıştır. Bağımsız değişkenlerle bağımlı değişkenler arasındaki ilişkiye bağlı olarak lineer ve kuadratik modellerde etkilerinin tahminleri ve katsayıları alınmıştır. Bu değerler Tablo 4.6'da ve varyans analizi sonuçları Tablo 4.7'de verilmiştir.

Tablo 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	84.0221	1.265094	66.41569	0.000000	84.0221
Sıcaklık (L)	8.9335	1.869866	4.77759	0.002018	4.4667
Sıcaklık (Q)	1.3095	3.612469	0.36250	0.727674	0.6548
Katalizör/Yağ Ağırlık Oranı (L)	45.1360	1.869866	24.13864	0.000000	22.5680
Katalizör/ Yağ Ağırlık Oranı (Q)	-31.0967	3.612469	-8.60815	0.000057	-15.5483
Metanol/Yağ Mol Oranı (L)	12.7519	1.869866	6.81967	0.000249	6.3759
Metanol/Yağ Mol Oranı (Q)	-4.4185	3.612469	-1.22312	0.260860	-2.2092
Sıcaklık (L)* Katalizör/Yağ Ağırlık Oranı (L)	-2.8532	2.090573	-1.36477	0.214571	-1.4266
Sıcaklık (L)* Metanol/Yağ Mol Oranı (L)	-0.8064	2.090573	-0.38573	0.711150	-0.4032
Katalizör/Yağ Ağırlık Oranı (L)* Metanol/Yağ Mol Oranı (L)	3.2402	2.090573	1.54991	0.165097	1.6201

L:Lineer, Q:Kuadratik

Oluşturulan ve 2. dereceden bir polinom olan model denklem aşağıda verilmiştir. Bu denklemde bağımsız değişkenler (x_i, x_j, ve x_k) için kullanılan semboller, T sıcaklığı, z katalizör/yağ ağırlık oranını , y ise metanol/yağ mol oranını ifade etmektedir.

$$\% \text{ Metil Ester} = 84.02+4.47*T + 0.65T^2 + 22.57*z - 15.55*z^2 + 6.38*y - 2.21*y^2 - 1.43 *T*z - 0.40*T*y + 1.62*z*y \quad \textbf{(4.1)}$$

Tablo 4.7: Varyans analiz sonuçları

Faktör	Kareler Toplanı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	p değeri
Sıcaklık (L)	199.517	1	199.517	22.8254	0.002018 [a]
Sıcaklık (Q)	1.149	1	1.149	0.1314	0.727674 [b]
Katalizör/ Yağ Ağırlık Oranı (L)	5093.151	1	5093.151	582.674	0.000000
Katalizör/ Yağ Ağırlık Oranı (Q)	647.709	1	647.709	74.1002	0.000057
Metanol:Yağ Mol Oranı (L)	406.525	1	406.525	46.5078	0.000249
Metanol:Yağ Mol Oranı (Q)	13.077	1	13.077	1.4960	0.260860
Sıcaklık (L)* Katalizör/Yağ Ağırlık Oranı (L)	16.281	1	16.281	1.8626	0.214571
Sıcaklık (L)* Metanol:Yağ Mol Oranı (L)	1.301	1	1.301	0.1488	0.711150
Katalizör/Yağ Ağırlık Oranı (L)*Metanol:Yağ Mol Oranı (L)	20.998	1	20.998	2.4022	0.165097
Hata	61.187	7	8.741		
∑ Kareler toplanı	6912.503	16			

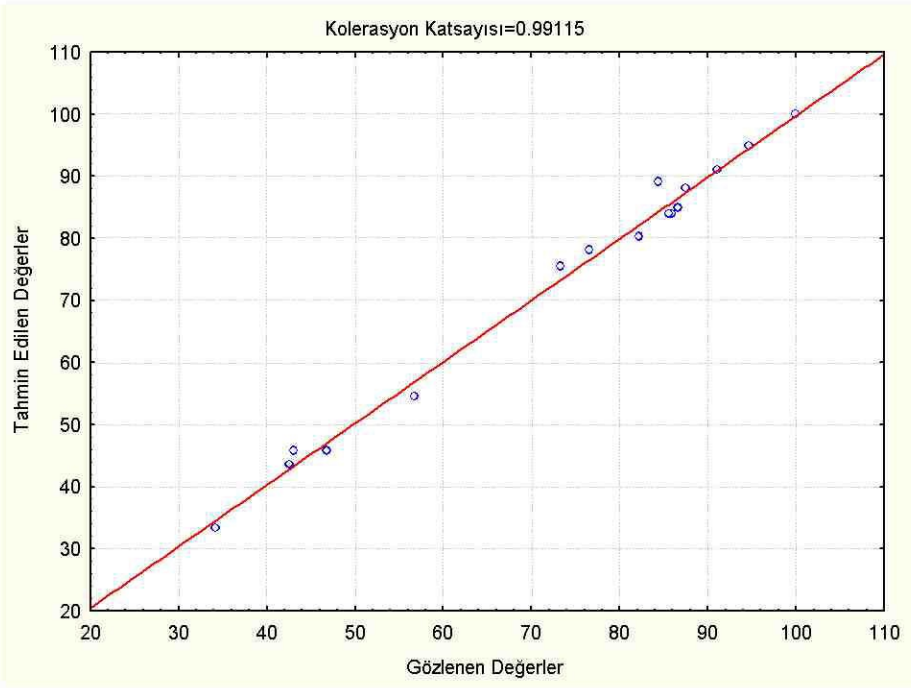
[a]:$p < 0.001$ düzeyinde anlamlı
[b]:$p < 0.005$ düzeyinde anlamlı
L:Lineer
Q:Kuadratik

Varyans analizinin sonuçları incelendiğinde, sıcaklığın lineer etkisi $p<0.01$ düzeyinde, sıcaklığın kuadratik etkisi $p>0.05$ düzeyindedir.Bunun anlamı sıcaklığın lineer etkisi istatistiksel olarak önemlidir ancak sıcaklığın kuadratik etkisi diğer parametrelere göre azdır. Katalizör/ yağ ağırlık oranının lineer etkisi $p<0.01$ düzeyinde, katalizör/ yağ ağırlık oranının kuadratik etkisi $p<0.05$ düzeyindedir. Katalizör/ yağ ağırlık oranının hem lineer etkisi hem de kuadratik etkisi istatistiksel olarak önemlidir. Metanol/yağ mol oranının lineer etkisi $p<0.01$ düzeyinde, metanol/yağ mol oranının kuadratik etkisi $p>0.05$ düzeyindedir. Metanol/yağ mol oranının lineer etkisi istatistiksel olarak önemlidir ancak metanol/yağ mol oranının kuadratik etkisi ise diğer parametrelere göre azdır. Oluşturulan Tepki-Yüzey modelinde, sıcaklık, katalizör/ yağ ağırlık oranı ve metanol/yağ mol oranı olmak üzere üç farklı bağımsız değişken için gözlenen minimum ve maksimum değerler ile kritik değerler Tablo 4.8'de verilmiştir.

Tablo 4.8: Bağımsız değişkenlerin kritik değerleri

	Gözlenen Minimum Değerler	Kritik Değer	Gözlenen Maksimum Değerler
Sıcaklık (^{0}C)	45.00	40.90	55.00
Katalizör/ Yağ Ağırlık Oranı	0.0025	0.0073	0.0075
Metanol/Yağ Mol Oranı	4.00	6.94	6.00

Daha önce elde edilmiş olan model denklemden yararlanılarak, gözlenen değerlere karşılık tahmin edilen değerler arasındaki ilişki Şekil 4.15'te verilmiştir.



Şekil 4.15: Gözlenen değerlere karşılık tahmin edilen değerler arasındaki ilişki

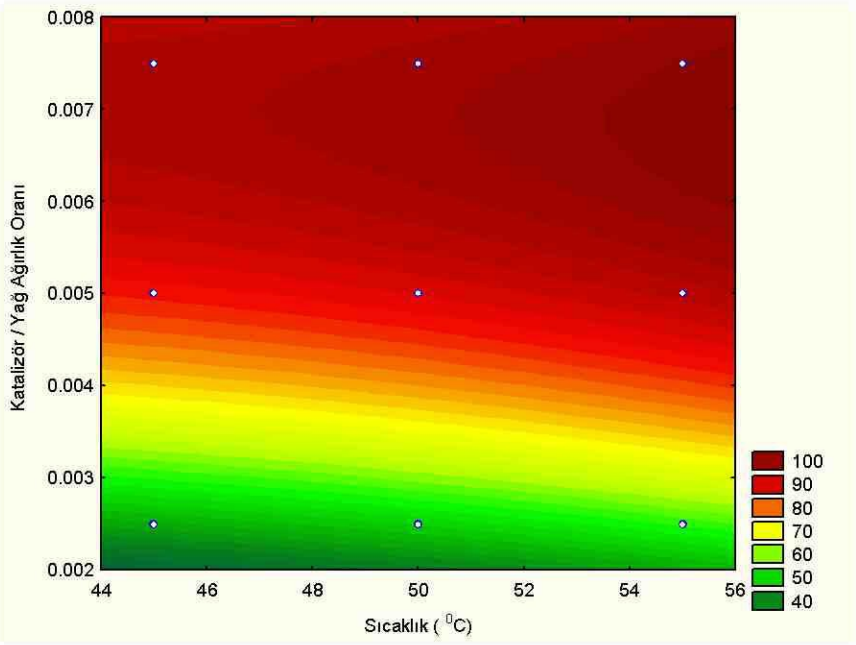
Faktörlerin model denklemde yerine konması ile elde edilen ürünün metil ester içeriği ile (tahmin edilen değer), deney sonuçlarından elde edilen veriler (gözlenen değerler) arasındaki ilişki büyük oranda lineerlik göstermektedir. Grafikten de görüldüğü gibi kolerasyon katsayısının 0.99 olması da bu durumu doğrulamaktadır. Ayrıca Tablo 4.8'de belirtilen kritik değerlerde yapılan üç ayrı alkoliz reaksiyonu sonucunda elde edilen ürünlerin YAME içerikleri ve ortalama değeri Tablo 4.9 da verilmiştir. Model denklem kullanılarak kritik değerlerde elde edilen ürünün YAME içeriği % 96.42 olarak belirlenmiştir. Deneyler sonucunda elde edilen ürünün ortalama YAME içeriği % 96.38'dir. Bu durum oluşturulan modelin reaksiyon parametreleri arasındaki gerçek ilişkileri gösterdiğini ortaya koymaktadır.

Tablo 4.9: Tepki Yüzey Metodolojisi ile elde edilen kritik değerlerde yapılan deneylerde elde edilen yağ asidi metil ester içeriği (sıcaklık 41 ^{0}C, katalizör/yağ ağırlık oranı: 0.0073, yağ/metanol mol oranı: 1/6.94, süre: 20 dakika)

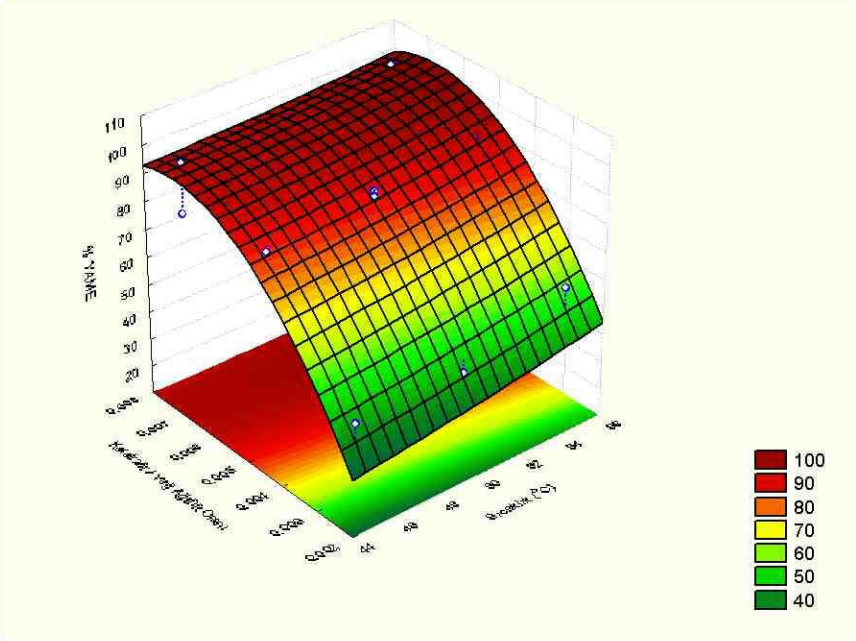
Deney No	YAME (% Ağırlık)
1	96.28
2	96.60
3	96.25
Ortalama	96.38

4.6. Tepki-Yüzey ve İzdüşümü Grafiklerinin Yorumlanması

Etleme atığı yağı-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün yağ asidi metil ester içeriğinin sıcaklık ve katalizör/yağ ağırlık oranına göre değişimini gösteren izdüşüm (Contour Plot) ve tepki yüzey grafikleri (Response Surface) Şekil 4.16 ve Şekil 4.17'de verilmiştir. 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 bileşimi olarak ifade edilen bir düzlemle yüzey arasındaki yüksekliği temsil eden özel bir değere sahiptir. Yağ asidi metil ester içeriğinin sıcaklık ve katalizör/yağ ağırlık oranına göre değişimini açıklayan grafiklerden literatürde maksimum tepki (maximum response) olarak tanımlanan izdüşüm grafiği elde edilmiştir . Şekil 4.16 incelendiğinde katalizör/yağ ağırlık oranı 0.00585 ile 0.00767 aralığında ve sıcaklık da 53.4 ^{0}C 'nin üstünde iken yağ asidi metil ester içeriği en yüksek düzeye ulaşmaktadır. Şekil 4.16 ve Şekil 4.17'den de anlaşılacağı üzere yağ asidi metil ester içeriği üzerine sıcaklığın etkisi, katalizör/yağ ağırlık oranının etkisinden çok düşüktür.

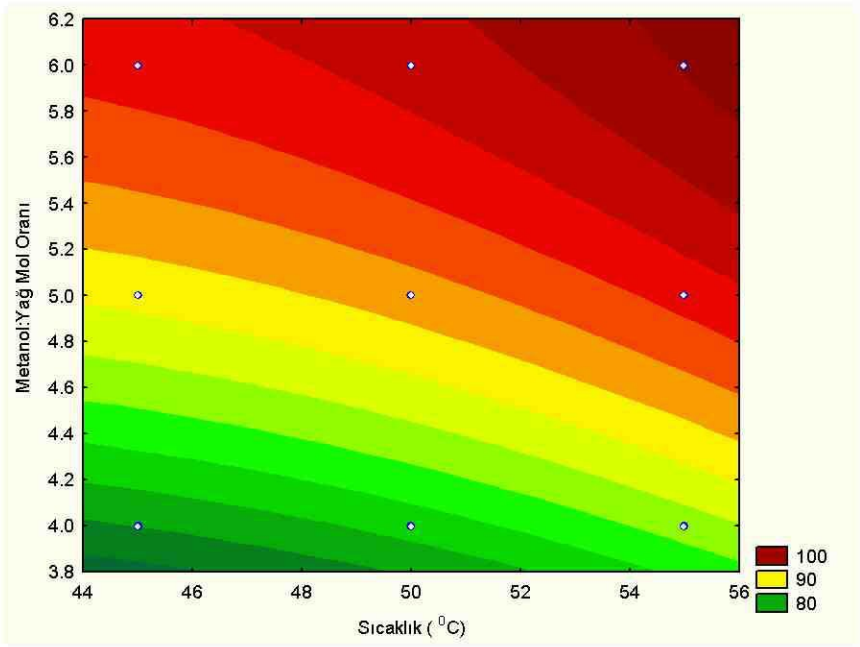


Şekil 4.16: Etleme atığı yağı-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün yağ asidi metil ester içeriğinin katalizör/yağ ağırlık oranı ve sıcaklık ile değişimini gösteren izdüşüm grafiği (reaksiyon süresi: 20 dakika)

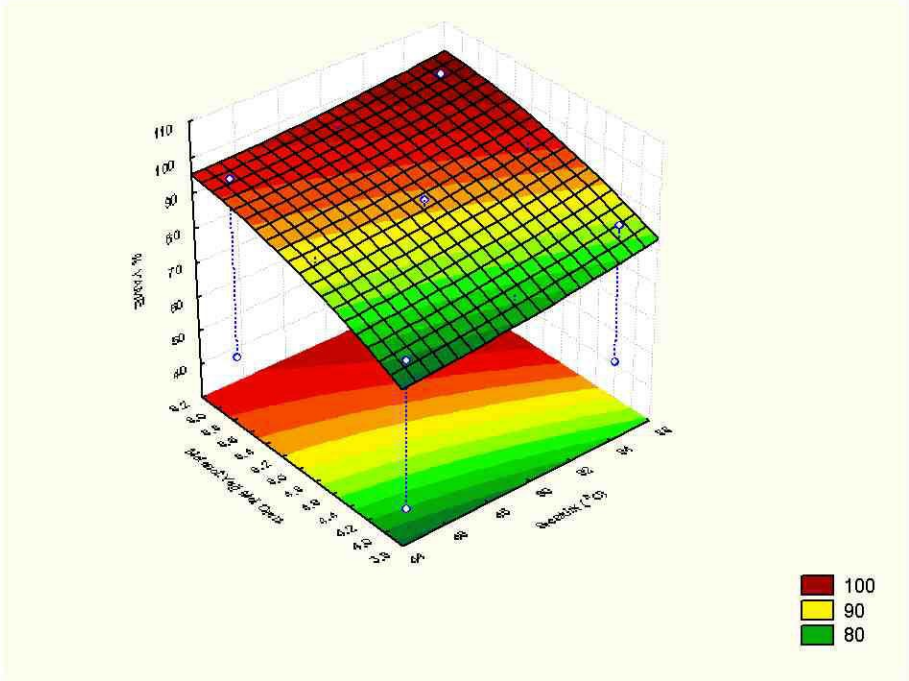


Şekil 4.17: Etleme atığı yağı-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün yağ asidi metil ester içeriğinin katalizör/yağ ağırlık oranı ve sıcaklık ile değişimini gösteren tepki yüzey grafiği (reaksiyon süresi: 20 dakika)

Şekil 4.18 ve 4.19 incelendiğinde yağ/metanol mol oranı 5.725 değerinin, sıcaklık ise 54.8 ^{0}C'nin üzerine çıktığında yağ asidi metil ester içeriği en yüksek düzeye ulaşmaktadır.

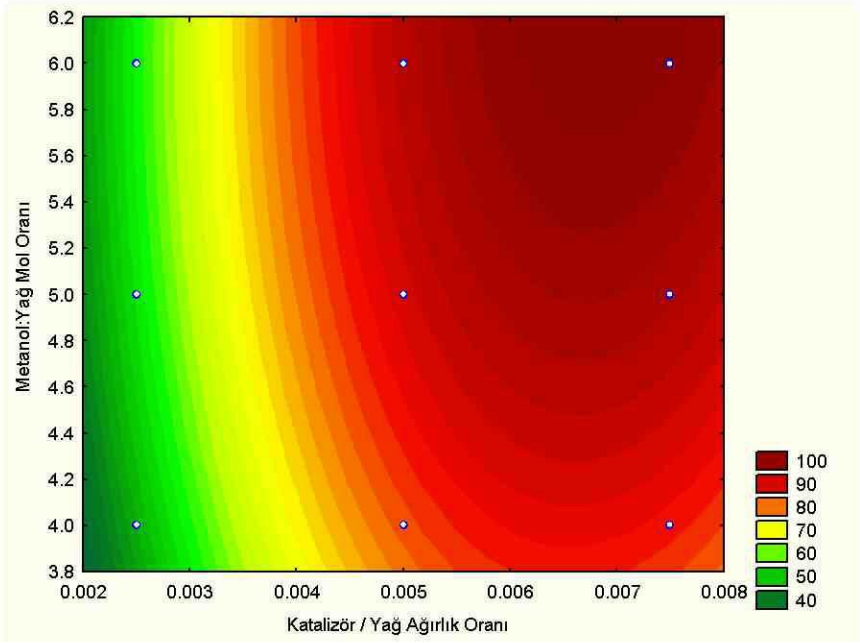


Şekil 4.18: Etleme atığı yağı-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün yağ asidi metil ester içeriğinin yağ/metanol mol oranı ve sıcaklık ile değişimini gösteren izdüşüm grafiği (reaksiyon süresi: 20 dakika)

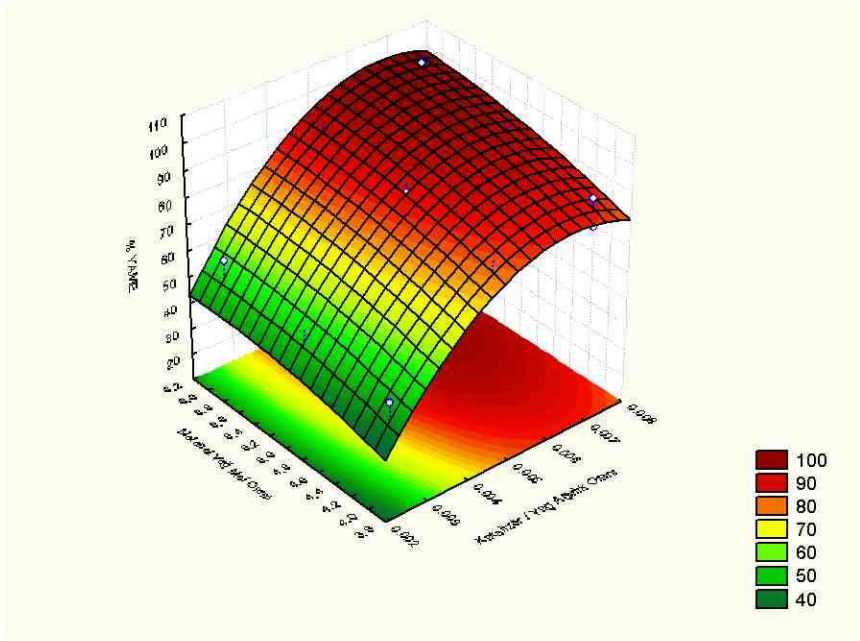


Şekil 4.19: Etleme atığı yağı-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün yağ asidi metil ester içeriğinin yağ/metanol mol oranı ve sıcaklık ile değişimini gösteren tepki yüzey grafiği (reaksiyon süresi: 20 dakika)

Şekil 4.20 ve 4.21 incelendiğinde katalizör/yağ ağırlık oranı 0.0061 ile 0.0077 değerleri arasında ve metanol/yağ mol oranı 5.66 değerinin üstünde alındığında yağ asidi metil ester içeriği en yüksek düzeye ulaşmaktadır.



Şekil 4.20: Etleme atığı yağı-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün yağ asidi metil ester içeriğinin yağ/metanol mol oranı ve katalizör/yağ ağırlık oranı ile değişimini gösteren izdüşüm grafiği (reaksiyon süresi: 20 dakika)



Şekil 4.21: Etleme atığı yağı-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün yağ asidi metil ester içeriğinin yağ/metanol mol oranı ve katalizör/yağ ağırlık oranı ile değişimini gösteren tepki yüzey grafiği (reaksiyon süresi: 20 dakika)

Şekil 4.16-4.21 bir arada değerlendirildiğinde etleme atığı yağı-metanol alkoliz reaksiyonu için optimum koşulların katalizör/yağ ağırlık oranı 0.0075, metanol/yağ mol oranı 6/1 ve sıcaklık 55^0C olarak belirlenmiş ve bu koşullarda elde edilen yağ asidi metil esterinin ester özellikleri incelenmiştir.

4.7. Ester Ürünün Özelliklerinin Belirlenmesi

Optimum koşullarda elde edilen ester ürünün özellikleri TS EN 14214 (Otomotiv Yakıtları-Yağ Asidi Metil Esterleri (YAME)-Dizel Motorlar İçin-Özellikler ve Deney Yöntemleri) standardına göre belirlenmiştir. Ester ürünün distilasyon testi ise ASTM D 86 standardına göre yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 4.10-4.11'de verilmiştir. Tablo 4.11 genel olarak değerlendirildiğinde, ester ürün özelliklerinin oksidasyon stabilitesi ve soğukta filtre tıkanma noktası dışındaki özellikleri bakımından TS EN 14214 standardına uygun olduğu belirlenmiştir. Ester ürünün oksidasyon stabilitesi standart değerden düşük, soğukta filtre tıkanma noktası ise standart değerden oldukça yüksektir.

Tablo 4.10: Etleme atığı yağı-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu elde edilen ester ürünün distilasyon testi (ASTM D 86)

Özellikler	Ester Ürün
Distilasyon Testi (^{o}C)	
İlk Kaynama Noktası	216
Hacmen %10'nun Buharlaştığı Sıcaklık	321
Hacmen %50'sinin Buharlaştığı Sıcaklık	330
Hacmen %90'nının Buharlaştığı Sıcaklık	351
Kaynama Son Noktası	353

Tablo 4.11: Etleme atığı yağı-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu elde edilen ester ürünün TS EN 14214 standardına göre özellikleri

Özellikler	Ester Ürün	Minimum	Maksimum	Test Metodu
Ester İçeriği (% Ağırlık)	97.23	96.5		EN 14103
Yoğunluk (15 ^{0}C) (kg/m^3)	876	860	900	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viskozite (40 ^{0}C) (mm^2/s)	4.2	3.5	5	EN ISO 3104
Alevlenme Noktası (^{0}C)	175	120		EN ISO 3679
Sülfür İçeriği (mg/kg)	1		10	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Karbon Kalıntısı (% Ağırlık)	0.01		0.3	EN ISO 10370
Setan İndeksi*	62	-	-	[23]
Sülfatlanmış Kül İçeriği (% Ağırlık)	0.001		0.02	ISO 3987
Su İçeriği (mg/kg)	180		500	EN ISO 12937
Total Kirlilik (mg/kg)	4.6		24	EN 12662
Bakır Şerit Korozyonu 50 ^{0}C, 3h	Sınıf 1	Sınıf 1		EN ISO 2160
Oksidasyon Stabilitesi 110 ^{0}C (h)	2.4	6		EN 14112
Asit Sayısı (mg KOH/g)	0.21		0.5	EN 14104
İyot Sayısı (g İyot/100 g)	56		120	EN 14111
Linolenik Asit Metil Esteri İçeriği (% Ağırlık)	-		12	EN 14103
Çoklu Doymamış Metil Esterler İçeriği (% Ağırlık)	Eser		1	EN 14103
Metanol İçeriği (% Ağırlık)	Eser		0.2	EN 14110
Monogliserid İçeriği (% Ağırlık)	0.310405		0.8	EN 14105
Digliserid İçeriği (% Ağırlık)	0.047361		0.2	EN 14105
Trigliserid İçeriği (% Ağırlık)	0.193762		0.2	EN 14105
Serbest Gliserol İçeriği (% Ağırlık)	0.019783		0.02	EN 14105 EN 14106
Total Gliserol İçeriği (% Ağırlık)	0.159768		0.25	EN 14105
Grup 1 Metaller (Na+K) (mg/kg)	0.1216		5	EN 14108 EN 14109
Grup 2 Metaller (Ca+Mg) (mg/kg)	0.1004		5	EN 14538
Soğukta Filtre Tıkanma Noktası (^{0}C)	+9	Kış:En fazla -20	Yaz:En fazla +5	EN 116
Fosfor İçeriği (mg/kg)	0.1823		10	ASTM D 3231

* Krisnangkuna tarafından türetilen denklem ile hesaplanmıştır [28].

5. VARGILAR VE ÖNERİLER

Deri işleme prosesi esnasında açığa çıkan etleme atığının ayrıştırılması sonucu elde edilen etleme atığı yağının yağ kimyasalları üretiminde değerlendirilmesi amacı ile metanol ile katalizör varlığında alkoliz reaksiyonunun optimizasyonu Tepki-Yüzey Metodolojisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen optimum reaksiyon koşullarında üretilen esterin özellikleri belirlenmiştir. Elde edilen vargılar ve öneriler aşağıda sıralanmıştır.

1-Katalizör/yağ ağırlık oranı, sıcaklık ve yağ/metanol mol oranının incelenen metanoliz reaksiyonu üzerine etkisini belirlemek amacıyla yürütülen deneyler sonucunda belirlenen ve en uygun olduğu düşünülen koşullar aşağıdaki gibidir.

Katalizör/yağ ağırlık oranı : 0.0075
Yağ/metanol mol oranı: 1/6
Sıcaklık: 50^0C

2- En uygun reaksiyon koşulları olarak belirlenen değerlerin doğruluğunu istatistiksel olarak da irdelemek amacıyla Tepki-Yüzey Metodolojisi optimisazyon yöntemi ile 3 değişken ve 3 seviye yüzey merkezi deney tasarımı kullanılmış ve bir model denklem elde edilmiştir. Bu istatistiksel analiz yöntem sonucunda elde edilen model denklem ve belirlenen kritik reaksiyon koşulları aşağıdaki gibidir.

$$\% \text{ Metil Ester} = 84.02+4.47*T + 0.65T^2 + 22.57*z - 15.55*z^2 + 6.38*y - 2.21*y^2 - 1.43 *T*z - 0.40*T*y + 1.62*z*y \quad \textbf{(5.1)}$$

Katalizör/yağ ağırlık oranı : 0.0073
Yağ/metanol mol oranı: 1/6.94
Sıcaklık: 41^0C

Bu kritik değerlerde elde edilen model denklem kullanılarak 20 dakikalık reaksiyon sonucunda tahmin edilen metil ester içeriği % 96.42 olarak bulunmuştur. Belirlenen kritik koşullarda yürütülen alkoliz reaksiyonları sonucunda ise elde edilen ürünün metil ester içeriği % 96.38 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar model denkleme göre

tahmin edilen değerler ile gözlenen (deneysel) değerlerin % 99 oranında uyum sağladığını göstermektedir. Tahmin edilen değerler ile gözlenen değerler arasında çizilen grafiğe ait korelasyon katsayısı 0.99 olarak bulunmuştur.

3- Tepki-Yüzey Metodolojisi kullanılarak elde edilen grafiklerin değerlendirilmesi sonucunda belirlenen optimum koşullar aşağıda verilmiştir.

Katalizör/yağ ağırlık oranı: 0.0075
Yağ/metanol mol oranı: 1/6
Sıcaklık: 55^0C

Bu koşullarda üretilen ester ürünün özellikleri belirlenmiştir.

4-Ester ürünün özellikleri TS EN 14214 standardına göre değerlendirilmiştir. Ürünün özellikleri oksidasyon stabilitesi ve soğukta filtre tıkanma noktası dışında standart değerlerle uyumludur. Bu standart dışı iki özellik katkı maddeleri kullanımı ile iyileştirildiğinde ürün biyodizel olarak değerlendirilebilir.

5-Ester ürün tekstil, kozmetik endüstrisinde ve yağlama yağı üretiminde girdi olarak kullanılabilir.

6-Etleme atığı yağı-alkoliz reaksiyonuna farklı alkollerin ve farklı katalizör tiplerinin etkisi incelenebilir.

7-Ester ürünün farklı sektörlerde girdi olarak değerlendirilmesi de incelenebilecek diğer bir konu olarak ele alınabilir.

KAYNAKLAR

[1] Piri, E., 2003. Ayçiçek asidik yağının enzimatik esterleşmesi, *Yüksek Lisans Tezi,* İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[2] Gerpen, J. V., 2005. Biodiesel processing and production, *Fuel Processing Technology,* **86**, 1097-1107.

[3] Esen, A., 2003. Fındık yağı-metanol enzimatik alkoliz reaksiyonunun incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi,* İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[4] Demirkol, S., 2004. Soya yağının enzimatik alkolizi ile yağ asidi metil esteri üretiminin optimizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi,* İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[5] Khan, A. K., 2002. Research into biodiesel kinetics catalyst and development, The University of Quennsland, Aystralia.

[6] Oğuz, H. ve Öğüt, H., 2001. Tarım traktörlerinde bitkisel kökenli yağ ve yakıt kullanımı, *Selçuk-Teknik Online Dergisi,* **2** ,1-20.

[7] Yakalı, T. ve Dikmen, Y., 1994. Deri Teknolojisi Yaş İşlemler, Özen Ofset Matbaacılık, İzmir.

[8] Toptaş, A., 1993. Deri Teknolojisi, Sade Ofset Matbaacılık, İstanbul.

[9] Makine Online Merkez, 2006. Deri sektörü makineleri tanıtım internet sayfası, www.makine.onlinemerkez.com/makineler_deri_makinalari .

[10] Dikmen, Y., Oyman, G. ve Sepici, T., 2004. Deri endüstrisinde oluşan etleme atıklarından yararlanma olanakları, *1. Ulusal Deri Sempozyumu*, İzmir, Türkiye, 7-8 Ekim, s. 235-244

[11] Türkiye Deri Sanayicileri Derneği, 2006. Üyeler internet sayfası, www.tdsd.org.tr .

[12] Gül, Ö.F., 2005. Atık aktifleştirilmiş ağartma toprağının biyodizel üretiminde değerlendirilmesi ve optimizastonu, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[13] Bektaş, İ., 2006. Tripalmitinin kaprik asit ile enzimatik asidolizi : Tepki Yüzey Metedolojisi ile reaksiyon koşullarının optimizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi,* İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[14] Cornell, J. A., 1990. How to Apply Response Surface Methodology, Quality Pres, American Society for Quality, USA.

[15] Myers, R. H. and Montgomery, D. C., 1995. Response Surface Methodology, process and product optimisation using designed experiments, John Wilwy & Sons, Inc. New York.

[16] Neter, J., Wasserman, W. and Whitemore, G. A., 1999. Applied Statistics, Allyn and Bacon, New York

[17] Collins, C. A. and Seeney, F. M., 1999. Statistical experiment design and interpretation: an inttroduction with agricultural exampels, Wiley, Chichester.

[18] Çolak, S., Zengin, G., Özgünaylar, H. and Sarı, O., 2006. Biodiesel from fleshing: Utilisation of leather industry pre-fleshings in biodiesel production, *JALCA*, **C 4-100**, 133-164.

[19] Alcantara, R., Amores, J., Canoira, L., Fidalgo, E., Franco, M. J. and Navarro, A., 2000. Catalytic production of biodiesel from soy-bean oil, used frying oil and tallow, *Biomasand Bioenergy*, **18**, 515-527.

[20] Çetinkaya, M. and Karaosnamoğlu, F., 2004. Optimization of base-catalyzed transesterification reaction of used cooking oil, *Energy and Fuels*, **18**, 1888-1895.

[21] Dorado, M. P., Ballesteros, E., Mittelbach, M. and Lopez, F. J., 2004. Kinetic parameters affecting the alcali-catalyzed transesterification process of used olive oil, *Energy and Fuels*, **18**, 1457-1462.

[22] Ma, F., Clements, L. D. and Hana, M.A., 1998. The effect of free faty acids and water on transesterification of beef tallow, *American Society of Agricultural Engineers*, **41(5),** 1261-1264

[23] Zheng, D. and Hana, M. A., 1996. Preparation and properties of methyl esters of beef tallow, *Bioresource Technology*, **57,** 137-143.

[24] Leung, D. Y. C. and Guo, Y., 2006. Transesterification of neat and frying oil: Optimization for biodiesel production, *Fuel Processing Technology*, **87**, 883-890.

[25] Ce2-66, 1989. Preparation of methyl esters of fatty acids, *American Oil Chemists' Society*, Urbana.

[26] Cocks, L. V. and Van, R. C., 1966. Laboratory Handbook of Oil and Fat Analysis, *Academic Pres*, London and New York.

[27] Goodrum, J. W., Geller, D. P. and Adams, T. T., 2002. Rheological characterization of animal fats and their mixtures with # 2 fuel oil, *Biomass and Bioenergy*, **24**, 249-256.

[28] Krisnangkura, K., 1986. A simple method for estimation of cetane index of vegetable oil methyl-esters, *J AM OIL CHEM. SOC.*, **63 (4)** : 552-553.

EK A

Tablo A.1: Etleme atığı yağı-metanol alkoliz reaksiyonunda elde edilen ürün bileşimi (sıcaklık: 60 ^{0}C'de, yağ/metanol mol oranı: 1/6, katalizör/yağ ağırlık oranı: 0.010)

	İçerik (%Ağırlık)			
Süre (dakika)	YAME	TAG	MAG	DAG
2	74.85	22.15	-	-
4	83.23	16.77	-	-
5	87.63	12.37	-	-
8	88.76	11.24	-	-
10	89.93	10.07	-	-
15	94.42	5.58	-	-
20	100	-	-	-
30	100	-	-	-
45	100	-	-	-
60	100	-	-	-

Tablo A.2: Etleme atığı yağı-metanol alkoliz reaksiyonunda elde edilen ürün bileşimi (sıcaklık: 60 ^{0}C'de, yağ/metanol mol oranı: 1/6, katalizör/yağ ağırlık oranı: 0.0075)

	İçerik (%Ağırlık)			
Süre (dakika)	YAME	TAG	MAG	DAG
2	68.03	28.66	-	3.31
4	85.59	14.41	-	-
10	89.70	10.30	-	-
15	93.27	6.73	-	-
20	100	-	-	-
30	100	-	-	-
45	100	-	-	-
60	100	-	-	-

Tablo A.3: Etleme atığı yağı-metanol alkoliz reaksiyonunda elde edilen ürün bileşimi (sıcaklık: 60 ^{0}C, yağ/metanol mol oranı: 1/6, katalizör/yağ ağırlık oranı: 0.0050)

	İçerik (%Ağırlık)			
Süre (dakika)	YAME	TAG	MAG	DAG
2	65.12	34.88	-	-
4	71.02	28.98	-	-
8	72.20	27.80	-	-
10	74.96	25.04	-	-
15	78.94	21.06	-	-
20	81.69	18.31	-	-
30	83.47	16.53	-	-
45	85.36	14.64	-	-
60	87.03	12.97	-	-
120	100	-	-	-

Tablo A.4: Etleme atığı yağı-metanol alkoliz reaksiyonunda elde edilen ürün bileşimi (sıcaklık: 60 ^{0}C'de, yağ/metanol mol oranı: 1/6, katalizör/yağ ağırlık oranı: 0.0025)

	İçerik (%Ağırlık)			
Süre (dakika)	YAME	TAG	MAG	DAG
2	25.34	68.97	-	5.70
4	37.69	57.21	-	5.10
8	41.90	50.51	-	7.59
10	46.12	47.48	-	6.40
15	48.20	47.50	-	4.30
20	50.13	45.85	-	4.02
30	51.36	43.70	-	4.94
45	52.16	42.91	-	4.93
60	53.78	10.96	-	5.26
120	55.02	40.55	-	4.43

Tablo A.5: Etleme atığı yağı-metanol alkoliz reaksiyonunda elde edilen ürün bileşimi (sıcaklık: 55 ^{0}C'de, yağ/metanol mol oranı: 1/6, katalizör/yağ ağırlık oranı: 0.0075)

	İçerik (%Ağırlık)			
Süre(dakika)	YAME	TAG	MAG	DAG
2	75.87	24.13	-	-
4	83.70	16.30	-	-
5	84.08	15.92	-	-
8	86.44	9.23	4.33	-
10	95.05	4.95	-	-
15	100	-	-	-
20	100	-	-	-
30	100	-	-	-
45	100	-	-	-
60	100	-	-	-

Tablo A.6: Etleme atığı yağı-metanol alkoliz reaksiyonunda elde edilen ürün bileşimi (sıcaklık: 50 ^{0}C'de, yağ/metanol mol oranı: 1/6, katalizör/yağ ağırlık oranı: 0.0075)

	İçerik (%Ağırlık)			
Süre(dakika)	YAME	TAG	MAG	DAG
2	74.75	21.73	-	3.52
4	89.09	9.27	-	1.64
8	92.63	7.37	-	-
10	92.87	7.13	-	-
15	100	-	-	-
20	100	-	-	-
30	100	-	-	-
45	100	-	-	-
60	100	-	-	-

Tablo A.7: Etleme atığı yağı-metanol alkoliz reaksiyonunda elde edilen ürün bileşimi (sıcaklık: 45 ^{0}C'de, yağ/metanol mol oranı: 1/6, katalizör/yağ ağırlık oranı: 0.0075)

	İçerik (%Ağırlık)			
Süre(dakika)	YAME	TAG	MAG	DAG
2	66.07	30.20	-	3.73
4	84.78	9.65	5.67	-
8	84.92	10.05	5.04	-
10	88.98	11.02	-	-
15	92.84	7.16	-	-
20	94.58	5.42	-	-
30	100	-	-	-
45	100	-	-	-
60	100	-	-	-

Tablo A.8: Etleme atığı yağı-metanol alkoliz reaksiyonunda elde edilen ürün bileşimi (sıcaklık: 40 ^{0}C'de, yağ/metanol mol oranı: 1/6, katalizör/yağ ağırlık oranı: 0.0075)

	İçerik (%Ağırlık)			
Süre(dakika)	YAME	TAG	MAG	DAG
2	61.25	35.28	-	3.47
4	77.19	22.81	-	-
8	80.60	19.40	-	-
10	83.97	16.03	-	-
15	85.95	14.05	-	-
20	86.27	13.73	-	-
30	88.09	11.91	-	-
45	91.07	8.93	-	-
60	100	-	-	-

Tablo A.9: Etleme atığı yağı-metanol alkoliz reaksiyonunda elde edilen ürün bileşimi (sıcaklık: 50 ^{0}C'de, yağ/metanol mol oranı: 1/5, katalizör/yağ ağırlık oranı: 0.0075)

	İçerik (%Ağırlık)			
Süre(dakika)	YAME	TAG	MAG	DAG
2	67.64	30.17	-	2.20
4	76.33	23.67	-	-
8	77.38	22.62	-	-
10	85.54	14.46	-	-
15	94.06	-	-	5.94
20	100	-	-	-
30	100	-	-	-
45	100	-	-	-
60	100	-	-	-

Tablo A.10: Etleme atığı yağı-metanol alkoliz reaksiyonunda elde edilen ürün bileşimi (sıcaklık: 50 ^{0}C'de, yağ/metanol mol oranı: 1/4, katalizör/yağ ağırlık oranı: 0.0075)

	İçerik (%Ağırlık)			
Süre(dakika)	YAME	TAG	MAG	DAG
2	56.92	39.85	-	3.23
4	70.48	29.52	-	-
8	73.08	26.92	-	-
10	81.63	18.37	-	-
15	82.10	17.90	-	-
20	83.10	16.99	-	-
30	83.41	16.56	-	-
45	84.02	15.98	-	-
60	84.51	15.47	-	-

Tablo A.11: Etleme atığı yağı-metanol alkoliz reaksiyonunda elde edilen ürün bileşimi (sıcaklık: 50 ^{0}C'de, yağ/metanol mol oranı: 1/3, katalizör/yağ ağırlık oranı: 0.0075)

	İçerik (%Ağırlık)			
Süre (dakika)	YAME	TAG	MAG	DAG
2	51.98	45.42	-	2.60
4	53.37	45.17	-	1.46
8	58.75	41.26	-	-
10	61.36	38.64	-	-
15	62.38	37.62	-	-
20	64.21	35.79	-	-
30	65.69	34.31	-	-
45	66.57	33.43	-	-
60	68.82	31.18	-	-

Tablo A.12: Etleme atığı yağı-metanol alkoliz reaksiyonunda elde edilen ürünün yağ asidi metil ester içeriği üzerine katalizör/yağ ağırlık oranının etkisi (sıcaklık:60 ^{0}C, yağ/metanol mol oranı1/6, süre 20 dakika)

Katalizör/yağ ağırlık oranı	YAME (% Ağırlık)
0.0025	50.13
0.0050	81.69
0.0075	100
0.010	100

Tablo A.13: Etleme Atığı Yağı-Metanol alkoliz reaksiyonunda elde edilen ürünün yağ asidi metil ester içeriği üzerine sıcaklığın etkisi (katalizör/yağ ağırlık oranı 0.0075, yağ/metanol mol oranı1/6, süre 20 dakika)

Sıcaklık (^{0}C)	YAME (% Ağırlık)
40	86.27
45	94.58
50	100
55	100
60	100

Tablo A.14: Etleme atığı yağı-metanol alkoliz reaksiyonunda elde edilen ürünün metil ester içeriği üzerine yağ/metanol mol oranının etkisi. (katalizör/yağ ağırlık oranı 0.0075, sıcaklık 50 ^{0}C , süre 20 dakika)

Yağ/Metanol mol oranı	YAME (% Ağırlık)
1/3	64.21
1/4	83.10
1/5	100
1/6	100

ÖZGEÇMİŞ

1975 yılında Manisa' da doğdu. İlköğrenimini İstanbul'da İbrahim Aleaddin Gövsa İlköğretim Okulu'nda, orta ve lise öğrenimini İstanbul'da Cağaloğlu Anadolu Lisesi'nde tamamladı. 1992 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü'ne girdi ve 1997 yılında lisans eğitimini tamamladı. Sekiz yıl özel sektörde çalıştıktan sonra 2005 yılında Yüksek Lisans öğrenimine başladı. Halen İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsüne bağlı Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine devam etmektedir.