

**KIZARTMA YAĞININ VE BİYODİZELİN ADSORPSİYON
YÖNTEMİ İLE SAFLAŞTIRILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kim. Müh. Özlem ATAÇ
506031021**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 8 Temmuz 2005
Tezin Savunulduğu Tarih : 1 Haziran 2005**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Selma TÜRKEY
Diğer Jüri Üyeleri Prof. Dr. Salih DİNÇER (YTÜ)
Doç. Dr. Ahmet SİRKECİOĞLU (İTÜ)**

HAZİRAN 2005

ÖNSÖZ

Bu çalışmada kızartma yağının ve biyodizelin adsorpsiyon yöntemi ile rafinasyonu incelenmiştir.

Tez çalışmam süresince, bilgi ve yardımlarını esirgemeyen, bana her konuda büyük bir özveriyle yardımcı olan ve daima yol gösteren değerli hocam Sayın Prof. Dr. Selma TÜRKAY'a en içten teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım. Tüm eğitim ve öğrenim hayatım boyunca bana emek vermiş tüm hocalarıma ve çalışmalarım sırasında gaz kromatografisi cihazını kullanmama izin veren Sayın Prof. Dr. H. Ayşe AKSOY'a yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Laboratuar çalışmam sırasında bana yardımcı olan, bilgi ve desteğini esirgemeyen değerli hocam Ar. Gör. Dr. Sevil ÖZGÜL YÜCEL'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca maddi ve manevi her türlü destekleriyle bana güç veren tüm aileme, özellikle görüş ve önerileriyle yolumu aydınlatan biricik annem Hatice ATAÇ'a en içten ve sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2005

Özlem ATAÇ

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	v
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÖZET	viii
SUMMARY	ix
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. TEORİK BİLGİLER	4
2.1. Biyodizel	4
2.1.1. Transesterifikasyon	7
2.2. Kızartma Yağı ve Rejenerasyonu	10
2.2.1. Kızartma Sırasında Yağda Meydana Gelen Değişimler	12
2.2.1.1. Hidroliz	13
2.2.1.2. Oksidasyon	14
2.2.1.3. Polimerizasyon	16
2.2.2. Kullanılmış Kızartma Yağının Rejenerasyonu	18
2.3. Kullanılmış Kızartma Yağından Biyodizel Üretimi ve Saflaştırılması ...	21
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	27
3.1. Kullanılan Ham Maddeler	27
3.1.1. Kullanılmış Kızartma Yağı	27
3.1.2. Kimyasal Maddeler	28
3.2. Çalışma Yöntemi	29
3.2.1. Adsorpsiyon Deneyleri	29
3.2.2. Biyodizel Üretimi ve Rafinasyonu	29
3.2.3. Kullanılan Analiz Yöntemleri	30
3.2.3.1. Asit Değerinin Saptanması	30
3.2.3.2. Polar Madde İçeriğinin Saptanması	30
3.2.3.3. Oksidasyon Stabilitésinin Saptanması	31
3.2.3.4. Absorbans Değerinin Saptanması	31
3.2.3.5. Yağ Asidi Bileşiminin Saptanması	32
3.2.3.6. İnce Yüzey Kromatografisi ile Yağların ve Biyodizelin Kalitatif Bileşiminin İncelenmesi	32

4. DENEY SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ	33
4.1. Kızartma Yağının Karakterizasyonu	33
4.2. Kullanılmış Kızartma Yağının Magnesol XL ile Adsorpsiyonu	33
4.3. Biyodizelin Adsorpsiyonu	45
4.4. Rafine Edilmiş Kızartma Yağından Elde Edilen Biyodizel ve Adsorbsiyonu	53
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	56
KAYNAKLAR	59
ÖZGEÇMİŞ.....	63

KISALTMALAR

AD	: Asit Değeri
TPM	: Toplam Polar Madde (Total Polar Material)
OSI	: Oksidasyon Stabilitesi (Oil Stability Index)
Abs.	: Absorbans
M-XL	: Magnesol XL
KKY	: Kullanılmış Kızartma Yağı
FID	: Alev İyonizasyon Dedektörü (Flame Ionization Detector)
ME	: Metil Ester
SYA	: Serbest Yağ Asidi
K.K.	: Kolon Kromatografisi
İD	: İyileşme Derecesi

TABLO LİSTESİ

	<u>SayfaNo</u>
Tablo 2.1. 2004 yılında ülkelere göre biyodizel üretim kapasiteleri	6
Tablo 2.2. EN 14214 biyodizel standartları	11
Tablo 2.3. Kızartma yağında oluşan değişimler	17
Tablo 2.4. Kızartma yağı bozunmasını etkileyen faktörler	18
Tablo 2.5. Kızartma yağının uçucu ve uçucu olmayan bozunma ürünleri	18
Tablo 3.1. Magnesol XL'in özellikleri	29
Tablo 3.2. Gaz kromatografisi analiz koşulları.....	32
Tablo 4.1. Kızartma yağının özellikleri.....	33
Tablo 4.2. Kızartma yağının yağ asidi bileşimi	34
Tablo 4.3. 24 ⁰ C'de magnesol XL ile adsorpsiyon sonunda elde edilen yağların özellikleri.....	34
Tablo 4.4. 24 ⁰ C'deki adsorbsiyon sonucu sağlanan iyileşme değerleri.....	36
Tablo 4.5. 65 ⁰ C'de adsorbsiyonu yapılan kızartma yağının özellikleri.....	37
Tablo 4.6. 100 ⁰ C'de adsorbsiyonu yapılan kızartma yağının özellikleri.....	37
Tablo 4.7. 150 ⁰ C'de adsorbsiyonu yapılan kızartma yağının özellikleri.....	338
Tablo 4.8. Farklı sıcaklıklardaki adsorbsiyonla sağlanan iyileşme dereceleri.....	38
Tablo 4.9. Ayçiçek yağının magnesol XL olmadan ve magnesol XL ile birlikte 150 ⁰ C 'da ısıtılması sonuçları	43
Tablo 4.10. Adsorbsiyonu yapılan bir yağın zamanla özelliklerindeki değişimler.....	45
Tablo 4.11. Kızartma yağından üretilen biyodizel I ve II'nin özellikleri....	46
Tablo 4.12. Biyodizel I numunesinin adsorpsiyon sonrası asit değerleri.....	47
Tablo 4.13. Biyodizel I numunesinin adsorpsiyon sonrası TPM içeriği.....	48
Tablo 4.14. Biyodizel I numunesinin adsorpsiyon sonrası adsorbans değerleri.....	49
Tablo 4.15. Biyodizel II için adsorbansın sıcaklığa bağlı değişimi.....	49
Tablo 4.16. Biyodizel I numunesinin adsorpsiyon sonrası OSI değerleri.....	51
Tablo 4.17. 150 ⁰ C'de Biyodizel II ve Biyodizel II+%2 M-XL 'in özellikleri	51
Tablo 4.18. Farklı sıcaklıklarda %2 magnesol ile rafine edilmiş biyodizellerin yağ asidi bileşimleri.....	53
Tablo 4.19. Rafine kızartma yağının özellikleri.....	53
Tablo 4.20. B III-1, B III-2, B IV-1 ve B IV-2 ürünlerinin özellikleri.....	55

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1.	Biyodizel üretiminde kullanılan bitkisel kaynakların üretimdeki payları 6
Şekil 2.2.	Trigliseridlerin alkolle transesterifikasyonu 7
Şekil 2.3.	Biyodizel üretimi blok akım diyagramı 9
Şekil 2.4.	Kızartma sırasında meydana gelen fiziksel ve kimyasal değişimler..... 14
Şekil 2.5.	Kızartma sırasında yağlardaki hidroliz reaksiyonları..... 15
Şekil 2.6.	Kızartma sırasında yağlardaki oksidasyon reaksiyonları..... 16
Şekil 2.7.	Kızartma sırasında yağların polimerizasyon reaksiyonları..... 17
Şekil 4.1.	Kızartma yağı ve polar ve polar olmayan bileşenlerinin kromatogram örneği..... 35
Şekil 4.2.	Adsorplayıcı miktarına göre SYA, TPM ve absorbans değerlerinde sağlanan iyileşme yüzdelерinin değişimi 36
Şekil 4.3a.	Dört farklı sıcaklıkta yürütölen adsorpsiyon deneyleri sonucunda yağların asit değерlerinin değışimi 39
Şekil 4.3b.	Dört farklı sıcaklıkta yürütölen adsorpsiyon deneylerinde yağların asit değерlerinde sağlanan iyileşme derecelерinin değışimi..... 39
Şekil 4.4a.	Farklı sıcaklıklar için magnesol XL miktarının artmasıyla yağların toplam polar madde içeriklerinin değışimleri 40
Şekil 4.4b.	Farklı sıcaklıklar için magnesol XL miktarının artmasıyla yağların toplam polar madde içeriklerinde sağlanan iyileşme derecelерinin değışimleri..... 40
Şekil 4.5.	Testo cihazı ile ölçölen toplam polar madde içeriklerinin değışimleri..... 41
Şekil 4.6a.	Dört farklı sıcaklıkta yürütölen adsorpsiyon deneyleri sonucunda absorbans değерlerinin değışimi..... 41
Şekil 4.6b.	Dört farklı sıcaklıkta yürütölen adsorpsiyon deneylerinde absorbans değерlerinde sağlanan iyileşme derecelерinin değışimi..... 42
Şekil 4.7a.	Farklı sıcaklıklarda yürütölen adsorpsiyon deneyleri sonucunda OSI değерlerinin değışimi..... 44
Şekil 4.7b.	Farklı sıcaklıklarda yürütölen adsorpsiyon deneylerinde OSI değерlerinde sağlanan iyileşme derecelерinin değışimi..... 44
Şekil 4.8a	Biyodizel I'ın adsorpsiyonu sonucu polar madde içeriğinin değışimi 48
Şekil 4.8b	Biyodizel I'ın adsorpsiyonu sonucu polar madde ve iyileşme derecelерinin değışimi..... 48
Şekil 4.9a.	Biyodizel I'ın adsorpsiyonu sonucu absorbans değерinin değışimi
	50
Şekil 4.9b.	Biyodizel I'ın adsorpsiyonu sonucu absorbans iyileşme derecelерinin değışimi..... 50
Şekil 4.10a.	Biyodizel I'ın adsorpsiyonu sonucu OSI değерlerinin değışimi. 52
Şekil 4.10b.	Biyodizel I'ın adsorpsiyonu sonucu OSI iyileşme derecelерinin değışimi..... 52

KIZARTMA YAĞININ VE BİYODİZELİN ADSORPSİYON YÖNTEMİ İLE SAFLAŞTIRILMASI

ÖZET

Gıdaların pişirilmesi amacıyla yaygın olarak kullanılan kızartma işlemi sırasında sıcaklık, nem ve oksijen etkisi ile oluşan oksidasyon, polimerizasyon ve hidroliz reaksiyonları nedeni ile kızartma yağında çeşitli bozunma ürünleri oluşur. Polar yapıdaki bu safsızlıkların bir kısmı sağlığa zararlı olduğundan, miktarları izin verilen sınır değere ulaşmadan kullanımdan çekilirler. Kullanılmış kızartma yağları çeşitli adsorplayıcılarla rejenere edilerek tekrar kızartma işleminde kullanılabilir. Bu yağların değerlendirilmesinde en akılcı yöntemlerden birisi de biyodizel üretiminde ham madde olarak kullanılmasıdır. Bu amaçla 1990 yıllarında yoğunlaşan çalışmalar sonucunda 1994 yılında Avusturya’da endüstriyel ölçekte kullanılmış kızartma yağından biyodizel üretimi ve tüketimi başlamıştır. Halen bu kaynaktan yapılan üretim miktarı toplam biyodizel üretiminin %1’i seviyesine ulaşmıştır.

Biyodizelin yakıt özellikleri, transesterleşme reaksiyonu sırasındaki ve sonrasındaki üretim ve saflaştırma koşullarına olduğu kadar kullanılan ham maddenin kalitesine de bağlıdır. Özellikle kullanılmış kızartma yağının toplam polar madde ve oligomerik madde içerikleri, bu yağdan üretilen biyodizelin viskozitesini ve Konradson karbon bakiyesini doğrudan etkileyen özellikleridir. Dolayısıyla kullanılmış kızartma yağından üretilen biyodizelin standartlara uygun olması için üretim sonrası rafinasyon işleminden geçmesi zorunludur. Üretim sonrası ham biyodizel yaygın olarak uygulanan rafinasyon işlemi su ile yapılan yıkama işlemidir. Su ile yıkama sırasında ham biyodizelde bulunan alkali katalizör, sabun, metanol ve gliserin gibi safsızlıklar suda çözünerek biyodizelden ayrılırlar. Ancak su ile yıkama işlemi, ham biyodizelde bulunabilen dimerik maddelerin giderilmesi için yeterli değildir. Son yıllarda kullanılmış kızartma yağının rejenerasyonunda olduğu gibi, adsorpsiyon işlemi ile biyodizelin saflaştırılması önerilmektedir. Bu amaçla denenen ve olumlu sonuçlar alınan adsorplayıcı magnezyum silikattır.

Bu çalışmada da hem kullanılmış kızartma yağının hem de bu yağdan üretilen biyodizelin magnezyum silikat ile adsorpsiyonu incelenerek, bu işleme sıcaklık ve adsorplayıcı miktarının etkisi belirlenmiştir. Elde edilen en önemli sonuç, hem biyodizelin hem de biyodizelin magnezyum silikat ile adsorpsiyonunda, sıcaklık arttıkça adsorpsiyon sırasında, magnezyum silikatın katalitik etkisi ile yağın oksidasyonunun da yürüdüğü saptanmıştır. Bu nedenle rafinasyon işlemi mutlaka 100⁰ C ‘ın altındaki sıcaklıklarda yürütülmelidir. Bu durumda adsorplayıcı miktarı arttıkça, serbest yağ asitleri ile polar maddelerin adsorplanan miktarları artmaktadır. Çalışmanın son kısmında, magnezyum silikat ile rejenere edilen kızartma yağından biyodizel üreterek, elde edilen biyodizelin özellikleri doğrudan kızartma yağından üretilen biyodizelin özellikleri ile karşılaştırılmıştır. Sonuç olarak magnezyum silikat ile adsorpsiyon işlemi, hem kızartma yağının hem de biyodizelin saflaştırılmasında kullanılabilecek etkin bir saflaştırma yöntemidir.

PURIFICATION OF USED FRYING OIL AND BIODIESEL WITH ADSORBENT TREATMENT

SUMMARY

Deep-fat frying is one of the most popular procedures for food preparation, and due to the thermal, oxidative, or hydrolytic reactions occurring during frying, used oil contains many degradation compounds such as cyclic monomers, dimers, polymers of triglycerides, partial glycerides, FFA. All these degradation products are defined as polar compounds, and in most countries used frying oil is assessed according to its total polar content (TPC). Belgium, the Czech Republic, France and Italy have set a maximum PC level of 25%. Discharged frying oil still contains a large proportion of valuable compounds, 40-70 % unchanged triglycerides, and are evaluated as a cheap material for biodiesel production. The fuel quality of biodiesel depends upon factors that arise during and following transesterification, and on the quality of the used frying oil. In order to obtain biodiesel to meet all specifications, a refining step must be performed after transesterification. This is usually carried out by water washing of crude biodiesel. Adsorbent treatment is another process which can be used with or instead of water washing.

In this study, the treatment of an used sunflower oil which contains 18.6 % of TPC, and the treatment of the biodiesel produced from it with an synthetic magnesium silicate as adsorbent were investigated. The effects of the temperature and the adsorbent amount on the adsorption were determined, and it was found that at 150 °C which is the temperature usually used for the regeneration of used frying oil, magnesium silicate acts as catalyst to increase the TPC and also as adsorbent to decrease the TPC. At temperature below 100 °C, treatment with magnesium silicate of both of the used frying oil and of the biodiesel improves the fuel properties of the product, and showed some advantages compared to the water washing step.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Dünyada yemeklik bitkisel yağ tüketimi yılda 60 milyon ton civarındadır ve bu miktarın önemli bir kısmı gıdaları kızartarak pişirmek için kullanılır [1]. Kızartma sırasında sıcaklık, nem ve oksijen etkisi ile yürüyen polimerizasyon, oksidasyon ve hidroliz reaksiyonları sonucu yağda çeşitli bozunma ürünleri oluşur. Polar yapıdaki bu safsızlıkların bir kısmı sağlığa zararlı olduğundan, miktarları izin verilen sınır değere ulaşmadan kullanımdan çekilirler. Atık kızartma yağlarının biyodizel üretiminde ham madde olarak kullanımı 1990'lı yılların başında Avusturya'da başlamış ve Hollanda, İngiltere, Fransa gibi ülkelerde giderek yaygınlaşmıştır [2]. Avrupa Birliğinin üye ülkelere 2005 yılında tüm taşıt yakıtlarının en az % 2'sinin ve 2010 yılında ise % 5.75'inin biyoyakıtlarla sağlanmasını tavsiye etmesinden sonra, bu ucuz hammaddenin yakıt amaçlı değerlendirilmesi önem kazanmıştır.

Biyodizelin yakıt özellikleri, başlıca transesterifikasyon reaksiyonu sırasındaki ve sonrasındaki üretim ve saflaştırma koşullarına bağlı olan metil ester içeriği, katalizör ve alkol kalıntıları gibi özelliklerine göre değişebilir [3]. Biyodizelin özelliklerine etki eden bir diğer önemli faktör üretiminde kullanılan ham yağın veya kullanılmış kızartma yağının kalitesidir. Kızartma sırasında sıcaklığın ve oksijenin etkisi ile başlayan serbest radikal oluşumunu takiben doymuş ve doymamış aldehitler, ketonlar, hidrokarbonlar, laktonlar, alkoller, asitler gibi çeşitli oksidasyon ürünleri oluşur. Polimerizasyon reaksiyonları sonucunda da birçok dimerik ve oligomerik asitlerin, gliseridlerin miktarı artar. Hidroliz reaksiyonu ile de serbest yağ asitleri ve kısmi gliseridler oluşur. Tüm bu safsızlıklar yağın toplam polar madde içeriğini oluşturur ve pek çok ülkede kızartma yağlarının kullanımdan çekilmesi için izin verilen maksimum polar madde içeriği % 24- 25'dir [4].

Kızartma yağının değerlendirilmesinde bir diğer kriter, toplam oligomer trigliserid içeriğidir ve bunun üst sınır değeri de % 10-16 arasında değişmektedir. Biyodizel üretiminde kullanılan kızartma yağının özellikle oligomerik madde içeriği bu

yağdan üretilen biyodizelin viskozitesinin ve Konradson Karbon artığı değerinin artmasına neden olmaktadır [3]. Sonuç olarak kullanılmış kızartma yağından biyodizel üretildiğinde, reaksiyon ürünü ham biyodizel, hem transesterifikasyon reaksiyonuna bağlı olarak hem de kızartma yağının kalitesine bağlı olarak değişen cins ve miktarlarda yakıt özelliklerini bozan safsızlıklar içermektedir. Bu nedenle biyodizel üretiminde önemli bir kademe, ham ürünün biyodizel spesifikasyonunu sağlayabilmesi için saflaştırılması işlemidir.

Transesterifikasyon reaksiyonundan ve gliserin fazının ayrılmasından sonra ele geçen ham biyodizele sıklıkla uygulanan rafinasyon işlemi sırası ile, metanolü gidermek için distilasyon, alkali katalizör, sabun, metanol ve gliserini gidermek için su ile yıkama, santrifujleme, son olarak da kurutma kademelerinden oluşmaktadır. Ham biyodizeli saflaştırmak üzere kullanılan bir diğer etkili yöntem yağ asidi metil esterlerinin distilasyonudur [5]. Son yıllarda ise ham biyodizelin adsorpsiyonla saflaştırılması üzerine çalışmalar başlamıştır. Aslında kullanılmış kızartma yağlarının bazı ticari adsorplayıcılarla rejenere edilerek tekrar kullanıma sokulması daha eski bir teknolojidir. Bu maksatla en çok kullanılan adsorplayıcı sentetik magnezyum silikattır. The Dallas Group of America Firması Magnesol XL isimli ürünlerini kullanılmış kızartma yağının rejenerasyonu için pazarlamaktadır. Aynı firma son yıllarda ham biyodizelin magnezyum silikat ile 75-80⁰ C sıcaklıklarda muamele edilmesinin, su ile yıkama işlemine alternatif olarak kullanılabileceğini bildirmişlerdir [6,7,8].

Literatürde özellikle kullanılmış kızartma yağlarının rejenerasyonu amacı ile adsorpsiyon işleminin uygulandığı çalışmalar incelendiğinde, bazılarının 150⁰C sıcaklığında, bazılarının ise ortam sıcaklığında yürütüldüğü görülmektedir. Pirinç kabuklarından üretilen magnezyum silikatın kullanılmış kızartma yağının ve biyodizelin rafinasyonu için denendiği bir çalışmada, 150⁰C sıcaklıkta yürütülen adsorpsiyon deneyleri sonunda, kızartma yağının asit değerinde bir azalma görülürken toplam polar madde içeriğinde bir artma saptanmıştır [9]. Bu artış önce deney hatası olarak yorumlanmış, ancak Buczek ve Czepirski'nin bulguları ile bu görüş değişmiştir. Şöyle ki Buczek ve Czepirski kullanılmış kızartma yağının 75⁰C'de magnezyum silikat ile muamele edilmesinin yağın asit sayısı ile rengini azalttığını, buna karşın oksidasyon ürünleri ile doymamış madde miktarını artırdığını saptamışlardır [10]. Kızartma yağının adsorpsiyonunun incelendiği pek çok çalışma

tekrar incelendiğinde, bazılarının oda sıcaklığında, bazılarının ise 150⁰C’de yürütölmelerine rağmen hiçbir çalışmada Buczek ve Czepirski’nin sonuçlarını doğrulayan bulgulara rastlanılmamıştır. Biyodizelin adsorpsiyonu ile ilgili sınırlı çalışmada da adsorpsiyon sırasında herhangi bir reaksiyon olduğuna ilişkin bir bilgi yayınlanmamıştır. Bu nedenle bu çalışmada, adsorpsiyon sıcaklığı önemli bir değişken olarak ele alınarak, hem kızartma yağının hem de biyodizelin magnezyum silikat ile adsorpsiyonun incelenmesi amaçlanmıştır.

2. TEORİK BİLGİLER

2.1. Biyodizel

ASTM biyodizeli, bitkisel veya hayvansal yağlardan türetilen yağ asidi zincirinin mono alkil esteri olarak tanımlanmaktadır. “Bio” kelimesi yakıtın yenilenebilir ve biyolojik olduğunu, “Dizel” kelimesi ise dizel motorlarında kullanımını ifade eder [11].

Biyodizel, hayvansal ve bitkisel yağlar gibi trigliseridlerin alkol ve katalizör varlığındaki transesterifikasyonuyla üretilir. Her çeşit kompleks yağ asidi biyodizel ve gliserin üretiminde kullanılabilir [11]. Günümüzde soya fasulyesi kullanılmış kızartma yağı, donyağı, kolza yağı, orman atıkları, kompleks yağ asitleri için iyi kaynaklardır, dolayısıyla biyodizel üretimi için de iyi kaynaklardır.

Biyodizel üretiminde kullanılan kaynaklar aşağıdaki gibi sıralanabilir [12,13].

- Soya fasulyesi, kolza, ayçiçeği yağı, mısır yağı, pamuk yağı, palm yağı gibi bitkisel kaynaklar
- Hayvansal yağlar
- Restoran atığı kızartma yağları
- Yenilebilir yağ teknolojileri yan ürünleri (asit yağı, soapstock)
- Bitkisel yağların rafine edilmesinde kullanılan ağartma toprağın

Biyodizel kaynaklarının kullanımı ülkeden ülkeye değişiklik göstermektedir. Her ülke kendi iklim koşullarına ve tarımsal üretimine bağlı olarak en çok üretilen kaynaktan biyodizel üretiminde yararlanmaktadır. Avrupa’da biyodizel üretimi için yaygın olarak kolza yağı kullanılırken, Fransa ve İtalya’da daha çok ayçiçek yağı kullanılmaktadır. Biyodizel üretimi için İngiltere’de soya yağı, Malezya’da ve tropikal iklimin olduğu diğer yerlerde genellikle palm yağı kullanılmaktadır [2].

1970'lerde pek çok gelişmiş ülke, özellikle Amerika, petrol krizi ile karşı karşıya kalmıştır. Bu da yerli kaynaklardan alternatif yakıt elde etmek amacıyla araştırmalar yapılmasını sağlamıştır. 1982'de Avusturya'da dizel yakıtın ve biyodizelin bir karışımı geliştirilmiş ve 1989'da da Amerika'da uygulama alanı bulmuştur [2].

Kanola yağı metil esteri, ticari olarak üretilen ilk biyodizeldir (1988). Bu ilk zamanlarda biyodizel teknolojisi ve yakıt kalitesi sorgulanabilir durumdadır. Fakat o zamanlardan günümüze kadar geçen yıllar boyunca, biyodizel kaynaklarının artışı, yüksek verimle çok kaynaklı üretimlerin gerçekleştirilebildiği proses teknolojisindeki gelişmeler, biyodizel standartlarındaki çarpıcı gelişmeler ve böylece yüksek yakıt kalitesinin sağlanabilmesi, dünya genelinde pek çok ülkede biyodizel üretim kapasitelerinin artması, dizel makine üreticilerinin garanti vermeleri gibi pek çok alanda büyük gelişmeler sağlanmıştır [2].

Biyodizelin yenilenebilir olması, yanma sonu ürünlerindeki karbondioksitin tekrar fotosentez çevrimine katılımını sağlar. Böylece, biyodizel dizel yakıtının sera gazları üzerindeki etkisini minimize etmektedir [14].

Biyodizel zehirli değildir ve dizel yakıtı oranla dört kat daha hızlı bozunur. Buna bağlı olarak özellikle doğal parklar, nehirler, göller gibi kolay bozulabilecek çevrelerde biyodizel kullanılabilecek en uygun yakıt türüdür.

Biyodizelin avantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir [2,14].

- Geleneksel dizel makinelerde kullanımı için ek bir modifikasyona ihtiyaç yoktur
- Dizel makinelerdeki performansı 2 numaralı dizel yakıtının performansına yakındır
- 2 numaralı dizel yakıtı her oranda karıştırılarak kullanılabilir
- Bitkisel yağlar gibi yenilenebilir kaynaklardan üretilmektedir
- Ülkelerin petrole daha az bağımlı olmalarını sağlar
- Yağlama performansı yüksektir böylece makinenin aşınmasını minimuma indirir
- Dizel yakıtı göre çok daha düşük oranda toksin egzoz emisyonuna sahiptir
- Çok çabuk bozunur

Pek çok avantajının yanı sıra, biyodizel kullanımının getirdiği bazı dezavantajlar da vardır. [12,14]

- Egzoz emisyonlarında azot oksitler (NO_x) bakımından bir artış görülebilir
- Düşük sıcaklıklarda (0°C) akma problemleri gösterebilir

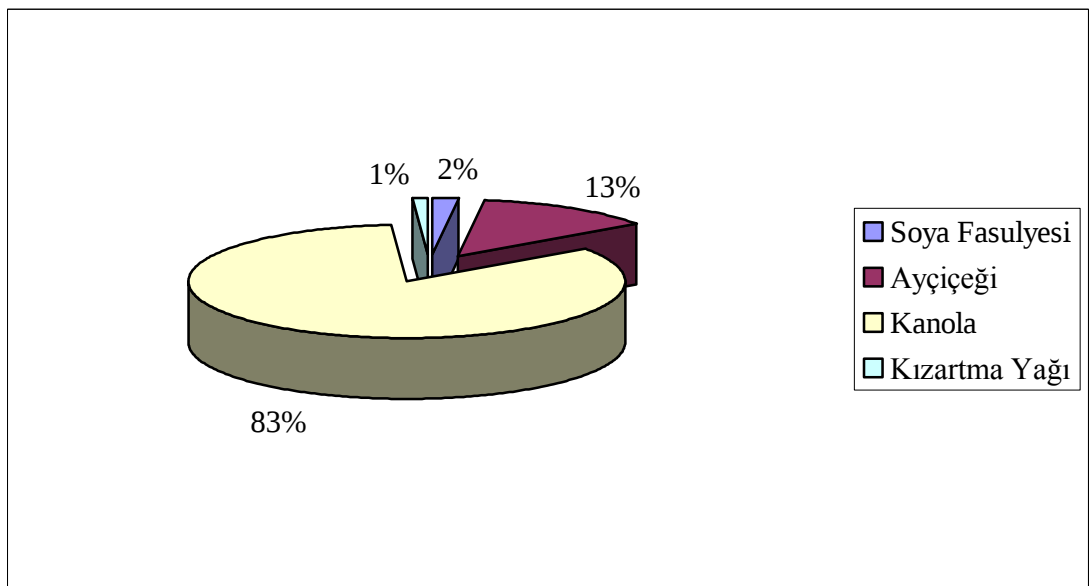
- Zaten okside olduğundan 6 aylık periyotların üzerinde depolanmamalıdır

Tablo 2.1’de 2004 yılında bazı ülkelerdeki biyodizel üretim miktarları verilmiştir.

Tablo 2.1: 2004 yılında ülkelere göre biyodizel üretim kapasiteleri [3]

Ülke	Biyodizel üretimi (ton/yıl)
Almanya	1.200.000
Fransa	440.000
İtalya	350.000
Çek Cumhuriyeti	63.000
Danimarka	60.000
Avusturya	40.000
İsveç	30.000
ABD	136.000
DİĞER	300.000
TOPLAM	2.619.000
AB Dizel İhtiyacı	243.650.000
Yağ Üretimi	15.556.000

Şekil 2.1.’de biyodizel üretiminde kullanılan bitkisel kaynakların, üretimdeki payları verilmiştir.

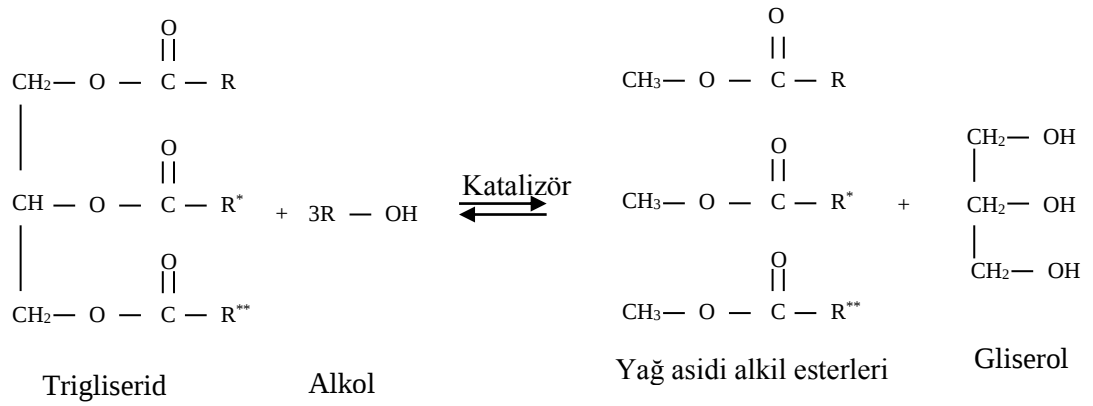


Şekil 2.1: Biyodizel üretiminde kullanılan bitkisel kaynakların üretimdeki payları [3]

Şekil 2.1'den de görüldüğü gibi, kullanılmış kızartma yağları mevcut Biyodizel üretiminin ancak % 1'lik kısmına kaynak oluşturmaktadır. En çok kullanılan kaynak ise % 83'lük oranla Kanola yağıdır.

2.1.1. Transesterifikasyon

Yağların transesterifikasyonu 1800'lerin ortasından beridir kullanılmaktadır. Bu yöntem ilk zamanlarda sabun yapımı için gliserinin ayrılması için kullanılmıştır. Bu prosesin yan ürünleri ise metil ve etil esterlerdir. Biyodizel bu esterlerin karışımıdır. Transesterifikasyonun temel prosesi bir katalizör varlığında hayvansal veya bitkisel yağların bir alkol ile reaksiyonu sonucu, gliserin ve etil veya metil esterlerinin oluşmasıdır [15]. Trigliseridlerin alkolle transesterifikasyonu Şekil 2.2.'de verilmiştir.



Şekil 2.2: Trigliseridlerin alkolle transesterifikasyonu [11]

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 [14,16].

Alkoliz reaksiyonunu hızlandırmak için asit, alkali veya enzimatik katalizörler kullanılabilir. Alkali katalizörler olarak NaOH, KOH, sodyum metoksit, sodyum etoksit, sodyum propoksit 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 da ise alkali katalizörler reaksiyonu asit katalizörlere göre daha hızlı yürüttüğünden daha çok tercih edilirler [17]. Alkali katalizörlü alkolizde, gliserollerin ve alkollerin susuz olması gerekir; çünkü su sabunlaşma reaksiyonuna sebep olur. Sabun oluşumu ester miktarını azaltır, ester ve gliserolün ayrılmasını zorlaştırır [14].

Alkolizde kullanılan asit katalizörler ise sülfürik asit, fosforik asit, hidroklorik asit, ve organik sulfonik asitlerdir. Alkali katalizörlü reaksiyonlara göre daha yavaş gerçekleştirmelerine rağmen, su ve serbest yağ asidi içeren triağılgiserollerin alkolizi için uygundur [17].

Enzimatik katalizörler olarak genellikle lipazlar kullanılır. Ancak enzimin aktivitesini korumak için reaksiyon koşullarının çok iyi denetlenmesi gerekmektedir [17]. Alkoliz reaksiyonu için katalizör olarak lipaz kullanıldığında triağılgiseroller ve kısmi gliseroller lipaz varlığında hidrolize olarak kısmi gliserol ve serbest yağ asidi verirler. Metil esterler de, metanol ve serbest yağ asidinin esterleşme reaksiyonu sonucu oluşur [14].

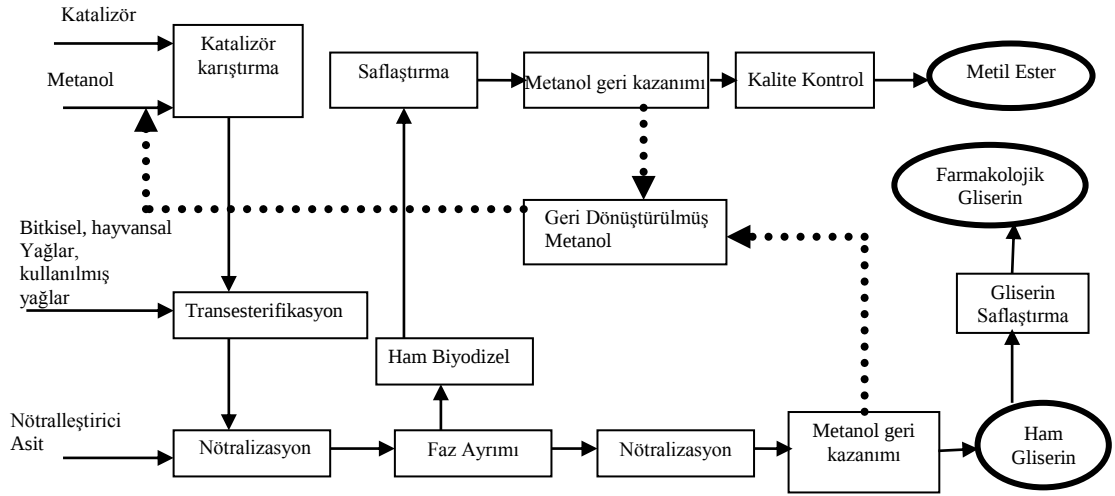
Alkoliz reaksiyonlarında sadece metanol, etanol, propanol, bütanol ve amil alkol gibi basit alkoller kullanılır. Bu alkoller arasında en çok tercih edilen alkol metanoldür. Çünkü metanol en kısa zincirli alkoldür ve ayrıca polar bir bileşiktir [16].

Alkali katalizör ile transesterifikasyon reaksiyonu için trigliserid ve alkol sudan arınmış olmalıdır. Çünkü su reaksiyonu önleyici etkiye sahiptir. Ayrıca reaksiyonda oluşan sabun, ester ürünlerini azalttığı gibi, esterin, gliserinin ve suyun ayrıştırılmasını da zorlaştırır. Trigiliseridde düşük serbest yağ asidi içeriği varsa alkali katalizörlü transesterifikasyon reaksiyonu daha verimlidir. Eğer trigliseridde daha fazla su ve serbest yağ asidi varsa asidik katalizörlü transesterifikasyon reaksiyonu kullanılır. Asidik katalizörlü reaksiyon trigliseridleri sadeleştirebileceğinden daha sonra bir alkali katalizör ile transesterifikasyon yapılabilir. Asidik katalizörlü transesterifikasyon reaksiyonunda alkol-trigliserid molar oranı daha yüksek, reaksiyon süresi daha uzundur. [14]

Baz katalizörlüğündeki transesterifikasyon yöntemi ekonomik ve yüksek verimli bir prosestir. Bunun başlıca sebepleri şunlardır [18]:

- Düşük sıcaklık ve basınçta çalışılması
- Minimum yan reaksiyon ve kısa reaksiyon süresi ile beraber yüksek verimli (%98) bir proses olması
- Başka herhangi bir ara basamağa gerek kalmadan metil esterlere direkt dönüşümün sağlanması

Günümüz ticari üretiminde egemen olan proses baz katalizörlüğündeki prosestir. Baz katalizörlüğünde biyodizel üretimi için akım şeması Şekil 2.3’de verilmiştir.



Şekil 2.3: Biyodizel üretimi blok akım diyagramı [18]

Alkali katalizli biyodizel üretimi genellikle aşağıdaki kademelerden oluşur [18].

Alkol ve katalizörün karıştırılması: Katalizör genellikle sodyum hidroksit ya da potasyum hidroksittir. Katalizör standart bir karıştırıcı kullanılarak alkolde çözülür.

Reaksiyon: Alkol-katalizör karışımı kapalı bir reaktöre beslenir ve yağ eklenir. Alkol kaybını engellemek için sistem tamamen atmosfere kapalıdır. Reaksiyonu hızlandırmak için reaksiyon alkolün kaynama noktası civarında gerçekleştirilir. (65-70°C). Ester oluşumunu arttırmak için alkolün fazlası beslenir.

Ayırma: Reaksiyon tamamlandığında gliserol ve biyodizel olmak üzere iki esas ürün ele geçer. Bu reaksiyon karışımı bazen notralizasyonu gerekli kılabilir. Gliserol biyodizele göre çok daha yoğun olduğunda gravity seperatörü ile iki faz birbirinden ayrılabilir. Bazı durumlarda daha hızlı bir ayırma için santrifüj seperatör de kullanılabilir.

Alkolün uzaklaştırılması: Gliserol ve biyodizel fazları birbirinden ayrıldıktan sonra her iki fazda da mevcut olan alkol fazlası flaş evaporasyon ya da distilasyon ile uzaklaştırılır. Diğer sistemlerde alkol önce uzaklaştırılır ve gliserol-biyodizel karışımı ayrılmadan önce nötralize edilir. Bazı proseslerde ise alkol distilasyon ile kurtarılaraq sisteme geri beslenir.

Yıkama: Gliserolden ayrıldıktan sonra bazen biyodizel safsızlıkların giderilmesi için yıkama işlemine tabi tutulur. Bazı proseslerde ise bu adıma gerek duyulmaz. Bu adım petrol yakıtları ile aynı viskoziteye sahip biyodizelin ele geçtiği son üretim kademesidir. Bazı sistemlerde daha berrak, açık renkli biyodizel elde edebilmek için ek bir distilasyon işlemi uygulanır.

Üretim işlemi sonrasında elde edilen biyodizelin önceden belirlenmiş bazı standartlara uyması gerekmektedir. Biyodizel belirlenen EN 14214 standartları Tablo 2.2’de verilmiştir.

2.2. Kızartma Yağı ve Rejenerasyonu

Kızartma işlemi, en basit olarak gıda maddesinin sıcak yağ içine dalması ve pişmesi olarak tarif edilir [19]. Geçmiş muhtemelen M.Ö. 6. yüzyıla kadar uzanan bu işlemin amacı özel bir kabuk, renk, tat ve doku oluşturarak gıdanın hızlı pişmesini sağlamaktır. Bu işlem gıda maddesine, kullanılan yağa ve kızartma yağının bizzat kendisine bağlı olan pek çok değişkeni içeren kompleks bir prosestir. Esas olarak kızartma bir dehidrasyon işlemidir ve şu üç temel karakteristiği içerir:

- Yüksek yağ sıcaklığı (160-180 C) hızlı ısı iletimi ve kısa pişme süresi sağlar,
- Ürün sıcaklığı (kabuk bölgesi hariç) 100⁰ C ‘ı geçmez,
- Suda çözünen madde kaybı minimumdur.

Kızartma işleminde ısı enerjisi bir ısı kaynağından pişirilecek olan gıda maddesine yağ ortamında iletilir. Derin kızartma (deep-frying) ısı iletim ortamının tüm yağ kütlesi olduğu, başka bir deyişle gıda maddesinin tamamının veya tamamına yakın bir kısmının yağa battığı işlemidir. Bu işlemde ısı ve kütle iletimi birlikte yürür. Isı yağdan gıdaya transfer olurken, su gıdadan buharlaşır ve yağ gıda tarafından adsorplanır.

Tablo 2.2: EN 14214 Biyodizel standartları [18]

Özellik	Birim	Limitler		Test Yöntemi
		Minimum	Maksimum	
Ester İçeriği	%	96.5		EN 14103
Yoğunluk (15 ⁰ C’de)	kg/m ³	860	900	EN ISO 3675EN / ISO 12185
Viskozite (40 ⁰ C’de)	mm ² /s	3.5	5.0	EN ISO 3104
Alevlenme Noktası	⁰ C	>101	-	ISO / CD 3679
Kükürt içeriği	mg/kg	-	10	
Karbon Atığı(%10)	%		0,3	EN ISO 10370
Setan Sayısı		51.0		EN ISO 5165
Sülfat Kül İçeriği	%	-	0.02	ISO 3987
Su İçeriği	mg/kg	-	500	EN ISO 12937
Bakır Korozyon (50 ⁰ C, 3 Saat)		Sınıf 1	Sınıf1	EN ISO 2160
Oksidasyon Stabilesi, 110 ⁰ C	saat	6		EN 14112
Asit değeri	mg KOH/g		0.5	EN 14104
İyot Değeri	%		120	EN 14111
Linolenik asit metil esterleri	%		12	EN 14103
Çoklu doymamış metil esterleri	%		1	
Metanol içeriği	%		0.2	EN 14110
Monogliserid içeriği	%		0.8	EN 14105
Digliserid içeriği	%		0.2	EN 14105
Trigliserid içeriği	%		0.2	EN 14105
Serbest Gliserol	%		0.02	EN 14105/ EN 14106
Toplam Gliserol	%		0.25	EN 14105
Alkali Metal (Na,K)	mg/kg		5	EN 14108/ EN 14109
Fosfor İçeriği	mg/kg		10	EN 14107

Yağın gıda tarafından tutulması başlıca iki mekanizma üzerinden açıklanmaktadır [19]:

- (i) Yağ ile buharlaşan su arasındaki yer değiştirmenin bir parçası olarak sürekli yağ adsorpsiyonu
- (ii) Kızartma işlemi tamamlandıktan sonra oluşan bir adsorpsiyon prosesi.

Birinci mekanizmaya göre, gıdanın hücre yapısının değişmesi ve su buharlaşmasından dolayı porların oluşması yağın oluşan boşluklara dolmasına neden olur. Su buhar fazına geçerek gıdadan uzaklaştıkça geride üniform sünger gibi bir yapı bırakır. Yağ bu tünellere çekilerek kızartmanın ilk 20 saniyesinde adsorplanır.

İkinci mekanizmaya göre ise kızartma sırasında kızarmış ürünün içindeki nemin bir kısmı buhara dönüşerek bir basınç farkının oluşmasına neden olur. Buhar kapiler ve tünellerden hücresel dokuya doğru ilerler. Gıda yüzeyine yapışan veya suyun bıraktığı bazı boşluklara sızan yağ dışarı itilir. Buhar oluştuğunda yağın boşluklara dolması engellenir. Yağın bu hareketi, başlıca buhar basıncına ve kapiler yapıya bağlı olarak gelişen met-cezir olayı gibi açıklanabilir. Soğuma ile kondenzasyondan dolayı iç buhar basıncı azalarak bir vakum etkisi yaratır. Bu ise yağın gıdanın içine çekilmesine neden olur. Yağ penetrasyonu yaklaşık 1 mm ile sınırlanmıştır [19].

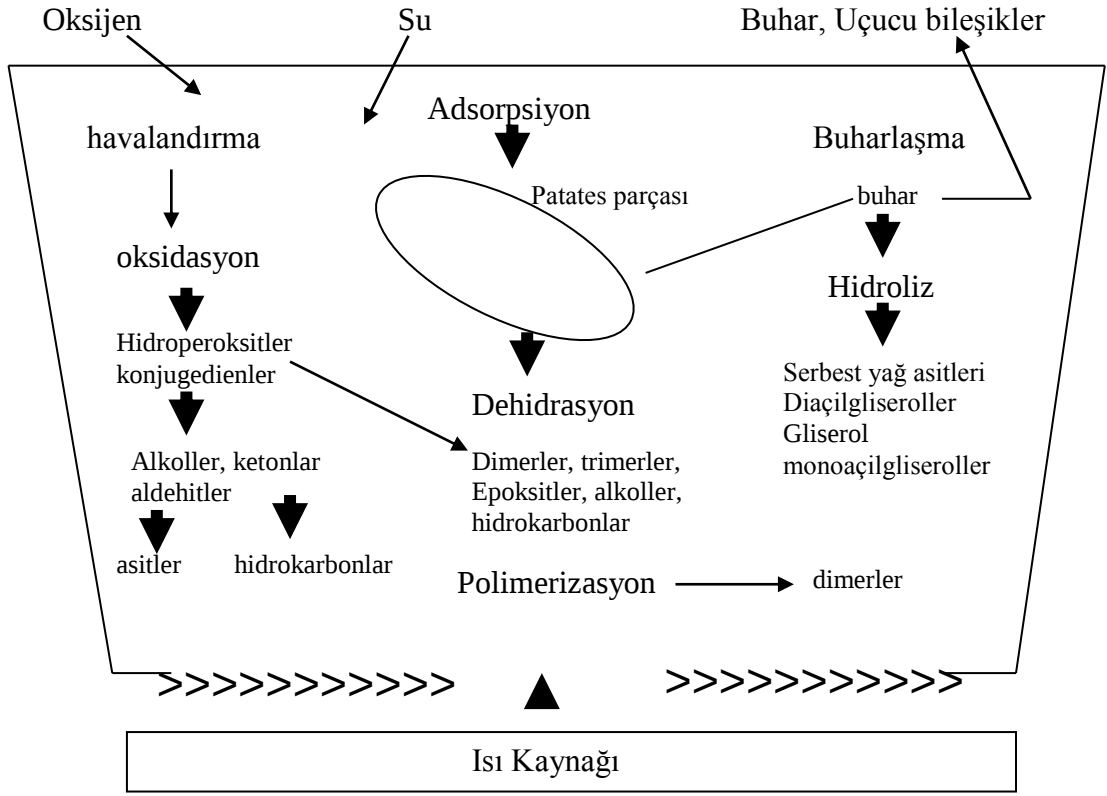
2.2.1. Kızartma Sırasında Yağda Meydana Gelen Değişimler

Kızartma sırasında yürüyen reaksiyonlar nedeni ile yağda bazı fiziksel ve kimyasal değişimler olur. Şekil 2.4'te kızartma sırasında yağda oluşan bu değişimler şematik olarak gösterilmiştir. Havadaki veya gıdadaki oksijen, gıdanın nemi ve yüksek sıcaklık nedeniyle yağda başlıca üç temel bozunma reaksiyonu gerçekleşir: suyun neden olduğu hidroliz, oksijen ve ısınin neden oldukları oksidasyon ve termal bozunma. Tüm bu reaksiyonlar çok sayıda polimerizasyon ürünlerinin oluşmasına neden olan kompleks reaksiyonlardır. Teşhis edilebilen polimerizasyon ürünü sayısı 400'den fazladır [19]. Yüksek sıcaklıkta, gıdadan buharlaşan suyun yağ yüzeyinde oluşturduğu koruyucu tabaka nedeni ile oksijen temini zorlaştığından, oluşan ana reaksiyon oksidasyondan polimerizasyona kaymaktadır. Bu reaksiyonlardan başka yağ ile gıda bileşenleri arasındaki reaksiyonlar sonucu da bozunma ürünleri oluşabilmektedir. Sonuç olarak kızartma nedeni ile yağlarda, uçucu maddelerden uçucu olmayan monomerik ve polimerik maddelere kadar değişen geniş bir aralıkta

ürünler oluşur. Isıtmaya ve kızartmaya devam edildiğinde bu maddeler bozunmaya devam eder. Parçalanma ürünleri kötü koku ve muhtemel zehirli etki oluşturacak seviyeye ulaşır ve yağı kızartma için uygun olmayan hale getirir. Oluşan bu maddelerin miktarı ve kimyasal yapıları yağ ve gıda tipleri, kızartma koşulları ve oksijen bulunması gibi pek çok faktöre bağlıdır. İlave olarak söz konusu kimyasal reaksiyonlar birbirleriyle ilgili olarak bir kompleks ürün karışımı üretebilir [19]. Tüm bu bozunma ürünleri polar karakterli maddeler olduğundan, kızartma yağlarının toplam polar madde içerikleri (TPM), meydana gelen bozunma reaksiyonların miktarı hakkında sağlıklı değerlendirmeler vermektedir. Pek çok ülkede kızartma yağlarının kullanımdan çekilmesi için TPM içerikleri için sınırlayıcı değerler kabul edilmiştir. Bu değer birçok Avrupa ülkesi için % 24-25'dir. Bazı ülkeler ise bu değere ek olarak % oligomerik madde içerikleri için % 10-16 gibi yasal sınırlamalar getirmişlerdir [19].

2.2.1.1. Hidroliz

Gıda kızartma sıcaklığındaki yağa konulduğu zaman hava ve su birbiriyle ilişkili bir dizi reaksiyon başlatır. Su ve buhar trigliseridleri hidrolizleyerek, mono ve digliseridler ve sonuçta da serbest yağ asitleri ve gliserol üretirler. Gliserol 150⁰C'nin üstünde kısmen buharlaşmaya başladığından reaksiyon dengesini hidroliz ürünleri lehine değiştirir. Hidrolizlenme derecesi yağ sıcaklığı, yağ ve sulu fazların ara yüzeyi, su ve buhar miktarı gibi çeşitli parametrelerin fonksiyonudur. Su, buhardan daha hızlı hidrolizler. Serbest yağ asitleri ve yağın oksidasyonunda açığa çıkan küçük molekül ağırlıklı asidik ürünler kızartma sırasında buhar varlığında hidrolizi ilerletirler [19]. Şekil 2.5'te kızartma yağında meydana gelen hidroliz reaksiyonları gösterilmiştir.

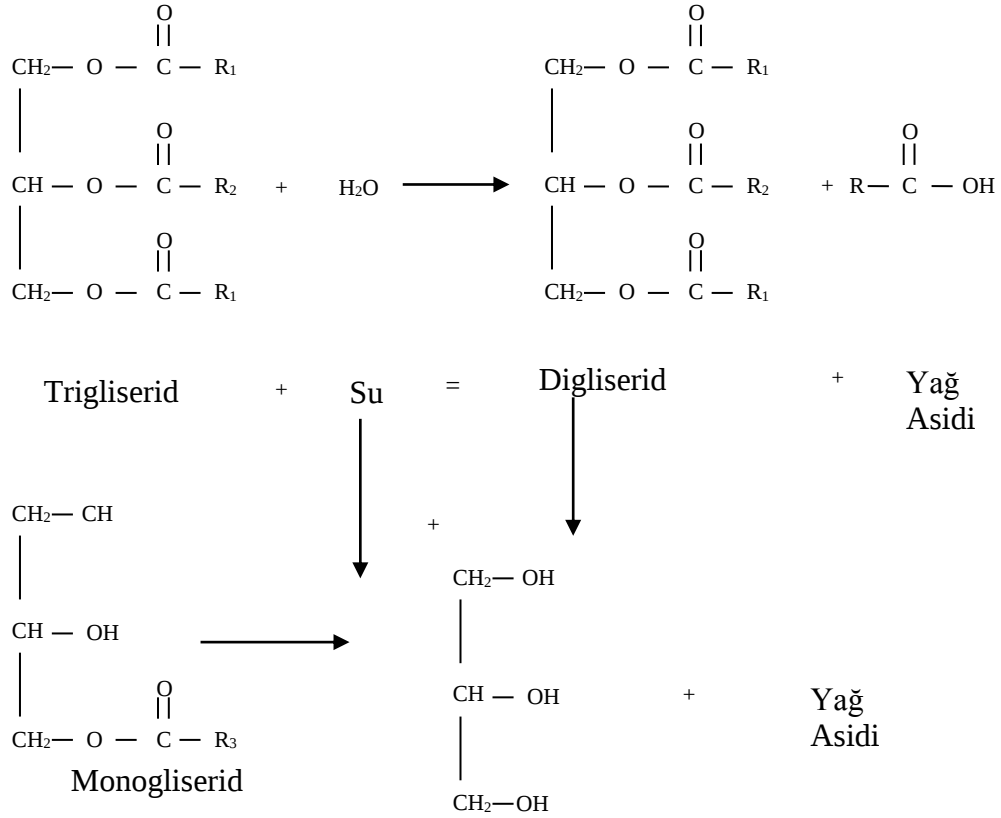


Şekil 2.4: Kızartma sırasında meydana gelen fiziksel ve kimyasal değişimler [19]

2.2.1.2. Oksidasyon

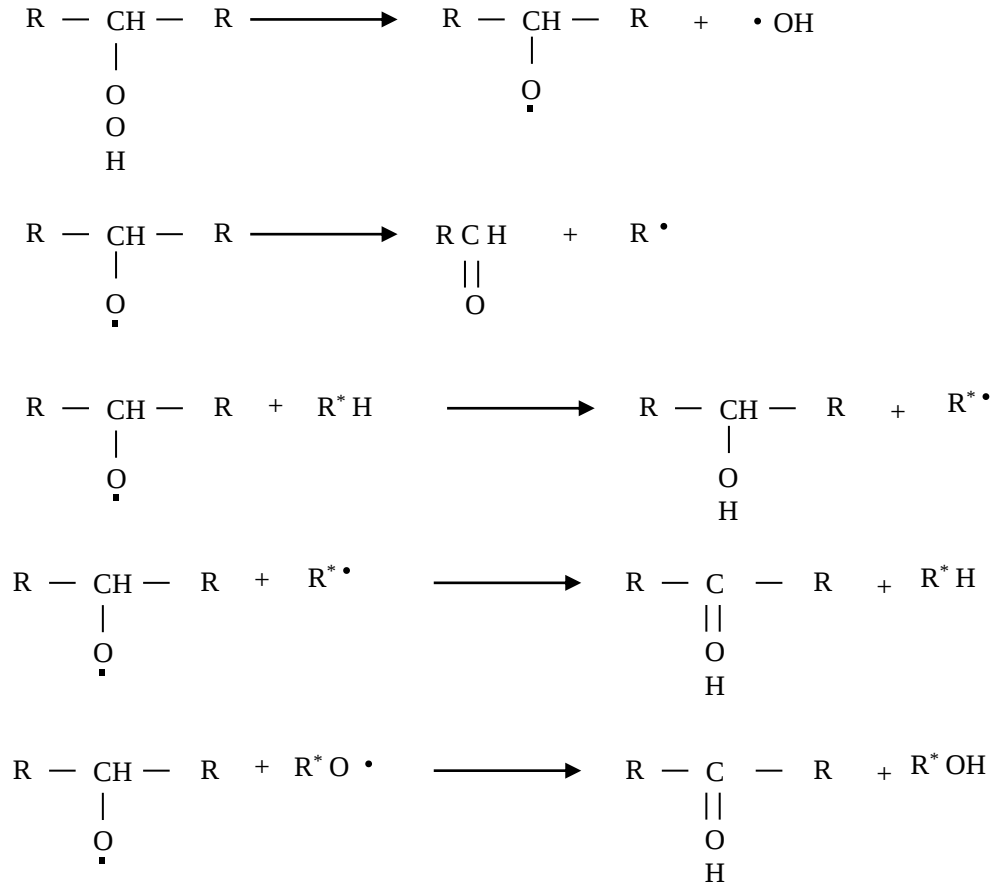
Taze yağda çözülmüş oksijen ve yüzeyden yağ transfer olan oksijen, gıdanın ilavesiyle serbest radikal, hidroperoksit ve konjuge dienoik asit oluşumlarını içeren bir dizi reaksiyonu tetikler. Oksidasyon sırasında oluşan reaksiyonlar hem uçucu hem de uçucu olmayan bozunma ürünleri oluşumuna neden olurlar. Örneğin, etil lineleat oksidasyonu konjuge hidroperoksit oluşumu üzerinden ilerler. Bu da uzun zincirli siklik olmayan ürünler veya siklik peroksit polimerleri oluşturur. Kızartma yağının oksidasyon mekanizması, 25⁰C'deki otooksidasyon ile aynıdır. Sadece stabil olmayan primer oksidasyon ürünleri (hidroperoksitler) 190⁰C'de daha hızlı parçalanarak aldehit ve ketonlar gibi ikincil oksidasyon ürünlerine dönüşürler. Uçucu olan ikincil oksidasyon ürünleri yağın kokusunu ve kızarmış gıdanın tadını etkileyen başlıca maddelerdir. Şayet ikincil oksidasyon ürünleri, 2,4-dekadienal, 2,4-nonadienal, 2,4-oktinal, 2-heptanal veya 2-oktanal gibi doymamış aldehitler ise yağda istenen karakteristik kızarmış tadını oluştururlar. Ancak hekzanal, heptanal,

oktanal, nonanal ve 2-desenal gibi doymuş veya doymamış aldehitler kızarmış yağın koku analizinde farklı bir kötü kokuya neden olurlar [19].



Şekil 2.5: Kızartma sırasında yağlardaki hidroliz reaksiyonları [19]

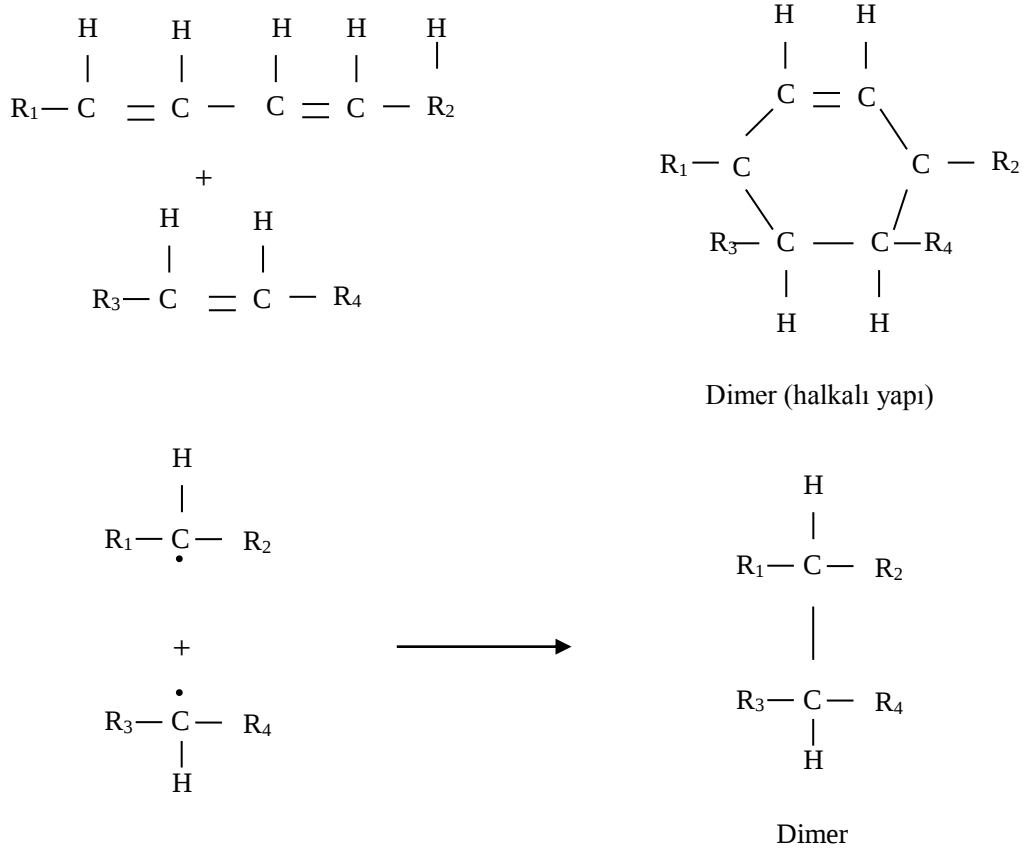
Kızartma işleminin herhangi bir anında hidroperoksitler gibi birincil oksidasyon ürünlerinin analizi (peroksit sayısı tayini) çok az bilgi verir, çünkü oluşumları ve bozunmaları hızlı ve düzensiz bir değişim gösterir. Çoklu doymamış yağ asitlerinin, linoleik gibi, seviyesinin ölçülmesi termal oksidasyonun büyüklüğünün tayininde daha yararlıdır. Oksidatif parçalanma hidroperoksit, epoksi, hidroksi ve keto grupları içeren oksitlenmiş trigliseridler ve dimerik yağ asitleri veya dimerik trigliseridler oluşturur. Uçucu bozunma ürünleri doymuş ve tekil doymamış hidroksi, aldehitik, keto ve dikarboksilik asitler, hidrokarbonlar, alkoller, aldehitler, ketonlar ve aromatik bileşiklerdir [19]. Şekil2.6’da kızartma sırasında meydana gelen oksidasyon reaksiyonları gösterilmiştir.



Şekil 2.6: Kızartma sırasında yağlardaki oksidasyon reaksiyonları [19]

2.2.1.3. Polimerizasyon

Kızartma sırasında polimerizasyon olarak, yüksek molekül ağırlıklı ve polariteli bileşikler oluşturan pek çok reaksiyon gerçekleşir. Polimer serbest radikallerden veya Diels-Alder reaksiyonu ile trigliseridlerden olabilir. Bir cins yağ asidi arasında siklik yağ asitleri, iki yağ asidi arasında dimerik yağ asitleri, hem aynı trigliserid içinde h00em de iki trigliserid arasında oluşabilir ve bu moleküllerin çapraz bağlanmaya devam etmesiyle büyük molekül ağırlıklı polimer olur. Polimerizasyon devam ettikçe yağın viskozitesi de artar [19]. Şekil.2.7’de kızartma yağlarındaki polimerizasyon reaksiyonları gösterilmiştir.



Şekil 2.7: Kızartma sırasında yağların polimerizasyon reaksiyonları [19]

Tablo 2.3’de Kızartma sırasında yağda oluşan fiziksel ve kimyasal değişimler özetlenmiştir.

Tablo 2.3: Kızartma yağında oluşan değişimler [19]

Fiziksel Değişimler	Kimyasal Değişimler
Viskozite, renk ve köpürme artışı Dumanlanma noktası azalması	Serbest yağ asidi, karbonil bileşikleri, yüksek molekül ağırlıklı ürün artışı Doymamışlık, tat kalitesi ve besleyici değer azalması

Kızartma yağlarının termal parçalanma mekanizmasını tam olarak anlamak oldukça zordur, çünkü gıdanın doğası, yağ ve gıdadaki metaller, oksijen adsorpsiyonu, yağın doymamışlık derecesi gibi pek çok faktörden etkilenir [19]. Tablo 2.4’te bu faktörlerin bir listesi verilmiştir. Tablo 2.5’te ise uçucu ve uçucu olmayan bozunma ürünleri listelenmiştir.

Tablo 2.4: Kızartma yağı bozunmasını etkileyen faktörler [19]

Yağ/Gıda/Katkı	İşlem
Yağ asitlerinin doymamışlığı	Yağ sıcaklığı
Yağın cinsi	Kızartma süresi
Gıdanın cinsi	Havalanma/oksijen adsorpsiyonu
Yağ/gıdadaki metaller	Kızartma ekipmanı
Başlangıç yağ kalitesi	Sürekli veya aralıklı olarak ısıtma/kızartma
Yağdaki parçalanma ürünleri	Kızartma hızı
Antioksidanlar	Isı iletimi
Köpük önleyici katkılar	Çevirme hızı, yeni yağ ilavesi
	Yağın süzülmesi, kızartıcı temizliği

Tablo 2.5: Kızartma yağının uçucu ve uçucu olmayan bozunma ürünleri [19]

Uçucu Olmayan	Uçucu
Monoağılgliceroller	Hidrokarbonlar
Diağılgliceroller	Ketonlar
Oksitlenmiş triağılgliceroller	Aldehitler
Triağılglicerol dimerleri	Alkoller
Triağılglicerol trimerleri	Esterler
Triağılglicerol polimerleri	Laktonlar
Serbest yağ asitleri	

2.2.2. Kullanılmış Kızartma Yağının Rejenerasyonu

Yates ve Caldwell kullanılmış bir kızartma yağından polar yapıdaki bozunma ürünlerini gidermek amacıyla 12 ticari adsorplayıcının performanslarını ortam sıcaklığında karşılaştırdıkları çalışmalarında, bir gram adsorplayıcının kızartma yağının hegzandaki çözeltisinden adsorpladığı polar madde miktarlarını saptamışlar ve en az polar maddenin diatome toprağı tarafından (0.1 mg), en yüksek miktarın ise magnezyum silikat (Magnesol XL) tarafından (150 mg) tutulduğunu bildirmişlerdir [20]. Silika Gel 60 A ile bu değeri 140 mg olarak bulmuşlardır. Doğal olarak her adsorplayıcının tuttuğu polar madde cinsinin de farklı olduğunu belirtmişlerdir.

Araştırmacılar daha sonra yayınladıkları bir başka çalışmalarında aynı adsorbentleri kullanarak, bu defa sıcak (150⁰C) kızartma yağını adsorplayıcı üzerinden 5 dakika sirküle ettirdikten sonra tutulan polar madde miktarlarını ve cinsini saptamışlardır. Bu çalışmada diatome toprağı 2 mg/g miktarında; magnezyum silikat ise 200 mg/g miktarında polar madde tutmuşlardır [21]. The Dallas Group of America firması için çalışan Yates ve Caldwell 1994 yılında yayınladıkları çalışmalarında kızartma yağı sanayinde kullanılan çeşitli adsorplayıcıların asidik ve bazik aktif merkezlerinin konsantrasyonlarını inceleyerek magnezyum silikatın en fazla sayıda bazik merkez sayısına sahip olduğunu, asidik merkezler açısından da magnezyum silikatın ağartma toprağından sonra ikinci sırada geldiğini saptamışlardır [22].

Akoh ve çalışma arkadaşları, kızartma yağlarının rejenerasyonu için çeşitli adsorplayıcıların performanslarını karşılaştırdıkları çalışmalarından sonra en iyi sonuç aldıkları dört adet ticari adsorbentin çeşitli kombinasyonlarını kullanarak kızartma yağının rejenerasyonunu ile çalışmalarına devam etmişlerdir [23]. Bu adsorplayıcılar Britesorp (silisyumdioksit + alüminyum hidroksit), Hubersorp 600 (kalsiyum silikat), Frypowder (rhyolite + sitrik asit) ve Magnesol'dür (magnezyum silikat). Araştırmacılar çeşitli kızartma yağlarına değişik miktar ve kombinasyonlarda üçlü asorbent karışımlarını 150⁰C'de ilave etmişler ve en fazla 15 dakikaya kadar değişen sürelerde karıştırdıktan sonra süzmüşlerdir. Deneylerin sonunda %3 HB (hubersorp 600) + %3 MG (Magnesol) + %2 Fr (Frypowder) karışımı ile 6-9 dakika; %2 HB + %3 MG + %2 Br (Britesorp) karışımı ile 3-6 dakika süreli işlemlerin incelenen çeşitli bileşimdeki kızartma yağlarında tutarlı iyileşmeler sağladığını ve bu işlemlerin tekrarlanmasıyla kızartma yağlarının kullanım sürelerinin uzayabileceğini belirtmişlerdir. Araştırmacılar çalışmalarının devamında aynı adsorbent kombinasyonları ile rejenere edilmiş yağları yeniden kızartma işleminde kullanarak bu görüşlerini doğrulamışlardır. Bu amaçla her iki karışımla optimum sürelerinde işlem gören yağlar, başlangıç kullanılmış kızartma yağı ve başlangıç taze yağlar ile toplam 32 saat olmak üzere 4 gün tavuk kızartma deneyleri yapılmış ve her iki saatte bir yağ numuneleri alınarak özellikleri tayin edilmiştir. Buna göre tekrar kullanımda, başlangıç kullanılmış yağda toplam polar madde (TPM) içeriğı 32 saat sonunda %9'dan %16'ya; taze yağda %3'den % 8'e; HB+MG+Fr ile rejenere olanda % 4'ten %10'a; HB+MG+Br ile rejenere olanda % 4'ten %14'e yükselmiştir. Araştırmacılar, HB+MG+Fr ile rejenere olan yağın tekrar kullanımında yağı her 8 saatte bir

adsorplayıcı ile süzdüklerinde polar madde içeriğindeki artışın daha düşük olduğunu da saptamışlardır [23].

Miyagi ve Nakajima 2003 yılında yayınladıkları çalışmalarında kullanılmış kızartma yağının rejenerasyonu amacı ile silika jel, magnezyum oksit, aktifleştirilmiş kil ve alüminyum hidroksit jel ile adsorpsiyonunu incelemişler ve en iyi iyileşmeyi silika jel ile elde etmişlerdir. Araştırmacılar ortam sıcaklığında yürüttükleri deneylerinde adsorplayıcıyı bir kolona doldurduktan sonra yağı besleyerek gravite etkisi ile akmasını sağlamış ve topladıkları yağları analiz etmişlerdir. Silika jel miktarını yağın %15'i, %28'i ve %43'ü miktarlarında değiştirdikleri deneylerinde toplam polar madde içeriğinde sırasıyla %32.7, %72.0 ve %81.3 oranlarında iyileşme sağlamışlardır [24].

Buczek ve Crepirski, biyodizel üretiminde kullanılan kızartma yağlarının saflaştırılması için aktif karbon, hidrojen peroksitle aktifleştirilmiş aktif karbon ve magnezyum silikatın adsorplayıcı olarak denenmesi üzerinde çalıştırdıklarını bildirmişler ve elde ettikleri sonuçlara göre bir saflaştırma prosesi tasarladıklarını açıklamışlardır [10]. Aynı araştırmacılar 2004 yılında Edinburg'da yapılan 3. Euro Fed Lipid Kongresine verdikleri bildirilerinde kullanılmış kızartma yağının adsorpsiyonu için, yağı 15:1 oranında magnezyum silikat ile 75°C sıcaklıkta yarım saat muamele etmişler ve daha sonra süzdükleri yağın viskozitesi, yoğunluğu ve su içeriğinde hafif bir artış saptamışlardır [25]. Araştırmacılar, magnezyum silikatın yağın asit değerini, ester değerini, sabunlaşma sayısını ve renk içeriğini azalttığını, ancak saflaştırılmış yağın oksidasyon ürünleri ve doymamış madde miktarlarının işlem görmemiş yağa göre daha yüksek saptandığını belirtmişlerdir. Araştırmacılar bu sonuçlara göre yağın magnezyum silikat ile teması sırasında aktif merkezler tarafından katalizlenen dehidrojenasyon ve izomerizasyon reaksiyonlarının olduğunu açıklamışlardır.

Aynı kongrede kızartma yağlarının magnezyum silikat ile rejenerasyonu konusunda bir bildiri sunan The Dallas Group of America'dan Cooke, bu konuda yaptıkları tüm çalışmaları özetleyerek, her sabah bir gün önce kullanılan yağın % 1 miktarında Magnesol ile süzülmesinin, yağın kullanım süresini, TPM % 25 kriterine göre % 31; % SYA % 2 kriterine göre de % 58 oranında arttırdığını belirtmiştir [7].

2.3. Kullanılmış Kızartma Yağından Biyodizel Üretimi ve Saflaştırılması

Daha önce belirtildiği gibi, halen dünyada biyodizel üretiminin ancak %1'i kullanılmış kızartma yağından yapılmaktadır [3]. Teorik olarak geri dönen kızartma yağı miktarının daha fazla olması gerektiği halde, bu ucuz hatta bedava olan yağın biyodizel üretiminde değerlendirilmemesinin en önemli nedeni, yağın içerdiği bozunma ürünleri nedeniyle, üretiminin ve standartlara uygun biyodizel üretiminin zorlaşmasıdır.

Literatürde kullanılmış kızartma yağlarının dizel yakıtı olarak değerlendirilmesine ait en eski makale Nye ve arkadaşları tarafından 1983 yılında yayınlanmıştır [26]. Araştırmacılar bu çalışmalarında, kullanılmış bir kısmi hidrojenlenmiş soya yağı ile kullanılmış bir margarinin çeşitli monohidroksiksi alkollerle asidik ve bazik koşullarda transesterleşmesini inceleyerek, alkol cinsinin ve katalizörün ester verimine etkisini belirlemişlerdir. Araştırmacılar en iyi sonuçların metanol ve KOH kullanımı ile elde edildiğini bildirmişlerdir.

1988 yılında Mittelbach ve Tritthart [27], ev ve restoranlardan topladıkları yaklaşık 200 kg miktarında karışık kullanılmış atık yağları, KOH ve metanol ile esterleştirerek elde ettikleri yakıtı bir dizel motorda kullanarak HC, CO, NO_x ve tanecik emisyonlarını dizel yakıtinkilerle karşılaştırmışlardır. Araştırmacılar hiçbir rafinasyon işlemi uygulamadıkları ester yakıtı kullanıldığında, HC ve CO emisyonlarının biraz azaldığını, NO_x emisyonunun arttığını, tanecik emisyonunun ise önemli ölçüde azaldığını bildirmişlerdir. PAH emisyonları her iki yakıt için çok düşük olmakla birlikte, ester yakıtında biraz daha fazla saptanmıştır.

1990'lı yılların sonlarına doğru, kullanılmış ev ve restoran atıklarının biyodizel kaynağı olarak "keşfedilmesi" neticesinde bilimsel ve endüstriyel çalışmalar yoğunlaştı. Buna en iyi örnek, Avusturya'da 135 tane McDonald's Restoranlarından yılda toplanan 1400 ton kullanılmış yağın standartlara uygun biyodizele dönüştürülerek Graz şehrinde otobüslerde kullanılmasıdır [2]. 1994 'de kullanılmış yağlardan biyodizel üreten ilk tesis Avusturya- Murec'te üretime başladı. 1998 yılının sonuna dek üretilen 3500 ton kullanılmış kızartma yağı metil esterleri % 100 biyodizel olarak çeşitli araçlarda kullanıldı [3]. Hollanda, İngiltere ve başka Avrupa ülkeleri de kullanılmış yağları biyodizele dönüştürmektedirler. Sadece Belçika'da kullanılmış yağların yakıtı dönüşümü, gıda sektöründeki dioksin probleminden

dolayı yasaktır ve bu ülkede yılda yaklaşık 50.000 ton miktarında toplanan kullanılmış yağlar başka ülkelere satılmaktadır. Türkiye’de ise Çevre ve Orman Bakanlığı tarafından hazırlanan ve Nisan 2005’de yürürlüğü giren “Bitkisel Atık Yağların Kontrolü Yönetmeliği’ne” göre, atık yağlardan biyodizel üretimine izin verilmektedir [28].

Kullanılmış kızartma yağının bileşiminin üretilen biyodizel kalitesine etkisini saptayan en önemli çalışmalardan biri 1999 yılında Mittelbach ve arkadaşı tarafından yayınlanmıştır [3]. Bu çalışmada araştırmacılar 180⁰ C sıcaklıkta ve farklı sürelerde ısıttıkları yemeklik kanola yağından aldıkları numunelerden aynı koşullarda biyodizel üreterek yakıt özelliklerini saptamışlardır. Araştırmacılar başlangıç yağının polar madde içeriğini % 2.8 olarak saptamışlar ve toplam 20 saat ısıtma sonunda bu değerin % 16.8’e ulaştığını bulmuşlardır. Araştırmacılar aynı yağların polimer madde içeriklerini de HPLC yöntemi ile saptadıklarında yağın polimer içeriğinin 20 saat sonunda % 1.2’den %14.6’ya yükseldiğini ve bu maddelerin başlıca dimerik maddeler ile bir miktar trimerik maddeler den oluştuğunu belirtmişlerdir. Araştırmacılar ürettikleri metil esterlerinin de analizlerini yaparak, esterlerde safsızlık olarak sadece dimerik yağ asidi metil esterlerinin bulunmasına ve dimerik yağ asidi esterlerinin miktarının yağdaki polimer madde miktarından çok düşük olmasına dayanarak, transesterleşme sırasında dimerik ve trimerik trigliseridlerin, monomerik ve dimerik yağ asidi esterlerine dönüştüklerini bulmuşlardır. Araştırmacılar biyodizelin içerdiği oligomerik maddelerin yakıt özelliklerine etkisini de inceledikleri çalışmalarında, biyodizelin 40⁰C’deki viskozitesini tayin ederek, 16 saat ısıtılmış yağdan üretilen biyodizelin viskozitesinin standartlarda (EN 14214) sınır değer olan 5.0 cSt değerine ulaştığını ifade etmişlerdir. Araştırmacılar biyodizelin içerdiği kısmi gliseridler, serbest yağ asitleri, sabunlar, katalizör gibi safsızlıkların en önemli ölçüsünün Konradson Karbon Bakiyesi tayini olduğunu ve pek çok spesifikasyonda biyodizel için bu değerin maksimum % 0.05 olarak verildiğine dikkat çekerek, biyodizelin içerdiği dimerlerin miktarı ile Konradson Karbon Bakiyesi arasında iyi bir korelasyon olduğunu göstermişlerdir. Yapılan ölçümlerde 6 saat ısıtılmış yağdan (TPM = % 7-8) üretilen biyodizelin karbon bakiyesinin sınır değere ulaştığını bildirmişlerdir.

1999 yılında A.B.D. ‘inde biyodizel çalışmalarının yoğun olarak yürütüldüğü Iowa State Üniversitesi’nde de atık yağlardan biyodizel üretimi çalışmaları yayınlaşmaya

başlamıştır [29]. Çanakcı ve Van Gerpen, çeşitli atık yağlardan biyodizel üretmek amacı ile yürüttükleri çalışmalarında, atık yağların önemli miktarda serbest yağ asidi içerdiklerini ve bu asitlerin alkali katalizör ile sabun oluşturarak reaksiyon sonunda ester, gliserin ve yıkama sularının ayrılmasını engellediklerini belirtmişlerdir. Araştırmacılar bu sorunu çözmek için geliştirdikleri pilot tesiste önce atık yağın serbest asit içeriği, bir ön hazırlama ünitesinde % 1'in altına düşürülür [30]. Bu işlem yağın asit katalizör ortamında metanol ile esterleştirilmesi ile sağlanır. Bir saatlik bir reaksiyondan sonra karışım bir dinlenme tankına alınarak 24 saat oluşan suyun ayrılması beklenir. Bir ikinci kademe asit katalizörlü esterleşme ve dinlendirmeden sonra, serbest asit içeriği % 1'in altına düşen yağ esas alkali katalizörlü esterleşme reaktörüne alınır. Burada 8 saatlik bir reaksiyondan sonra karışım gliserin ayırma ve su yıkama tankına alınır. Gliserinin ayrılmasından sonra ester fazı 60⁰ C sıcaklıktaki su ile yıkanır. Son olarak da kurutulur. Araştırmacılar pilot tesiste % 9 oranında serbest yağ asidi içeren restoran atığından % 90.2 verimle biyodizel ürettiklerini bildirmişlerdir.

Supple ve arkadaşları 2002 yılında yayınladıkları çalışmalarında kullanılmış yağlardan biyodizel üretmek için, yağların önce rafine edilmeleri gerektiğini vurgulayarak rafinasyon için su buharı ve süzme işleminin biyodizel verimine etkisini araştırmışlardır [31]. Araştırmacıların inceledikleri rafinasyon işleminde, sıvı atık yağlar önce delik açıklığı 5 mm'den 1 mm'ye kadar değişen bir seri elekten geçirilerek katı taneciklerden arındırılır. Eğer atık yağ katı ise önce 65⁰ C sıcaklığa ısıtılarak eritilir ve böyle süzülür. Süzülmüş yağlar bir dinlendirme tankına alınarak su ve askıdaki maddelerin çökmeleri, için beklenir. Bu işlem 1.rafinasyon kademesini oluşturur ve 2. kademe için 1. rafinasyondan çıkan yağa su buharı enjekte ederek 65⁰ C'a ısıtılır ve tekrar dinlendirilerek su fazı atılır. Araştırmacılar yaptıkları deneyler sonucunda ham yağın % 1.4 olan nem içeriğinin 1. ve 2. rafinasyon işlemleri sonunda sırasıyla % 0.6 ve 0.4 değerlerine; 6.3 olan asit değerinin 4.9 ve 4.3 değerlerine; 6.3 olan peroksit sayısının 5.7 ve 5.4 değerlerine düştüklerini saptamışlardır. Ham yağın biyodizel verimi de % 67.6 'dan, 2 rafinasyon işleminden sonra % 83.4 değerine yükselmiştir. Sedimentasyon yerine santrifüjleme yapıldığında verim biraz daha artmıştır.

Tomasevic ve Siler-Marinkovic 2003 yılında yayınladıkları “ Methanolysis of Used Frying Oil” isimli makalelerinde viskoziteleri 90.2 m²/s ile 179.9 ve asit değerleri

3.81 ile 4.91 arasında değişen üç farklı kullanılmış yağının esterleşmesini inceleyerek, optimum üretim koşullarını açıklamışlardır. Araştırmacılar metanol:yağ mol oranı 6:1, % 1 KOH, 25⁰ C ve 30 dakika olarak saptadıkları optimum koşullara uyulduğunda, kızartma yağının kalitesinin üretilen ester kalitesini çok fazla etkilemediğini belirtmişlerdir [16].

Zhang ve arkadaşları da 2003’de yayınlanan iki derleme makalelerinde ham ve atık yağların metanol ile alkali ve asit katalizörlü esterleşmelerinin simülasyonlarını yaparak tasarım ve ekonomik analizlerini karşılaştırmışlardır. Buna göre, ham yağın alkali katalizör ile esterleşmesi en az ve en küçük ekipman, fakat en yüksek ham madde maliyeti taşımaktadır. Araştırmacılar biyodizel üretiminin ekonomikliğinin en fazla üretim kapasitesi, ham madde ve biyodizel satış fiyatlarına bağlı olduğunu ifade etmişlerdir [11,32].

Slovak Cumhuriyetinden Cvengros ve Cvengrosova 2004 yılında kızartma yağı ve metil esterleri üretiminde kullanılması hakkında en detaylı çalışmayı yayınlamışlardır [5]. Araştırmacılar yağlardan alkali katalizör ile metil esteri üretmek için 65⁰C’da yürüyen iki kademeli bir proses geliştirmişlerdir. Bu proseste metanol fazlası teorik miktarın % 40’ı kadar ve katalizör miktarı yağın % 1’inden az olarak belirtilmiştir. 1. kademede yağ, reaktanların % 80’i ile ve 2. kademede kalan % 20’si ile reaksiyona sokulur. Araştırmacılar beslenen yağın asit değeri maksimum 3.0, su içeriği maksimum %1 ve fosfor içeriği 70 ppm’den az olur ise ve üretilen metil esterine bir son efektif rafinasyon işlemleri uygulanırsa, üretilen tüm ürünlerin standartlara uyacağını belirtmişlerdir. Bu koşullarda biyodizel verimi % 96 ‘dır. Araştırmacılar üretimin en önemli adımının ham metil esterinin son rafinasyonu olduğunu belirterek, bu işlemin metanolün giderilmesinden sonra alkalilerin mineral asitle bozundurulduğunu, bu asidin daha sonra amonyak ile nötralize edildiğini ve tuz, su ve gliserin karışımının santrifüjleme veya filtrasyon ile metil esterlerinden ayrıldığını belirtmişlerdir. Bu yöntemle ek olarak atık su çıkartmayan başka yöntemlerde geliştirdiklerini açıklayarak, bu yöntemlerin (diatome toprağı ile adsorpsiyon, polar bir sıvı ile ekstraksiyon) patent müracaatlarını yapmışlardır. Araştırmacılar metil esteri saflaştırılmasında en etkili yöntemin distilasyon olduğunu vurgulayarak, bu yöntemin üstünlüklerini ve sakıncalarını tartışmışlardır. Cvengros ve Cvengrosova yukarıda açıklanan üretim prosesi için taze yağların istenen kriterleri karşılamasına rağmen, kullanılmış kızartma yağı için ön işlemler

gerektiğini belirterek, bu işlemlerin su ile veya su buharı ile yıkama, alkali nötralizasyon ve/veya kil veya aktif kömür ile adsorpsiyon ve kurutma aşamalarından oluşabileceğini söylemişlerdir. Asit giderme ve kurutma işleminin vakum evaporasyonu ile de olabileceğini ifade ederek, kendilerinin kızartma yağının önce kimyasal bir reaksiyonla birlikte polar bir sıvı ile ekstraksiyon veya serbest yağ asitlerinin önce asit katalizör ile esterleşmesi proseslerini geliştirerek patent müracaatı yaptıklarını bildirmişlerdir.

2003 yılında The Dallas Group of America firmasından B. Cooke, Bordeaux’da The International Society for Fat Research (ISF) tarafından düzenlenen 25.Dünya Kongresi’nde, daha önce kullanılmış kızartma yağlarının rejenerasyonu için geliştirdikleri Magnesol isimli ve magnezyum silikat yapısındaki adsorplayıcının biyodizelin saflaştırılmasında kullanılmasını önermişlerdir [6]. Cooke bildiri özetinde ham biyodizelin içerdiği safsızlıkları gidermek için su ile yıkama işleminin yapıldığını ve bu işlemin sadece suda çözünün safsızlıkları giderebildiğini belirtmiş ve bu işlem yerine sentetik magnezyum silikat ile adsorpsiyonun kullanılabileceğini önermiştir. Araştırmacı, magnezyum silikatın sabun, serbest gliserin, serbest yağ asitleri, digliseridler, monogliseridler, renk veren maddeler, fosfor ve kükürt gibi safsızlıkları adsorplayabildiğini ve su ile yıkamaya göre daha kaliteli bir biyodizel üretilabileceğini açıklamıştır. The Dallas Group of America, Magnesol isimli ürünlerinin performansını Iowa State Üniversitesindeki pilot tesiste soya yağından ve bir de restoran atığı yağdan üretilen biyodizellerin saflaştırılmasında deneyerek, sonuçları 2004 yılında 3. Euro Fed Lipid Kongresi, Edinburg’da açıklamışlardır [7]. Buna göre ham soya yağından üretilen biyodizelin bir kısmı su ile yıkandıktan sonra ve geri kalanı da 77⁰ C sıcaklıkta 20 dakika süre ile % 1 miktarında Magnesol ile muamele edildikten sonra analiz edilmişlerdir. Her iki biyodizelde ASTM D6751 spesifikasyonlarını geçerken, Magnesol ile işlem görmüş numune ilave olarak daha düşük sabun ve sodyum içeriği göstermiştir. Ayrıca yıkanmış numunenin oksidasyon stabilitesi 0.2 saat iken, Magnesol ile muamele edilenin OSİ değeri 3.7 saat olarak saptanmıştır. Aynı tesiste restoran atığı yağdan üretilen ham biyodizelin bir kısmı yine su ile yıkanarak; diğer kısmı ise 77⁰C sıcaklıkta 20 dakika % 2 miktarında Magnesol ile muamele edilerek saflaştırılmış ve analiz edilmiştir. Sonuçlara göre yıkanmış numune ASTM D 6751 Standardını geçemezken, Magnesol ile muamele

edilmiş biyodizel bütün spesifikasyonları geçmiştir [7]. Araştırmacı Magnezyum silikat ile adsorpsiyon yönteminin üstünlüklerini;

- atık su oluşturmaması,
- emülsiyon oluşmaması,
- oksidasyon stabilitesinin iyileşmesi,
- kayıpların minimum olması,
- minimum yatırım sermayesi gerektirmesi
- sürekli işleme uygun olması
- saflaştırma işlemini hızlandırması olarak sıralamışlardır.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada kullanılmış kızartma yağının ve biyodizelinin adsorpsiyon yöntemiyle saflaştırılmasını incelemek üzere yürütülen deneysel çalışmalar başlıca dört aşamada gerçekleştirilmiştir:

- a. Kullanılmış kızartma yağının karakterizasyonu
- b. Kullanılmış kızartma yağının magnezyum silikat ile adsorpsiyonu
- c. Bu yağdan üretilen biyodizelin magnezyum silikat ile adsorpsiyonu
- d. Kullanılmış kızartma yağından biyodizel üretiminde magnezyum silikatla bir ön adsorpsiyon işleminin incelenmesi

Bu bölümde önce deneylerde kullanılan kimyasalların ve çalışma yöntemlerinin açıklaması yapılacaktır, daha sonra da her bir aşamada elde edilen sonuçlar verilecektir.

3.1. Kullanılan Ham Maddeler

3.1.1. Kullanılmış Kızartma Yağı

Bu çalışmada ham madde olarak kullanılan kızartma yağı, İTÜ yemekhanesinden temin edilmiştir. Yemekhanede kızartma yağı olarak ayçiçek yağı kullanılmaktadır. İTÜ yemekhanesinden sağlanan yaklaşık 10 litre hacminde kızartma yağı, içindeki katı atıkların uzaklaştırılması amacıyla önce süzölmüştür. Daha sonra polar madde içeriği tayin edilmiş ve % 11.2 olarak bulunmuştur. Bu değer kızartma yağlarının kullanımdan çekilme değeri olan % 20-25 polar madde içeriğine göre oldukça düşük bir değerdir. Dolayısıyla İTÜ yemekhanesinden alınan yağın, biyodizel üretiminde kullanılabilir pek çok atık yağı temsil edemeyeceğine karar verilmiştir. Bu nedenle bu yağdan alınan 2'şer litrelik kısımlar, ev tipi bir fritözde (Bright, Türkiye) 150°C sıcaklıkta 4 saat süre ile ısıtılarak polar madde içeriğinin % 20 civarına

çıkartılması amaçlanmıştır. Ayrı ayrı ısıtılan porsiyonlar birleştirdikten sonra tüm çalışma boyunca kullanılmıştır.

Çalışmada ayrıca kızartma yağının özelliklerini karşılaştırmak üzere piyasadan temin edilen Şok marka rafine ayçiçek yağının bazı özellikleri de saptanmıştır.

3.1.2. Kimyasal Maddeler

Deneylerde adsorplayıcı olarak kullanılan sentetik magnezyum silikat, The Dallas Group of America isimli firma tarafından üretilen ve Magnesol XL ticari ismi altında pazarlanan bir üründür. Üretici firmanın Magnesol XL için verdiği özellikler Tablo 3.1'deki gibidir.

Tablo 3.1: Magnesol XL'in özellikleri [33]

Mol oranı MgO:SiO ₂	1:2.7
Yüzey Alanı (BET), m ² /g	600
pH	9.5
% SO ₄	<0.1
%Cl	0.3
Kurutmada kayıp @ 105 ⁰ C	9.5
Tutuşmada kayıp @ 900 ⁰ C	12.5
Yoğunluk g/cc	0.42
Partikül Dağılımı (µm)	
Ortalama	47
< % 10	7
< % 50	38
< % 90	101

Deneysel çalışma boyunca kullanılan diğer kimyasal maddeler ise; Silika jel 60 (0.063-0.200 mm, kolon kromatografisi için, Merck), Hekzan (HPLC Analiz, JT Baker), Dietileter (Carlo Erba), Metanol (HPLC Analiz, JT Baker), Etanol (%96, JT Baker), Asetik Asit (Merck), Heptan (Merck), KOH (Merck), CCl₄ (JT Baker), NaOH (Merck).

3.2. Çalışma Yöntemi

3.2.1. Adsorpsiyon Deneyleri

Hem kullanılmış kızartma yağının hem de bu yağdan üretilen biyodizelin adsorpsiyon deneylerinde aynı yöntem uygulanmıştır. Bu amaçla 50 gram hassas olarak tartılan numuneler bir behere alınarak ve magnetik olarak karıştırılarak deney sıcaklığına kadar ısıtılmışlardır. Ön görülen sıcaklığa ulaşan numunelere ağırlıkça % 1 ile % 18 oranında değişen oranlarda Magnesol XL ilave edilerek 30 dakika süresince karıştırılarak ısıtılmışlardır. Bu sürenin sonunda derhal vakum altında süzülerek ağzı kapaklı kaplara alınmışlardır. Analizlerin yapılacağı zamana kadar numuneler azot gazı altında ve karanlık dolapta bekletilmişlerdir.

3.2.2. Biyodizel Üretimi ve Rafinasyonu

Biyodizel üretimi kızartma yağının transesterifikasyonu ile gerçekleştirilmiş, bunun için 6:1 mol oranında Metil alkol:kızartma yağı ve katalizör olarak da kızartma yağının ağırlıkça %1'i kadar KOH kullanılmıştır. Biyodizel şu şekilde üretilmiştir: 600 g kızartma yağı 1 litrelik dibi düz cam bir balona konulup karıştırılarak 65°C'ye kadar ısıtılmıştır. Isınan yağın içine 164,4 ml metanol ve bu metanolde çözünmüş olan 6 g KOH eklenmiş, geri soğutucu altında 1 saat karıştırıldıktan sonra karışım 1 litrelik bir ayırma hunisine alınmıştır. Ester fazı ve gliserin fazının ayrılması için karışım ayırma hunisinde 18 saat bekletildikten sonra alt faz olan gliserin fazı atılmış, üst faz olan ester fazının metanolü uçurulduktan elde edilen biyodizel (Biyodizel I) daha sonra azot gazı altında saklanmıştır.

Elde edilen biyodizel I'den 50'şer gramlık tartımlar alınarak alınarak ağırlıkça %2, %4 ve % 6 Magnesol XL kullanılarak adsorbsiyonları yapılmıştır. Adsorbsiyon işlemi her bir adsorbent oranı için dört farklı sıcaklıkta (24, 65, 100, 150⁰ C) manyetik karıştırıcı ile yarım saat karıştırılarak gerçekleştirilmiş ve vakum altında süzme yapılarak ürünler elde edilmiştir. Tüm ürünler azot gazı altında ve karanlıkta muhafaza edilmiştir.

Benzer şekilde 200 g kızartma yağı 500 ml'lik dibi düz cam bir balona konulup karıştırılarak 65°C'ye kadar ısıtılmıştır. Isınan yağın içine 54.78 ml metanol ve bu metanolde çözünmüş olan 2 g KOH eklenmiş, geri soğutucu altında 1 saat

karıştırıldıktan sonra karışım 500 ml'lik bir ayırma hunisine alınmıştır. Ester fazı ve gliserin fazının ayrılması için karışım ayırma hunisinde 1 saat bekletildikten sonra fazlar ayrılmıştır. Üst faz olan ester fazı nötral olana kadar ılık destile su ile yıkanmıştır (7x50 ml). Metanolü ve suyu uçurulduktan sonra Na₂SO₄ ile kurutma yapılarak süzölmüş ve biyodizel II elde edilmiştir.

3.2.3. Kullanılan Analiz Yöntemleri

3.2.3.1. Asit Değerinin Saptanması [34]

Bu yöntem ile hayvansal ve bitkisel yağların serbest yağ asidi içerikleri belirlenir. Asit değeri (AD), 1 g yağ içindeki serbest yağ asitlerini nötralize etmek için gerekli potasyum hidroksitin mg sayısıdır. Numune içindeki mineral asit içerikleri de serbest asit olarak hesaba katılır.

Analiz edilecek belirli miktardaki yağ, 1:1 hacim oranındaki etenol: dietil eter karışımı içinde çözündükten sonra fenol ftaleyn indikatörlüğünde ayarlı NaOH çözeltisi ile titre edilir.

Asit değeri (AD) aşağıdaki formülle hesaplanır.

$$A.D = \frac{56.1 \times T \times V}{m} \quad (3.1.)$$

V: Kullanılan potasyom hidroksitin hacmi (ml)

T: Potasyum hidroksit çözeltisinin normalitesi (N)

m: Numune kütlesi (g)

3.2.3.2. Polar Madde İçeriğinin Saptanması [35]

Yağlardaki polar maddeler (PM) kolon kromatografisi kullanılarak tespit edilebilir. Kolon kromatografisi yöntemiyle kızartma yağlarının polar ve polar olmayan bileşenlerine ayrılması sağlanır. Kolondan geçirilen kolon çözeltisiyle kolondan öncelikle polar olmayan fraksiyonlar alınır. Polar madde içeriği kolona konulan numune ile kolondan alınan polar olmayan madde fraksiyonu arasındaki farkın hesaplanması ile bulunur. Bu çalışmada, polar madde içeriğinin belirlenmesi için ayrıca Testo polar madde ölçme cihazı (Test 265, Cooking Oil Tester, Almanya)

kullanılmıştır. Cihazın ölçtüğü sonuçlar çok hassa olmamakla beraber TPM içeriğinin nasıl değiştiği konusunda bilgi verir.

3.2.3.3. Oksidasyon Stabilesinin Saptanması [36]

Tüm yağlar, doymunluk derecelerine, doğal ve katkı antioksidanlara bağılı olarak, oksidasyona karşı bir dirence sahiptir. Oksidasyon bu direnç aşılınca kadar yavaştır bu noktadan sonra oksidasyon başlar ve çok hızlı bir hale gelir. Oksidasyonun hızlandığı bu direnç noktasına kadar olan zaman oksidasyona karşı direncin bir ölçüsüdür ve oksidasyon stabilesi olarak adlandırılır.

Bu yöntemle oksidasyon stabilesinin tayini için, belirli bir sabit sıcaklıkta tutulan yağ numunesinden hava geçirilir. Yağ numunesinden geçen hava, ince kapiler borularla bidestile su içeren kaplara gider. Bu suyun iletkenliği sürekli olarak bilgisayar tarafından ölçülmektedir. Yağdan geçerek suya karışan hava okside olan yağdan ayrılan uçucu organik asitleri içerir ve yağdaki oksidasyon ilerledikçe suyun iletkenliği artar. Oksidasyon stabilesi indeksi (OSI), oksidasyon oranında maksimum değişim gerçekleştiği nokta olarak belirlenir. Bu yöntem her sıcaklıkta OSI değeri ölçümünü mümkün kılmaktadır. Sonuçlar ifade edilirken, OSI değerleri ile birlikte ölçümün hangi sıcaklıkta yapıldığı verilmelidir.

Oksidasyon stabilesi, Metrohm 743 Rancimat cihazı ile ölçülmüştür. Cihaza ait cam tüplerin içine 3.5 g yağ numunesi konulmuş ve makineye yerleştirilmiş ve ölçüm gerçekleştirilmiştir.

3.2.3.4. Absorbans Değerinin Saptanması [37]

Rengin Spektrofotometrik tayini tüm hayvansal ve bitkisel yağlara uygulanabilecek standart bir yöntemdir. Bu standarda göre yağların rengi spektrofotometrik yöntemle görünür ışığı (400-700 nm) transmisyonları ölçülerek belirlenir.

Numune temiz olmalıdır, gerektiğinde numune rengi değiştirmeyecek bir süzgeç kağıdı yardımıyla süzülebilir. Katı yağlar önceden eritilmiş ve erime noktalarının 10°C üzerinde berraklığının sağlanması için yeteri kadar bekletilmelidir.

Absorbans ölçümleri Hewlett-Packard 8452A marka spektrofotometre (Hewlett-Packard 8452A diode Array Spectrophotometer, Almanya) kullanılarak yapılmıştır.

Ölçümde, numuneler 1 cm'lik cam küvete konulur ve blank olarak CCl₄ kullanılır. Bu çalışmadaki absorban ölçümleri 490 nm'de gerçekleştirilmiştir.

3.2.3.5. Yağ Asidi Bileşiminin Saptanması

Kızartma yağının yağ adisi bileşimi kapiler gaz kromatografisi yöntemiyle belirlenmiştir. Bu yöntemde Hewlett-Packard 5890 II (Hewlett-Packard Waldron, Almanya) cihazı kullanılmıştır. Yağın analizi için önce metil BF₃ –Metanol kompleksi ile yağın metil esteri hazırlanarak gaz kromatografisi cihazına besleme yapılmıştır. Tablo3.2'de gaz kromatografisi analiz koşulları belirtilmiştir.

3.2.3.6. İnce Yüzey Kromatografisi ile Yağların ve Biyodizelin Kalitatif Bileşiminin İncelenmesi

İnce yüzey kromatografisi için numunelerin hegzanla %10'luk çözeltileri hazırlanır. Kapiler pipetler ile cam plakalar üzerine numuneler enjekte edilir. Hazırlanan tank çözeltisi tanka boşaltılır, içine süzgeç kağıdı yerleştirilir ve cam plakalar tanka konulur. 35 dakika sonra plaka çıkarılarak çözücünün uçması sağlanır, daha sonra plaka iyot tankına konularak, polar ve polar olmayan bileşenlerin tabaka üzerindeki yürüyüşleri takip edilir.

Tablo 3.2: Gaz kromatografisi analiz koşulları

Dedektör tipi Dedektör sıcaklığı (°C)	FID ⁽¹⁾ 280
Enjektör tipi Enjektör sıcaklığı (°C)	Dağıtımali 250
Gaz hızları (mL/dak) Taşıyıcı gaz (N ₂) Hidrojen Hava Dağıtma oranı	4.5 30 400 88:1
Fırın sıcaklığı (°C)	150 (5 dak) 150-275 (5 °C/dak) 275 (10 dak)
Kolon tipi	Kapiler kolon Ultra 1 ⁽²⁾

(1) Alev iyonizasyon dedektörü

(2) 25 m × 0,32 mm, 0,52 µm kalınlığında %100 dimetil polisiloksan

4. DENEY SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

4.1. Kızartma Yağının Karakterizasyonu

Yapılan analizler sonucunda kızartma yağının ve ayçiçek yağının belirlenen özellikleri Tablo 4.1’de verilmiştir. Kızartma yağının yağ asidi bileşimi ise Tablo 4.2’de verilmiştir. Şekil 4.1 de ise kızartma yağının ince yüzey kromatografisi sonucundaki kromatogram örneği görülmektedir.

Tablo 4.1: Kızartma yağının özellikleri

Özellik		Kızartma Yağı	Ayçiçek Yağı
Asit Değeri (mg KOH/ g yağ)		0.65	0.24
Polar Madde (% Ağırlık)		18.6	4.20
Polar Olmayan Madde (% Ağırlık)		81.4	95.8
Absorbans		0.64	0.02
Oksidasyon stabilitesi (saat)	110 ⁰ C	1.95	4,47
	120 ⁰ C	0.74	-

4.2. Kullanılmış Kızartma Yağının Magnesol XL ile Adsorpsiyonu

Kızartma yağının 24⁰C’de, %1, %2, %3, %4, %6, %9, %12, %15, %18 oranlarındaki Magnesol XL ile adsorpsiyonu sonucunda elde edilen yağın, asit değeri, polar madde içeriği, absorbansı ve oksidasyon stabilitesi Tablo 4.3’te verilmiştir. Bu değerlerden yararlanarak her adsorpsiyon deneyinden sonra tayin edilen özelliğin iyileşme derecesi hesaplanmıştır.

$$\%İyileşmeDerecesi = \frac{Ads.ÖncesiÖzellik - Ads.SonuÖzellik}{Ads.ÖncesiÖzellik} \times 100 \quad (4.1)$$

Oksidasyon stabilitesi için bu formül şu şekilde kullanılmalıdır:

$$\%İyileşmeDerecesi = \frac{Ads.SonuOSI - Ads.ÖncesiOSI}{Ads.ÖncesiOSI} \times 100 \quad (4.2)$$

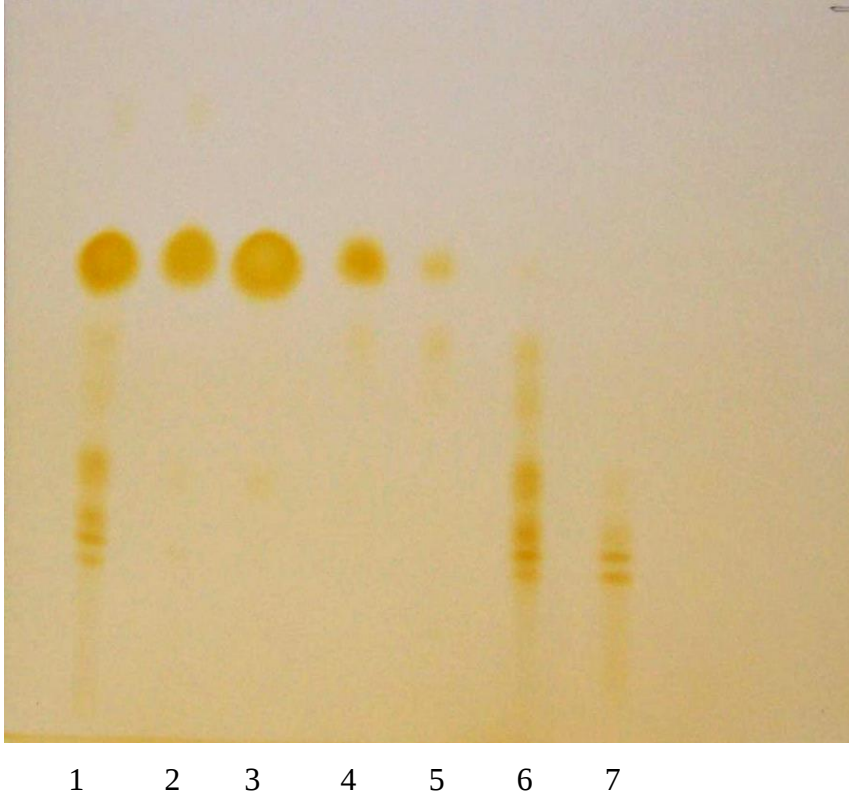
Tablo 4.2: Kızartma yağının yağ asidi bileşimi

Yağ asidi	% Ağırlık
C _{14:0}	0.1
C _{16:1}	0.15
C _{16:0}	7.8
C _{18:3(α)}	0.12
C _{18:2}	72.5
C _{18:1}	13.8
C _{18:0}	4.54
C _{20:1}	0.39
C _{20:0}	0.37
C _{24:0}	0.22
Ortalama yağ asidi molekül ağırlığı (g/g-mol)	279.4
Ortalama trigliserid molekül ağırlığı (g/g-mol)	876.2

Tablo 4.3: 24⁰C’de Magnesol XL ile adsorpsiyon sonunda elde edilen yağların özellikleri

% M-XL	AD (mg KOH/ g yağ)	TPM %		Abs.	OSI* (saat)
		Testo	K.K.		
0	0.65	15.5	18.6	0.64	0,74
1	0.59	15.5	-	0.61	0.59 (19 gün)
2	0.56	15.5	-	0.57	0.59 (19 gün)
3	0.51	15.0	16.7	0.49	0.68 (14 gün)
4	0.46	15.0	-	0.45	0.83 (14 gün)
6	0.40	14.0	-	0.42	0.47 (15 gün)
9	0.34	14.0	14.7	0.37	0.59 (15 gün)
12	0.29	13.5	16.2	0.33	0.67 (13 gün)
15	0.27	13.5	-	0.25	0.94 (13 gün)
18	0.21	13.5	13.0	0.24	0.57 (32 gün)

* 24⁰C için OSI değerleri 120⁰C’de ölçülmüştür.



Şekil 4.1: Kızartma yağı ve polar ve polar olmayan bileşenlerinin kromatogram örneği, 1: kızartma yağı, 2,3,4,5: 50'şer ml halinde kolondan alınan polar olmayan fraksiyonlar; 6,7: 50'şer ml halinde kolondan alınan polar fraksiyonlar

Tablo 4.3 incelendiğinde, adsorblayıcı miktarı arttıkça adsorblanan madde miktarı arttığından, işlem görmüş yağların serbest yağ asidi ve toplam polar madde içeriklerinin giderek azaldığı görülmektedir.

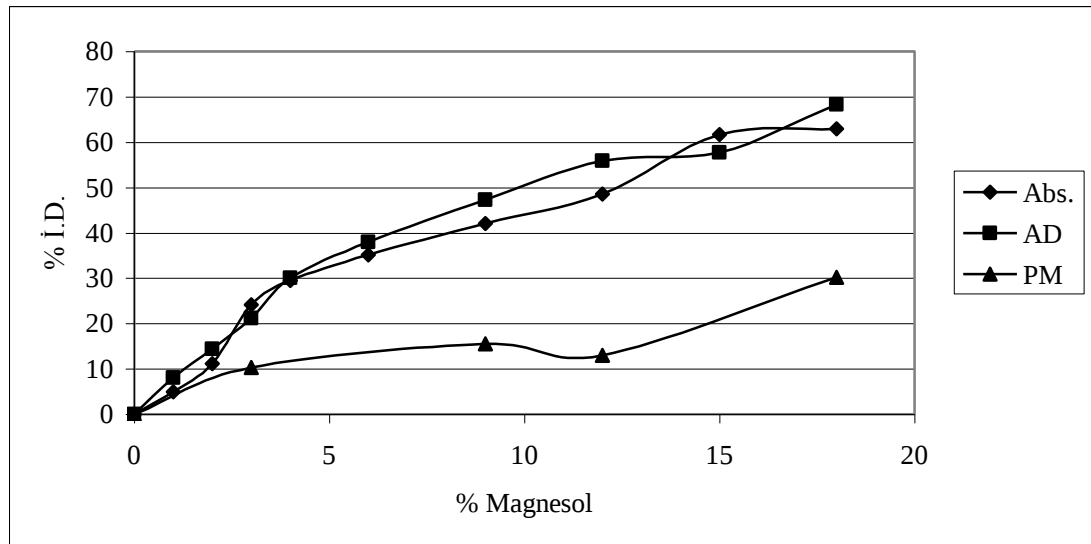
Aynı şekilde 490 nm'deki absorbans değerleri de giderek azalmaktadır. Absorbans değerleri yağın renginin bir ölçüsü olduğundan, absorbansın azalması yağın renginin giderek açıldığını göstermektedir. Buna karşılık başlangıçta 120°C'de 0.74 olarak ölçülen OSI değeri, adsorpsiyondan sonra bir azalma eğilimi göstermektedir. Sadece % 4 ve % 15 Magnesol XL kullanıldığında OSI değerlerinde bir artış saptanmıştır.

Tablo 4.4'te de Tablo 4.3'te verilen deneyler için serbest yağ asitleri, toplam polar madde, absorbans ve OSI değerlerine göre sağlanan iyileşme dereceleri verilmiştir. Her iki tablo'da da kullanılan adsorplayıcı miktarı arttığında yağın serbest asit içeriğinin, toplam polar madde içeriğinin ve renginin giderek azaldığı, yani yağlarda bir iyileşme olduğu görülmektedir. OSI değerleri içinse bir iyileşmeden ziyade kötüleşmeden bahsetmek mümkündür. Zaten OSI değerleri için hesaplanan iyileşme

yüzdelere negatif olması bunu göstermektedir. Ancak OSI değerlerinin azalması, yani yağların oksidasyona dirençlerinin azalması beklenen bir sonuçtur. Çünkü yağların oksidasyona karşı dirençlerini arttıran antioksidan maddeler polar yapıda olduklarından adsorpsiyondan sonraki yağların OSI değerleri başlangıca göre azalmalıdır.

Tablo 4.4: 24°C’deki adsorpsiyon sonucu sağlanan iyileşme değerleri

% M-XL	% İyileşme Dereceleri			
	AD	TPM	Abs.	OSI
0	0	0	0	0
1	8.0	-	5.0	-20.3
2	14.5	-	11.1	-20.3
3	21.2	10.4	24.1	-8.11
4	30.0	-	29.5	13.5
6	38.0	-	35.2	-36.5
9	47.2	15.5	42.0	-20.3
12	55.8	12.9	48.6	-9.46
15	57.7	-	61.7	27.0
18	68.3	30.1	62.9	-22.9



Şekil 4.2: Adsorplayıcı miktarına göre SYA, TPM ve absorbans değerlerinde sağlanan iyileşme yüzdelere değişimi

Şekil 4.2’de Tablo 4.4’deki sonuçlar, yani adsorplayıcı miktarına göre SYA, TPM ve absorbans değerlerinde sağlanan iyileşme yüzdelerinin değişimi bir grafik üzerinde gösterilmiştir.

Ortam sıcaklığında yürütülen bu deneylerden sonra aynı işlemler 65⁰C 100⁰C ve 150⁰C sıcaklıklarda da tekrarlanmıştır. Tablo 4.5, Tablo 4.6 ve Tablo 4.7’de tüm deney sonuçları verilmiştir. Tablo 4.8’de de bu deneylerde sağlanan iyileşme dereceleri toplu olarak verilmiştir.

Tablo 4.5: 65⁰C’de adsorpsiyonu yapılan kızartma yağının özellikleri

% MXL	AD(mg KOH/ g yağ)	TPM %		Abs.	OSI* (saat)
		Testo	K.K		
0	0.65	15.5	18.6	0.64	0,74
1	0.58	14.5	16.3	0.53	0.50 (20gün)
2	0.49	14.5	-	0.47	0.35 (13 gün)
3	0.45	14	15.68	0.39	0.65 (13 gün)
4	0.42	14	-	0.39	0.81 (1 gün)
6	0.34	13.5	14.5	0.25	0.79 (7 gün)

* 65⁰C için OSI değerleri 120⁰C’de ölçülmüştür.

Tablo 4.6: 100⁰C’de adsorpsiyonu yapılan kızartma yağının özellikleri

% MXL	AD (mg KOH/g yağ)	TPM		Abs.	OSI
		Testo	K.K.		
0	0.65	15.5	18.6	0.64	1.95
1	0.55	14.5	14.2	0.39	1.26 (1 gün)
2	0.47	14.0	-	0.29	1.44 (1 gün)
3	0.42	13.5	12.0	0.26	1.66 (1 gün)
4	0.39	13.5	-	0.32	1.89 (21 gün)
6	0.31	14.0	-	0.23	1.89 (3 gün)

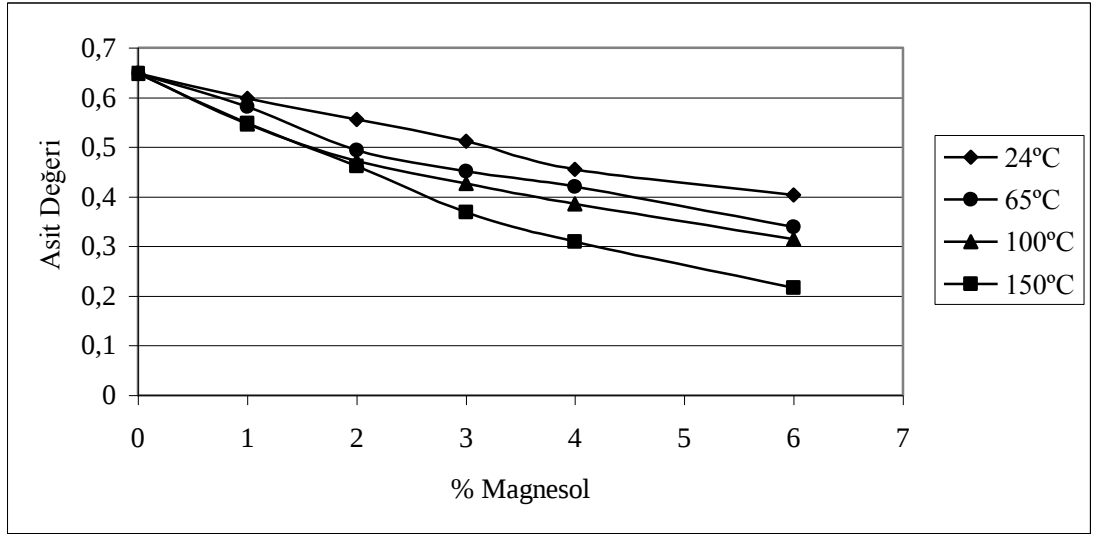
Tablo 4.7: 150°C’de adsorpsiyonu yapılan kızartma yağının özellikleri

% MXL	AD (mg KOH/g yağ)	TPM		Abs.	OSI
		Testo	K.K.		
0	0.65	15.5	18.6	0.64	1.95
1	0.55	16.5	18.4	0.44	0.85 (20 gün)
2	0.46	16.0	-	0.40	1.22 (21 gün)
3	0.37	15.0	16.5	0.38	0.97 (20 gün)
4	0.31	14.5	-	0.35	1.39 (21 gün)
6	0.22	14.0	16.2	0.28	2.34 (20 gün)

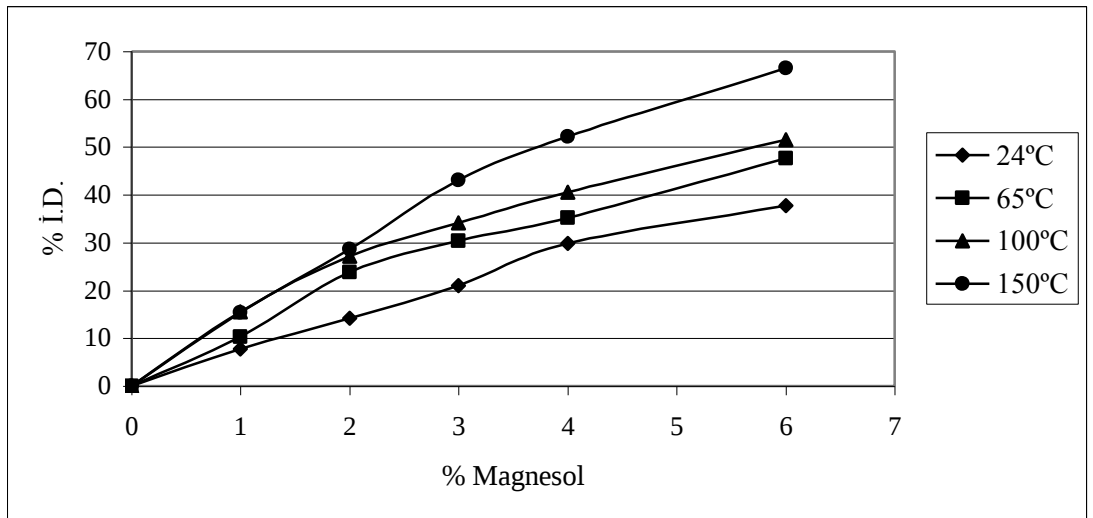
Tablo 4.8: Farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyonla sağlanan iyileşme dereceleri

Sıcaklık (°C)	% MXL	% İ.D			
		AD	TPM	Abs.	OSI
65	0	0	0	0	0
	1	10.3	12.5	18.1	-32.4
	2	23.8	15.8	25.9	-54.1
	3	30.4	22.1	38.2	-12.2
	4	35.2	-	39.3	9.45
	6	47.7	-	60.8	6.75
100	0	0	0	0	0
	1	15.6	23.8	38.8	-35.4
	2	27.2	35.6	55.2	-26.2
	3	34.1	-	59.4	-14.9
	4	40.6	-	50.5	-3.07
	6	51.5	-	64.6	-3.07
150	0	0	0	0	0
	1	15.4	0.90	30.7	-56.4
	2	28.7	11.6	37.1	-37.4
	3	43.1	12.9	40.6	-50.3
	4	52.2	-	45.4	-28.7
	6	66.5	-	56.5	20.0

Şekil 4.3b’de dört farklı sıcaklıkta yürütülen adsorpsiyon deneylerinde yağların asit değerlerinde sağlanan iyileşme derecelerinin değişimi bir grafik üzerinde çizilmiştir. Bu grafikte, aynı adsorplayıcı miktarında sıcaklığın artması ile iyileşme derecesinin arttığı, bir başka deyişle adsorplanan yağ asidi miktarının arttığı açıkça görülmektedir. Yağ asitlerinin magnezyum silikat üzerine adsorpsiyonunun incelendiği çalışmada [38] oleik asidin magnezyum silikat üzerine adsorpsiyonunun hem hidrojen köprüleri ile, yani fiziksel kuvvetlerle ve hem de karboksilat grubunun (RCOO) yüzeydeki metal iyonları ile kimyasal olarak bağlanması üzerinden yürüdüğü saptanmıştır. Sıcaklığın artması ile adsorplanan yağ asitlerinin miktarının artması, kimyasal adsorpsiyonun artması ile açıklanabilir.

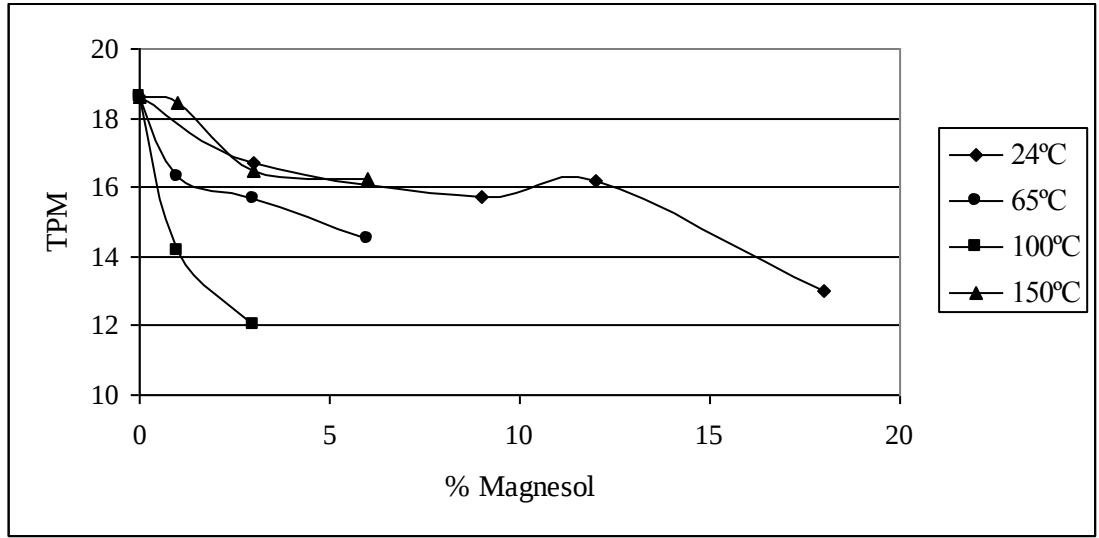


Şekil 4.3a: Dört farklı sıcaklıkta yürütülen adsorpsiyon deneyleri sonucunda yağların asit değerlerinin değişimi

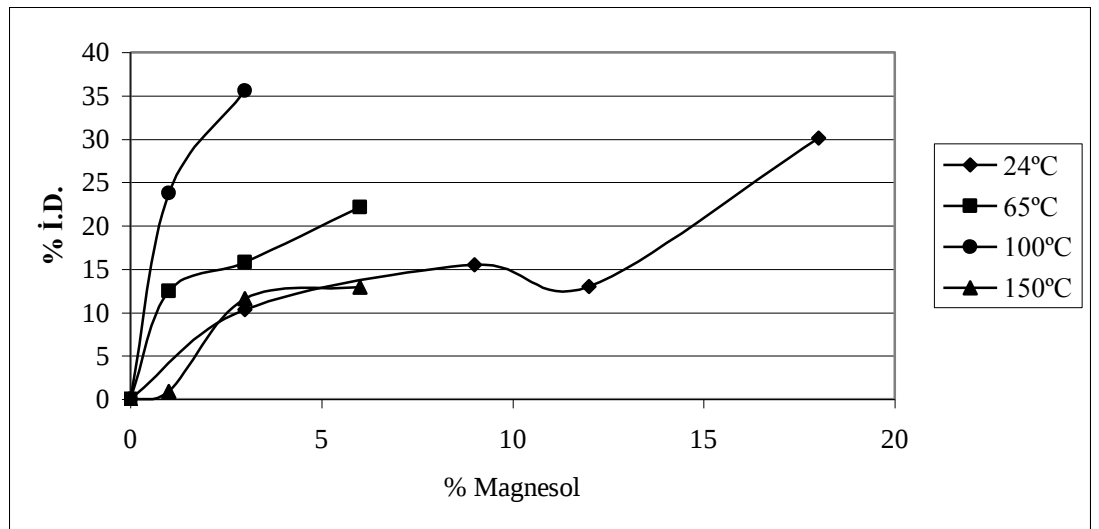


Şekil 4.3b: Dört farklı sıcaklıkta yürütülen adsorpsiyon deneylerinde yağların asit değerlerinde sağlanan iyileşme derecelerinin değişimi

Şekil 4.4b’de yine aynı deneylerde farklı sıcaklıklar için Magnesol XL miktarının artmasıyla yağların toplam polar madde içeriklerinde sağlanan iyileşme derecelerinin değişimleri gösterilmiştir. Grafikte, sıcaklığın 24°C ‘den 65°C ve 100°C’a çıkması ile adsorbe olan polar maddelerin miktarlarının arttığı açıkça görülmektedir. Ancak sıcaklığın 150°C’a çıkması ile adsorbe olan polar madde miktarlarında önemli bir azalma olmuştur. Daha önce belirtildiği gibi kolon kromatografisi ile yapılan toplam polar madde tayinleri oldukça zaman alıcı bir işlem olduğundan, her adsorpsiyon deneyinden sonra kolon kromatografisi ile polar madde tayinleri yapılamamış, ancak yaklaşık ölçüm yapan Testo cihazı ile yapılabilmektedir.

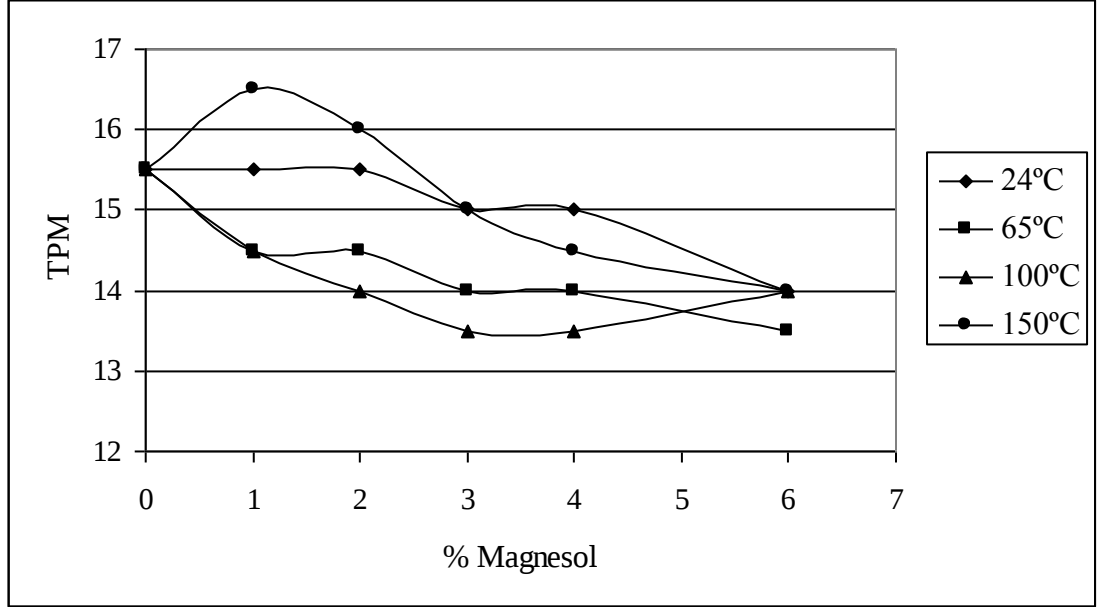


Şekil 4.4a: Farklı sıcaklıklar için Magnesol XL miktarının artmasıyla yağların toplam polar madde içeriklerinin değişimleri

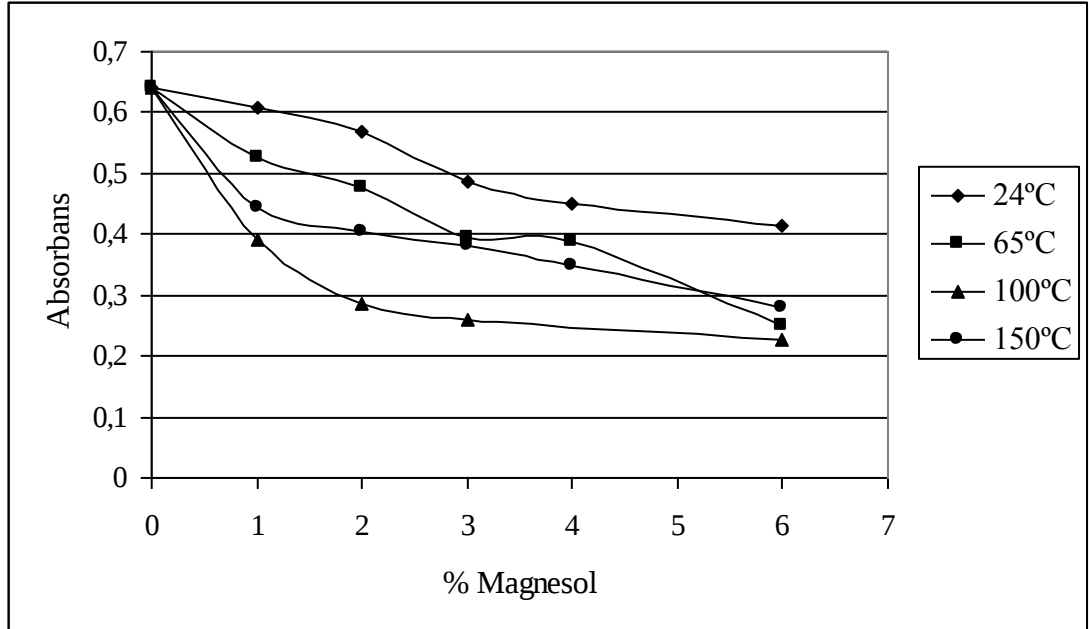


Şekil 4.4b: Farklı sıcaklıklar için Magnesol XL miktarının artmasıyla yağların toplam polar madde içeriklerinde sağlanan iyileşme derecelerinin değişimleri

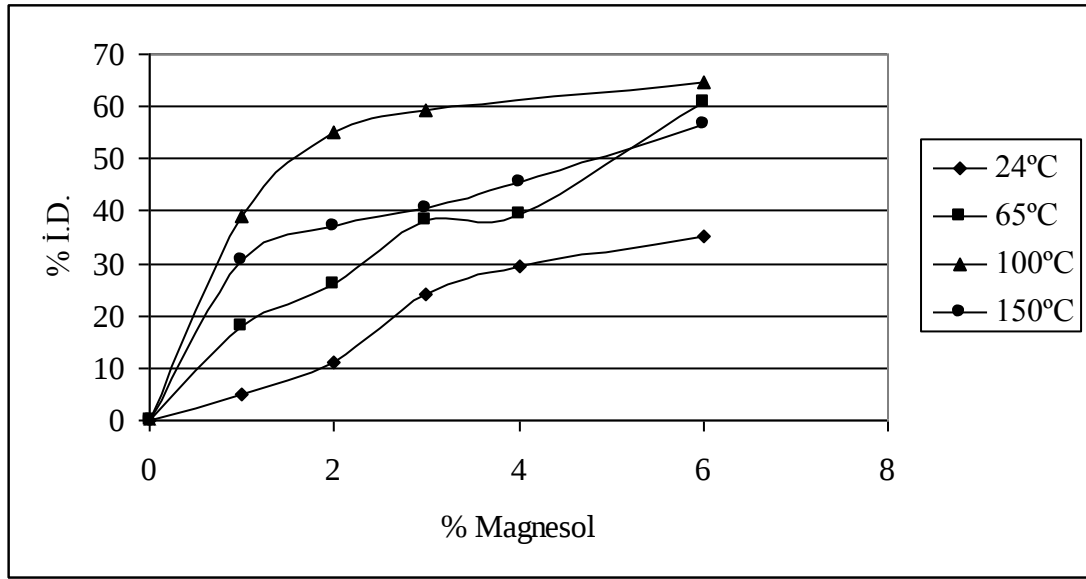
Şekil 4.5'te aynı deneylerde Testo cihazı ile ölçülen toplam polar madde içeriklerinin değişimleri çizilmiştir. Bu grafikte de ölçülen polar madde içeriklerinin 25, 65 ve 100⁰ C sıcaklıklarda giderek azalma eğiliminde olduğu, 150⁰ C da ise önce hafif bir artışın ardından adsorplayıcı miktarının artması ile giderek azaldığı görülmektedir.



Şekil 4.5: Testo cihazı ile ölçülen toplam polar madde içeriklerinin değişimleri



Şekil 4.6a: Dört farklı sıcaklıkta yürütülen adsorpsiyon deneyleri sonucunda absorbans değerlerinin değişimi



Şekil 4.6b: Dört farklı sıcaklıkta yürütülen adsorpsiyon deneylerinde absorbans değerlerinde sağlanan iyileşme derecelerinin değişimi

Şekil 4.6b’de verilen absorbans değerlerindeki iyileşme grafiğinde de aynı durumu görmek mümkün olmuştur. Burada da 100⁰C’a kadar yürütülen deneylerde yağın renginde bir iyileşme saptanırken, 150⁰C’deki deneyde elde edilen yağların absorbans değerlerinde bir artış, yani iyileşme derecesinde bir azalma saptanmıştır. Bu olayın açıklaması, Buczek ve Chwialkowski’nin saptadıkları gibi [25], kullanılmış kızartma yağının magnezyum silikat ile adsorpsiyonu sırasında sıcaklığın artması ile adsorbe olmadan yağda kalan yağ asitlerinin ve renk maddelerinin azalmasına karşı, adsorplayıcının aktif merkezleri tarafından katalizlenen reaksiyonlar sonucu oksidasyon ürünlerinin miktarının artması ile yapılabilir. Magnezyum silikatın katalizör etkisi, TPM içeriği % 4.2 olan rafine ayçiçek yağı ile yapılan basit bir deneyle kanıtlanmıştır. Bu deneyde Magnesol XL ilave edilmemiş ve % 1 oranında ilave edilmiş ayçiçek yağları yarım saat süre ile karıştırılarak 150⁰ C sıcaklıkta bekletildikten sonra süzülerek ele geçen yağların asit değerleri ve kolon kromatografisi ile TPM içerikleri saptanmıştır. Sonuçlar Tablo 4.9’de verilmiştir.

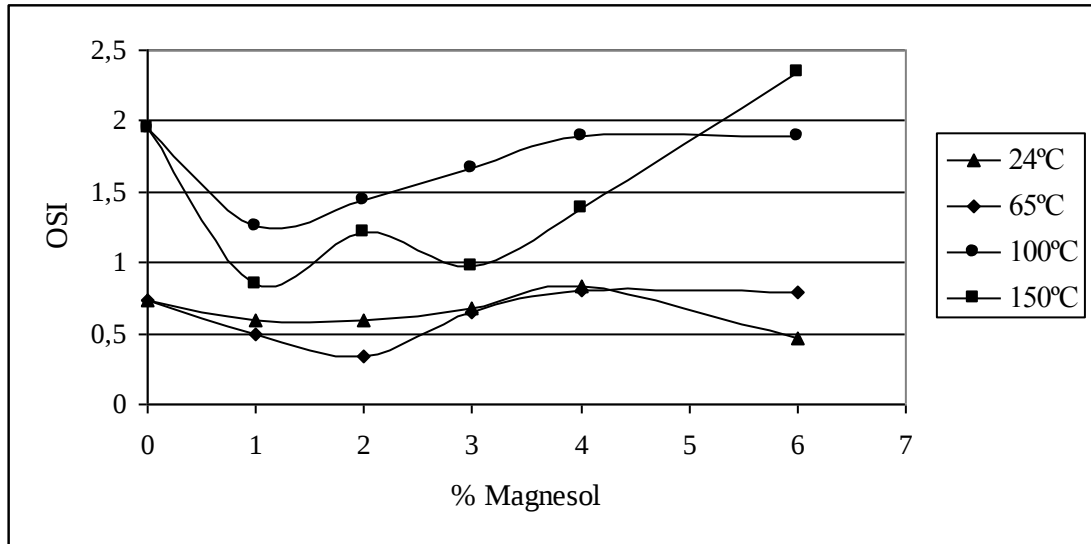
Başlangıçta % 4.2 miktarında polar madde içeren ayçiçek yağının polar madde içeriği, yarım saat 150⁰C’de ısıtıldığında % 8.16 değerine; % 1 Magnesol XL ile beraber ısıtıldığında ise % 9.52 değerine ulaşmıştır. Buna karşılık asit değeri 0.17 iken Magnesol XL ile adsorpsiyondan dolayı 0.14 değerine düşmüştür. Aslında yağlardan adsorpsiyon yöntemi ile 100 -180⁰ C sıcaklıklarda yürütülen renk giderme işlemi sırasında ağartma toprağının katalitik etkisi ile oluşan oksidasyon reaksiyonu

uzun zamandan beri bilinen bir reaksiyondur. Bu reaksiyonu engellemek üzere, ağartma işlemi vakum altında veya inert ortamda yürütülür [39]. Tüm bu değerlendirmelere göre, 150⁰C’da kızartma yağı Magnesol XL ile birlikte ısıtıldığında, adsorplayıcı miktarına bağlı olarak toplam polar madde içeriğinin davranışına göre oksidasyon ve adsorpsiyon işleminin beraber yürüdüklerini söylemek mümkün olmuştur. %1 gibi düşük adsorplayıcı miktarlarında ortamda başlangıçta bulunan polar maddelere ek olarak yeni oluşan polar maddeler toplam polar madde miktarında bir artışa neden olurken, adsorplayıcı miktarı arttıkça adsorbe olan polar madde miktarı da arttığından, adsorpsiyon sonrasında yağın polar madde içeriği azalmaktadır.

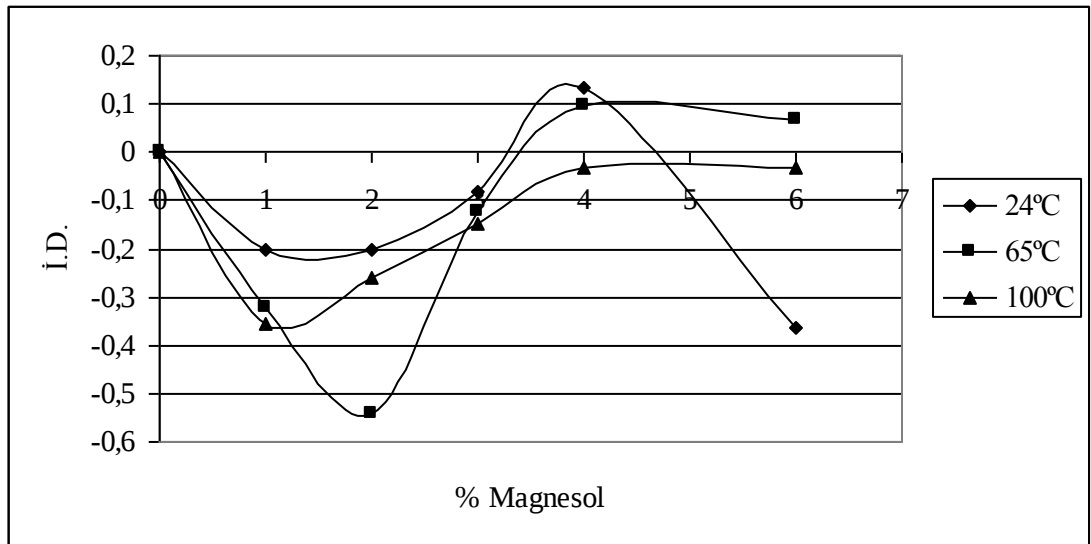
Tablo 4.9: Ayçiçek yağının magnesol XL olmadan ve magnesol XL ile birlikte 150⁰C’de ısıtılması sonuçları

% M-XL	AD	TPM
0	0.17	8.16
1	0.14	9.52

Farklı sıcaklıklarda ve farklı Magnesol XL miktarları ile yapılan adsorpsiyon deneyleri sonunda elde edilen yağların oksidasyon stabilitelerinin değişimi ve sağlanan iyileşme dereceleri Şekil 4.7’deki grafikte görülmektedir. Öncelikle 24 ve 65⁰C’da yürütülen deneylerin OSI ölçümlerinin 120⁰C sıcaklıkta yapıldığını, 100 ve 150⁰C ‘da yürütülen deneylerinin ise 110⁰C’deki ölçümler olduğunu söylemek gerekmektedir. Bu karışıklığın en önemli nedeni biyodizel için EN 14214 standardında verilen OSI değerinin 110⁰C’deki değer olduğunun geç anlaşılmasıdır. AOCS Oil Stability Index standardına göre yağların OSI değerleri 4 saatten daha kısa olabilecek olan herhangi bir sıcaklıkta yapılabilmekle birlikte, biyodizel için bu değer 110⁰ C olarak standartlaştırılmıştır. Bu nedenle çalışmanın devamında tüm OSI ölçümleri 110⁰ C ‘da yapılmıştır.



Şekil 4.7a: Farklı sıcaklıklarda yürütülen adsorpsiyon deneyleri sonucunda OSI değerlerinin değişimi



Şekil 4.7b: Farklı sıcaklıklarda yürütülen adsorpsiyon deneylerinde OSI değerlerinde sağlanan iyileşme derecelerinin değişimi

Farklı sıcaklıklarda yürütülen deneyler için OSI değerlerinin karşılaştırılması yukarıda açıklanan nedenlerden dolayı OSI iyileşme dereceleri ile yapıldığında bir karmaşa göze batmaktadır. Tüm deney sonuçlarının verildiği Tablo 4.4, 4.5, 4.6 ve 4.7'deki OSI sonuçlarına bakıldığında parantez içinde 10 gün vs. gibi sürelerin verildiği görülmektedir. Bu süreler deneyin yapıldığı günden OSI ölçümünün yapıldığı güne kadar geçen süreleri göstermektedir. Koşullar nedeni ile bu süreler bazen 20 güne kadar uzamıştır. Her ne kadar numuneler azot gazı altında ve karanlıkta bekletilse de soğuk ortamda bekletilme olanağı bulunamamıştır. OSI

değerlerindeki sapmaların ölçüm yapılan tarihe kadar geçen süre için de yağda meydana gelmiş bir değişmeden kaynaklanabileceği düşünüldüğünden deneysel olarak bu durum incelenmiştir. Bu amaçla kızartma yağı 100°C sıcaklıkta % 3 miktarında Magnesol XL ile yarım saat süre ile karıştırılmış ve süzülen yağ bir hafta süre ile aynı koşullarda bekletilmiştir. Bu yağdan belirli zaman aralıklarında alınan örneklerin asit değerleri, toplam polar madde içerikleri ve 110°C'da oksidasyon stabiliteleri saptanmıştır. Sonuçlar Tablo 4.10'da verilmiştir. Bir hafta içinde yağın serbest asit içeriğinde hiçbir değişme olmamış, toplam polar madde içeriğinde % 5 civarında bir azalma, OSI değerinde ise % 30 civarında bir azalma saptanmıştır. Normal olarak TPM içeriğinin bekleme sırasında olabilecek oksidasyon reaksiyonu sonucu artması gerekirken saptanan azalmanın analiz hatası olduğu kabul edilmiştir. Buna karşılık OSI değerindeki azalma, bekleme sırasında antioksidan maddelerin harcanmasından dolayı yağların oksidasyon dirençlerinin azalmasından kaynaklanmıştır.

Tablo 4.10: Adsorpsiyonu yapılan bir yağın zamanla özelliklerindeki değişimler

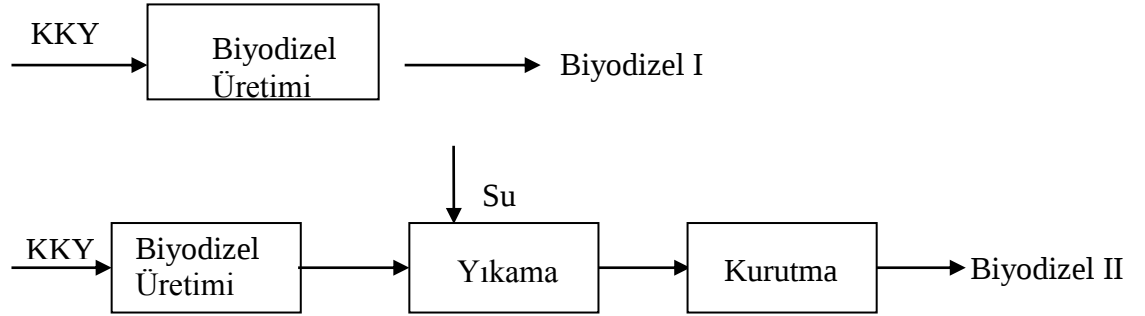
Gün	AD	TPM	OSI
1	0.40	15.2	2.28
2	0.38	-	1.74
3	0.39	14.9	1.52
8	0.40	14.4	1.49

Yukarıda açıklanan bulguların saptanmasından sonra OSI ölçümlerinin adsorpsiyon deneylerinden hemen sonra yapılmasına özen gösterilmiştir. OSI değerlendirmeleri için de, sadece 100°C'de yapılan deney sonuçları göz önüne alınmıştır (Tablo4.6). Buna göre %1 Magnesol XL kullanıldığında OSI değeri başlangıca göre azalırken adsorplayıcı miktarının artması ile OSI değerleri giderek artmıştır. Bunun nedeni polar maddelerin seçimli ve kompetitif adsorpsiyonu olabilir.

4.3. Biyodizelin Adsorpsiyonu

Çalışmanın bu kısmında biyodizelin Magnesol XL ile adsorpsiyonu sistematik olarak incelenerek, bu saflaştırma işlemine etki edebilecek bazı değişkenlerin etkisinin

belirlenmesi, özellikle sıcaklığın etkisinin ve daha sonra da magnezyum silikat adsorpsiyonunu biyodizel üretiminin farklı aşamalarında uygulayarak son ürün verim ve kalitesine etkisinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Sistematik inceleme için 600 gram kızartma yağından % 1 KOH, 6:1 metanol:yağ mol oranında ve 1 saat 65⁰C’da reaksiyon sonunda üretilen ürün biyodizel I olarak isimlendirilmiştir. Bu aşamada biyodizel I’e herhangi bir yıkama ve kurutma işlemi uygulanmamıştır, çünkü literatürde biyodizelin magnezyum silikat ile saflaştırılması, su yıkamasına alternatif bir yöntem olarak sunulmuştur. Fazların ayrılmasından sonra metil ester fazından sadece metanol buharlaştırılmıştır. Aynı koşullarda, fakat fazların ayrılmasından sonra su ile yıkanan ve sonra sodyum sülfat ile kurutulan ürün ise Biyodizel II olarak isimlendirilmiştir. Biyodizel I ve II’nin özellikleri Tablo 4.11’de verilmiştir.



Tablo 4.11: Kızartma yağından üretilen biyodizel I ve II’nin özellikleri

	Biyodizel I	Biyodizel II
Asit Değeri (mg KOH/ g yağ)	0.09	0.14
Polar Madde (%)	5.70	4.97
Polar Olmayan Madde (%)	94.3	95.0
Absorbans	0.53	0.30
Oksidasyon Stabilitesi (saat) 110 ⁰ C’de	2.70	0.58

Tablo 4.11’de verilen sonuçlar incelendiğinde aşağıda açıklanan değerlendirmeler yapılmıştır:

1. Su ile yıkanmayan Biyodiel I’in asit değerinin daha düşük olması yöntemden değil, fakat ortamda katalizör olarak bir miktar KOH kalmasından kaynaklanmaktadır.

2. Başlangıçta % 18 civarında olan polar madde içeriği, transesterleşme reaksiyonu sırasında dimerlerin monomerlere dönüşmesi nedeni ile azalmıştır. % 5 civarındaki polar maddeler ise literatüre göre dimerlere dönüşen polimerlerden kaynaklanmaktadır.
3. Su ile yıkama sonunda biyodizelin rengi daha fazla açılmıştır. Çünkü renkli bozunma ürünlerinin büyük bir kısmı suda çözünmektedir.
4. Su ile yıkama sonrasında biyodizelin oksidasyon stabilitesi daha azalmıştır, çünkü antioksidanların büyük bir kısmı suda çözünmektedir.

Tablo 4.12’de biyodizel I numunesi ile 24, 65, 100 ve 150°C de %1, 4 ve 6 miktarında Magnesol XL kullanılarak yürütülen adsorpsiyon deneylerinde elde edilen ürünlerin asit değerlerinin sonuçları gösterilmiştir. Tabloda elde edilen sonuçların aynı koşullarda yürütülen kızartma yağı sonuçlarına benzemeyerek karmakarışık olduğu görülmektedir, çünkü yukarıda açıklandığı üzere ortamda bulunan NaOH ‘den dolayı ortamın pH’ı yüksek olduğundan asit değerini tayin etmek üzere yapılan alkali titrasyonda sarfiyatları etkilemektedir. Bu nedenle bu sonuçlar herhangi bir değerlendirmeye alınmamışlardır.

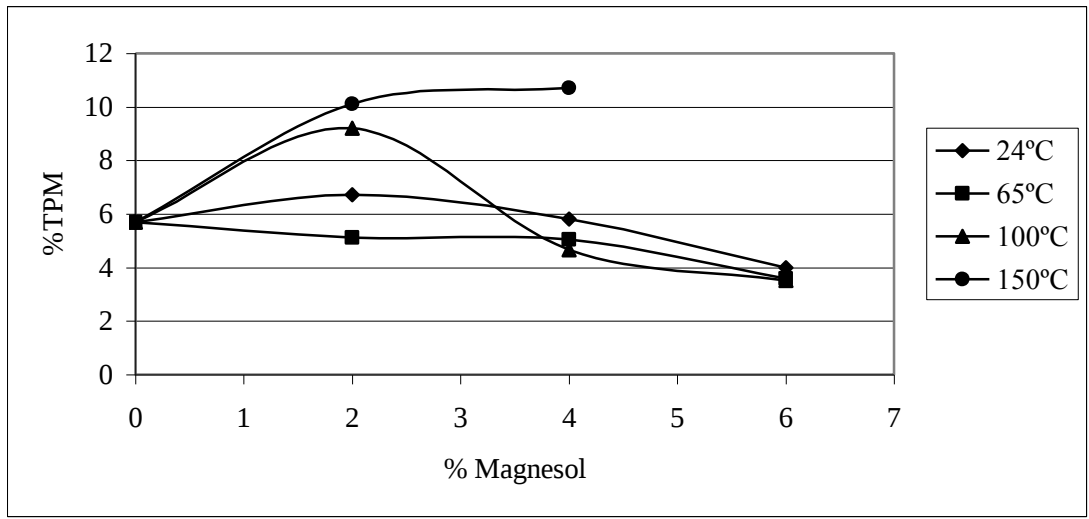
Tablo 4.12: Biyodizel I numunesinin adsorpsiyon sonrası asit değerleri

% Magnesol	Asit Değeri (mg KOH/g yağ)			
	24°C	65°C	100°C	150°C
0	0.09	0.09	0.09	0.09
2	0.17	0.38	0.41	0.61
4	0.14	0.13	0.15	0.23
6	0.39	0.31	0.35	-

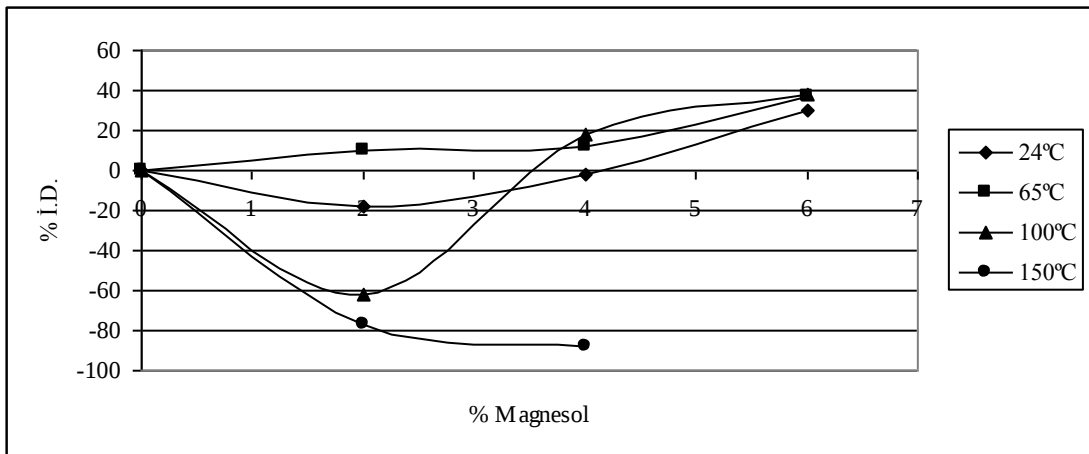
Tablo 4.13’de aynı deneylerde saptanan toplam polar madde sonuçları verilmiştir. Hem bu Tabloda hem de bu değerlere göre TPM iyileşme derecesinin değişimlerinin çizildiği Şekil 4.8’e göre, 24 ve 65°C’da yürütülen adsorpsiyon sonunda adsorplayıcı miktarı arttıkça giderilen polar madde miktarı artmıştır, beklendiği üzere. Buna karşın 100°C da önce polar madde miktarında artış; adsorplayıcı miktarı arttıkça bir azalma saptanmıştır. Bunun açıklaması, kızartma yağında olduğu gibi, Magnesol XL ‘in katalizör etkisi ile oksidasyon sonucu TPM’de artma ve sonra Adsorplayıcı arttıkça TPM’de azalma ile açıklanmıştır. 150°C’da ise TPM’deki artış daha fazla olmuştur.

Tablo 4.13: Biyodizel I numunesinin adsorpsiyon sonrası TPM içeriği

% Magnesol	Toplam Polar Madde İçeriği (%)			
	24°C	65°C	100°C	150°C
0	5.70	5.70	5.70	5.70
2	6.71	5.12	9.21	10.1
4	5.80	5.04	4.65	10.7
6	3.99	3.58	3.52	-



Şekil 4.8a: Biyodizel I'in adsorpsiyonu sonucu polar madde içeriğinin değişimi



Şekil 4.8b: Biyodizel I'in adsorpsiyonu sonucu polar madde ve iyileşme derecelerinin değişimi

Tablo 4.14’te verilen aynı deneylerde saptanan absorbands değerleri ve Şekil 4.9’da bu değerlere göre çizilen grafikler incelendiğinde hem sıcaklığın artması ile hem de adsorplayıcı miktarı artışı ile absorbands değerleri azalmıştır. Biyodizellerin rengi açısından bu güzel sonuçlar aslında kızartma yağının adsorpsiyonunda elde edilen sonuçlara uymayan ve gerçek olamayacak kadar iyi sonuçlardır. Çünkü kızartma yağının adsorpsiyon deneylerinde 150⁰C’da absorbands değerlerinde artış saptanmıştı. Biyodizelde aynı mekanizma ile yürüyen oksidasyon reaksiyonu toplam polar madde değerlerindeki artış ile saptandığına göre, absorbands değerlerinde de bir artış olmalı idi. Adsorpsiyon deneyleri sırasında, adsorplayıcıyı ilave etmeden biyodizel I numunesi deney sıcaklığına kadar ısıtılırken numunelerin renginin gözle görünür bir biçimde açıldığı gözlenmiş idi. Bu olayın deney sonunda ölçülen absorbands değerlerine etkisini görmek üzere bu defa, biyodizel II numunesi hiç bir adsorplayıcı ilave edilmeksizin yarım saat süre ile 65⁰C, 100⁰C ve 150⁰C sıcaklıkta bekletildikten sonra absorbands değerleri ölçüldüğünde Tablo 4.15’de verilen değişim saptanmıştır.

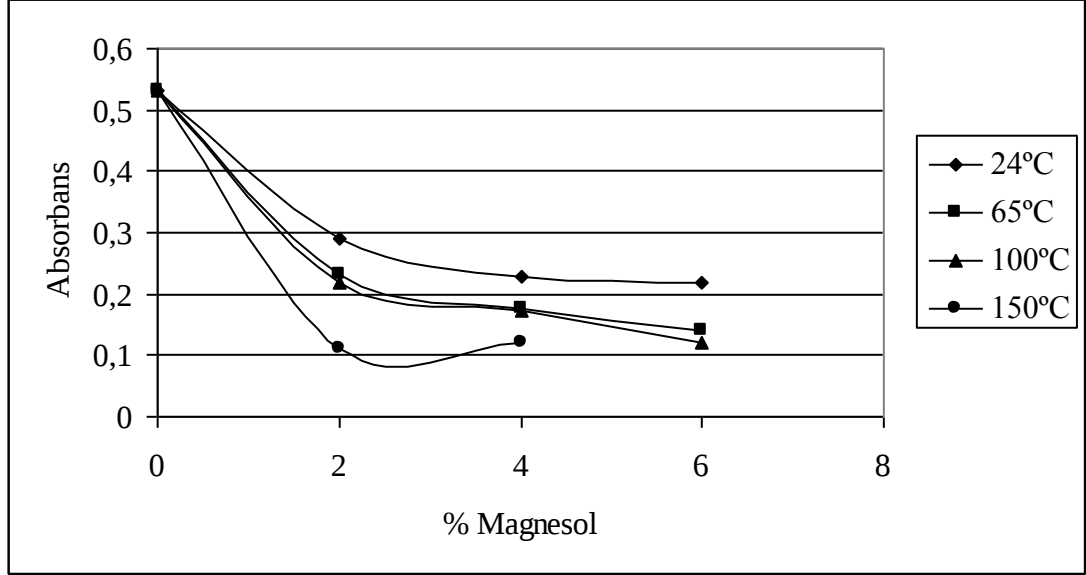
Tablo 4.14: Biyodizel I numunesinin adsorpsiyon sonrası absorbands değerleri

% Magnesol	Absorbans			
	24 ⁰ C	65 ⁰ C	100 ⁰ C	150 ⁰ C
0	0.53	0.53	0.53	0.53
2	0.29	0.23	0.22	0.11
4	0.23	0.18	0.17	0.12
6	0.22	0.14	0.12	-

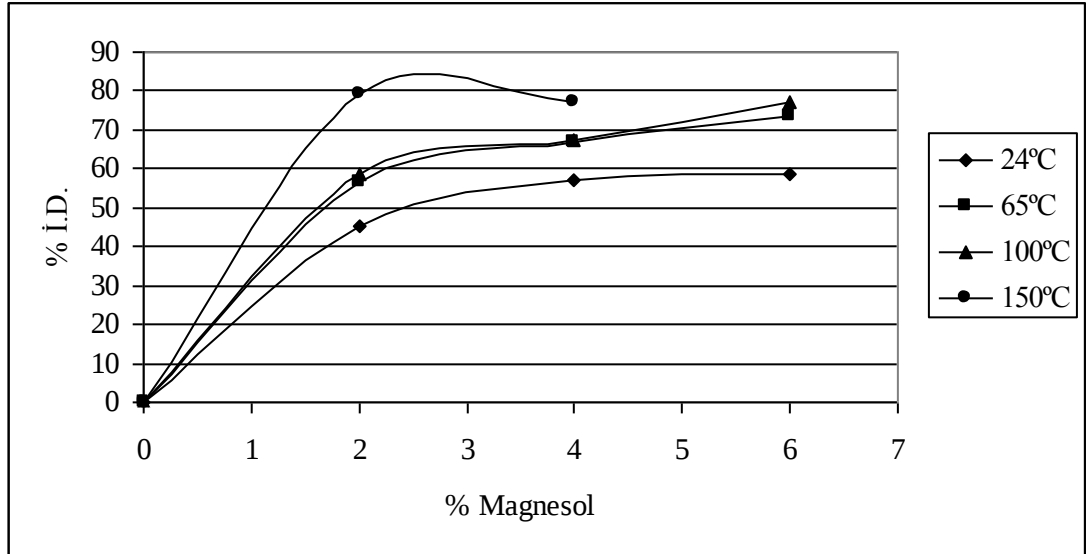
Tablo 4.15: Biyodizel II için absorbandsın sıcaklığa bağlı değişimi

Sıcaklık (°C)	Absorbans
Ortam sıcaklığı (24)	0.30
65	0.28
100	0.24
150	0.19

Görüldüğü üzere sadece ısıtmak ile absorbands değerlerinde bir azalma saptanmıştır. Bunun açıklaması yapılamadığından adsorpsiyon deneylerinin değerlendirilmesinde absorbands değerleri de kullanılmamıştır.



Şekil 4.9a: Biyodizel I'in adsorpsiyonu sonucu absorbands değerinin değişimi



Şekil 4.9b: Biyodizel I'in adsorpsiyonu sonucu absorbands iyileşme derecelerinin değişimi

Biyodizel I'in Magnesol XL ile adsorpsiyonu sonunda elde edilen ürünlerin OSI ölçüm sonuçları Tablo 4.16'da verilmiştir. Bu ölçümlerin deneyden hemen sonra yapılmasına dikkat edilmiştir. Bu sonuçlar ve OSI değerlerini ve iyileşme derecelerinin değişimlerini gösteren Şekil 4.10'deki grafikler incelendiğinde aşağıdaki değerlendirmeler yapılmıştır:

- a. 24, 65 ve 100°C’da yürütülen adsorpsiyonlar sonunda biyodizelin OSI değeri adsorblayıcı miktarı arttıkça artmıştır. kızartma yağı da benzer eğilimi göstermiştir (Şekil 4.7).
- b. % 2 Magnesol XL miktarında sıcaklık arttıkça biyodizelin OSI değerleri giderek azalırken % 4 ve 6 Magnesol XL miktarlarında sıcaklığın artması ile OSI değerleri de artma eğilimi göstermiştir.
- c. Su ile yıkanan Biyodizel II’nin oksidasyon stabilitesi 0.58 iken Magnesol XL ile rafine edilen biyodizelin OSI değeri 3 saat değerine kadar artmıştır.

Tablo 4.16: Biyodizel I numunesinin adsorpsiyon sonrası OSI değerleri

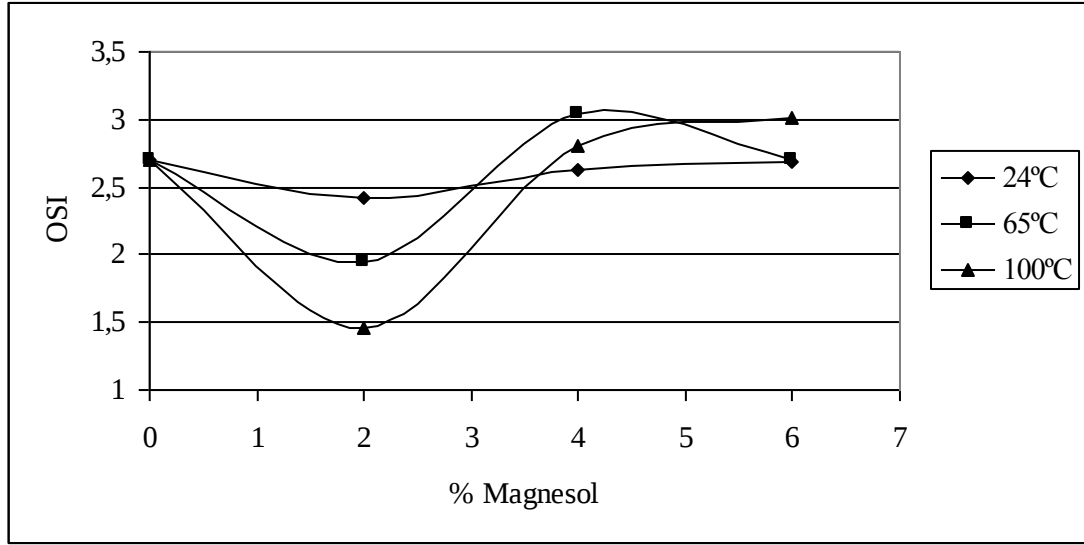
% Magnesol	OSI		
	24°C	65°C	100°C
0	2.70	2.70	2.70
2	2.42	1.95	1.46
4	2.62	3.04	2.81
6	2.69	2.70	3.01

Su ile yıkanmamış biyodizelin Magnesol XL ile adsorpsiyonu sonunda elde edilen sonuçlar özetlendiğinde, kızartma yağında olduğu gibi 100°C’nin üstündeki sıcaklıklarda gerçekleşen oksidasyon reaksiyonu nedeni ile adsorpsiyon yöntemi ile rafinasyon sonunda biyodizelde iyileşme sağlanamadığı anlaşılmıştır.

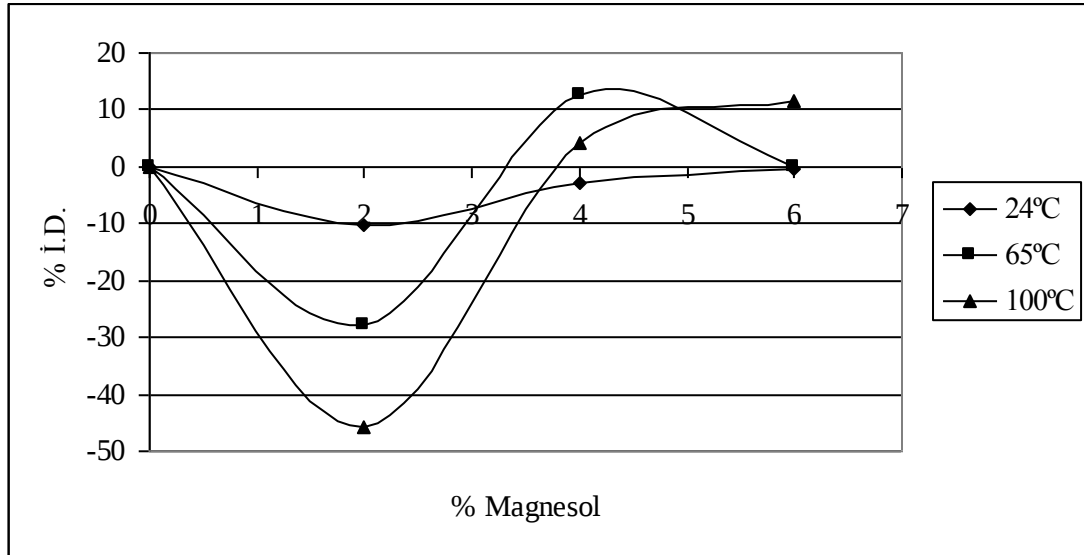
Su ile yıkanmış biyodizelde de aynı reaksiyonu görmek için bu defa Biyodizel II numunesi 150°C’da %2 Magnesol XL ile muamele edildikten sonra rafine biyodizelin özellikleri aynı koşullarda tek başına ısıtılan biyodizel II numunesinin özellikleri ile Tablo 4.17’de karşılaştırılmıştır

Tablo 4.17: 150°C’de biyodizel II ve biyodizel II+%2 M-XL ‘in özellikleri

Özellik	Biyodizel II (başlangıç)	Biyodizel II (150 C’de)	Biyodizel II Rafine (%2 M-XL)
AD	0.14	0.45	0.45
TPM	4.97	10.2	11.0
Abs.	0.30	0.19	0.16



Şekil 4.10a: Biyodizel I'in adsorpsiyonu sonucu OSI değerlerinin değişimi



Şekil 4.10b: Biyodizel I'in adsorpsiyonu sonucu OSI iyileşme derecelerinin değişimi

Tablo 4.17'den de görüldüğü gibi % 2 Magnesol XL ile ısıtılan Biyodizel II'nin polar madde artışı daha fazla olmuştur. Dolayısıyla bu sıcaklıkta biyodizel örneğinde de hem oksidasyon hem de adsorpsiyon reaksiyonu beraber yürümüşlerdir.

Literatürde magnezyum silikatın oksidasyon reaksiyonu ile birlikte dehidrojenasyon reaksiyonunu da katalizlediği belirtilmiştir [25]. Bu etkiyi görmek üzere, Biyodizel I numunesinin farklı sıcaklıklarda % 2 Magnesol XL ile muamelesi sonrasında elde edilen ürünlerin yağ asitleri bileşimi saptanmış ve Tablo 4.18 'de verilen sonuçlar

elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre herhangi bir dehidrojenasyon reaksiyonundan bahsetmek mümkün değildir.

Tablo 4.18: Farklı sıcaklıklarda %2 magnesol ile rafine edilmiş biyodizellerin yağ asidi bileşimleri

Yağ Asidi	% Ağırlık			
	24 ⁰ C	65 ⁰ C	100 ⁰ C	150 ⁰ C
C _{14:0}	0.13	0.12	0.12	0.12
C _{16:1}	0.18	0.16	0.17	0.19
C _{16:0}	9.36	8.54	8.52	9.14
C _{18:3(α)}	0.06	0.05	0.06	0.06
C _{18:2}	70.9	69.3	71.3	66.8
C _{18:1}	12.9	16.1	14.1	17.4
C _{18:0}	4.95	4.25	4.26	4.65
C _{20:1}	0.23	0.19	0.18	0.21
C _{20:0}	0.40	0.35	0.35	0.48
C _{22:0}	0.71	0.61	0.60	0.63
C _{24:0}	0.22	0.19	0.20	0.23

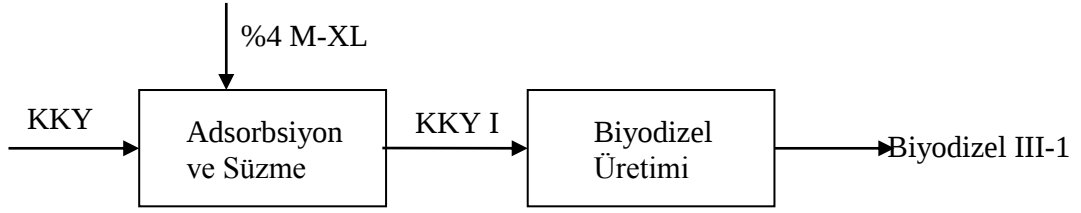
4.4. Rafine Edilmiş Kızartma Yağından Elde Edilen Biyodizel ve Adsorbsiyonu

Çalışmanın bu kısmında kızartma yağının biyodizel üretiminden önce magnezyum silikat ile adsorpsiyonunun ürün biyodizel kalite ve verimine etkisinin saptanması amaçlanmıştır. Bu nedenle önce kızartma yağı 50⁰C sıcaklıkta % 4 miktarında Magnesol XL ile yarım saat karıştırıldıktan sonra süzülerek bir ön rafinasyonu yapılmış kızartma yağı elde edilmiştir. Bu ön rafinasyon işleminden % 95.4 verimle elde edilen yağın özellikleri Tablo 4.19’de verilmiştir.

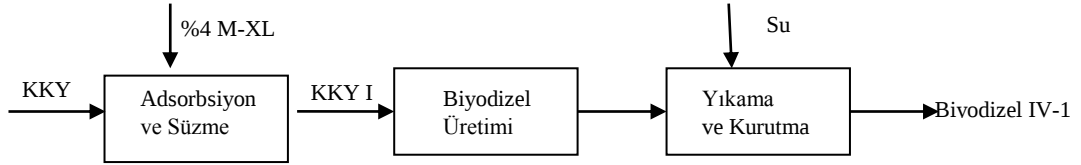
Tablo 4.19: Rafine kızartma yağının özellikleri

Asit Değeri (mg KOH/ g yağ)	0.47
Polar Madde (%)	16.5
Polar Olmayan Madde (%)	83.5
Absorbans	0.37
Oksidasyon stabilitesi (h) 110 ⁰ C’de	1.55

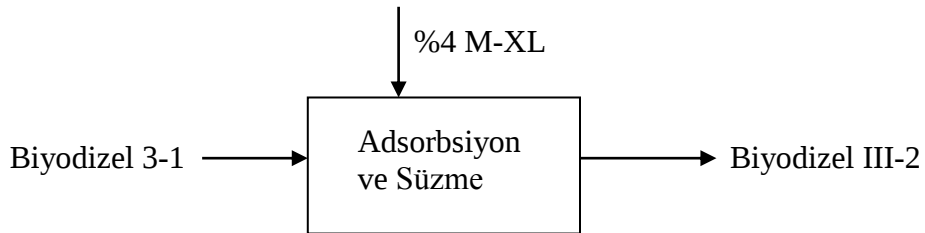
Ön rafinasyonu yapılmış kızartma yağından aynı koşullarda iki biyodizel üretimi yapılmıştır. (65°C, % 1 KOH 6:1 mol oranı, 1 saat) . Birinci üretimde fazların ayrılması yaklaşık 17 saat sonra yapılmış ve ester fazına hiçbir yıkama işlemi uygulanmadan sadece metanol giderilmesi gerçekleştirilmiştir. Bu deneyde elde edilen ürün B III-1 olarak isimlendirilmiştir, ve miktarı üretime giren ön rafine yağın % 89.0 olarak saptanmıştır. Dolayısı ile başlangıç kızartma yağına göre verim % 84.9 olarak bulunmuştur.

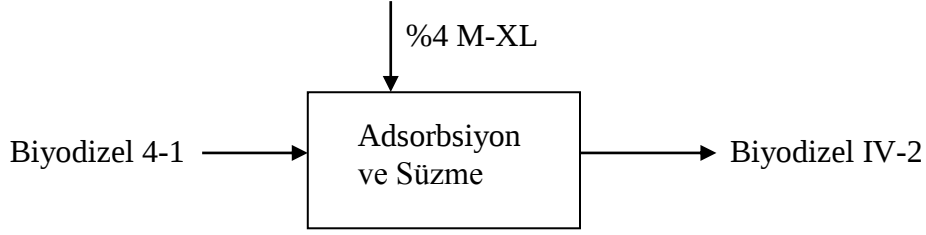


Ön rafinasyonu yapılmış yağdan ikinci biyodizel üretimi sonunda su ile yıkama ve kurutma işlemleri uygulanmış ve % 81.0 miktarında B IV-1 Olarak isimlendirilen ürün elde edilmiştir. Başlangıç kızartma yağına göre bu ürünün verimi % 77.2 olarak bulunmuştur.



BIII-1 ve B IV-1 ürünleri daha sonra ayrı ayrı % 4 miktarında Magnesol XL ile 50°C'da muamele edilerek B III-2 ve B IV-2 ürünleri elde edilmiştir. Her iki adsorpsiyon deneyinde de verim % 96.3 olarak saptanmıştır. Tablo 3.22 'de bu dört ürünün özellikleri verilmiştir.





Tablo 4.20: B III-1, B III-2, B IV-1 ve B IV-2 ürünlerinin özellikleri

Ürün	AD	TPM	Abs.	OSI	% Verim
B III-1	0.07	6.26	0.42	3.38	84.1
B III-2	0.16	4.49	0.11	2.97	81.0
B IV-1	0.12	6.27	0.25	3.21	79.4
B IV-2	0.20	5.52	0.1	2.77	76.4

Tablo 4.20 ‘de ayrıca her bir deneyde elde edilen biyodizel verimi, yani prosese giren kızartma yağı miktarına göre üretilen biyodizel yüzdesi verilmiştir. Tablonun incelenmesi ile şu sonuçlar elde edilmiştir:

1. Biyodizelin su ile yıkanması (B IV’ler) yerine Magnesol XL ile adsorpsiyonu (B III’ler) kullanıldığında biyodizel verimi artmıştır. Buna karşılık biyodizellerin tayin edilen özellikleri açısından önemli bir fark görülmemektedir.
2. Kızartma yağdan ön rafinasyon işlemi olmadan biyodizel üretildiğinde elde edilen biyodizel 65⁰ C sıcaklık, % 4 Magnesol XL ile yarım saat süre ile rafine edildiğinde son ürünün özellikleri için Tablo4.12, Tablo4.13, Tablo4.14 ve Tablo 4.16’da verilen sonuçlara göre (yıkama olmadan);

AD= 0.13, TPM % = 5.04, Abs. = 0.18 ve OSI = 3.04 olarak saptanmış idi. Buna göre bu değerler ön rafinasyonu yapılmış Biyodizel III-2 ile karşılaştırıldığında ön rafinasyona pek de gerek olmadığı sonucu çıkmaktadır. Ancak son seçimin biyodizellerin tüm yakıt özelliklerinin saptanarak verilmesi gerekmektedir. Ön rafinasyon yerine adsorpsiyon işleminin tekrarlanması daha uygun olabilir. Ancak serbest asit içeriği % 0.5’den fazla olan kızartma yağlarında asit içeriğini düşürmek için alkali nötralizasyonu yerine bir ön adsorpsiyonun uygulanması daha akılcı olabilir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Kullanılmış kızartma yağından yakıt standartlarına uygun biyodizel üretmek için , hem kullanılmış kızartma yağının hem de üretilen ham biyodizelin magnezyum silikat ile adsorpsiyonunun incelendiği bu çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıda kronolojik sırada özetlenmiştir.

1. % 18.6 TPM içeren ve asit değeri 0.65 olan kullanılmış kızartma yağının ortam sıcaklığında magnezyum silikat ile adsorpsiyonu sonunda, adsorplayıcı miktarı arttıkça giderilen yağ asitleri ve polar madde miktarları artmıştır. Örneğin yağın % 18'i miktarında magnezyum silikat ile muamele sonunda kızartma yağının asit değeri 0.21 ve % TPM içeriği % 13.5'e düşmüştür. Ancak sıcaklık 150⁰ C'a kadar yükseldiğinde, asit değerinde giderek bir azalma saptanırken, TPM içeriğinde önce bir azalma, 100⁰ C'dan sonra ise bir artış saptanmıştır. Örneğin % 3 adsorbent miktarında elde edilen yağların özellikleri;

	AD	% TPM
24 ⁰ C sıcaklıkta	0.51	16.7
65 ⁰ C sıcaklıkta	0.45	15.7
100 ⁰ C sıcaklıkta	0.42	12.0
150 ⁰ C sıcaklıkta	0.37	16.5

olarak bulunmuştur. Yapılan incelemeler sonunda polar madde içeriğindeki artışın, magnezyum silikatın katalitik etkisi ile yağın oksitlenerek polar madde içeriğinin artmasından kaynaklandığı anlaşılmıştır. Bu durumda kullanılmış kızartma yağının magnezyum silikat ile saflaştırılması için mutlaka 100⁰C sıcaklığın altında çalışılmalıdır.

2. Çalışmanın ikinci kısmında kullanılmış kızartma yağından bir Biyodizel numunesi üretilmiş ve hiçbir rafinasyon işlemine tabi tutulmadan magnezyum silikat

ile adsorpsiyonu incelenmiştir. Farklı sıcaklık ve adsorplayıcı miktarlarında yürütülen deneyler sonunda, kullanılmış kızartma yağına benzer sonuçlar alınmıştır. Örneğin % 5.7 miktarında polar madde içeren ham biyodizelin % 4 miktarında magnezyum silikat ile adsorpsiyonu sonunda , elde edilen yağların polar madde içerikleri;

24⁰ C sıcaklıkta % 5.80;

65⁰ C sıcaklıkta % 5.04;

100⁰ C sıcaklıkta % 4.65 ve

150⁰ C sıcaklıkta % 10.7 olarak saptanmıştır. Bu sonuçlara göre biyodizelin magnezyum silikat ile muamelesi sırasında bir oksidasyon reaksiyonu gerçekleşerek ürünün polar madde artışına neden olmuştur. Dolayısıyla biyodizelin magnezyum silikat ile rafinasyonu düşük sıcaklıklarda yürütülmelidir.

3. 1. ve 2. maddelerde açıklanan kullanılmış kızartma yağının ve biyodizelin adsorpsiyonunda elde edilen farklı sıcaklıklarda kimyasal adsorplayıcı miktarına bağlı olarak % TPM değişimlerini gösteren grafikler karşılaştırıldığında (Şekil 3.4 ve Şekil 3.9) adsorpsiyonun ve oksidasyonun her iki maddede farklı hızlarla gerçekleştiğini söylemek mümkündür. Örneğin incelenen her sıcaklıktaki adsorpsiyon deneylerinde magnezyum silikat miktarı arttıkça kızartma yağının polar madde içeriği başlangıç değerine göre hep azalmıştır. Oysa biyodizelin adsorpsiyon deneylerinde, örneğin 100⁰ C sıcaklıkta biyodizelin polar madde içeriği önce artmış, artan adsorbent miktarlarında ise azalmıştır. Bir başka deyişle kızartma yağının aynı miktar magnezyum silikat ile adsorpsiyonunda, adsorbe olan polar madde miktarı oluşan polar madde miktarından fazla iken, biyodizelin adsorpsiyonunda oluşan polar madde miktarı adsorbe olandan daha fazladır. Kısaca biyodizel daha kolay oksitlenmektedir. Bu sonuç yağ asidi metil esterlerinin yağ asitlerine göre kimyasal stabilitelerinin daha yüksek olduğu bilgisi ile çelişmektedir [40]. Bu durumda biyodizelin kızartma yağına göre daha kolay okside olması, ham biyodizelin içerdiği alkali katalizörden dolayı magnezyum silikat ile muamele sırasında dimerleşme reaksiyonunun daha kolay gerçekleşmesinden kaynaklanmıştır [41].

4. Literatürde magnezyum silikatın oksidasyon reaksiyonu yanı sıra bir de dehidrojenasyon reaksiyonu katalizlediği belirtilmektedir. Ancak bu çalışmada bu sonucu doğrulayan bir bulguya rastlanılmamıştır.

5. Çalışmanın son bölümünde magnezyum silikat ile muamele edilerek rejenere edilmiş kızartma yağından Biyodizel üretilerek, ön rafinasyon işleminin Biyodizel verim ve kalitesine etkisi araştırılmıştır. Ön adsorpsiyon işleminde % 5 civarında bir kayıp olduğu bulunmuş, ancak biyodizellerin asit sayısı ve polar madde içeriklerinde önemli bir fark saptanamamıştır. Ön rafinasyon hakkında son değerlendirmeyi yapmak üzere biyodizelin yakıt özelliklerinin de saptanması daha doğru olacaktır. Yüksek oranda serbest yağ asidi içeren kızartma yağlarının ön rafinasyonla asit değerinin düşürülerek biyodizele dönüştürülmesi daha anlamlı görülmektedir.
6. Deneyler sırasında adsorpsiyon işlemi sonrasında alınan numunelerin hemen analiz edilmesi daha sağlıklı sonuçlar açısından önemlidir.
7. Magnezyum silikat ile rafinasyon işlemi sırasında gerçekleşen oksidasyon reaksiyonuna engel olmak için sıcaklığın önemi kadar reaksiyon süresinin de çok etkin olacağı kesindir. Bu nedenle reaksiyon süresinin etkisi mutlaka incelenmelidir.

KAYNAKLAR

- [1] **Miyagi, A., Subramanian, R. and Nakajima, M.,** 2003. Membrane and additional adsorption processes for quality improvement of used frying oils, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **80**, 927-932.
- [2] **Jewet, B.,**2003. Biodiesel Powers up, *Inform*, **14**, 528-530
- [3] **Mittelbach, M., Enzelsberger, H.,** 1999. Transesterification of heated rapeseed oil for extending diesel fuel, *J. Am. Oil Chem. Soc.*,**76**, 545-550.
- [4] **Saguy, I.S. and Dana, D.,** 2003. Integrated approach to deep fat frying: engineering, nutrition, health and consumer aspects, *J. of Food Engineering*, **56**, 143-152.
- [5] **Cvengros, J., and Cvengrosova, Z.,** 2004. Used frying oils and fats and their utilization in the production of methyl esters of higher fatty acids, *Biomass and Bioenergy*, **27**,173-181.
- [6] **Cooke, B.S.,**2003. Purification of biodiesel with magnesium silicate adsorbent treatment, The Research and Development Chalange: How to Improve Uses of Oils and Fats, Abstracts, 20, *25th World Congress and Exhibition of the International Society for Fat Research (ISF)*, Bordeaux, 12-15 October
- [7] **Cooke, B.S.,** 2004. Biodiesel pilot plant at Iowa State University, 3. *Euro Fed Lipid Congress*, Edinburg, 5-8 September
- [8] **Cooke, B., Bertram, B. and Abrams, C.,** 2005. Purification of biodiesel using synthetic Magnesium silicate, *96th AOCS Annual Meeting and Expo*, Utah, 1-4 May
- [9] **Çelik, D. ve Sevilmiş, G.,** 2004. Kızartma yağının be biyodizelin magnezyum silikat ile rafinasyonu, *Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Kimya Metalurji Fakültesi, İstanbul
- [10] **Buzcek, B., L. Crepirski,** “ Applicability of used rapeseed oil for production of biodiesel” *Inform*, **15**, 186-187, 2004

- [11] **Zhang, Y., Dubé, M.A., McLean, D.D., and Kates, M.,** 2003. Biodiesel production from waste cooking oil : 1. Process design and technological assessment, *Bioresour. Technol.*, **89**, 1-16.
- [12] **Verhe, R.,** 2005. Biodiesel production and utilization, Socrates Intensive Programme “Renewable Biomaterials”, Toulouse, 9-24 April
- [13] **Mittelbach, M.,** 2005. Biofuels, renewable biomaterials, Socrates Intensive Programme “Renewable Biomaterials”, Toulouse, 9-24 April
- [14] **Çanakçı, M. ve Özseren, N.,** 2005. Atık mutfak yağlarının alternatif dizel yakıtı olarak değerlendirilmesi, *G.Ü. Fen Bilimleri Dergisi*, **18**, 81-91.
- [15] **Vicente, G., Martinez, M. and Aracil, J.,** 2004. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems, *Bioresource Technology*, **92**, 297-305.
- [16] **Tomasevic, A.V., Siler-Marinkovic, S.S.,** 2003. Methanolysis of used frying oil, *Fuel Process. Technol.*, **81**, 1-6.
- [17] **Khan, A.K.,** 2002. Research into biodiesel kinetics catalyst and development, The University of Queensland, Australia.
- [18] 2005. Biodiesel production and quality.
http://www.biodiesel.org/pdf_files/prod_quality.pdf., 27.04.2005
- [19] **Warner, K.,** 2002. Chemistry of Frying Oils, Food Lipids, pp.205-221, Akoh,C.,Min, D.B.,2. Ed., Marcel Dekker Inc., New York.
- [20] **Yates, R.A., Caldwell, J.D.,** 1992. adsorptive capacity of active filter aids for used cooking oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **69**, 894-897.
- [21] **Yates, R.A., Caldwell, J.D.,** 1993. Regeneration of oils used for deep frying: a comparison of active filter aids, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **70**, 507-511.
- [22] **Zhu, Z.Y., Yates, R.A., Caldwell, J.D.,** 1994. The determination of active filter aid adsorption sites by temperature-programmed desorption, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **71**, 189-194
- [23] **Lin, S., Akoh, C.C. and Reynolds, A.E.,** 2001. Recovery of used frying oils with adsorbent combinations: refrying and frequent oil replenishment, *Food Research International*, **34**, 159-166.

- [24] **Miyagi, A. and Nakajima, M.**, 2003. Regeneration of used frying oils using adsorption processing, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **80**, 91-96.
- [25] **Buczek, B., and Chwialkowski, W.**, 2004. Purification of used frying oil by treatment with magnesium silicate, 3. *Euro Fed Lipid Congress*, Edinburg, 5-8 September
- [26] **Nye, M.J., Williamson, T.W., Deshpande, S., Schrader, J.H. and Snively, W.H.**, 1983. Conversion of used frying oil to diesel fuel by transesterification: preliminary tests, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **60**, 1598-1601
- [27] **Mittelbach, M. and Tritthart, P.**, 1988. Diesel fuel derived from vegetable oils, III. Emission tests using methyl esters of used frying oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **65**, 1185-1187
- [28] Çevre ve Orman bakanlığı Bitkisel Atık Yağların Kontrolü Yönetmeliği, 2005
- [29] **Çanakçı, M. and Van Gerpen, J.**, 1999. Biodiesel production via acid catalysis, *American Society of Agricultural Engineers*, **42**, 1203-1210.
- [30] **Çanakçı, M. and Van Gerpen, J.**, 2001. A pilot plant to produce biodiesel from high free fatty acid feedstocks, *ASAE Annual International Meeting*, California, July 30-August 1.
- [31] **Supple, B., Howard-Hildige, R., Gonzalez-Gomez, E. and Leahy, J.J.**, 2002. The effect of steam treating waste cooking oil on the yield of methyl ester, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **79**, 175-178
- [32] **Zhang, Y., Dubé, M.A., McLean, D.D., and Kates, M.**, 2003. Biodiesel production from waste cooking oil : 2. Economic assessment and sensitivity analysis, *Bioresour. Technol.*, **90**, 229-240.
- [33] 2005 The Dallas Group of America

<http://www.dallasgroupofamerica.com/products/specs/1012.asp?p=1012>, 25-04-2005.
- [34] **AOCS. Official Method Ca 5a-40**, 1989. Free fatty acids
- [35] **AOCS Official Method Cd 20-91**, Determination of polar compounds in frying fats

- [36] **AOCS Official Method Cd 12b-92**, Oil stability Index
- [37] **Paquot, C. and Hautfenne, A.** Spectrophotometric determination of colour, pp. 36-37, *Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives*, 7th Edition, Blackwell Scientific Publications
- [38] **Yates, R.A., Caldwell, J.D. and Perkins, E.G.**, 1997. Diffuse reflectance fourier transform infrared spectroscopy of triacylglycerol and oleic acid adsorption on synthetic magnesium silicate, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **74**, 289-292.
- [39] **Anderson, A.J.C.**,1962. Refining of oils and fats for edible purposes, 2nd Edition, Pergamon Pres, London
- [40] **Hui, Y.H.**,1996. Bailey's Industrial Oil and Fat Products, 5.ed., Volume 5, John Wiley&Sons,Inc.,New York, p.48.
- [41] **Verhe, R.**, 2004. "Industrial Products from Lipids and Proteins", in "Renewable Bioresources", ed. C.V. Stevens , R. Verhe, John Wiley&Sonc,England, p.219.

ÖZGEÇMİŞ

Özlem ATAÇ, 1978 yılında Tunceli’de doğdu. İlk ve orta öğrenimini İstanbul’da, lise öğrenimini İstanbul Kadir Has Lisesinde tamamladı. 1998 yılında kazandığı Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünden 2003 Haziran ayında mezun oldu. Aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Bölümünde Yüksek Lisans Eğitimine başladı ve halen aynı bölümde tez çalışmalarını sürdürmektedir.