

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ATIK YAĞLARDAN METANOL EKSTRAKSİYONU İLE SERBEST YAĞ
ASİTLERİNİN GİDERİLMESİNDE ELDE EDİLEN EKSTRAKT FAZINDAN
METANOL GERİ KAZANIMI İÇİN ALTERNATİF PROSES GELİŞTİRİLMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kim. Müh. F. Meliz TUNÇ**

Anabilim Dalı : Kimya Mühendisliği

Programı : Kimya Mühendisliği

OCAK 2009

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ATIK YAĞLARDAN METANOL EKSTRAKSİYONU İLE SERBEST YAĞ
ASİTLERİNİN GİDERİLMESİNDE ELDE EDİLEN EKSTRAKT FAZINDAN
METANOL GERİ KAZANIMI İÇİN ALTERNATİF PROSES GELİŞTİRİLMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kim. Müh. F. Meliz TUNÇ
(506061016)**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 29 Aralık 2008

Tezin Savunulduğu Tarih : 22 Ocak 2009

**Tez Danışmanları : Prof. Dr. Selma TÜRKAY (İTÜ)
Doç. Dr. Hale GÜRBÜZ (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Nusret BULUTÇU (İTÜ)
Prof. Dr. Ekrem EKİNCİ (İÜ)
Prof. Dr. Bülent KESKİNLER (GYTE)**

OCAK 2009

ÖNSÖZ

Bu çalışmayı titizlikle yöneten, her türlü teşvik ve fedakarlıklarıyla bana yol gösteren ve çalışmanın her aşamasında büyük bir özveriyle yanımda olup yardım ve desteklerini benden esirgemeyen saygı değer hocalarım Sayın Doç Dr. Hale GÜRBÜZ ve Sayın Prof. Dr. Selma TÜRKAY'a sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım. Tez çalışmam dışında, geçirdiğim zor dönemde de hiçbir zaman desteklerini benden esirgemedikleri için minnettarlığımı bir kez daha sunmak isterim. Ayrıca tez çalışmam sırasında yardım ve desteğiyle hiçbir zaman beni kendi çalışma öğrencilerinden ayırmayan Sayın Prof. Dr. Nusret BULUTÇU hocama da en içten dileklerle teşekkür eder saygılarımı belirtmek isterim.

Deneysel çalışmalarım esnasında, XRD analizleri ve Ca analizlerinde yararlandığım ICP cihazı kullanımıyla bana yardımcı olan Kim. Yük. Müh. Esra ENGİN'e ve çalışmalarım boyunca her daim yanımda olan başta canım arkadaşım Diğdem ERDOĞAN olmak üzere tüm arkadaşlarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Sınırsız özverileri ile her türlü olanağı sağlayan, her zaman sevgilerini, ilgilerini ve desteklerini yanımda hissettiğim canım annem, babam ve ablalarıma en derin duygularıyla teşekkür ederim.

Aralık 2008

F. Meliz TUNÇ
Kimya Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

KISALTMALAR	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ	xi
ÖZET.....	xv
SUMMARY.....	xix
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı.....	1
1.2 Literatür Özeti.....	4
1.2.1 Biyodizel üretimi.....	4
1.2.1.1 Biyodizel üretiminde kullanılan hammaddeler.....	6
1.2.1.2 Biyodizel üretim yöntemleri (Transesterleştirme).....	7
1.2.2 Kızartma yağı.....	12
1.2.2.1 Kızartma yağı ve atık problemi.....	12
1.2.2.2 Kızartma işlemi sırasında yağ yapısında oluşan değişimler.....	12
1.2.2.3 Kullanılmış kızartma yağlarının biyodizel üretiminde kullanımı	14
1.2.3 Bitkisel yağlardan serbest yağ asiti giderme yöntemleri.....	18
1.2.3.1 Geleneksel asit giderme yöntemleri.....	18
1.2.3.2 Serbest yağ asiti gidermede alternatif yöntemler.....	21
1.2.4 Yağlardan serbest yağ asitlerinin sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile giderilmesi.	23
1.2.5 Ekstrakt fazdan çözücü geri kazanımında uygulanan yöntemler.....	27
1.2.6 Serbest yağ asitlerinin sıvı-sıvı ekstraksiyonla giderilmesinde çözücü geri kazanımında kalsiyum hidroksit nötralizasyonunun kullanılması. ..	29
1.2.6.1 Yağ asitlerinin alkali metallerle reaksiyonları.....	29
1.2.6.2 Kalsiyum sabunlarının özellikleri ve kullanım alanları.....	30
2. DENEYSEL BÖLÜM	33
2.1 Deneysel Yöntem	33
2.1.1 Deneysel sistemi.....	35
2.1.2 Kullanılan analiz yöntemleri.....	36
2.2 Model Ekstrakt Faz Deneyleri	38
3.2.1 Model ekstrakt fazların hazırlanması.....	38
3.2.2 Deneysel koşulları.....	40
2.3 KKY Ekstrakt Fazı Deneyleri.....	41
2.4 Önerilen Yöntemin Biyodizel Kalitesindeki Etkisinin İncelenmesi.....	43
2.5 Önerilen Çözücü Geri Kazanım Yöntemi Sonucu Oluşan Katı Atık Fazın Transesterleşmede Katalizör Olarak Değerlendirilmesi İncelenmesi	43

3. SONUÇLAR	45
3.1 Model Ekstrakt Fazı Deney Sonuçları.....	45
3.1.1 Model ekstrakt fazlarından yağ asitlerinin çöktürülerek ayrılmasında kullanılan Ca(OH) ₂ miktarının reaksiyon kinetiği ve verimine etkisi	45
3.1.2 Model ekstrakt fazlarından yağ asitlerinin çöktürülerek ayrılmasında sıcaklığın reaksiyon kinetiği ve verimi üzerindeki etkisi	49
3.1.3 Model ekstrakt fazlarından yağ asitlerinin çöktürülerek ayrılmasında ekstrakt fazın başlangıç SYA konsantrasyonunun reaksiyon kinetiği ve verimi üzerindeki etkisi	50
3.1.4 Model ekstrakt fazlarından yağ asitlerinin çöktürülerek ayrılmasında karıştırma hızı ve karıştırma şeklinin reaksiyon kinetiği ve verimi üzerindeki etkisi	52
3.2 KKY Ekstrakt Fazı Deney Sonuçları	54
3.3 Önerilen Yöntemin Biyodizel Kalitesindeki Etkisi	60
3.4 Önerilen Çözücü Geri Kazanım Yöntemi Sonucu Oluşan Katı Atık Fazın Transesterleşmede Katalizör Olarak Kullanılması	61
4. VARGILAR	63
KAYNAKLAR.....	69
EKLER	73

KISALTMALAR

KKY	: Kullanılmış Kızartma Yağı
SYA	: Serbest Yağ Asiti
YAME	: Yağ Asiti Metil Esteri
TÇM	: Toplam Çözünen Madde
OA	: Oleik Asit
MG	: Monoglisericid
DG	: Diglisericid
TG	: Triglisericid
TPM	: Toplam Polar Madde
MeOH	: Metanol

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 1.1 : EN 14214 Biyodizel standartları.....	11
Çizelge 2.1 : MeOH–OA-Kanola yağı sistemindeki sıvı-sıvı denge değerleri.	38
Çizelge 2.2 : MeOH–OA-Mısır yağı sistemindeki sıvı-sıvı denge değerleri.....	39
Çizelge 2.3 : KKY'nın MeOH ile sıvı-sıvı ekstraksiyonu için MeOH–OA-Triolein sistemine göre ChemCad simulasyon sonuçları.	40
Çizelge 2.4 : Deneylerde kullanılan model ekstrakt fazların kimyasal analiz sonucu belirlenen bileşimleri.	40
Çizelge 2.5 : Model ekstrakt fazla yürütülen rejenerasyon deneylerinde uygulanan koşullar.....	41
Çizelge 2.6 : Polar bozunma ürünlerinin çöktürme üzerindeki etkisinin incelendiği deneylerde kullanılan ekstrakt fazların hazırlanma koşulları ve analiz sonuçları.....	42
Çizelge 2.7 : KKY polar bozunma ürünlerinin çöktürme üzerindeki etkisinin incelendiği rejenerasyon deneylerinde uygulanan koşullar	42
Çizelge 3.1 : Şekil 3.7'de belirtilen sıcaklıklar için belirtilen zamanlardaki SYA giderilme verimi yüzdeleri	50
Çizelge 3.2 : KKY rafinatından biyodizel üretimi deneyinde kullanılan başlangıç maddeleri ve ürün biyodizelin analiz sonuçları.....	61
Çizelge 4.1 : $M_{Ca(OH)_{2k}}/M_{Ca(OH)_{2s}}$ oranındaki artışın reaksiyon hızı ve SYA giderilme verimine etkisi	64
Çizelge 4.2 : Sıcaklığın reaksiyon hızı ve SYA giderilme verimine etkisi	64
Çizelge 4.3 : Başlangıç SYA konsantrasyonunun reaksiyon hızı ve SYA giderilme verimine etkisi	65
Çizelge A.1 : Model ekstrakt faz analizleri.	74
Çizelge B.1 : Deney 1 koşulları ve analiz verileri.....	78
Çizelge B.2 : Deney 2 koşulları ve analiz verileri.....	79
Çizelge B.3 : Deney 3 koşulları ve analiz verileri.....	80
Çizelge B.4 : Deney 4 koşulları ve analiz verileri.....	81
Çizelge B.5 : Deney 5 koşulları ve analiz verileri.....	82
Çizelge B.6 : Deney 6 koşulları ve analiz verileri.....	83
Çizelge B.7 : Deney 7 koşulları ve analiz verileri.....	84
Çizelge B.8 : Deney 8 koşulları ve analiz verileri.....	85
Çizelge B.9 : Deney 9 koşulları ve analiz verileri.....	86
Çizelge B.10 : Deney 10 koşulları ve analiz verileri.....	87
Çizelge B.11 : Deney 11 koşulları ve analiz verileri.....	88
Çizelge B.12 : Deney 12 koşulları ve analiz verileri.....	89
Çizelge B.13 : Deney 13 koşulları ve analiz verileri.....	90
Çizelge B.14 : Deney 14 koşulları ve analiz verileri.....	91
Çizelge B.15 : Deney 15 koşulları ve analiz verileri.....	92
Çizelge B.16 : Deney 16 koşulları ve analiz verileri.....	93

Çizelge B.17 : Deney 17 koşulları ve analiz verileri.	94
Çizelge B.18 : Deney 18 koşulları ve analiz verileri.	95
Çizelge B.19 : Deney 19 koşulları ve analiz verileri.	96
Çizelge B.20 : Deney 20 koşulları ve analiz verileri.	97
Çizelge B.21 : Deney 21 koşulları ve analiz verileri.	98
Çizelge B.22 : Deney 22 koşulları ve analiz verileri.	99
Çizelge B.23 : Deney 23 koşulları ve analiz verileri.	100
Çizelge B.24 : Deney 24 koşulları ve analiz verileri.	101

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : KKY'larının biyodizel hammaddesi olarak hazırlanması için önerilen asit giderme prosesi akım diyagramı.	3
Şekil 1.2 : Transesterleştirme reaksiyonu.	8
Şekil 1.3 : Alkali katalizörle gerçekleştirilen biyodizel akım şeması.	10
Şekil 1.4 : Oksidasyon reaksiyonu mekanizması.	13
Şekil 2.1 : $C_{SYA(0)}$ değeri % 7.8 olan model ekstrakt fazlardan SYA'lerinin giderilmesinde kullanılan reaktifin giderme verimi üzerindeki etkisi.	34
Şekil 2.2 : Karbonatlaşma nedeni ile CaO ve Ca(OH) ₂ 'in CaO içeriğindeki değişim	35
Şekil 2.3 : Dene sistemi.	35
Şekil 2.4 : MeOH-OA-Kanola yağı faz diyagramı.	39
Şekil 3.1 : Model ekstrakt fazların Ca(OH) ₂ ile muamelesinde topaklanma oluşumu için örnek resimler.	46
Şekil 3.2 : $C_{SYA(0)}$ değeri %3.84 ± 0.04 olan model ekstrakt fazlarda kullanılan Ca(OH) ₂ miktarının reaksiyon kinetiği ve verimi üzerindeki etkisi (T=55.4± 0.16 °C, n=200rpm, S: $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s} = 1$)..	46
Şekil 3.3 : $C_{SYA(0)}$ değeri %3.84 ± 0.06 olan model ekstrakt fazlarda kullanılan Ca(OH) ₂ miktarının reaksiyon kinetiği ve verimi üzerindeki etkisi (T=64.52± 0.02 °C, n=250rpm, S: $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s} = 1$)..	47
Şekil 3.4 : $C_{SYA(0)}$ değeri %7.78 olan model ekstrakt fazlarda kullanılan Ca(OH) ₂ miktarının reaksiyon kinetiği ve verimi üzerindeki etkisi (T=64.47± 0.04 °C, n=250rpm, S: $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s} = 1$)..	47
Şekil 3.5 : $C_{SYA(0)}$ değeri %11.58 olan model ekstrakt fazlarda kullanılan Ca(OH) ₂ miktarının reaksiyon kinetiği ve verimi üzerindeki etkisi (T=64.5± °C, n=250rpm, S: $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s} = 1$)..	48
Şekil 3.6 : Tam topaklaşma anının $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s}$ oranı ile değişimi.	49
Şekil 3.7 : $C_{SYA(0)}$ değeri %3.86 ± 0.02 olan model ekstrakt fazlarda sıcaklığın reaksiyon kinetiği ve verimi üzerindeki etkisi.	50
Şekil 3.8 : Model ekstrakt fazın SYA konsantrasyonunun , $C_{SYA(0)}$, reaksiyon kinetiği ve verimi üzerindeki etkisi (T: 64.5 °C, n= 250 rpm, $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s} = 6$).	51
Şekil 3.9 : Model ekstrakt fazın SYA konsantrasyonunun , $C_{SYA(0)}$, reaksiyon kinetiği ve verimi üzerindeki etkisi. (T: 64.5 °C, n= 250 rpm, $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s} = 12$).	51
Şekil 3.10 : Model ekstrakt fazın SYA konsantrasyonunun , $C_{SYA(0)}$, reaksiyon kinetiği ve verimi üzerindeki etkisi (T: 64.5 °C, n= 250 rpm, $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s} = 18$).....	52
Şekil 3.11 : $C_{SYA(0)}$ değeri %3.88 ± 0.05 olan model ekstrakt fazlardan SYA giderilmesinde uygulanan karıştırma hızının reaksiyon kinetiği ve verimi üzerindeki etkisi(T: 64.5±0.02 °C, $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s}=9$).....	53

Şekil 3.12 :	$C_{SYA(0)}$ değeri $\%3.88 \pm 0.05$ olan model ekstrakt fazlardan SYA giderilmesinde uygulanan karıştırma hızının reaksiyon kinetiği ve verimi üzerindeki etkisi. (T: 64.5 ± 0.02 °C, $m_{Ca(OH)_{2k}}/m_{Ca(OH)_{2s}}=6$).....	54
Şekil 3.13 :	KKY ekstraktı ve model ekstrakt fazlar için reaksiyon kinetiği ve veriminin kullanılan iki farklı $Ca(OH)_2$ miktarında karşılaştırılması (T: 64.5 ± 0.07 °C, n= 250 rpm, $C_{SYA(0)}$ değeri $\%4.02 \pm 0.25$).....	55
Şekil 3.14 :	KKY ekstraktı ve model ekstrakt fazların reaksiyon öncesi ve sonrasındaki bileşimlerinin ince tabaka kromatografisi ile karşılaştırılması. (Yürütücü çözelti bileşimi: 70ml petrol eteri- 30ml dietil eter-1.5ml asetik asit karışımı).....	55
Şekil 3.15 :	Ekstrakt fazdan SYA giderilmesinde ekstrakt fazın polar madde bileşiminindeki değişimin reaksiyon kinetiği ve verimi üzerindeki etkisinin kıyaslanması.	56
Şekil 3.16 :	KKY ekstraktı ve model ekstrakt fazların reaksiyon öncesi ve sonrasındaki bileşimlerinin ince tabaka kromatografisi ile karşılaştırılması (Yürütücü çözelti bileşimi: 70ml petrol eteri- 30ml dietil eter-1.5ml asetik asit karışımı).....	58
Şekil 3.17 :	KKY ekstraktı ve model ekstrakt fazların reaksiyon öncesi ve sonrasındaki bileşimlerinin ince tabaka kromatografisi ile karşılaştırılması (Yürütücü çözelti bileşimi: 90ml petrol eteri- 10ml dietil eter-1.5ml asetik asit karışımı).....	58
Şekil 3.18 :	KKY'dan biyodizel üretim deneyinde kullanılan başlangıç maddeleri ve ürün bileşimlerinin ince tabaka kromatografisi ile karşılaştırılması. (Yürütücü çözelti bileşimi: 90ml petrol eteri- 10ml dietil eter-1.5ml asetik asit karışımı)..	59
Şekil 3.19 :	$Ca(OH)_2$ ve katı atık faz katalizörlüğünde üretilen biyodizelin ince tabaka kromatografisi ile karşılaştırılması (Yürütücü çözelti bileşimi: 90ml petrol eteri- 10ml dietil eter-1.5ml asetik asit karışımı).....	62
Şekil 4.1 :	KKY içindeki polar bileşenlerin reaksiyon hızına etkisi	66
Şekil C.1 :	$C_{SYA(0)}$ değeri $\%3.84$ olan model ekstrakt fazdan, $m_{Ca(OH)_{2k}}/m_{Ca(OH)_{2s}} = 1$ oranında gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen son katı fazın X-ışınları kırınım diyagramının kalsiyum oleat ve kalsiyum hidroksitin X-ışınları kırınım diyagramları ile kıyaslanması.	104
Şekil C.2 :	$C_{SYA(0)}$ değeri $\%3.79$ olan model ekstrakt fazdan, $m_{Ca(OH)_{2k}}/m_{Ca(OH)_{2s}}=6$ oranında gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen son katı fazın X-ışınları kırınım diyagramının kalsiyum oleat ve kalsiyum hidroksitin X-ışınları kırınım diyagramları ile kıyaslanması.....	105
Şekil C.3 :	$C_{SYA(0)}$ değeri $\%3.93$ olan model ekstrakt fazdan, $m_{Ca(OH)_{2k}}/m_{Ca(OH)_{2s}}=12$ oranında gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen son katı fazın X-ışınları kırınım diyagramının kalsiyum oleat ve kalsiyum hidroksitin X-ışınları kırınım diyagramları ile kıyaslanması.....	106
Şekil C.4 :	$C_{SYA(0)}$ değeri $\%3.79$ olan model ekstrakt fazdan, $m_{Ca(OH)_{2k}}/m_{Ca(OH)_{2s}}=18$ oranında gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen son katı fazın X-ışınları kırınım diyagramının kalsiyum oleat ve kalsiyum hidroksitin X-ışınları kırınım diyagramları ile kıyaslanması.	107

Şekil C.5 : $C_{SYA(0)}$ değeri %3.86±0.07 olan model ekstrakt fazdan, $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s} = 1,6,12,18$ oranlarında gerçekleştirilen reaksiyonlarla elde edilen son katı fazların X-ışınları kırınım diyagramlarının karşılaştırılması	108
Şekil C.6 : $C_{SYA(0)}$ değeri %7.78 olan model ekstrakt fazdan, $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s} = 6$ oranında gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen son katı fazın X-ışınları kırınım diyagramının kalsiyum oleat ve kalsiyum hidroksitin X-ışınları kırınım diyagramları ile kıyaslanması.	109
Şekil C.7 : $C_{SYA(0)}$ değeri %7.78 olan model ekstrakt fazdan, $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s} = 12$ oranında gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen son katı fazın X-ışınları kırınım diyagramının kalsiyum oleat ve kalsiyum hidroksitin X-ışınları kırınım diyagramları ile kıyaslanması.	110
Şekil C.8 : $C_{SYA(0)}$ değeri %7.78 olan model ekstrakt fazdan, $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s} = 18$ oranında gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen son katı fazın X-ışınları kırınım diyagramının kalsiyum oleat ve kalsiyum hidroksitin X-ışınları kırınım diyagramları ile kıyaslanması.	111
Şekil C.9 : $C_{SYA(0)}$ değeri %7.78 olan model ekstrakt fazdan, $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s} = 6,12,18$ oranında gerçekleştirilen reaksiyonlarla elde edilen son katı fazın X-ışınları kırınım diyagramlarının kalsiyum karşılaştırılması.	112
Şekil C.10 : $C_{SYA(0)}$ değeri %11.58 olan model ekstrakt fazdan, $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s} = 1$ oranında gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen son katı fazın X-ışınları kırınım diyagramının kalsiyum oleat ve kalsiyum hidroksitin X-ışınları kırınım diyagramları ile kıyaslanması	113
Şekil C.11 : $C_{SYA(0)}$ değeri %11.58 olan model ekstrakt fazdan, $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s} = 6$ oranında gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen son katı fazın X-ışınları kırınım diyagramının kalsiyum oleat ve kalsiyum hidroksitin X-ışınları kırınım diyagramları ile kıyaslanması.	114
Şekil C.12 : $C_{SYA(0)}$ değeri %11.58 olan model ekstrakt fazdan, $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s} = 12$ oranında gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen son katı fazın X-ışınları kırınım diyagramının kalsiyum oleat ve kalsiyum hidroksitin X-ışınları kırınım diyagramları ile kıyaslanması	115
Şekil C.13 : $C_{SYA(0)}$ değeri %11.58 olan model ekstrakt fazdan $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s} = 18$ oranında gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen son katı fazın X-ışınları kırınım diyagramının kalsiyum oleat ve kalsiyum hidroksitin X-ışınları kırınım diyagramları ile kıyaslanması.	116
Şekil C.14 : $C_{SYA(0)}$ değeri %11.58 olan model ekstrakt fazdan, $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s} = 1,6,12,18$ oranında gerçekleştirilen reaksiyonlarla elde edilen son katı fazların X-ışınları kırınım diyagramlarının karşılaştırılması.	117
Şekil C.15 : $C_{SYA(0)}$ değeri %4.29 olan KKY ekstrakt fazından, $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s} = 18$ oranında gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen son katı fazın X-ışınları kırınım diyagramının kalsiyum oleat ve kalsiyum hidroksitin X-ışınları kırınım diyagramları ile kıyaslanması.	118

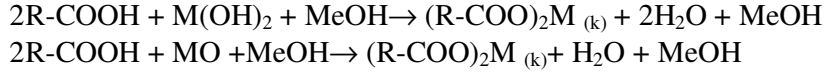
- Şekil C.16 :** $C_{SYA(0)}$ değeri %4.25 olan OA+MG-DG+MeOH model ekstrakt fazdan, $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s} = 18$ oranında gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen son katı fazın X-ışınları kırınım diyagramının kalsium oleat ve X-ışınları kırınım diyagramları ile kıyaslanması. 119
- Şekil C.17 :** $C_{SYA(0)}$ değeri %4.08 olan OA+KKY+MeOH model ekstrakt fazdan, $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s} = 18$ oranında gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen son katı fazın X-ışınları kırınım diyagramının kalsium oleat ve kalsiyum hidroksitin X-ışınları kırınım diyagramları ile kıyaslanması. 120
- Şekil C.18 :** KKY ve model ekstrakt fazlarla, $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s} = 18$ oranında gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen son katı fazın X-ışınları kırınım diyagramının kalsiyum oleat ve kalsiyum hidroksitin X-ışınları kırınım diyagramları ile kıyaslanması. 121

ATIK YAĞLARDAN METANOL EKSTRAKSİYONU İLE SERBEST YAĞ ASİTLERİNİN GİDERİLMESİNDE ELDE EDİLEN EKSTRAKT FAZINDAN METANOL GERİ KAZANIMI İÇİN ALTERNATİF PROSES GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Biyodizel üretim prosesinin temel adımı, bitkisel ya da hayvansal yağların kısa zincirli alkollerle, çoğunlukla da metanol (MeOH) ile transesterleştirilmesidir. Biyodizel üretim maliyetinin % 70-95'i gibi büyük bir kısmı hammadde fiyatından kaynaklanıp bitkisel veya hayvansal yağların hammadde olarak kullanılması durumunda üretim maliyeti yüksek olmaktadır. Uygun teknolojiler kullanıldığında, kullanılmış kızartma yağlarının (KKY) biyodizel üretiminde ham bitkisel yağların yerine geçebilecek çok daha ucuz bir alternatif olduğu bilinmektedir. Ancak, kızartma işlemi sırasında meydana gelen termal, oksidatif ve hidrolitik reaksiyonlar sonucunda oluşan bileşikler; özellikle de serbest yağ asitleri (SYA) ve kızartılan gıdalardan yağa geçen su, biyodizel üretiminde hem transesterleştirme reaksiyonunu ve hem de ürünün özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir. Bu nedenle, transesterleştirme reaksiyonundan önce uygulanacak ön işlemler ile SYA konsantrasyonunun belirli değerlerin altına (% 0.5) indirilmesi gerekmektedir. Bitkisel yağların rafinasyonundaki temel adımlardan biri olan asit giderme işleminde; kimyasal asit giderme (alkali rafinasyon), fiziksel asit giderme (distilasyon) ve misellada asit giderme yöntemleri geleneksel olarak kullanılan yöntemlerdir. Bu yöntemlere alternatif olarak kullanılabilir bir yöntem sıvı-sıvı ekstraksiyondur. Sıvı-sıvı ekstraksiyonunun geleneksel asit giderme yöntemlerine göre üstünlükleri: oda sıcaklığında ve atmosferik basınçta gerçekleştirilmesi, seçiciliği yüksek olan çözücüler kullanıldığında rafinasyondaki nötral yağ kaybının azalması, rafine yağın ekstrakt fazdan ayrılmasının kolay olması, rafine yağın yıkama işlemi gerektirmemesi nedeniyle prosesin su kullanımının ve atık miktarının azalmasıdır.

Sıvı-sıvı ekstraksiyonun uygulanacağı asit giderme proseslerinde ekstrakt fazından çözücünün geri kazanılması, SYA ile çözücünün kaynama noktalarının farklılığından yararlanılarak çok yüksek olmayan sıcaklıklarda evaporasyon veya distilasyonla gerçekleştirilebilir. Ancak işletme masraflarının önemli bir kısmını oluşturacak bu ayırma işlemleri yerine, enerji gereksinimi daha az olan alternatif bir yöntemin kullanılması, prosesi endüstriyel uygulama açısından daha uygun hale getirecektir. Bu nedenle, bu çalışmada KKY'larından MeOH ekstraksiyonu ile SYA'lerinin giderilmesinde elde edilecek ekstrakt fazlardan MeOH'ün geri kazanılması için farklı bir yöntem önerilmiştir. Önerilen yöntem, ekstrakt fazındaki SYA'lerinin aşağıda verilen reaksiyonlara göre metal sabunları halinde çöktürülerek ayrılmasına dayanmaktadır.



(M: Ca, Mg)

Bu çalışmanın amacı, önerilen bu çözücü geri kazanma yöntemi için uygun proses koşullarının belirlenmesidir. Çalışmada, açık hava ve ortam sıcaklığında karbonatlaşmaya karşı CaO'e göre daha stabil olan Ca(OH)₂ çöktürme reaktifi olarak seçilmiş ve ekstrakt fazında gerçekleşecek çöktürme reaksiyonunun kinetiği üzerine etki eden parametreler laboratuvar ölçeğindeki kesikli bir kristalizörde incelenmiştir. İncelenen parametreler: Ekstrakt fazının SYA içeriği (~ % 4-12), reaksiyon sıcaklığı (~50-65), kullanılan Ca(OH)₂ miktarı (gerekli stokiometrik miktarın 1-18 katı), karıştırma hızı (150-250 rpm) ve manyetik veya mekanik olarak uygulanan karıştırma şeklidir. Çalışmanın ilk aşamasında, ekstraksiyon işleminden elde edilecek ekstrakt faz bileşimlerini karakterize eden model karışımlar kullanılmıştır. İkinci aşamada, KKY'da bulunan ve ekstrakt faza geçen polar bozunma ürünlerinin çöktürme verimi ve kinetiği üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bu amaçla yapılan deneylerde bir KKY numunesinden MeOH ekstraksiyonu ile elde edilen ekstrakt fazı; ayrıca MeOH+ OA+ DG/MG ve MeOH+ OA+ KKY karışımlarından hazırlanan model ekstrakt fazlar kullanılmıştır.

Çalışmada elde edilen bulgulara göre:

- Reaksiyonun ilerlemesi sırasında, katı fazın belli bir reaksiyon süresinden sonra aglomere olarak toplanması reaksiyonu hemen hemen durdurmaktadır. Bu nedenle, belirli bir Ca(OH)₂/SYA oranındaki maksimum giderme verimi topaklaşma ile belirlenmektedir.
- Birim SYA için kullanılan Ca(OH)₂ miktarındaki artış, reaksiyon hızını ve SYA giderilme verimini önemli ölçüde arttırmaktadır. Ca(OH)₂ miktarının 3 kat artırılması, başlangıç SYA konsantrasyonuna da (C_{SYA0}) bağlı olarak reaksiyon hızını yaklaşık olarak 2-3 kat arttırmaktadır. Kullanılan Ca(OH)₂ miktarının gerekli stokiometrik Ca(OH)₂ miktarının 18 katı olması durumunda, topaklaşma meydana gelmemekte ve yüksek reaksiyon hızının da etkisiyle çok kısa sürelerde % 100 giderme sağlanmaktadır.
- Sıcaklığın artması da reaksiyonu hızlandırmaktadır. Sıcaklığın 47 °C'den 65 °C'ye artırılması reaksiyon hızını yaklaşık olarak 5 kat arttırmaktadır.
- SYA konsantrasyonunun (C_{SYA0}) artması reaksiyon hızını arttırmakta, C_{SYA0}'nın ; maksimum SYA giderme verimi, yüksek C_{SYA0} (≥7.78) ve yüksek m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s} (≥12) değerlerinde bu parametrelerden bağımsız hale gelmektedir.
- Karıştırma hızının ve şeklinin incelenen hız aralığında (150-250 rpm) reaksiyon hız ve verimi üzerinde hemen hemen etkisi yoktur.
- KKY ekstraktındaki polar bileşenler (SYA dışındaki), kalsiyum sabunlarının oluşma hızını artırarak çözücü geri kazanma prosesini olumlu bir şekilde etkilemektedir.

Önerilen çözücü geri kazanma yönteminin, C_{SYA(0)} değeri yaklaşık %4 olan KKY ekstraktına 65 °C ve 250 rpm karıştırma hızında, stokiometrik Ca(OH)₂ miktarının 18 katı kullanılarak uygulanması sonucunda ekstrakt fazdaki SYA'lerinin tamamının

4 dakika gibi çok kısa bir sürede giderilmesi sağlanmıştır. Ekstrakt fazdaki SYA konsantrasyonunun artması reaksiyonu daha fazla hızlandıracağından, yöntemin daha yüksek asitli KKY'larının sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile rafinasyonunda da başarıyla kullanılması mümkündür.

ALTERNATIVE PROCESS DEVELOPMENT for RECOVERING METHANOL EXTRACT PHASE OBTAINED from DEACIDIFICATION of WASTE OIL by METHANOL EXTRACTION

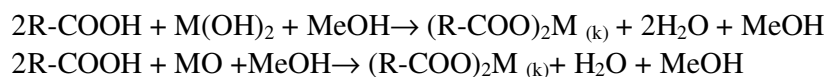
SUMMARY

The core process of the biodiesel production consists in the transesterification of the vegetable oils and fats, using a short chain alcohol, usually methanol (MeOH) and an alkali catalyst. Approximately 70-95 % of the total cost of biodiesel production arises from the cost of raw material. Since the high price of raw material is the major obstacle to commercialization, alternative sources of raw material are necessary in order for biodiesel production to become more economical. Used frying oil (UFO) offers some promise as an alternative low-cost biodiesel feedstock, because it is estimated to be about half the price of virgin oil. On the other hand the feedstock should meet certain specifications. It should have an acid value less than 1 and should be substantially anhydrous. However, during heating of vegetable oils for frying purposes, thermal, oxidative or hydrolytic reactions can cause chemical changes. The products of these reactions, especially the free fatty acid (FFA) cause a major problem when using an alkali catalyzed transesterification process. Because the FFAs react with the catalyst to form soaps, which leads to loss of catalyst and ester product, and increases in production processing costs. Therefore, only well refined UFO with less than 0.5 wt% FFA can be used as the feedstock in this process.

The deacidification of vegetable oils represents the most delicate and difficult stage in the refining. Chemical, physical and miscella deacidification methods have been used industrially for deacidification. However, these conventional deacidification methods are not best suited for oils that contain more than 8–10% FFA and alternative approaches are needed to overcome these drawbacks. Liquid-liquid extraction is one of the promising alternative route for deacidification. The advantages of liquid-liquid extraction over conventional deacidification methods are: extraction at ambient temperature and atmospheric pressure thereby reducing the energy consumption, minimum oil losses when selective solvents is used, easy separation of oil from FFA containing solvent phase due to the wide specific gravity difference, reduced effluent quantity due to the elimination of soapstock formation and rigorous washing requirement.

Because of the high difference between the boiling points of the solvent and fatty compounds, solvent recovery from extract stream could be easily carried out by evaporation or distillation at relatively low temperatures. Nevertheless, improving the energy conservation by using alternative separation routes instead of distillation or

Evaporation will make the liquid-liquid extraction process more suitable for industrial adoption. Therefore in the present study, another method was considered to recover the solvent from the extract phase of MeOH extraction of UFO. The suggested method is based on the precipitation of FFAs as insoluble metal soaps according to the following equations:



(Where, M: Ca or Mg)

For this aim, the main efforts were directed to the determination of suitable process conditions for the suggested solvent recovery method. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ was selected as precipitation reagent due to its better stability than that of CaO against carbonation. After this selection, the effects of process parameters on the reaction kinetics were investigated. The parameters investigated are: FFA content of the extract phase (~wt % 4-12), reaction temperature (~50-65 °C), amount of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (ratio to the stoichiometric amount:1-18), stirring rate (150-250 rpm), and the stirrer type (mechanical or magnetic).

In the first step of the study, representative model mixtures were used as extract phases in order to determine the effect of the parameters on the reaction kinetics and yield. In the second step, the effect of polar decomposition products of UFO on the reaction kinetics and yield was investigated. For this aim, extract phases were prepared by liquid-liquid extraction of an UFO sample with methanol; by the addition of known quantities of pure oleic acid and a mono-diglyceride mixture to methanol; and by the addition of known quantities of pure oleic acid and UFO to methanol.

The results of the experimental work indicated that:

- Agglomeration of solid particles in the slurry almost totally terminates the reaction after a certain reaction time. Therefore, for a given ratio of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ to FFA, the maximum yield of FFA removal is responsive to the time and the extent of agglomeration. However, agglomeration does not occur if the amount of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ is ≥ 18 times of the required stoichiometric amount.
- Increasing amount of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ per unit amount of FFA increases both the reaction rate and the FFA removal yield. For example, an increase in the amount of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ by a factor of 3 leads to about 2-3 fold increase in reaction rate depending on the initial FFA concentration of extract phase. When the amount of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ is 18 times of the stoichiometric amount, almost 100% removal is achieved in a very short reaction time, since the reaction proceeds without agglomeration in this case.
- Increasing reaction temperature also leads to higher reaction rates. By increasing the temperature from 47 °C to 65 °C, reaction rate increases about 5 times.
- Higher reaction rates is achieved when the initial FFA concentration in extract phase is high. However, the maximum yield of FFA removal does not depend on the initial FFA concentration if the initial FFA concentration and ratio of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ to the stoichiometric amount exceeds 7.78 and 12, in respectively.
- In the examined range of stirring rate (150-250 rpm), the effect of stirring on the reaction rate and yield can be ignored.
- The polar decomposition products positively affect the solvent recovery by increasing the rate of calcium soap formation.

In conclusion:

By applying the suggested method, almost complete removal of FFAs from UFO extract phases can be achieved in a very short time. For example, 100% of FFA has been removed in 4 minutes from an extract phase containing 4% FFA, when the

reaction is performed at 65 °C and 250 rpm and by using 18 times of the stoichiometric amount of $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Since any increase in the initial FFA concentration of extract phase accelerates the reaction, successful use of the suggested method is possible for the refining of high acidity UFOs by liquid-liquid extraction process.

1. GİRİŞ

1.1 Tezin Amacı

Biyodizel üretim prosesinin temel adımı, bitkisel ya da hayvansal yağların kısa zincirli alkollerle, çoğunlukla da metanol ile transesterleştirilmesidir. Üretim proseslerinde, dönüşüm verimini arttırmak üzere metanol fazlası kullanılmaktadır. Adım adım gerçekleşen reaksiyonda; mono ve digliseridler ara ürün olarak oluşurken, son ürün olarak yağ asitlerinin metil esterleri (YAME) ve yan ürün olarak da gliserin meydana gelmektedir. Katalitik olarak gerçekleştirilen reaksiyonda genellikle asit veya alkali katalizörler kullanılmaktadır. Transesterleştirme, kullanılan katalizör çeşitine bağlı olarak homojen ya da heterojen katalizörlerle gerçekleştirilebilir. Enzimatik katalizörlerin kullanılması da mümkün olmakla birlikte, bu tür katalizörler bugüne kadar sadece laboratuvar ölçeğinde incelenmiş; reaksiyon hızının diğer katalizörlere kıyasla düşük olması nedeniyle endüstriyel proseslerde kullanılmamıştır. En yaygın olarak kullanılan katalizörler, çok yüksek sıcaklık ve basınç gerektirmeden daha yüksek reaksiyon hızları sağlayabilen homojen alkali katalizörlerdir. Alkali katalizörlerle elde edilen reaksiyon hızının, asit katalizörlerle elde edilen reaksiyon hızının 4000 katı kadar olduğu bilinmektedir [1].

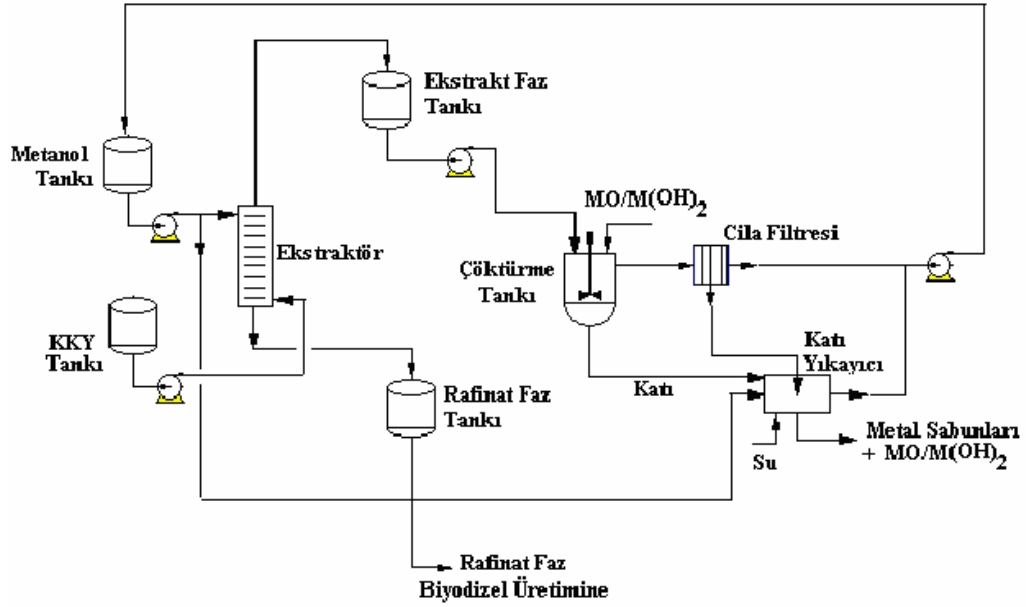
Biyodizel üretim maliyetinin % 70-95 gibi büyük bir kısmının hammadde fiyatından kaynaklandığı bilinmektedir. Bu nedenle endüstriyel üretimdeki en önemli sorunlardan biri, bitkisel veya hayvansal yağların hammadde olarak kullanılması durumunda ortaya çıkan yüksek üretim maliyetidir. Diğer taraftan, Dünya genelinde yaklaşık 60 milyon ton olan yıllık yağ üretiminin önemli bir kısmı kızartma yağı olarak kullanılmaktadır. Kullanılmış kızartma yağları (KKY) son yıllara kadar hayvan yemlerinde katkı olarak kullanılmıştır. Ancak, kızartma işlemi sırasında meydana gelen kimyasal ve fiziksel değişimlerle oluşan birtakım sağlığa zararlı bileşiklerin besin zinciri yoluyla insan sağlığını tehdit etmesi nedeniyle, KKY'larının hayvan yemlerinde kullanımı Avrupa Birliği'ne bağlı ülkelerde 2002 yılından itibaren yasaklanmıştır. Bu nedenle, büyük miktarlardaki bu atığın ya güvenli bir

şekilde bertaraf edilmesi ya da insan sağlığına ve çevreye zararı olmayacak şekilde kullanım alanı bulunması gereklidir. Uygun teknolojiler kullanıldığında, bu yağların biyodizel üretiminde ham bitkisel yağların yerine geçebilecek çok daha ucuz bir alternatif olduğu bilinmektedir. Ancak, kızartma işlemi sırasında meydana gelen termal, oksidatif ve hidrolitik reaksiyonlar sonucunda oluşan bileşikler; özellikle de serbest yağ asitleri (SYA) ve kızartılan gıdalardan yağa geçen su, biyodizel üretiminde hem transesterleştirme reaksiyonunu ve hem de ürünün özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir. Bu nedenle, transesterleştirme reaksiyonundan önce uygulanacak ön işlemler ile SYA konsantrasyonunun belirli değerlerin altına indirilmesi gerekmektedir.

Ham bitkisel yağların gıda amaçlı rafinasyonundaki temel adımlardan biri olan asit giderme işleminde; kimyasal asit giderme (alkali rafinasyon), fiziksel asit giderme (distilasyon) ve misellada asit giderme yöntemleri geleneksel olarak kullanılan yöntemlerdir. Bunların dışında alternatif olarak öngörülen ve halen araştırma aşamasında olan bazı yeni yöntemler de bulunmaktadır. Bu yöntemlerin başlıcaları biyolojik yöntemler, yeniden esterleştirme (kimyasal reesterifikasyon) yöntemi, sıvı-sıvı ekstraksiyonu yöntemi, süperkritik akışkanlarla ekstraksiyon yöntemi ve membranlarla asit giderme yöntemleridir [2].

Biyodizel üretiminde ürünün standartlara (EN 14214) uygun olması için; hammadde olarak kullanılacak yağların yağ asidi, fosfolipid ve toplam polar madde içerikleri önem taşımaktadır. Üretim alkali transesterleştirme ile gerçekleştirildiğinde, etkin bir proses için hammaddenin SYA, su, fosfor içeriklerinin sırasıyla % 0.5, 500 ppm, 10 ppm değerlerinin altında olması; ayrıca hammadde bileşiminin de fazla değişmemesi gerekmektedir. Kızartma, toplama ve depolama koşullarına bağlı olarak KKY'ları, % 0.3 ile % 10 arasında SYA içerebilmektedir.

KKY'larından alkali transesterleştirme ile biyodizel üretimi için, daha önce yapılan bir çalışmada önerilen bir prosesin basitleştirilmiş bir akım diyagramı aşağıda 1.1 numaralı şekilde verilmektedir [3].

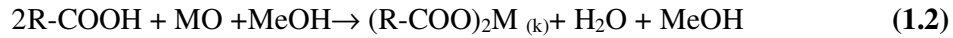
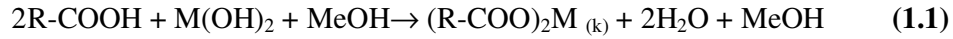


Şekil 1.1 : KKY'larının biyodizel hammaddesi olarak hazırlanması için önerilen asit giderme prosesi akım diyagramı [3].

Önerilen prosesin ilk adımı, KKY'ındaki SYA'lerinin metanol (MeOH) ile ekstraksiyonudur. Asit giderme yöntemi olarak seçilen sıvı-sıvı ekstraksiyonunun kimyasal ve fiziksel rafinasyon işlemlerine göre üstünlükleri:

- Oda sıcaklığında ve atmosferik basınçta gerçekleştirilmesi nedeniyle hem işletme ve sabit yatırım masraflarının, hem de yüksek sıcaklıklarda polimerizasyon ve bozunma gibi nedenlerle oluşan rafinasyon kayıplarının azalması
- Seçiciliği yüksek olan uygun çözücüler kullanıldığında rafinasyondaki nötral yağ kaybının azaltılması
- Yağ ve çözücülerin yoğunlukları arasındaki farklar nedeniyle, safsızlıkları içeren ekstrakt fazının rafine yağdan ayrılmasının kolay olması
- Yağ, yağ asitleri ve çözücüler arasındaki kaynama noktaları farklılığından dolayı, ekstrakt fazdan çözücü geri kazanımının basit bir buharlaştırma işlemi ile kolaylıkla gerçekleştirilmesinin mümkün olması
- Rafine yağın yıkama işlemiyle saflaştırılmasına gerek kalmaması; prosesin toplam su gereksiniminin çok azalması
- Alkali rafinasyonda söz konusu olan atık yıkama suyu, soap-stockun bozundurulmasıyla oluşan asitli atıklar gibi atık akımların oluşmamasıdır.

Daha önce de belirtildiği gibi, SYA ile çözücünün kaynama noktalarının farklılığından yararlanılarak; ekstrakt fazından çözücü geri kazanımının evaporasyon veya distilasyonla çok yüksek olmayan sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi mümkündür. Ancak, işletme masraflarının önemli bir kısmını oluşturacak bu ayırma işlemleri yerine; enerji gereksinimi daha az olan alternatif bir yöntemin kullanılması, prosesi endüstriyel uygulama açısından daha uygun hale getirecektir. Bu nedenle, akım diyagramı Şekil 1.1’de verilen proseste, çözücü geri kazanımı için alternatif bir yöntem önerilmiştir. Bu yöntem, ekstrakt fazındaki SYA’lerinin seçilen metalin oksit veya hidroksiti ile reaksiyona sokularak metal sabunları halinde çöktürülerek ayrılmasına dayanmaktadır [3].



(M: Ca, Mg)

Bu çalışmanın amacı, önerilen bu çözücü geri kazanım yöntemi için uygun proses koşullarının belirlenmesidir. Çalışmada çöktürme reaktifi olarak kalsiyum hidroksit seçilerek, SYA’lerinin ekstrakt fazdan kalsiyum sabunları halinde çöktürülerek ayrılması incelenmiştir. Bu amaçla, ekstrakt fazında gerçekleşecek çöktürme reaksiyonunun (1.1 veya 1.2) kinetiği üzerine etki eden parametreler laboratuvar ölçeğindeki kesikli bir kristalizörde incelenmiştir. İncelenen parametreler; ekstrakt fazının SYA içeriği, reaksiyon sıcaklığı, kullanılan $Ca(OH)_2$ miktarı, karıştırma hızı ve karıştırma şeklidir. Çalışmanın ilk aşamasında, ekstraksiyon işleminden elde edilecek ekstrakt faz bileşimlerini karakterize eden model karışımlar kullanılmıştır. İkinci aşamada, KKY’da bulunan ve ekstrakt faza geçen polar bozunma ürünlerinin çöktürme verimi ve kinetiği üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bu amaçla yapılan deneylerde bir KKY numunesinden MeOH ekstraksiyonu ile elde edilen ekstrakt fazı; ayrıca MeOH+ OA+ DG/MG ve MeOH+ OA+ KKY karışımlarından hazırlanan model ekstrakt fazlar kullanılmıştır.

1.2 Literatür Özeti

1.2.1 Biyodizel üretimi

Biyodizel, hayvansal ve bitkisel yağlar gibi yenilenebilir kaynaklardan elde edilen alternatif bir dizel yakıttır. Kimyasal yapısı yağ asiti monoalkil esteri olan bu

yakıtın isimlendirilmesindeki ‘biyo’ ön eki biyolojik esaslılığını, ‘dizel’ ise dizel yakıtı olduğunu ifade eder [4].

Biyodizel üretiminde, hayvansal yağlar (iç yağı, balık yağı vb.), kanola, ayçiçek, soya, aspir, hindistan cevizi, kenevir gibi bitkiler ve atık yağlar hammadde olarak kullanılabilirler. Biyodizel hammaddelerinin seçimi iklim koşullarına ve tarımsal üretime bağlı olarak ülkeden ülkeye değişiklik göstermektedir. Örneğin Avrupa genelinde biyodizel üretimi için yaygın olarak kolza yağı kullanılırken, bundan farklı olarak Fransa ve İtalya’da daha çok ayçiçek yağı, İngiltere’de ise soya yağı kullanılmaktadır. Malezya ve tropikal iklimin etkin olduğu diğer ülkelerde ise genelde palm yağı kullanılmaktadır [5].

Biyodizel, fiziksel ve kimyasal özellikleri bakımından petrol kökenli dizel yakıtlarla benzerlik göstermektedir. Dizel motorlarında saf olarak kullanılabilmesi gibi, petrol kökenli dizel yakıtlarıyla karıştırılarak da kullanılabilir. Biyodizel, saf olarak kullanıldığında B100 olarak isimlendirilirken, hacimce % 20 veya % 80 biyodizel dizel yakıtı içeren karışımlar sırasıyla B20, B80 şeklinde adlandırılır [4]. Dünyada soğuk iklime sahip olan bölgeler olan Kuzey Minnesota ve ABD’de havaalanlarında yolcu taşımada kullanılan araçlarda B20 tipindeki yakıtlar kullanılmakta olup, herhangi bir sorunla karşılaşmamıştır.

Biyodizelin petrol kökenli yakıtlara göre avantajları:

- Biyolojik olarak hızlı ve kolay bozunabilmesi ve dizel yakıtlara kıyasla CO ile yanmamış hidrokarbon emisyonunda azalma sağlaması nedeniyle çevre dostu bir yakıt olması
- Yenilenebilir hammaddelerden elde edilmesi
- Geleneksel dizel motorlarda kullanımı için ek modifikasyona ihtiyaç olmaması
- Taşınma ve depolanmasının güvenli olması

şeklinde özetlenebilir [5].

Dünyada biyodizel üretimi 2004 yılında 2.2 milyar litre olarak tespit edilmiştir. 2000 yılından bu yana biyodizel üretimi tüm dünyada yaklaşık % 30 artış göstermiştir. Başta Almanya, Fransa, İtalya, Çek Cumhuriyeti olmak üzere, Avrupa Birliği ülkelerinde 2005 yılı sonundaki üretim miktarı 2004 yılına göre % 65 artarak 3.184 bin ton olarak gerçekleşmiştir [4].

Avrupa Birliği'nin 2003/30/EC direktifi 2005 yılı sonunda piyasaya arz edilen fosil yakıtlara % 2 oranında biyoyakıt katılması zorunluluğunu getirmiştir. Bu oranın her yıl artışla, 2006 yılında % 2.75, 2007 yılında % 3.5, 2008 yılında % 4.25, 2009 yılında % 5 ve 2010 yılında % 5.75 olması hedeflenmektedir. Bu nedenle 2004 yılı verilerine göre yılda 12 milyon ton motorin kullanan Türkiye'nin, 2005 yılı verilerince 240 bin ton, 2006 yılı verilerine göre ise 330 bin ton biyodizeli ulaşımda kullanması gerekmektedir. 2010 yılına kadar ulaşımda kullanılması gerekli biyodizel miktarı 690 bin ton olacaktır. Yapılan araştırmalara göre, Türkiye'de 2005 yılı sonunda yaklaşık 450-878 bin ton biyodizel üretim kapasitesine ulaşılmıştır [4].

1.2.1.1 Biyodizel üretiminde kullanılan hammaddeler

Kanola: Kanola, bitkisel yağ kaynağı olarak kullanılan tohumlu bitkilerden, ayçiçeği, soya, pamuk ve yer fıstığı arasında 3. sırada yer almaktadır. Dünyada yıllık üretimi 22 milyon ton civarındadır. Kanola bitkisi toprak ve iklim koşulları bakımından fazla seçici olmadığı için ziraati neredeyse bütün dünyada yapılabilmektedir. Üretimin en çok yapıldığı ülkeler olan Çin'de 4.5, Hindistan'da 4.4, Kanada'da 2.8, Polonya'da 0.5, Fransa'da 0.45, Pakistan'da 0.4, Almanya'da 0.4 ve İngiltere'de 0.4 milyon hektar ekim alanına sahiptir [6].

Kanola tohumlarının yağ miktarı % 30-42 arasında değişmektedir. Genel olarak kanola yağı, % 20-55 oranında erusik asit içermektedir. Ancak tohum ıslah çalışmaları ile erusik asit içeriği % 0.1 değerine kadar düşürülebilmektedir. Kanola yağının toplam doymuş yağ asiti içeriği % 5.4-9.5, toplam doymamış yağ içeriği ise % 90.5-94.2 arasında değişmektedir. Düşük erusik asitli kanola yağlarının bileşiminde yer alan en önemli yağ asitleri ise oleik ve linoleik yağ asitleridir [7].

Kanada ve Almanya gibi ülkelerde, margarinin temel elemanı kanola olmuştur. Kanola küspesinde % 30'un üzerinde protein vardır ve bu nedenle iyi bir hayvan yemidir. Bunun yanında erusik asiti yüksek olan çeşitlerinden biyodizel üretiminde hammadde olarak yararlanılmaktadır [6].

Palm yağı: Palm yağı, Malezya, Batı ve Orta Afrika ile Endonezya'da ekimi yaygın olarak yapılan palm bitkisinin meyve kısmından elde edilen bir yağ çeşitidir. Meyvenin çekirdeğinden elde edilen ve laurik asit içeriği yüksek olan yağ ise, palm çekirdeği yağı olarak bilinir. Palm meyvesi, özellikle işleme sırasında kuvvetli enzimatik hidroliz reaksiyonlarına maruz kaldığı için, palm yağının serbest yağ asidi

içeriği % 50'ye kadar yükselebilmektedir. İyi kalitedeki meyvelerden üretilen palm yağının bile serbest yağ asiti içeriği diğer bitkisel kaynaklı yağlardan daha yüksektir. Palm yağı % 38-52 oleik, % 5-11 linoleik asit içeriğine sahiptir [7].

Ayçiçek yağı: Ülkemiz bitkisel yağ üretiminde en büyük payı alan ayçiçeği, Trakya ve Marmara bölgesinde üretimde ilk sırayı almaktadır. Ayçiçek yağı % 15 doymuş, % 85 doymamış yağ asiti içermekte, doymamış yağ asitlerinin % 14-43'ünü oleik asit, % 44-75'ini linoleik, % 0.7'sini de linolenik asit oluşturmakta, doymamış yağ asitleri ise temel olarak palmitik ve stearik asitten oluşmaktadır [7,8].

Soya yağı: Soya tarımının yapıldığı başlıca ülkeler Amerika, Brezilya, Arjantin, Çin ve Japonya'dır. Ülkemizde yaygın ayçiçek kullanımı nedeniyle yağ üretiminde yaklaşık % 1'lik bir paya sahiptir. Soya tohumu yaklaşık % 18-20 yağ içermektedir. Soya yağı % 4-11 linolenik, % 44-62 linoleik içeriğine sahiptir. Soya yağının toplam doymuş yağ asiti içeriği ise % 9-20 arasında değişmektedir. Ayrıca % 40'luk protein nedeniyle hem insan hem de hayvan beslenmesinde kullanılır. Soyadan oldukça fazla çeşit ürün elde edilir. Bunlardan en önemlileri soya sütü, soya unu, soya sosu, soya yağı şeklinde sıralanabilir [7,9].

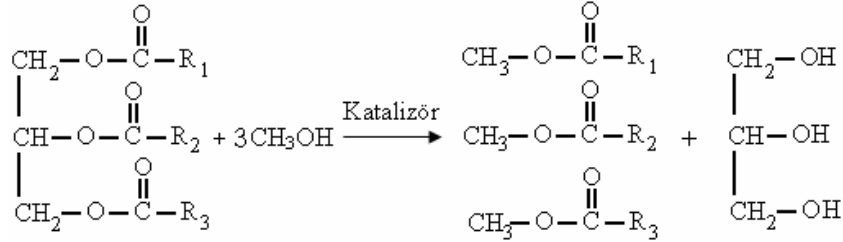
Pamuk yağı: Pamuk üretimi sırasında yan ürün olarak oluşan pamuğun çekirdek kısmından elde edilen, oldukça koyu renkli (kahverengi-kırmızı) ve kendine özgü bir kokusu olan bitkisel yağdır. Pamuk yağı, % 13-44 oleik ve % 33-58 linoleik asit içeriğine sahiptir. En önemli doymuş yağ asiti ise palmitik asittir. Yemeklik olarak da kullanılabilen pamuk yağı kızartma, salata ve margarin yapımında kullanılır [7].

Atık yağlar: Biyodizel üretim maliyetinin büyük bir kısmının hammadde fiyatından kaynaklandığı bilinmektedir. Bu nedenle endüstriyel üretimdeki en önemli sorun bitkisel veya hayvansal yağların hammadde olarak kullanılması durumunda ortaya çıkan yüksek üretim maliyetidir. Bu durumda hammadde olarak atık yağ kullanımı maliyet açısından çok daha avantajlı olacaktır. Bu konuya 1.2.2.3 nolu bölümde daha geniş yer verilecektir [4].

1.2.1.2 Biyodizel üretim yöntemleri (Transesterleştirme)

Transesterleştirme, gliserol ve ester oluşturmak üzere bitkisel veya hayvansal yağların alkol ile tepkimeye sokulması işlemidir. Bu reaksiyonun stokiometrik olarak tamamlanabilmesi için, alkol-trigliserid molar oranının 3:1 olması gereklidir. Pratikte ise maksimum ürünün elde edilebilmesi için bu oran daha yüksektir.

Transesterleştirme reaksiyonu alkali, asit veya enzimler tarafından katalizlenebilen bir reaksiyondur [10]. Şekil 1.3'te Trigliseridlerin alkollerle oluşturduğu transesterleştirme reaksiyonu verilmiştir [11].



Şekil 1.2 : Transesterleştirme reaksiyonu [11].

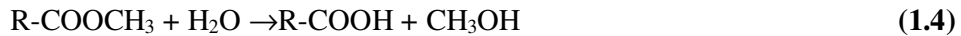
Transesterleştirme reaksiyonunda, homojen veya heterojen katalizörler kullanılabilir. Homojen katalizörler reaksiyon ortamında çözünürler. Bu nedenle reaksiyon sonunda ortamdaki uzaklaştırılmaları daha zordur ve ayırma-safılaştırma işlemleri gerektirirler.

Heterojen katalizörlü transesterleştirme reaksiyonlarında ise, katalizör reaksiyon ortamında çözünmez. Bu nedenle heterojen katalizörler üründen basit bir süzme işlemi ile uzaklaştırılabilir ve tekrar kullanılabilirler. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve CaO gibi heterojen alkali katalizörler kullanılarak bazı araştırmacılar tarafından transesterleştirme reaksiyonunun gerçekleştirildiği çalışmalar bulunmaktadır [12].

Alkali katalizörlü transesterleştirme: Transesterleştirme reaksiyonu için katalizör olarak NaOH , KOH , NaOCH_3 ya da KOCH_3 kullanılır. Alkali katalizörlü transesterleştirme, asit katalizörlüğünde gerçekleşen reaksiyona göre 4000 kat daha hızlı gerçekleşir. Ancak alkali katalizörlü transesterleştirmede kullanılacak hammaddenin serbest yağ asiti içeriğinin % 0.5 sınırını geçmemesi gereklidir. Aksi takdirde serbest yağ asitleriyle katalizörün reaksiyonu sonucu oluşan sabunlaşma, proseste ayırma işlemlerinin zorlaşmasına neden olur [5,13].



Alkali katalizörlü transesterleştirmede serbest yağ asiti içeriği yanında bir diğer sınırlama da, ortamda suyun bulunmasıdır. Ortamda su bulunması oluşan metil esterlerin hidrolize olup SYA ve metil alkole dönüşümüne yol açar [13].



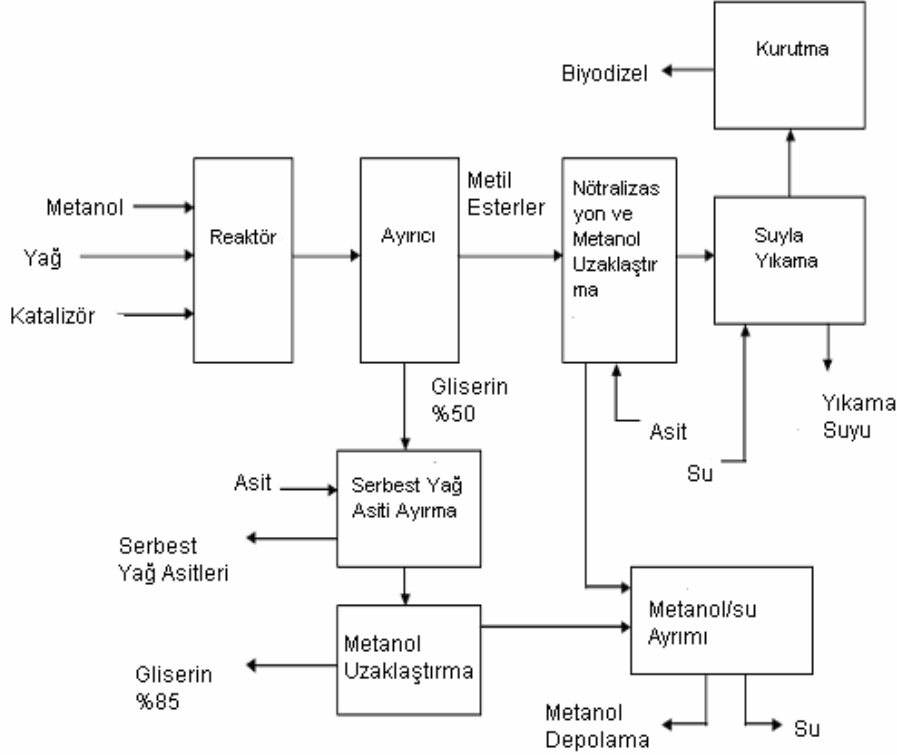
Asit katalizörlü transesterleştirme: Asit katalizörlü transesterleştirmede, transesterleştirme reaksiyonu HCl, H₂SO₄ gibi asitlerin varlığında gerçekleştirilir. Bu tip katalizörle gerçekleştirilen transesterleştirme reaksiyonunda, baz katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyondaki sınırlamalar yoktur. Kullanılan yağın serbest yağ asidi içeriği % 12'nin üstünde olabilir. Ancak bu yöntemdeki en önemli dezavantaj reaksiyon süresinin uzunluğudur. Bu süreyi azaltmak için, transesterleştirmede kullanılan alkol:yağ mol oranının ve reaksiyon sıcaklığının yüksek olması gereklidir [13].

Enzim katalizörlü transesterleştirme: Transesterleştirme reaksiyonunda asit ve alkali katalizörler yanında son dönemde enzimler de katalizör olarak kullanılmaya başlanmıştır. Katalizör olarak lipaz enzimiyle yapılan çalışmalar bulunmaktadır. Enzim katalizörlü transesterleştirme, diğer katalizörlerle gerçekleştirilen reaksiyonlara göre bazı avantajlara sahiptir. Reaksiyon sonunda yan ürün oluşmaz, katalizör tekrar kullanılabilir ve ürünü katalizörden ayırmak için ayırma-safılaştırma işlemlerine gerek yoktur. Ancak enzimlerin pahalılığı, enzim aktivitesinin kullanım sonucu düşmesi ve reaksiyonun yavaşlığı gibi dezavantajları bulunmaktadır [13].

Biyodizel üretim prosesi: Alkali katalizörlü transesterleştirme;

- düşük basınç ve sıcaklıkta gerçekleşmesi,
- kısa reaksiyon süresiyle yüksek dönüşüm sağlanması,
- ara basamak gerektirmeden biyodizele doğrudan dönüşüm sağlanması,

özellikleriyle günümüzde endüstride en çok tercih edilen biyodizel üretim prosesidir. Alkali katalizörle gerçekleştirilen biyodizel üretim akım şeması Şekil 1.4'te verilmiştir [5].



Şekil 1.3 : Alkali katalizörle gerçekleştirilen biyodizel akım şeması [5].

Alkali katalizörlü biyodizel üretim prosesi aşağıda kısaca açıklanan temel aşamalardan meydana gelir.

Alkol ve katalizörün karıştırılması: Katalizör olarak NaOH, KOH ya da NaOCH₃ kullanılabilir. Seçilen katalizör gerekli oranda alkol içinde çözülür. Transesterleştirme için alkol:yağ oranı 3:1'dir ancak ester oluşumunu arttırmak için alkolün fazlası beslenir.

Reaksiyon: Alkol içinde çözülen katalizör, yağ ile birleştirilerek reaktöre beslenir. Reaksiyon yaklaşık 70 °C'de 1-8 saat aralığında uygun sürelerde ve kesikli çalıştırılan karıştırılmalı tanklarda veya sürekli karıştırılmalı tank reaktörlerde (CSTR) gerçekleştirilir.

Ayrırma: Reaksiyon sonunda biyodizel ve gliserin olmak üzere 2 ürün oluşur. Gliserinin metil esterlere oranla yoğunluğu fazladır ve iki fazın ayrımı santrifüj ya da dinlenme tankında kolayca gerçekleştirilir.

Nötralizasyon: Gliserin fazından ayrılmış metil esterler nötralizasyon basamağından geçerler. Bu basamakta ürün içinde kalan katalizörü nötralize etmek ve oluşabilecek

sabunlaşmayı parçalayıp, önlemek için asit ilavesi yapılır. Nötralizasyondan sonra ise metil esterler içindeki alkolün fazlası uzaklaştırılır.

Suyla yıkama: Metil esterler içinde kalan sabun, katalizör kalıntısı, tuz gibi tüm safsızlıkların uzaklaştırılması için uygulanır. Bu basamak sonrası metil esterler içindeki su kalıntısı uzaklaştırılarak ürün biyodizel elde edilir [5]. Çizelge 1.1’de biyodizelin EN 14214’e göre karşılaması gereken standartlar verilmiştir [5].

Çizelge 1.1 : EN 14214 Biyodizel Standartları [5].

Özellik	ASTM Metodu	Alt Limit	Üst Limit	Birim
Ester içeriği	EN 14103	96.5	-	% ağı
Yoğunluk, 15°C	EN ISO 3675 EN ISO12185	860	900	kg/m ³
Kinematik viskozite,40°C	EN ISO 3104 EN ISO 3105	3.5	5	mm ² /s
Alevlenme Noktası	EN ISO 3679	120	-	°C
Sülfür içeriği	EN ISO 20846 EN ISO20884	-	10	mg/kg
Karbon kalıntısı	EN ISO 10370	-	0.3	% ağı
Setan sayısı	EN ISO 5165	51	-	
Sülfat külü kalıntısı	ISO 3987	-	0.02	% ağı
Su içeriği	EN ISO 12937	-	500	(mg/kg)
Bakır korozyonu (50°C’de,3 saat)	EN ISO 2160	1	-	
Oksidasyon stabilitesi (110°C’de)	EN 14112	6	-	saat
Asit değeri	EN 14104	-	0.5	g KOH/g
İyot değeri	EN 14111	-	120	g iyot/100g
Linoleik asit metil ester	EN 14103	-	12	% ağı
Metanol içeriği	EN 14110	-	0.2	% ağı
Monoglisericid içeriği	EN 14105	-	0.8	% ağı
Diglisericid içeriği	EN 14105	-	0.2	% ağı
Triglisericid içeriği	EN 14105	-	0.2	% ağı
Serbest gliserol	EN 14106	-	0.02	% ağı
Toplam gliserol	EN 14105	-	0.25	% ağı
Alkali metalleri (Na+K)	EN 14108	-	5	(mg/kg)
Ca+Mg içeriği	EN 14538	-	5	(mg/kg)
Fosfor içeriği	EN 14107	-	10	(mg/kg)

1.2.2 Kızartma Yağı

1.2.2.1 Kızartma yağı ve atık problemi

Atık yağlar toksik özelliğe sahiptir, bulunduğu ortamı kirletip ortamdaki canlılara zarar verirler. Atık su kirliliğinde kullanılmış bitkisel ve hayvansal yağların payı % 25 civarındadır. Arıtılmamış atık su içindeki yağlar deniz, göl ya da akarsulara verildiğinde oksijeni azaltıp, ortamda başta balıklar olmak üzere tüm canlıların yaşamında tahribata yol açar.

Kullanılmış yağlar lavaboya döküldüğünde ise, boru içinde atıkların yapışmasına ve zamanla borunun daralmasına neden olur. Kanalizasyona dökülen atık yağlar ise diğer atıkları tutup zamanla kanalizasyon şebekesini kullanılamaz hale getirmektedir. Bitkisel ve hayvansal yağ atıklarının çöp içerisine atılması veya dökülmesi de yangın riski nedeniyle yasaklanmıştır. Bunun yanında, atık yağlar gıda amacı ile kesinlikle kullanılmamalıdır. Bu yağların heterosiklik organik bileşikler olan furan (C₄H₄O) ve dioksin (C₄H₄O₂) benzeri madde içerikleri nedeniyle, 2005 yılında yürürlüğe giren Çevre ve Orman Bakanlığı'nın 'Bitkisel Atık Yağların Kontrolü Yönetmeliği' uyarınca, kullanılmış kızartma yağlarının hayvan yemi üretiminde kullanımı da yasaklanmıştır [4,14].

1.2.2.2 Kızartma işlemi sırasında yağ yapısında oluşan değişimler

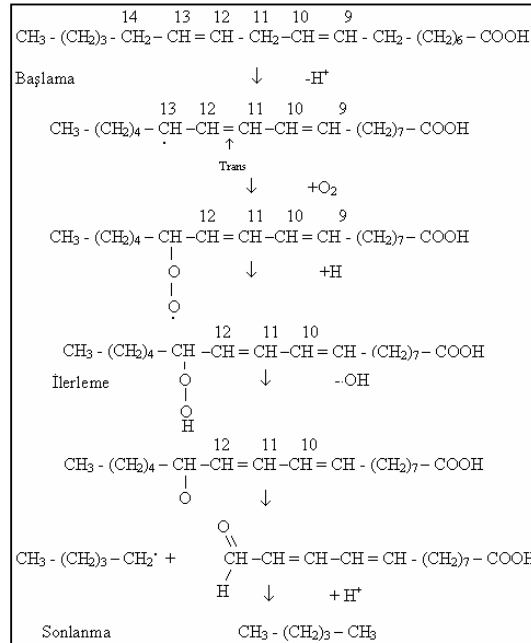
Kızartma işlemi sırasında yağda çok geniş bir aralıkta değişen fiziksel ve kimyasal değişimler oluşur. Oksijen, nem, yüksek sıcaklık gibi etkenler yağda oksidasyon, hidroliz ve polimerizasyon olmak üzere 3 ana reaksiyonun oluşmasına neden olurlar [14].

Hidroliz: Kızartma sırasında oluşan temel kimyasal reaksiyonlardan biri hidrolizdir. Bu reaksiyon, ısı ve gıdanın sıcak yağ içine daldırılmasıyla gıdadan buharlaşan suyun etkisiyle katalizlenir. Gıdadan buharlaşan su, 1.5-1.7 numaralı reaksiyonlara göre yağdaki trigliseridlerle reaksiyona girip bozunmalarına ve monogliserid, digliserid, serbest yağ asiti, gliserol gibi ürünlerin oluşmasına sebep olur [15].



Ancak hidroliz reaksiyonunun kızartma koşullarında uygulanan sürelerde gerçekleşmesi için ortamda yüzey aktif madde bulunması gereklidir. Yüzey aktif madde kızartma sırasında bir yağ-su çözeltisi oluşturarak reaksiyonun oluşmasını kolaylaştırır. Söz konusu yüzey aktif madde taze yağdan kaynaklanabilir. Örneğin, yağda yüksek seviyede fosfolipid, kalsiyum ve magnezyum bileşikleri varsa; yağda yetersiz yıkama nedeniyle sabun kalmış ise ya da kalitesiz ham yağ ve hatalı rafinasyon işlemleri nedeniyle yağda monogliserid ve digliseridler bulunuyor ise hidroliz reaksiyonu için gereken koşul sağlanmaktadır. Yüzey aktif madde gıda kaynaklı da olabilir. Gıdada bulunan bir metal, yağdaki serbest yağ asiti ile sabun oluşturarak yağ-su çözeltisinin oluşmasına neden olabilir. Ya da kızartıcının temizlenmesinden kaynaklanan temizlik malzemeleri de benzer etkiyi yaparlar [14].

Oksidasyon: Doymamış yağ asitlerinin demir, nikel, bakır gibi bir metal başlatıcı varlığında, serbest radikal oluşturarak oksijenle gerçekleştirdiği reaksiyonlardır. Bu reaksiyon kızartma sırasında oluşup ve ambalajlanmış ürünün depolanması sırasında da devam ederek ürün tadında değişimlere yol açabilir. Oksidasyon reaksiyonu, serbest radikal oluşumu, oksijenle reaksiyon, yayılma ve sonlanma olmak üzere dört aşamada meydana gelir. Bu aşamalar, doymamış yağ asidi örneği olarak linoleik asit için Şekil 1.5'te gösterilmiştir [16].



Şekil 1.4 : Oksidasyon reaksiyonu mekanizması [16].

Serbest radikal oluşumunda, metal başlatıcılar doymamış yağ asitlerinden bir serbest alkil radikali oluştururlar. Bu oluşum için yağ ile temas eden bir metal başlatıcı, ısı enerjisi, fosfolipid, monoglisericid, diglisericid gibi hava-yağ ara yüzey gerilimini azaltarak yağın oksijenle temasını arttıran ya da Ca, Mg, gibi yağ asitleriyle sabun oluşturarak aynı etkiyi yapan maddeler ortamda bulunmalıdır.

Oksijenle reaksiyon aşamasında, serbest radikaller bir molekül oksijenle reaksiyona girerek bir peroksi radikali oluştururlar. Yayılma aşamasında, peroksi radikali bir molekül doymamış yağ asiti ile reaksiyona girerek bir molekül hidroperoksit ve bir diğer serbest alkil radikalini oluşturur. Oluşan alkil radikali oksijenle tekrar peroksi radikalini oluşturur ve reaksiyonlar bu şekilde devam eder. Hidroperoksitler çok kararsız bileşikler olduğundan, aldehit, keton, hidrokarbon, alkol ve asit cinsi bozunma ürünleri oluşturularak bozunurlar. Tüm bu reaksiyonlar paketlenmiş üründe de devam ederek tatta acılaşmaya neden olurlar. Sonlanma aşamasında, ortamda doymamış yağ asitleri veya oksijen kalmadığından serbest radikaller birbiriyle reaksiyona girerek tükenirler [14, 16].

Polimerizasyon: Polimerizasyon reaksiyonları, oksidatif ve termal olarak iki yoldan gerçekleşebilirler. Oksidatif polimerizasyonda, oksidasyon reaksiyonları sonucu parçalanmış olan triglisericid molekülleri birbiri ile reaksiyona girerek dimerleri, trimerleri veya polimerleri oluştururlar. Oksidatif polimerler yeni kızarmış üründe istenmeyen bir tada neden olmazlar.

Termal polimerizasyonda ise yüksek sıcaklıklarda triglisericid veya yağ asiti molekülleri parçalanır ve oluşan parçalanma ürünleri oksijen varlığında ya da oksijensiz birbiriyle reaksiyona girerek büyük molekülleri oluştururlar. Kızartma sırasında yüksek sıcaklıkta ve uzun kızartma sürelerinde termal polimerizasyon sonucu oluşan fazla miktardaki polimerler, taze kızarmış üründe bile acımsı bir tada neden olurlar [14, 16].

1.2.2.3 Kullanılmış kızartma yağlarının biyodizel üretiminde kullanımı

Biyodizel üretim maliyetinin % 70-95 gibi büyük bir kısmının hammadde fiyatından kaynaklandığı bilinmektedir. Bu nedenle, bitkisel veya hayvansal yağlardan üretilen biyodizelin yenilenebilir bir enerji kaynağı olarak birçok avantajına rağmen, ticari üretimdeki en önemli sorunlardan biri kullanılan hammaddelerin fiyatının yüksek olması nedeniyle ortaya çıkan yüksek üretim maliyetidir. Bitkisel ya da hayvansal

yağlar yerine kullanılmış kızartma yağlarının alternatif kaynak olarak kullanımı ürünün oldukça avantajlı bir maliyetle elde edilmesini sağlayacaktır. Diğer yandan atık yağlar ciddi çevre problemlerine neden olmaktadır. Lokantalar, hazır yemek sanayi, restoranlar, oteller, hastane mutfaklarından çıkan yağların lavaboya dökülmesi, kanalizasyon borusu içinde atıkların yapışmasına ve sistemin kullanılamaz hale gelmesine yol açar. Bu nedenle atık yağların biyodizel üretiminde kullanımı maliyeti düşürmekle kalmaz, bunun yanında çevreye olan olumsuz etkilerin de azaltılmasını sağlar [4].

Kullanılmış kızartma yağlarının biyodizel üretiminde kullanıldığı ilk çalışma, 1983 yılında Avusturya-Graz'da biyodizel üretimi ve motor performans testlerinin yapılmasına ilişkindir. 1985 yılına gelindiğinde ise biyodizelin emisyon testleri yine Graz'da yapılmıştır. Kullanılmış kızartma yağlarının hammadde olarak kullanılıp endüstriyel ölçekte biyodizel üretiminin yapıldığı ilk tesis, 1994 yılında Avusturya Mureck'te faaliyete geçmiş ve 1998 yılı sonuna kadar 3500 ton atık yağ biyodizel üretiminde kullanılmıştır [17]. Dünyada yaklaşık olarak 20 milyon ton bitkisel ve hayvansal yağın kızartma amaçlı kullanıldığı bilinmektedir. Bunun büyük bir kısmı evsel tüketimden çok endüstriyel işletmelerde kullanıldığı halde, kullanımdan çekilen yağların geri dönüşümü kolay olmamaktadır. 2004 yılı için Avrupa ülkelerinde toplanan kullanılmış kızartma yağı potansiyeli 0.7-1 milyon ton olarak bildirilmiştir [18].

KKY'dan biyodizel üretiminde karşılaşılan problemler: Bitkisel yağların kızartma işlemi sonunda fiziksel ve kimyasal özellikleri değişmektedir. Bu nedenle, atık yağların özellikleri kullanılmamış yağlara göre farklıdır. Kızartma sırasında yağdaki sıcaklık değişimi, nem ve havayla temas gibi etkenler hidroliz, oksidasyon ve polimerizasyon reaksiyonlarının oluşmasına ve yağ özelliklerinin değişmesine yol açar.

Hidroliz reaksiyonu sonucu kızartma yağının asitliği artar ve -yağların parçalanma ürünü olan uçucu gazların gözle görülebilecek şekilde belirli bir hızla dışarı verildiği en düşük sıcaklık derecesi-olarak tanımlanan dumanlanma noktası düşer. Yüksek sıcaklıklardaki polimerizasyon reaksiyonları sonucunda ise yağın viskozitesi artıp, renginde koyulaşma görülür. Sonuç olarak tüm bu reaksiyonlarla, yağ içinde 400'den fazla farklı çeşitte polar karakterli bozunma ürünü oluşur. Yağda oluşan bu bozunma ürünlerinin tümü yağın 'Toplam Polar Madde'

(TPM) içeriğini oluşturur. Kızartma yağlarının gıda amaçlı kullanımdan çekilip, biyodizel hammaddesi olarak kullanılmaya başlandığı TPM sınırı % 25'tir. Ancak bu değerdeki TPM içerikli yağ ile taze bitkisel yağların transesterleştirme reaksiyonundaki davranımı aynı değildir [18].

Taze bitkisel yağların serbest yağ asiti miktarı yaklaşık % 0.5'tir. Ancak, kızartma sırasındaki reaksiyonlar sonucu atık yağlarda bu oran çok daha yüksek değerlere ulaşır. Yüksek serbest yağ asiti içeriği ise transesterleştirme sırasında sorunlara yol açar. Eğer transesterleştirme sırasında alkali katalizör kullanılırsa, sabunlaşma meydana gelir; ester ve gliserin fazlarının ayrımı zorlaşır. Bu nedenle biyodizel üretiminde kullanılacak yüksek asitli atık yağların asit değerinin uygulanacak uygun bir ön işleme giderilmesi gerekir. Serbest yağ asitlerinin önce asit katalizör kullanılarak transesterleştirilmesi, ardından serbest yağ asiti içeriği istenen seviyeye düşürülen yağın alkali katalizörlü transesterleştirmeye tabi tutulması bu yöntemlerden biridir [4]. Kullanılmış kızartma yağlarının biyodizel üretiminde hammadde olarak değerlendirilebilmesi amacıyla yapılan birçok araştırmada, özellikle uygun reaksiyon koşulları belirlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla Lung ve Guo tarafından yapılan bir araştırmada, asit değeri 2.1 mg KOH/g olan kullanılmış kızartma yağından biyodizel üretiminde katalizör çeşiti, katalizör miktarı, reaksiyon sıcaklığı, uygulanan metanol:yağ molar oranı gibi parametrelerin transesterleştirme reaksiyonu üzerindeki etkileri incelenmiştir. Çalışma sonunda en yüksek dönüşümün NaOH katalizörü ile 60 °C sıcaklıkta, katalizör miktarının yağın ağırlıkça % 1.1'i metanol:yağ molar oranının 7:1 olduğu koşullarda 20 dakikada elde edildiği belirlenmiştir. Aynı dönüşüm oranının daha düşük sıcaklıklarda çok daha uzun reaksiyon sürelerini gerektirdiği belirtilmiştir [19].

Supple ve Howard-Hildige tarafından yapılan bir çalışmada ise, hammadde olarak kullanılan atık yağlar transesterleştirme öncesi buharla muamele edilerek katı partiküllerin uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Çalışmada ham atık yağ buharla muamele edilmiş, sonra bir seri elekten geçirilerek büyük katı partiküller uzaklaştırılmıştır. İnce katı partikülleri içeren yağ ve su karışımı bir çöktürme tankına alınıp bekletilerek, ince partikülleri de içeren su fazının çökelerek yağdan ayrılması sağlanmıştır. Bu yöntem ile atık yağın nem, serbest yağ asiti, polar madde ve sabunlaşmayan madde içeriğinin azaldığı; yoğunluk ve viskozitesinin düştüğü;

ayrıca yöntemin birden fazla kademedede uygulanmasıyla daha ileri seviyede gidermenin sağlandığı belirtilmiştir [20].

Kullanılmış kızartma yağlarından biyodizel üretiminde uygun proses şartlarının bulunması amacıyla Felizardo'nun gerçekleştirdiği bir çalışmada, 0.42 ve 2.07 mg KOH/gr asit değerindeki atık yağlarla, metanol:yağ molar oranı 3.6-5.4 aralığında, katalizör:yağ oranları ağırlıkça 0.2'den % 1'e kadar değiştirilerek bu parametrelerin transesterleştirme üzerindeki etkileri incelenmiştir. İncelenen parametrelerden katalizör:yağ ağırlık oranının belirtilen aralıkta ürün verimine etkisinin diğer etkenlerden daha az olduğu, düşük asitli yağ ile üretilen biyodizel örneklerinde oluşan gliserin-metil ester faz ayırımının daha kolay olduğu gözlemlenmiştir [21].

Mittelbach ve Enzelsberger ise bir çalışmalarında, kızartma işlemi sırasında yağın bileşiminde meydana gelen değişimlerin biyodizel ürün kalitesine etkisini incelemiştir. Araştırmacılar bu amaçla, 180 °C'ye ısıttıkları kanola yağından farklı sürelerde alınan yağ numunelerinin bileşimlerini incelemişler ve bu numunelerden biyodizel üretmişlerdir. Kanola yağının ısıtma öncesi polar madde içeriğinin %2.8, 20 saat ısıtma sonundaysa % 16.8 olduğunu, polimer içeriğinin ise % 1.2'den % 14.6'ya çıktığını belirlemişlerdir. Yağın polimerik madde içeriğinin büyük ölçüde dimerlerden kaynaklandığı, ancak az miktarda trimerlerin de oluştuğu belirlenmiştir. Farklı ısıtma sürelerinde alınan yağ numunelerinden üretilen biyodizellerin bileşimde safsızlık olarak dimerik yağ asiti metil esterlerinin bulunduğu, ancak bunların miktarının yağdaki polimerik madde miktarına göre çok daha az olduğunu belirlemişlerdir. Sonuç olarak, araştırmacılar yağda ısıtma sonucu oluşan dimer ve trimer yapıları trigliseridlerin transesterleşme sırasında monomer ve dimer yapıdaki metil esterlerine dönüştüğünü belirlemişlerdir [17].

Atık yağların transesterleştirilmesiyle üretilen biyodizelin, dizel motorlarında kullanım verimi ve emisyonları üzerine de araştırmalar yapılmıştır. Mohamad ve Al-Widyan'ın yaptıkları bir araştırmada, kullanılmış kızartma yağlarının etil alkolle asidik katalizör kullanılarak transesterleştirilmesiyle üretilen biyodizel % 25, % 50, % 75 oranlarında dizel yakıtı karıştırılarak ve saf biyodizel halinde kullanılarak motor performansı verimi ve emisyon testleri yapılmıştır. Sonuçlar, hem karışımların hem de saf biyodizelin motorda bir problem oluşturmadan kullanılabilmesini, en iyi motor performansının saf biyodizel ve % 75 oranında biyodizel içeren karışım ile

elde edildiğini göstermiştir. En düşük CO ve yanmamış hidrokarbon emisyonları ise % 50 biyodizel içeren karışımla elde edilmiştir [22].

Encinar ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada ise metanol:yağ molar oranı, kullanılan katalizör konsantrasyonu, sıcaklık ve katalizör çeşitinin kullanılmış kızartma yağlarından üretilen biyodizelin yoğunluk, viskozite, setan içeriği, bulutlanma noktası, iyot değeri gibi özellikleri üzerindeki etkisi ve bu özelliklerin ISO normlarına uygunluğu incelenmiştir. Çalışmada ayrıca metil ester üretiminde 2 basamaklı transesterleştirme denenmiş, bu yöntemin ürün özellikleri üzerine etkisi de incelenmiştir. Çalışmada katalizör olarak sodyum hidroksit, potasyum hidroksit, sodyum metoksilat ve potasyum metoksilat kullanılmış; metanol:yağ molar oranı 3:1-9:1, katalizör konsantrasyonunu % 0.1-1.5 ve sıcaklık 25-65 °C aralığında değiştirilmiştir. Sonuçlar üretim için optimum koşulların 65 °C'de, katalizör olarak potasyum hidroksitin yağın ağırlıkça % 1'i miktarında kullanılması ve metanol:yağ molar oranının 6:1 olması durumunda elde edildiğini göstermiştir. Üretilen biyodizelin yoğunluk, viskozite, setan sayısı ve ısıl değeri bakımından 2 numaralı dizel yakıtına çok benzer olduğu; ancak bulutlanma noktası gibi soğuk akış özelliklerinin daha yüksek olması nedeniyle soğuktaki çalışma verimi açısından dizel yakıttan daha düşük bir verim elde edileceği saptanmıştır. Ayrıca ürün özelliklerinin transesterleşmenin tek ya da 2 basamakta gerçekleştirilmesine değil, reaksiyondaki metil ester dönüşüm oranına bağlı olduğu görülmüştür [23].

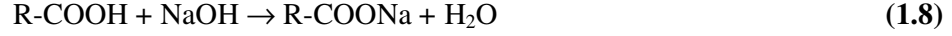
1.2.3 Bitkisel yağlardan serbest yağ asiti giderme yöntemleri

Ham yağlar, trigliserid yanında belli miktarda serbest yağ asiti içermektedir. Serbest yağ asitleri diğer bileşenlere göre oksidasyona daha yatkındır ve oksidasyon sonunda yağda bozunmalara neden olurlar. Üretim prosesi ve ürün özellikleri üzerindeki istenmeyen etkileri nedeniyle, yağdaki serbest yağ asiti içeriğinin belli bir seviyeye düşürülmesi gereklidir. Bunu sağlamak için asit giderme yöntemlerinden faydalanılır. Asit giderme sırasında yağa uygulanacak tüm işlemler doğrudan ürün kalitesini etkilemektedir ve bu nedenle asit giderme, yağ üretimindeki en hassas basamaktır [2].

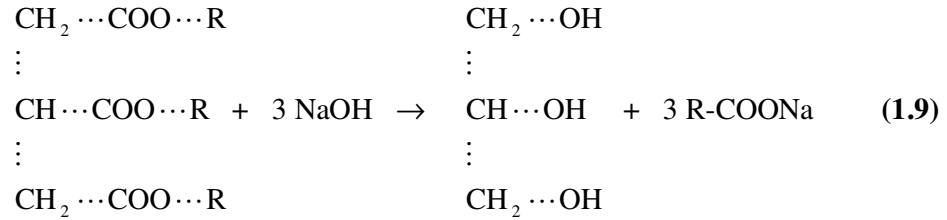
1.2.3.1 Geleneksel asit giderme yöntemleri

Kimyasal asit giderme: Endüstriyel olarak en yaygın kullanılan SYA giderme yöntemi olan kimyasal yöntemde, tercihen yapışkan maddeleri (gum) giderilmiş yağa

bir alkali ilave edilerek SYA'lerinin sabunlaşması sağlanır. Bu işlemde SYA'leri ile birlikte yağda bulunan fosfolipitler ve pigmentler de kısmen giderilmektedir. Nötralizasyon için en çok kullanılan alkali sodyum hidroksit olduğundan, yöntem 'kostikle asit giderme' olarak da bilinmektedir.



1.8 numaralı reaksiyonda oluşan sabunu içeren sulu faz (soap stock) yağ fazından ayrıldıktan sonra, yağ fazında kalan sabun kalıntısının uzaklaştırılması için sıcak su ile yıkama işlemi yapılmaktadır. Kimyasal asit giderme yönteminde kullanılan alkali ile yağın ana bileşeni olan nötr gliseridler de reaksiyona girdiğinden, bu yöntemde her zaman nötr yağ kaybı söz konusu olmaktadır.



Kimyasal asit giderme yönteminde nötr yağ kaybı sadece 1.9 numaralı reaksiyon nedeniyle meydana gelmez. Ham yağın yapısında bulunan emülgatör karakterli bazı maddelerin nötralizasyon sırasında kuvvetli bir emülsiyon oluşumuna neden olması ve emülsiyonun tam olarak kırılmaması sonucunda emülsiyonda sürüklenme ile de nötr yağ kaybı meydana gelmektedir. Özellikle SYA içeriği yüksek olan yağlarda oluşan sabun fazı (soap stock) ile sürüklenen yağ miktarının, oluşan sabun fazının ağırlıkça % 50'si kadar olabileceği ve nötr yağ kayıplarının ham yağdaki serbest yağ asiti içeriğiyle orantılı olarak arttığı bilinmektedir. SYA'lerinin kazanılması amacıyla soap-stockun konsantre sülfürik asit gibi kuvvetli bir asitle bozundurulması sonucunda çevresel açıdan zararlı atık akımların oluşması, bu akımların arıtılmasının masraflı olması yöntemin önemli bir diğer dezavantajıdır. Diğer taraftan nötralizasyon sonrası serbest yağ asiti içeriğinin % 0.03 gibi oldukça düşük değerlere düşürülebilmesi, dezavantajlarına karşın bu yöntemin oldukça fazla tercih edilmesini sağlamaktadır [2,24].

Fiziksel asit giderme: Fiziksel asit giderme yöntemi uygun bir sıyırıcı gaz, genellikle de su buharı, kullanılarak yağın içindeki SYA'lerinin vakumda distilasyonla giderilmesine dayanmaktadır. Uygulanan yüksek sıcaklık ve düşük

basınç koşullarında SYA'lerinin uçuculuğunun nötral gliseridlerden yüksek olması yöntemin temelini oluşturmaktadır. Raoult kanuna göre, distilasyondaki toplam basınç sıyrıcı olarak kullanılan su buharının ve uçucu bileşen olan SYA'lerinin kısmi basınçları toplamına eşit olacağından, su buharı varlığında asit giderme işlemi su buharı kullanılmadığı duruma göre daha yüksek bir toplam basınçta gerçekleştirilebilir. Yağların rafinasyonunda uygulanan bu yöntem aslında hem asit hem de koku giderilmesi amacıyla kullanılan bir rafinasyon kademesidir. Distilasyon ile asit giderme, özellikle yüksek SYA içeren yağlarda kimyasal asit giderme yönteminin fazla nötral yağ kaybına neden olması sonucunda araştırılmaya başlanmış; ancak yüksek vakum sistemlerinin ve yüksek sıcaklıkta asit buharlarına dayanıklı konstrüksiyon malzemelerinin yeterince gelişmemiş olması nedeniyle ilk yıllarda endüstriyel uygulamaları yaygınlaşmamıştır. Ancak daha sonra Avrupa'da yemeklik yağ rafinasyonunda distilasyon ile asit gidermenin uygulandığı tesisler kurulmuştur. Bunların bazıları Wecker, Lurgi, Craig and Lever Brothers, Fratelli Giannaza'dır [25]. Distilasyon yönteminin uygulanması 1970'lerden sonra ise Malezya'da palm yağı endüstrisindeki gelişmeden sonra tekrar önem kazanmıştır [2].

Distilasyon asit değeri yüksek yağlarda ekonomik olarak uygulanabilirken, asit değeri düşük yağlar için kimyasal asit gidermenin daha ekonomik olduğu bilinmektedir. Kesikli olarak uygulanan bir distilasyonda asit değerinin % 0.1-0.2'ye inmesinden sonra giderilme hızı düşmekte ve bu nedenle de işlemin ekonomik olarak yürütülebilmesi için distilasyon genellikle % 0.5-0.8 değerine kadar sürdürülüp, kalan asitliğin kimyasal nötralizasyonla giderilmesi tercih edilmektedir [25, 26].

Distilasyonla asit gidermede sıyrıcı gaz olarak genellikle kuru-doymuş su buharı kullanılmakla birlikte, son yıllarda su buharı yerine azotun kullanıldığı çalışmalar da literatürde bulunmaktadır. De Capp ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, soya yağından laboratuvar ölçeğinde kesikli olarak gerçekleştirilen asit giderme işleminde sıyrıcı gaz olarak azotun su buharına göre herhangi bir üstünlüğü olmadığı belirtilmiştir [27]. Prieto ve arkadaşları ise zeytinyağı ve ayçiçeği yağından pilot ölçekli bir sistemde sürekli olarak gerçekleştirilen fiziksel asit giderme işleminde, yine sıyrıcı gaz olarak azotun kullanılması durumunda sıyrıcı gaz ve yağ debilerinin ve yağ sıcaklığının asit giderme verimi üzerindeki etkisini araştırmışlardır. İncelenen proses şartlarının rafinasyon sonuçlarını önemli ölçüde değiştirmedeği belirtilmiştir [28]. Ancak bazı çalışmalarda azotun asit giderme

kapasitesinin daha yüksek olduğu ve trigliseridlerin taşınma yoluyla kaybının azot kullanılması durumunda azaldığı belirtilmiştir [2] .

Misellada asit giderme: Ham yağ rafinasyonunda çözücü ekstraksiyonunun kullanıldığı proseslerde çözücünün yağdan uzaklaştırılmasından önce, genellikle hegzan içinde % 40-60 oranında yağ içeren karışım misella olarak adlandırılır. Misellada asit giderme yönteminde amaç nötralizasyon reaksiyonunun bir çözücü içinde yapılıp, oluşan sabunun ortamdaki kolayca ayrılmasını sağlamaktır. Bu amaçla misella içine NaOH eklenerek serbest yağ asitleri sabunlaştırılıp, santrifüj yardımıyla ortamdaki kolayca uzaklaştırılırlar.

Misellada asit giderme yöntemi, kimyasal asit gidermeye göre; nötral yağ kaybını azaltması, daha seyreltik sodyum hidroksit çözeltilerinin kullanılabilmesi, reaksiyon sonunda oluşan sabun ve misellanın özgül ağırlıkları farkının yüksek olması nedeniyle santrifüjde yüksek ayırma verimi sağlanması gibi üstünlüklere sahiptir. Bunun yanında bu yöntem için kullanılacak olan tüm ekipmanların kapalı ve patlamaya karşı dayanımlı olması gerekliliği yatırım maliyetini arttırıp, yöntemin endüstride tercih edilirliliğini azaltmaktadır [2,25].

1.2.3.2 Serbest yağ asiti gidermede alternatif yöntemler

Geleneksel yöntemlerin, özellikle de son 50-60 yılda yaygın endüstriyel uygulaması olan kimyasal nötralizasyon yönteminin dezavantajları, yağların rafinasyonunda asit giderme kademesi için alternatif yöntemlerin araştırılmasına neden olmuştur.

Bunlar:

1. Biyolojik asit giderme yöntemleri
2. Kimyasal yeniden esterleştirme
3. Süperkritik akışkanlarla ekstraksiyon
4. Membran teknolojileri
5. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu

olarak gruplandırılabilir [2,29].

Biyolojik asit giderme: Bitkisel yağlardan serbest yağ asitlerinin giderilmesi için araştırılan yeni yöntemlerden biri de biyolojik asit gidermedir. Bu yöntemde asit giderme işlemi için, mikroorganizma ya da enzimlerden yararlanılabilir.

Mikroorganizmalar yardımıyla asit giderme: Bitkisel yağ içindeki uzun zincirli yağ asitlerinin mikroorganizma tarafından besin olarak tüketilmesi temeline dayanır.

Laboratuvar ölçeğinde yapılan araştırmalar, bazı mikroorganizmalar ile SYA'lerinin etkin bir şekilde giderilebildiğini, nötral yağ kaybının olmadığını, ayrıca mono ve digliseridlerin oluşmadığını göstermiştir. Ancak, mikroorganizmalar üzerindeki toksik etkilerine dayandığı düşünölen bir nedenle kısa zincirli yağ asitlerinin giderilememesi yöntemin dezavantajıdır.

Enzimatik asit giderme: Bu yöntem, lipaz enzimi katalizörlüğünde serbest yağ asiti ve gliserinden trigliseridlerin sentezlenmesi temeline dayanır. Farklı bitkisel yağlar ile laboratuvar ölçeğinde yapılan araştırmalar, enzimatik asit giderme yönteminin potansiyel bir rafinasyon yöntemi olarak kullanılabilmesinin enzim konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon karışımının su içeriği, basınç gibi birçok değişkene bağlı olduğunu göstermiştir. Enzimatik asit gidermenin temel avantajı; yüksek SYA içeren yağlardan asit gidermede yağın trigliserid içeriğini arttırması, dezavantajı ise enzim fiyatlarının yüksek olmasıdır [2].

Kimyasal yeniden esterleştirme: Yağ içindeki serbest yağ asitlerinin, yüksek sıcaklık ve inert atmosfer ortamında serbest hidroksil gruplarıyla esterleştirilip nötral gliseridlere dönüştürölmeleri temeline dayalı bir yöntemdir. Yeniden esterleştirme uygulandıktan sonra da, yağ içinde bir miktar serbest yağ asiti bulunur. Bunu gidermek için de ikinci aşama olarak, kimyasal ya da enzimatik asit giderme işlemleri uygulanır. Yöntem yüksek sıcaklıklar nedeniyle yan reaksiyon oluşumu ve fazla enerji gereksinimi gibi dezavantajlara sahiptir [2].

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu: Serbest yağ asitleri ve trigliseridlerin çeşitli organik çözücülerdeki çözünlörlüklerinin farklı olması, çözücü ekstraksiyonu ile ham yağlardan serbest yağ asiti giderilmesi yönteminin temelini oluşturmaktadır. Literatürde bu konuyla ilgili yapılmış çok sayıda çalışma bulunmaktadır ve bu konuya 1.2.4 nolu bölümde daha geniş yer verilecektir [25].

Süperkritik akışkan ekstraksiyonu: Ekstraksiyonun kritik sıcaklık ve basınç değerleri üzerindeki bir çözücüyle gerçeleştirilmesi temeline dayanır. Yapılan araştırmalar, karbondioksitin ekstraksiyon çözücüsü olarak yüksek serbest yağ asiti içerikli yağlarda kullanım için olduğuça uygun olduğunu göstermiştir. Karbondioksit toksik olmaması, kolay ayrılabilirliği, ekonomik oluşuyla süper kritik akışkan ekstraksiyonunda tercih edilen bir çözücüdür [30].

Süperkritik akışkan ekstraksiyonuyla asit giderme, atık oluşturmama ve çözücünün inert oluşuyla işlem sonunda kolayca ayrılabilmesi gibi avantajlara sahiptir. Ancak prosesin yüksek maliyetli oluşu nedeniyle, daha değerli ve tam asit giderme gerektiren yağlarda kullanımı daha uygundur [2].

Membran teknolojisi: Membran prosesleri de düşük enerji gereksinimi, ek kimyasal madde gerektirmemesi, normal sıcaklık koşullarında gerçekleştirilebilmesi gibi nedenlerden dolayı, özellikle yüksek asit içerikli yağlarda geleneksel yöntemlere göre avantajları olan alternatiflerden biridir. İtici güç olarak basınç farkının kullanıldığı membran prosesleri, ayrılacak bileşenlerin partikül yapısı veya moleküler boyutuna bağlı olmak üzere: ters osmoz (RO), nanofiltrasyon (NF), ultrafiltrasyon (UF) ve mikrofiltrasyon (MF) olarak sınıflandırılır. Ancak bu konuda yapılan bazı çalışmalarda, trigliserid ve serbest yağ asiti molekül ağırlıklarının çok yakın oluşu nedeniyle istenen derecede ayırım sağlanamadığı belirlenmiştir. Bu teknolojinin yağların SYA içeriğinin azaltılmasında sıvı-sıvı ekstraksiyonu prosesi ile birlikte kullanılması konusunda da birçok çalışma yapılmıştır. Bu birleştirilmiş yöntemde, SYA'lerini seçimli olarak çözen bir çözücü ile SYA yağdan ekstrakte edildikten sonra, yağ asidi ve çözücünden oluşan ekstrakt faz uygun bir RO veya NF membrandan geçirilerek, çözücü ve SYA'lerinin ayrılması sağlanır [2,29,31,32].

1.2.4 Yağlardan serbest yağ asitlerinin sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile giderilmesi

Alternatif yöntemlerden biri olan sıvı-sıvı ekstraksiyonu, yağların serbest asit içeriğinin düşürülmesi için endüstriyel olarak uygulanmamaktadır. Oysa, SYA ve nötral gliseridlerin çeşitli organik çözücülerdeki çözünürlük farklarından yararlanılarak bu yöntemin asit giderme işlemleri için kullanılması mümkündür. Yöntemin en önemli avantajı oda sıcaklığı ve atmosferik basınçta gerçekleştirilebilmesi ve bu nedenle enerji gereksiniminin düşük olmasıdır. Diğer bir avantajı çözücü ile SYA'nin kaynama noktaları arasındaki farkın yüksek olması nedeniyle çözücünün ekstrakt fazdan evaporasyon veya distilasyonla rahatlıkla geri kazanılabilmesi ve aynı şekilde rafinat fazdan sıyırma ile uzaklaştırılabilmesidir. Ayrıca, vakum uygulanarak evaporasyon sıcaklığının daha düşük değerlere indirilebilmesi sonucunda enerji gereksiniminin daha fazla azaltılması da mümkündür.

Bitkisel yağlardan SYA ve diğer istenmeyen maddelerin sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile giderilmesi ilk olarak Bollmann tarafından incelenmiş ve bir patent alınmıştır. Bu çalışmada, çözücü olarak metanol, etanol, amil alkol, aseton susuz ya da bir miktar su ile seyreltilmiş olarak kullanılmıştır. Önerilen yöntem yağ ve çözücünün birbirini izleyen ardışık kademelerde zıt akımlı olarak temas ettirilmesine dayanmaktadır [25]. Ancak, ekstraksiyonun zıt veya çapraz akım modellerinde; kapasiteye bağlı olarak da sürekli ya da kesikli proses şeklinde uygulanması da mümkündür. Prosesi etkileyen bazı önemli parametreler sıcaklık, çözücü cinsi, çözücü bileşimi (su içeriği) ve çözücü:yağ oranıdır.

Mohsen ve Dargahi tarafından yapılan bir çalışmada, hem çözücü cinsinin hem de sıcaklığın ekstraksiyon için önemli olan sıvı-sıvı faz dengelerindeki etkisi incelenmiştir. Bu çalışmada, mısır yağı-oleik asit-metanol ve mısır yağı-oleik asit-etanol sistemlerindeki sıvı-sıvı faz dengeleri 30 ve 40 °C'lerde incelenmiş; her iki sistemde de sıcaklığın artmasının çözücünün seçiciliğini azalttığı ve ekstrakt fazdaki trigliserid miktarını arttırdığı gözlemlenmiştir. Ayrıca, metanolün seçiciliğinin her iki sıcaklıkta da daha yüksek olduğu belirlenmiştir [33].

Drescher ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada ise, mezbaha atıkları olan hayvansal yağlardan serbest yağ asitlerinin zıt akımlı bir kolonda metanol ile ekstraksiyonunda sıcaklığın ve çözücü:yağ oranının etkisi incelenmiştir. Bu çalışmada sıcaklık 40, 50 ve 60 °C olarak, çözücü:yağ oranı da 0.25 ile 3 arasında değiştirilmiştir. İncelenen tüm çözücü:yağ oranlarında, sıcaklık artışının metanolün ve yağın birbiri içindeki çözünürlüğünü artırarak seçiciliği azalttığı belirlenmiştir [34].

Rodrigues ve Marcia tarafından yapılan bir çalışmada, asit değeri diğer bitkisel yağlara göre daha yüksek olan pirinç kepeği yağındaki SYA'lerinin etanol ile ekstraksiyonunun optimum koşulları belirlenmiştir. Bu çalışmada çözücü:yağ oranının hem ekstraksiyon verimi hem de nötral yağ, γ -orizanol ve tokol gibi bileşenlerinin kaybı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Araştırmacılar çözücü:yağ oranının artmasının SYA ekstraksiyon verimini arttırırken trigliserid, γ -orizanol ve tokol kayıplarını da arttırdığını belirlemişlerdir [35].

Yukarıda belirtilen çalışmada incelenen diğer bir parametre, kullanılan etanolün su içeriği olup, % 6 ve % 9 su içeren etanolle yapılan ekstraksiyonlarda hem nötral yağ

hem de γ -orizanol ve tokol kayıplarının saf etanolle yapılan ekstraksiyonlara kıyasla azaldığı, ancak SYA ekstraksiyon veriminin de azaldığı belirtilmiştir [35].

Mohsen ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği bir başka çalışmada, soya yağı-oleik asit-etanol-su sisteminin sıvı-sıvı faz dengeleri 30 °C'de ve % 5, 10, 15, 18 su içerikli etanol kullanılarak incelenmiştir. Diğer araştırmalardaki sonuçlara benzer olarak su miktarının artmasının çözücü seçiciliğini arttırdığı; nötral yağ kaybını azaltırken, SYA ekstraksiyon verimini de düşürdüğü belirtilmiştir [36].

Gonçalves ve Meirelles tarafından yapılan bir çalışmada ise palm yağı-oleik asit-etanol-su ve palm yağı-palmitik asit-etanol-su sistemlerinin 45 °C'deki faz dengeleri incelenmiştir. Çalışmada çözücü olarak susuz etanol ve su içeriği % 3.11 - % 12.41 aralığında değişen etanol kullanılmış; deneysel sonuçların NRTL ve UNIQUAC termodinamik modelleri ile korelasyonu yapılmıştır. Deneysel sonuçlar çözücünün su içeriğinin verilen aralıkta artırılmasıyla seçiciliğinin arttığını; SYA'nin alkol fazındaki konsantrasyonunun yağ fazındaki konsantrasyonuna oranı ($w_{SYAalkol}/w_{SYAyağ}$) olarak tanımlanan dağılım katsayısının ise çözücü su içeriğinin ağırlıkça % 6'dan büyük olması durumunda azaldığını belirlemiştir. Araştırmacılar incelenen sistemin karmaşık yapısına karşın, deneysel sonuçların kullanılan termodinamik modellerle oldukça iyi bir şekilde tanımlanabildiğini de belirtmişlerdir [37].

Gonçalves ve arkadaşları tarafından yapılan bir araştırmada, çözücü ekstraksiyonu ile asit giderme yönteminin karatenoid ve tokoferol gibi bileşenlerin kaybı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bu amaçla 45 °C'de gerçekleştirilen ekstraksiyon deneylerinde, palm yağı-oleik asit-etanol-su ve palm yağı-palmitik asit-etanol-su sistemlerinde etanolün su içeriğinin karatenoid ve tokoferollerin dağılım katsayıları üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Sonuçlar çözücü içindeki su miktarının artmasının, ekstraksiyon nedeniyle oluşan karatenoid ve tokoferol kayıplarını azalttığını göstermiştir [38].

Ham yağların asit değerinin yine sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile düşürülmesine yönelik bazı araştırmalarda ise; ham yağın doğrudan çözücüyle muamelesi yerine, organik bir çözücü içindeki çözeltilerine (misella) sıvı-sıvı ekstraksiyon uygulanmıştır. Bu yöntemin uygulandığı bir çalışmada, pirina yağının hegzan içindeki çözeltileri % 4-30 aralığındaki farklı su içerikli etanoller ile oda sıcaklığında ve tek kademedeki ekstraksiyona tabi tutulmuş, etanolün su içeriğinin % 20'den daha fazla olduğu

koşullarda, ekstraksiyondaki nötral yağ kaybının azaldığı belirtilmiştir. Aynı çalışmada çözücü:misella oranı 1-12 aralığında değiştirilmiş ve bu oranın 6:1 ve daha yüksek olduğu durumlarda kaybedilen nötral yağın hızla arttığı görülmüştür. Araştırmada, farklı mono-digliserid içeren karışımlar hazırlanıp ağırlıkça % 4, % 15 ve % 20 su içeren etanol kullanılarak, bu bileşenlerin ekstraksiyon üzerine etkileri de incelenmiştir. Etanolün % 4 su içerdiği durumda, mono-digliserid miktarı arttıkça ekstrakte edilen % SYA ve nötral yağ kaybı artmış, buna karşın % 15 ve % 20 su içeren etanol kullanımında ekstrakte edilen % SYA değişmeyip nötral yağ kaybında az bir artış görülmüştür. Miselladaki yağın SYA içeriğindeki değişimin etkisi incelendiğinde ise, % 5-50 SYA içeren pirina yağı misellaları, % 4-30 aralığında su içeren etanolla ekstrakte edilmiştir. Araştırma sonunda, % 4-15 aralığında su içeren etanol kullanıldığında, yağdaki SYA artışı nötral yağ kaybı ve ekstrakte edilen % SYA'ni arttırmakta, % 20 ve daha çok su içeren etanol kullanıldığında ise SYA içeriği artışı nötr yağ kaybını etkilemeyip, ekstrakte edilen % SYA'ni hafifçe düşürmektedir [39].

Araştırmacıların başka bir çalışmasında ise, pirina yağı misellası ağırlıkça % 20 ve % 30 su içeren etanol ile laboratuvar ölçeğinde çok kademeli zıt ve çok kademeli paralel akımlı ekstraksiyona tabi tutulmuştur. Araştırmacılar deneysel verilerle, her kademede ortamdaki SYA'lerinin sabit bir yüzdesinin giderildiğini belirlemişler; tek kademeli ekstraksiyonla elde edilen E ekstraksiyon faktörünü (komponentin ekstrakt fazdaki miktarı/komponentin rafinat fazdaki miktarı) çok kademeli sistemlerdeki ekstraksiyon faktörünün hesaplanmasında kullanmışlardır. Çalışma sonunda, SYA için deneysel ve hesapla bulunan ekstraksiyon faktörünün birbiriyle uygunluk içinde olduğu belirtilmiştir [40].

Batista ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile asit giderme işlemi etkileyen iki önemli parametre olan sıcaklık ve çözücü cinsinin kanola yağı-oleik asit-çözücü sisteminin sıvı-sıvı faz dengeleri ve oleik asitin dağılım katsayısı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Çözücü olarak, metanol, etanol, izopropanol, n-propanol gibi kısa zincirli alkoller kullanılmıştır. Çalışma sonunda araştırmacılar; 10-30 °C aralığında incelenen tüm sıcaklıklar için en seçici çözücünün metanol olduğunu, çözücünün karbon sayısındaki artışın çözücü seçiciliğini düşürüp, oleik asit dağılım katsayısını arttırdığını belirlemişlerdir. Bu çalışmada da deneysel sonuçların NRTL ve UNIQUAC termodinamik modelleri ile

korelasyonu yapılmış ve sonuçların kullanılan termodinamik modellerle oldukça iyi bir şekilde tanımlanabildiği belirlenmiştir [41].

Apelblat ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada ise, soya yağı ve jojoba yağından SYA'lerinin giderilmesinde formamid, nmetilformamid, ndimetilformamid, dimetilsülfoksit, 1,2 bütandiol ve 2 bütan 1,4 diol çözücüleri kullanılmış; her çözücü için 25 °C'de sıvı-sıvı denge değerleri belirlenmiştir. Sonuçlar, incelenen çözücüler içinde ekstraksiyon için en uygunlarının yüksek seçicilik ve birden büyük dağılım katsayıları nedeniyle 1,2 bütandiol ve nmetilformamid olduğunu göstermiştir [42].

1.2.5 Ekstrakt fazdan çözücü geri kazanımında uygulanan yöntemler

Bitkisel ham yağlardan ya da KKY'larından SYA'lerinin uygun bir çözücü kullanılarak sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile giderilmesinden sonra, ekstrakt ve rafinat fazlarından çözücünün ayrılması gereklidir. Ekstrakt fazındaki çözücünün yüksek verimle geri kazanımı; hem ekstrakte edilen bileşenlerin çözücüsüz olarak elde edilmesi, hem çözücünün rafinasyon prosesine geri beslenmesi, hem de tüm rafinasyon prosesinin çözücü emisyonu nedeniyle çevre üzerinde oluşturacağı olumsuz etkilerin azaltılması açısından önemlidir. Rafinat fazda kalan az miktardaki çözücünün giderilmesi ise, sıvı-sıvı ekstraksiyonunun özellikle ham yağların gıda amaçlı rafinasyonunda kullanılması durumunda, yağın saf olarak elde edilmesi açısından önemlidir.

KKY'larının biyodizel hammaddesi olarak değerlendirilmek üzere asit değerlerinin sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile düşürülmesinde ise; ekstrakt fazdan çözücünün geri kazanımı, rafinasyon prosesinin ekonomik olarak uygulanması ve çözücü emisyonunun önlenmesi açısından önemlidir. Bu uygulamada rafinat fazının biyodizel üretiminde kullanılacağı göz önüne alındığında, özellikle de çözücü olarak biyodizel üretiminde kullanılmakta olan metanol seçilmiş ise rafinattan çözücü geri kazanımına gerek kalmamaktadır.

Ekstrakt fazdaki çözücünün geri kazanılması için bilinen ve en çok uygulanan ayırma yöntemleri:

- Distilasyon
- Evaporasyon olarak sayılabilir.

SYA'lerinin yağdan ekstraksiyonu için özellikle yüksek seçicilikleri nedeni ile tercih edilen etanol, metanol ve benzeri kısa zincirli alkollerin kaynama noktaları, SYA'lerinin ve nötral yağın kaynama noktasından çok farklıdır. Bu farklılıktan ve belirtilen çözücülerin çok yüksek olmayan kaynama noktaları ile buharlaşma gizli ısılarından yararlanılarak; çözücü geri kazanımının evaporasyon veya distilasyonla çok yüksek olmayan sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi mümkündür [36,43]. Örneğin, Drescher ve arkadaşları tarafından yapılan ve mezbaha atıkları olan hayvansal yağlardan serbest yağ asitlerinin zıt akımlı bir kolonda metanol ile ekstraksiyonuna dayanan bir çalışmada, ekstrakt ve rafinat fazlarındaki metanolün geri kazanımı flash evaporasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Rafinat fazdan geri kazanılan metanol sisteme doğrudan geri beslenmiş, ekstrakt fazın evaporasyonu ile kazanılan metanol ise önce adsorpsiyona tabi tutularak renk ve koku veren bileşenlerin ayrılmasından sonra sisteme geri beslenmiştir [34]. Ancak, belirtilen tüm avantajlarına rağmen, çözücünün bu yöntemlerle geri kazanılması yine de prosesin ekonomisini en çok etkileyen işlemdir ve daha ekonomik alternatiflerin araştırılması gereklidir.

Ekstrakt fazdan çözücü geri kazanımı için uygulanabilecek iki alternatif yöntem:

- Membranla ayırma ve
- Kimyasal reaksiyon yöntemleri olabilir.

Bu yöntemlerden ilki olan membranla ayırma yöntemi yeni bir yöntem olarak bu konudaki bazı araştırmalarda incelenmiştir. Kale ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, % 16.5 SYA içerikli pirinç kepeği yağı çözücü:yağ oranı 1.8:1 olmak üzere metanol ile oda sıcaklığında ekstrakte edilmiştir. Tek kademede yağın SYA içeriği % 3.7'ye; çözücü:yağ oranı 1:1olan bir ikinci ekstraksiyon ile SYA içeriği % 0.33'e indirilmiştir. Metanol ekstraktındaki SYA'leri bazı ticari membranların kullanıldığı nanofiltrasyon işlemi ile metanolden ayrılmış, geri kazanılan metanolün SYA içeriğinin bu yöntemle % 0.4-0.7 değerlerine indirilmiştir. Araştırmacılar, bu metanol fazına uygulanacak ikinci bir nanofiltrasyon işlemi ile SYA değerinin % 0.13 değerine kadar düşürülebileceğini belirtmişlerdir [29]. Ancak, bu teknolojinin endüstriyel olarak ekonomik bir şekilde uygulanabilmesi için uygun membranların geliştirilmesi konusundaki araştırmalar hala sürmektedir.

Ekstrakt fazda çözülmüş maddenin kimyasal bir reaksiyonla, çözünürlüğü düşük olan bir ürüne dönüştürülerek ayrılması da sıvı-sıvı ekstraksiyonunda çözücü geri

kazanımı için alternatif bir yöntem olarak düşünülebilir. Bitkisel yağ endüstrisinde uygulamasına rastlanılmayan bu yöntem bazı endüstrilerde kullanılmaktadır. Örneğin, tütünden pestisit olarak kullanılan nikotin sülfatın üretiminde; tütünün su ile muamelesi sonucu sulu faza geçen nikotin kerosenle ekstrakte edilmektedir. Bu proseste; nikotin-kerosen ekstrakt fazında çözünmüş olan nikotin, ortama eklenen sülfürik asitle reaksiyona sokularak nikotin sülfat halinde elde edilir. Nikotini giderilen kerosen ise tekrar kullanılmak üzere prosese geri beslenir [43].

Uzun zincirli yağ asitleri metallerle suda çözünmeyen bileşikler oluşturabildikleri için, kalsiyum ya da magnezyum oksit kullanılarak yağların nötralizasyonu eski yıllarda da denenmiş bir yöntemdir. Bu amaçla uygulanan bazı proseslerde sodyum hidroksit kullanılarak yapılan nötralizasyondan sonra soap-stock filtrasyonla ayrılmış, süzüntüde kalan az miktardaki SYA ise kalsiyum klorür ile kalsiyum sabunu halinde çöktürülmüştür [25].

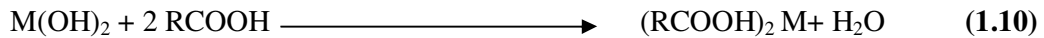
Bölüm 1.1’de açıklandığı gibi, bu çalışmada da ekstrakt fazdaki MeOH’ün geri kazanımı için SYA’lerinin seçilen bir metal oksit veya hidroksiti ile reaksiyona sokularak metal sabunları halinde çöktürülerek ayrılmasına dayanan bir yöntem önerilmiş ve incelenmiştir.

1.2.6 Serbest yağ asitlerinin sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile giderilmesinde çözücü geri kazanımında kalsiyum hidroksit nötralizasyonunun kullanılması

1.2.6.1 Yağ asitlerinin metallerle reaksiyonları

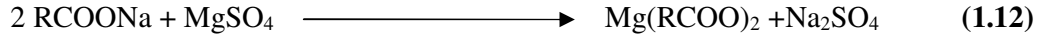
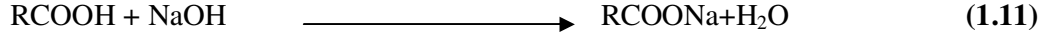
Uzun zincirli, doymuş ve doymamış yağ asitleri ağır metallerle birleşip suda çözünmeyen tuz ya da metal sabunu adı verilen bileşik gruplarını oluştururlar. Genel olarak bu bileşikler $(RCOO)_xM$ formülüyle gösterilebilirler. Burada, R bir alifatik radikali, M metali ve x metal değerliğini temsil etmektedir.

Metal sabunları, metal oksit, hidroksit ya da karbonatların yağ asitleriyle uygun sıcaklık ve karıştırma koşullarında, aşağıda gösterilen 1.10 numaralı reaksiyonla bir araya gelmesiyle oluşurlar.



M: metal RCOOH: yağ asiti

Yağ asitleri, önce sodyum veya potasyum hidroksit gibi bir alkaliyle reaksiyona sokularak çözünen metal sabunlarına dönüştürülüp; ardından bu sabunların, suda çözünebilir bir metal tuzuyla reaksiyona sokulmasıyla da metal sabunlarına dönüştürülebilirler. Sodyum hidroksit ve magnezyum sülfat tuzuyla gerçekleştirilen çöktürme reaksiyonu basamakları aşağıda gösterilmektedir [44].



Bu yöntemin bitkisel yağların asit değerinin düşürülmesi amacıyla kullanımına örnek olarak verilebilecek bir çalışmada, hindistan cevizi yağı ve palm çekirdeği yağı kullanılmıştır. Palm çekirdeğinden elde edilen yağın (palm kernel oil) ve hindistan cevizi yağının nötralizasyonu için uygulanan proseste, 90 °C'ye ısıtılan yağa 40 rpm gibi düşük hızlı bir karıştırma uygulanarak kurutulmuş kalsiyum hidroksit ilave edilmiştir. Çalışmada, kalsiyum hidroksit ilavesinden sonra bir emülsiyon oluştuğu ve nötralizasyonun bir saatte tamamlandığı; karışımın 110 °C'ye ısıtılmasından sonra vakum altındaki bir tanka püskürtülmesi ile suyun buharlaşarak kuru halde kalsiyum sabunlarının oluştuğu belirtilmiştir. Nötral yağ kaybının düşük olması avantajına karşın, oluşan sabunların yapışkan karakteri ve yeterince kuru ve uygun granül yapıda olmaması durumunda ortaya çıkan ayırma problemleri nedeniyle; yapılan bu nötralizasyonun endüstriyel uygulaması bulunmamaktadır [25].

1.2.6.2 Kalsiyum sabunlarının özellikleri ve kullanım alanları

Kalsiyum sabunları suda çözünmeyip; benzen, gliserol, petrol yağı, mineral yağı gibi organik çözücülerde çözünme özelliğine sahiptirler. Bu özellikleriyle endüstride kullanım alanları artmaktadır. Suda çözünmeme yanında, suyu geçirmeme özelliğine de sahip olan kalsiyum sabunları, suya karşı dayanımı artırıcı katkı malzemesi ya da ürünün metal sabunuyla tabaka halinde kaplanması yoluyla koruyucu kaplama malzemesi olarak kullanılabilir. Bu kullanımın en bilinen uygulaması, gabardin gibi kumaşlara yağmurluk yapımında kullanılmak üzere uygulanan kaplama işlemidir. Tekstil endüstrisinin yanı sıra kağıt, tuğla, sunta gibi malzemeler de suya dayanımlarının artırılması amacıyla kalsiyum sabunlarıyla kaplanırlar. Kaplama işlemi, sabunun uygun uçucu bir organik çözücü içinde çözülmesi, ya da toz sabun halinde üretim aşamasındaki ürüne uygulanışı şeklinde olabilir. Kalsiyum stearat ve

kalsiyum palmitat (palmitik asit tuzu) bu amaçla en yaygın olarak kullanılan kalsiyum sabunlarıdır.

Kalsiyum sabunlarının ticari açıdan önem taşıyan bir diğer kullanım alanı da yağlama yağlarıdır. Kalsiyum sabunları, gresler ve yağlama yağlarının yağ viskozite indeksinin geniş bir sıcaklık aralığında sabit tutulması amacıyla katkı maddesi olarak değişen oranlarda kullanılırlar.

Boya, cila, basım mürekkebi ve kaplama endüstrisinde kullanılan sıvı veya sentetik maddelerin üretim aşamasında kısa zamanda sıvı halden elastik katılara dönüşümü, kurutucu adı verilen katkı malzemeleriyle sağlanır. Metal sabunları ticari açıdan bu amaçla en çok kullanılan katkı maddeleridir. Metal sabunları, özelliklerine göre aktif kurutucu ya da yardımcı kurutucu olarak görev alıp, kurutma özelliklerinin iyileştirilmesinde kullanılabilirler. Yardımcı kurutucu olarak kullanılan kalsiyum sabunları, çinko ve zirkonyum sabunlarıyla değişen oranlarda karıştırılarak malzemeye kısa kuruma süresi ve düşük sıcaklıklarda kuruma özelliğini katarlar. Ayrıca kalsiyum stearatlar, kozmetik ve ilaç endüstrisinde, yüz ve bebek pudralarında, kremlerde, tablet oluşumunda, suya dayanımı artırma, pürüzsüzlük ve yapışmayı sağlamada kullanım alanı bulmaktadır [44].

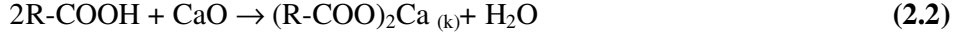
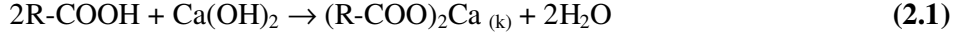
2. DENEYSEL BÖLÜM

2.1 Deneysel Yöntem

Bu çalışmada, KKY'larından MeOH ekstraksiyonu ile SYA'lerinin giderilmesinde elde edilecek ekstrakt fazlardan MeOH'ün geri kazanılması için önerilen ve ekstrakt fazdaki SYA'lerinin kalsiyum sabunları halinde çöktürülerek ayrılmasına dayanan bir yöntem aşağıda özetlenen dört grup deneyle incelenmiştir:

- 1. Model ekstrakt faz deneyleri:** Sıcaklık, karıştırma hızı, ekstrakt fazın SYA içeriği ve kullanılan çöktürme reaktantının SYA miktarına oranının dönüşüm kinetiği ve verimi üzerindeki etkilerinin, MeOH, OA ve rafine ayçiçek yağından hazırlanan model ekstrakt fazlarda incelenmesi.
- 2. KKY ekstrakt fazı deneyleri:** KKY'da bulunan ve ekstrakt faza geçen polar bozunma ürünlerinin çöktürme kinetiği üzerindeki etkilerinin, KKY'dan MeOH ekstraksiyonu ile elde edilen ekstrakt fazlarda; ayrıca MeOH, OA, MG-DG, KKY karışımlarından hazırlanan model ekstrakt fazlarda incelenmesi.
- 3. Önerilen yöntemin biyodizel kalitesindeki etkisi:** Önerilen rafinasyon ve çözücü geri kazanma yöntemi ile elde edilen asiti giderilmiş yağların biyodizel üretiminde kullanılması durumunda, ürün biyodizelin kalsiyum içeriği üzerindeki etkisinin belirlenmesi.
- 4. Önerilen Yöntem sonucu elde edilen katı atık fazın transesterleşme reaksiyonunda kullanımı:** Önerilen çözücü geri kazanım yöntemi sonucu oluşan katı atık fazın transesterleşme reaksiyonunda katalizör olarak kullanılabilirliğinin incelenmesi.

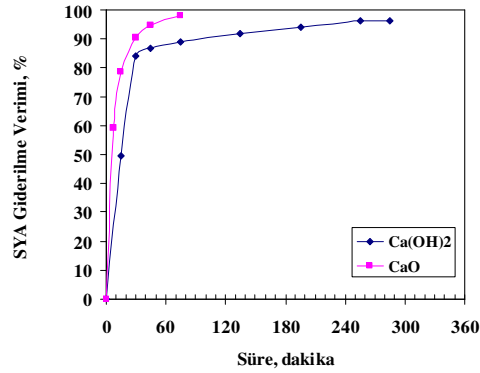
Aşağıda verilen 2.1 ve 2.2 nolu reaksiyonlara göre, SYA'lerinin kalsiyum sabunları halinde çöktürülmesi için hem CaO'in hem de Ca(OH)₂'in kullanılması mümkündür.



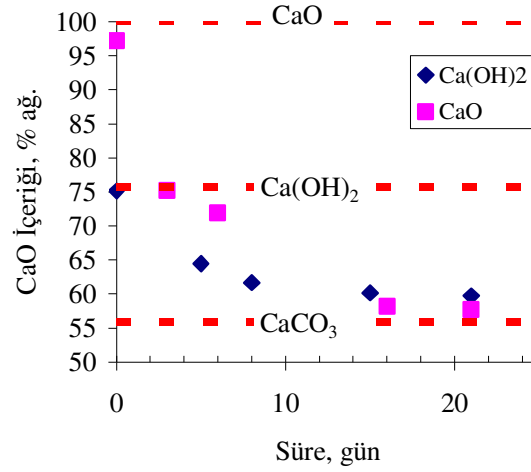
Önerilen yöntemin uygulanacağı endüstriyel bir proseste kullanılacak nötralizasyon reaktifinin seçiminde, bu reaktifin SYA gidermedeki etkinliği dikkate alınması gereken ilk faktördür. Endüstriyel uygulama açısından önemli ikinci bir faktör de seçilen reaktifin depolama koşullarında stabil olmasıdır. Ancak, hem CaO'in hem de Ca(OH)₂'in havadaki karbondioksitin etkisiyle karbonatlaştığı bilinmektedir. Bu nedenle çalışmanın başlangıcında yapılan ve aşağıda açıklanan ön deneylerde CaO ve Ca(OH)₂'in SYA gidermedeki etkinlikleri ve karbonatlaşma nedeniyle bileşimlerinde meydana gelen değişme incelenmiştir.

CaO ve Ca(OH)₂'in SYA gidermedeki etkinliklerini karşılaştırmak için yapılan iki deneyde; % 7.8 SYA içeren bir model ekstrakt faz 65 °C'de, 250 rpm karıştırma hızında ve SYA'nin giderilmesi için gerekli stokiometrik CaO miktarının 12 katına eşdeğer miktarda CaO ve Ca(OH)₂ kullanılarak reaksiyona sokulmuştur. Şekil 2.1'de bu deneylerde elde edilen SYA giderme verimlerinin reaksiyon süresine bağlı olarak değişimi kıyaslanmaktadır.

Diğer bir deneyde ise CaO ve Ca(OH)₂'in depolanma sırasındaki stabiliteilerinin göstergesi olarak, bu iki maddenin açık havada ve ortam sıcaklığında karbonatlaşma değerleri kıyaslanmıştır. Bu amaçla her iki maddenin belirli bir miktarı açık havada bekletilmiş ve belirli sürelerde alınan numunelerin CaO içeriği belirlenmiştir. Şekil 2.2'de verilen sonuçlar karbonatlaşma nedeni ile CaO içeriğindeki değişimi göstermektedir.



Şekil 2.1 : C_{SYA(0)} değeri % 7.8 olan model ekstrakt fazlardan SYA'lerinin giderilmesinde kullanılan reaktifin giderme verimi üzerindeki etkisi (T=65°C, n= 250 rpm, m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s} (veya m_{CaOk}/m_{CaOs}) =12).



Şekil 2.2 : Karbonatlaşma nedeni ile CaO ve Ca(OH)₂'in CaO içeriğindeki değişim.

Şekil 2.1, aynı şartlar altında CaO'in SYA giderme veriminin Ca(OH)₂'den biraz daha yüksek olduğunu göstermektedir. Ancak, Şekil 2.2'deki sonuçlara göre CaO'in bileşiminde karbonatlaşma sonucu olan değişim çok daha hızlı olduğundan deneysel çalışmada Ca(OH)₂'in kullanılmasına karar verilmiştir.

2.1.1 Deneysel sistemi

Ekstrakt fazındaki SYA'lerinin Ca(OH)₂ ile nötrale edilerek kalsiyum sabunları halinde çöktürülmesi, sabit sıcaklıkta kesikli olarak çalıştırılan karıştırılmalı bir reaktörde incelenmiştir. Şekil 2.3'te gösterilen deneysel sistemi 1 litre kapasiteli ceketli cam reaktör, mekanik bir karıştırıcı ve bir termostattan oluşmaktadır. MeOH buharlaşmasının önlenmesi için bir geri soğutucu kullanılmış, tüm deneylerde karıştırıcı elemanın reaktör tabanından yüksekliği ve ekstrakt faz miktarı sabit tutulmuştur.



Şekil 2.3 : Deneysel sistemi.

Reaksiyon sıcaklığı termostat sıcaklığı ayarlanarak sabit tutulmuş, reaktör içindeki sıcaklık deneyler süresince belli aralıklarla ölçülerek kontrol edilmiştir. Termostat çalıştırılarak reaktörün ısınması sağlandıktan sonra, belirli miktardaki ekstrakt fazı reaktöre alınmış ve sıcaklığı istenen değere ulaşip sabit kalıncaya kadar karıştırılarak beklenmiştir. Sabit sıcaklık değerine ulaşıldığında, ekstrakt fazın SYA içeriğine göre belirlenen miktarda Ca(OH)₂ hızlı bir şekilde ekstrakt faza ilave edilmiştir. Ca(OH)₂ ilave anı reaksiyonun başlangıç anı (t₀) olarak alınmış, kalsiyum sabunlarının (kalsiyum oleat) çökme kinetiği deney süresince belirli aralıklarla alınan sıvı faz numunelerinde SYA içeriği belirlenerek izlenmiştir. Numunenin alınması sırasında karıştırma geçici olarak durdurulduğundan süspansiyon halindeki katı faz reaktör tabanına hızlı bir şekilde çökelmiş, bu nedenle alınan sıvı faz herhangi bir süzme işlemine gerek kalmadan analiz için kullanılmıştır.

2.1.2 Kullanılan analiz yöntemleri

Başlangıç ekstrakt fazların ve reaksiyon numunelerinin (Rejenere ekstrakt fazlar) MeOH içeriğinin belirlenmesi: 25 ml numunedeki metanolün döner buharlaştırıcıda 25mm vakumda ve 70 °C'de buharlaştırılması sonucunda meydana gelen ağırlık kaybı olarak belirlenmiştir.

Başlangıç ekstrakt fazların ve reaksiyon numunelerinin (Rejenere ekstrakt fazlar) toplam çözülmüş madde içeriğinin belirlenmesi: 25 ml numunedeki metanolün döner buharlaştırıcıda buharlaştırılması sonucunda kalan kalıntı miktarı olarak belirlenmiştir. Elde edilen kalıntı, SYA içeriğinin belirlenmesi için kullanılmıştır.

SYA içeriği analizi: KKY'ında, başlangıç ekstrakt fazlarında ve reaksiyon numunelerinde SYA içeriği, standart asit değeri tayin yöntemi ile belirlenmiştir. Metanolün buharlaştırılmasından kalan numune hacimce 1:1 oranında dietil eter ve etanol içeren 25 ml çözücüde çözülmüş; fenolftalein indikatörü kullanılarak standart 0.1 N NaOH çözeltisi ile titre edilmiştir. Asit değeri (AD), standart tanımına uygun olarak;

$$AD = \frac{56.1 \times N_{NaOH} \times V_{NaOH}}{m_{tcm}} \quad (2.3)$$

2.3 numaralı formül ile belirlenmiştir [45]. Bu eşitlikte, N_{NaOH}: kullanılan NaOH çözeltisi normalitesi, V_{NaOH}: harcanan NaOH çözeltisi hacmi (ml) ve m_{tcm}: analiz için

alınan numunenin çözücü uzaklaştırıldıktan sonra kalan miktarıdır (g). AD'nin yarısı toplam çözülmüş maddedeki SYA konsantrasyonunu % ağırlık cinsinden verdiği için, toplam çözülmüş madde/ekstrakt faz ağırlık oranı dikkate alınarak ekstrakt fazlardaki SYA konsantrasyonu ağırlık yüzdesi cinsinden de belirlenmiştir. Çalışmada sonuçların değerlendirilmesinde AD yerine, 2.4 numaralı eşitlikle belirlenen SYA molar konsantrasyonu (C_{SYA}) kullanılmıştır.

$$C_{SYA} = \frac{N_{NaOH} \times V}{V_{num}} \quad (2.4)$$

Kalsiyum analizi: Çalışmada gerçekleştirilen ayrı bir deneyde, taze MeOH yerine rejenere ekstrakt fazı ekstraksiyonda kullanılmıştır. Elde edilen rafinattan alkali transesterleştirme ile biyodizel üretilmiştir. Bu deneyin amacı kalsiyum sabunlarının ve $Ca(OH)_2$ 'in metanoldeki çözünürlüğü nedeniyle; rejenere ekstrakt faza ve buna bağlı olarak rafinata geçmesi söz konusu olan çözülmüş kalsiyumun, ürün biyodizelin kalsiyum içeriğindeki etkisinin belirlenmesidir. Bu nedenle, bu deneyde kullanılan rejenere ekstrakt fazında, bu fazla gerçekleştirilen ekstraksiyon sonucunda elde edilen rafinat fazında ve bu rafinattan üretilen biyodizelde kalsiyum analizleri yapılmıştır.

Beklenen kalsiyum konsantrasyonunun düşük olduğu öngörülerek, bu numularda kalsiyum konsantrasyonu Perlin Elmer marka Optima 2100 DV model ICP cihazı ile belirlenmiştir. Bu analizler için, döner buharlaştırıcıda metanolü uçurulan numuneler yeterli miktarda HCl içerisinde çözülmüş, üzerine 10 ml su ve 20 ml hekzan ilave edilerek karıştırılmıştır. Karışım bir ayırma hunisine alınarak, numunenin içerdiği organik bileşenleri (OA, TG, DG, MG) içeren hekzan fazı ile su fazı ayrılmıştır. Çözünen kalsiyumu içeren su fazının pH değeri 2.5-3.0 olacak şekilde ayarlanmış ve 100 ml'ye tamamlanarak kalsiyum analizi için kullanılmıştır.

Çöktürmede kullanılan CaO ve $Ca(OH)_2$ 'in karbonatlaşma hızının belirlenmesi amacıyla yapılan kalsiyum analizinde ise, kompleksometrik EDTA titrasyonu yöntemi kullanılmıştır [46].

İnce tabaka kromatografisi: İnce tabaka kromatografisi için incelenecek numunelerin petrol eteri içinde çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan numune çözeltileri, silikajel kaplı (MERCK marka) cam levhalar üzerine tatbik edilmiştir. Numuneler önce, 70 ml petrol eteri-30ml dietil eter, 1.5 ml asetik asit ya da 90 ml

petrol eteri-10 ml dietil eter-1.5 ml asetik asit oranlarında hazırlanan yürütücü çözeltiyi içeren tank içinde bekletilip, daha sonra polar ve polar olmayan bileşenlerin ilerleyişini görmek için iyot tankına alınmıştır [47].

X-ışınları kırınım analizi: Katı fazların X-ışınları kırınım (XRD) analizleri, Panalytical X'Pert Pro model XRD cihazı ile (40Kv, 40 mA Cu K α radyasyonu kullanılarak) 0-60° 2 θ aralığında ve 0.081518 °/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir.

2.2 Model Ekstrakt Faz Deneyleri

2.2.1 Model ekstrakt fazların hazırlanması

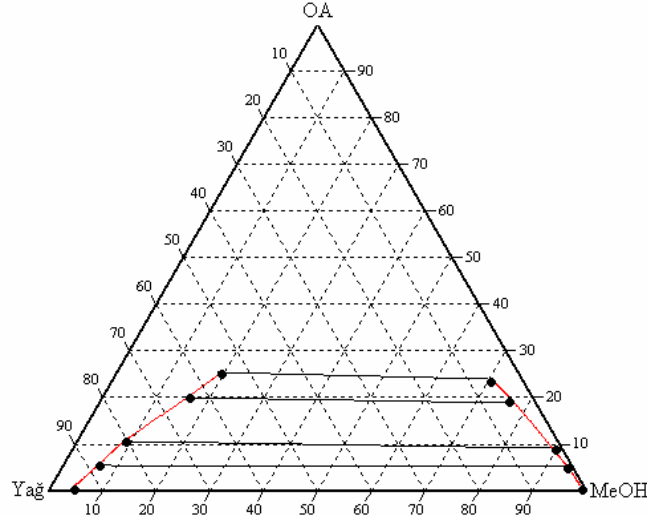
İlk deney grubunda kullanılan model ekstrakt fazlar rafine ayçiçek yağı, saf oleik asit OA (Merck Oleic Acid Vegetable Extra Pure) ve saf metanolün (Merck Methanol GR for Analysis) gerekli oranlarda karıştırılması ile hazırlanmıştır. Ekstrakt fazların bileşiminin belirlenmesinde ChemCad simulasyon programı kullanılmış; bu simulasyonlarda sıvı-sıvı denge değerlerinin regresyonu için literatürde MeOH–OA–Kanola yağı sistemi için verilen deneysel veriler (Çizelge 2.1 ve Şekil 2.4) temel alınmıştır [41]. Hesaplamalarda kullanılan bu veriler kanola yağı için olmakla birlikte, yağ çeşitindeki değişimin sıvı-sıvı denge değerlerini çok fazla etkilemediği literatürde MeOH–OA–Mısır yağı sistemi için verilen deneysel veriler (Çizelge 2.2) incelendiğinde görülmektedir [33].

Çizelge 2.1 : MeOH–OA–Kanola yağı sistemindeki sıvı-sıvı denge değerleri [41].

T(°C)	Toplam Bileşim, %			Alkol Fazı Bileşimi, %			Yağ Fazı Bileşimi, %		
	MeOH	OA	Kanola Yağı	MeOH	OA	Kanola Yağı	MeOH	OA	Kanola Yağı
20	52.41		47.59	99.49		0.51	5.03		94.97
	51.20	4.84	43.96	94.55	4.57	0.88	7.24	5.08	87.68
	51.03	9.42	39.55	90.08	8.64	1.28	9.34	10.39	80.27
	47.65	19.14	33.21	76.44	18.82	4.74	16.58	19.60	63.82
	48.28	23.57	28.15	70.83	23.00	6.17	19.91	24.84	55.20
30	52.58		47.42	99.38		0.62	5.98		94.02
	52.72	3.16	44.12	96.56	2.78	0.66	6.70	3.51	89.80
	51.97	5.88	42.15	93.63	5.33	1.04	8.31	6.35	85.34
	47.95	9.28	42.77	89.31	8.82	1.87	10.85	9.56	79.59
	47.30	13.03	39.67	85.33	12.26	2.41	13.10	13.74	73.16

Çizelge 2.2 : MeOH–OA–Mısır yağı sistemindeki sıvı-sıvı denge değerleri [33].

T(°C)	Toplam Bileşim, %			Alkol Fazı Bileşimi, %			Yağ Fazı Bileşimi, %		
	MeOH	OA	Mısır Yağı	MeOH	OA	Mısır Yağı	MeOH	OA	Mısır Yağı
30	52.64		47.44	99.22		0.78	5.73		97.27
	52.72	3.17	44.12	95.68	3.49	0.83	7.12	3.59	89.30
	51.96	5.89	42.17	92.59	6.20	1.21	8.19	6.60	85.51
	47.98	9.28	42.75	88.34	9.62	2.04	10.62	9.78	79.20
	47.29	13.03	39.66	83.82	13.16	2.58	12.90	12.85	73.19



Şekil 2.4 : MeOH-OA-Kanola yağı faz diyagramı (20°C) [41].

ChemCad simulasyonunda KKY'nın trigliserid bileşeni triolein, SYA bileşeni oleik asit (OA) olarak tanımlanmıştır. Farklı miktarlarda SYA içeren KKY'nın 20 °C'de, MeOH/KKY oranı hacimce 2/1 olacak şekilde ve 8 rafli zıt akımlı bir kolonda ekstraksiyonunun ChemCAD ile simulasyonu yapılmıştır. Simulasyon sonuçlarına göre; asidi giderilmiş yağın (rafinatın) SYA içeriğinin % 1'in altına düşürülmesi sonucunda elde edilen ekstrakt fazların bileşimleri Çizelge 2.3'te verilmektedir.

Deneylerde kullanılacak model ekstrakt fazlar Çizelge 2.3'te verilen sonuçlara göre; oleik asit içeriği yaklaşık olarak ağırlıkça % 4, % 8 ve % 11 olacak şekilde hazırlanmıştır. Bu amaçla gerekli miktarda MeOH, OA ve rafine ayçiçek yağı tartılmış ve en az 3 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılmış; daha sonra önce etüvde 30 °C'de en az bir gece ve ardından oda sıcaklığında en az 2 saat bekletilmiştir. Karışım bir ayırma hunisine alınarak yağ fazının ayrılması sağlanmıştır. Ayırma hunisinden alınan metanollü üst faz kapalı bir şişede ortam sıcaklığında saklanarak deneylerde kullanılmıştır.

Çizelge 2.3 : KKY'nın MeOH ile sıvı-sıvı ekstraksiyonu için MeOH–OA-Triolein sistemine göre ChemCad simülasyon sonuçları.

20 °C, MeOH/KKY =2/1(hac.), 8 raf	OA. %	MeOH. %	Triolein. %
KKY1	8.00	0.00	92.00
Ekstrakt Faz1.	4.16	95.82	0.02
Rafinat Faz	0.43	5.46	94.11
Rafinat	0.45	0.00	99.55
KKY2	15.00	0.00	85.00
Ekstrakt Faz2	7.62	92.33	0.05
Rafinat Faz	0.62	5.51	93.87
Rafinat	0.66	0.00	99.34
KKY3	22.00	0.00	78.00
Ekstrakt Faz3	10.76	89.00	0.13
Rafinat Faz	0.74	5.54	93.72
Rafinat	0.78	0.00	99.22

Hazırlanan model ekstrakt fazların toplam çözünmüş madde içeriği (sabit tartıma kadar döner buharlaştırıcıda metanol uçurularak) ve oleik asit içeriği (toplam çözünmüş maddede standart alkali titrasyonu yöntemi ile) belirlenmiştir. Aşağıda Çizelge 2.4'te, deneylerde kullanılan tüm ekstrakt fazların kimyasal analiz sonucu belirlenen bileşimleri toplu halde verilmiştir.

Çizelge 2.4 : Deneylerde kullanılan model ekstrakt fazların kimyasal analiz sonucu belirlenen bileşimleri.

Ekstrakt Faz	Toplam Çöz. Mad. % ağı	SYA % ağı	Trigliserid % ağı	MeOH % ağı
1-a	4.36	3.79	0.57	95.64
1-b	4.40	3.84	0.56	95.60
1-c	4.34	3.88	0.46	95.66
1-d	4.39	3.93	0.46	95.61
2	9.205	7.78	1.43	90.80
3	13.68	11.58	2.10	86.32

2.2.2 Model ekstrakt faz deney koşulları

Çalışmada sıcaklık, karıştırma hızı, ekstrakt fazın SYA içeriği ve kullanılan Ca(OH)₂/SYA oranının reaksiyon kinetiği ve SYA giderme verimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Belirtilen parametreler için seçilen değerler aşağıda Çizelge 2.5'te toplu olarak verilmektedir.

Çizelge 2.5 : Model ekstrakt faz ile yürütülen rejenerasyon deneylerinde uygulanan koşullar.

Deney No	T, °C	n, rpm	C _{SYA0} , % ağ.	m _{Ca(OH)2k} /m _{Ca(OH)2s}	M _{Eks} , g
1	47.15	200	3.84	9	400.07
2	55.20	200	3.84	1	400.06
3	55.40	200	3.79	3	400.06
4	55.57	200	3.88	4	400.07
5	55.42	200	3.88	6	400.25
6	55.20	200	3.88	9	400.05
7	64.50	250	3.79	6	400.03
8	64.52	250	3.84	9	400.06
9	64.54	250	3.93	12	400.05
10	64.46	250	3.79	18	400.07
11	64.50	250	7.78	6	400.04
12	64.49	250	7.78	12	400.09
13	64.42	250	7.78	18	400.05
14	64.50	250	11.58	6	400.06
15	64.50	250	11.58	12	400.06
16	64.50	250	11.58	18	400.05
17	63.85	250 manyetik	3.93	6	400.05
18	64.52	150	3.93	9	400.07
19	64.5	200	3.84	9	400.04
20	55.4	200 manyetik	11.58	1	400.07

2.3 KKY Ekstrakt Fazı Deneyleri

Kızartma işlemi sırasında oluşan ve KKY'lerinin depolanması sırasında devam eden termal, oksidatif ve hidrolitik reaksiyonlar sonucunda KKY'ları diğliseridler, monogliseridler, normal alkanler, alkenler, düşük molekül ağırlıklı yağ asitleri, ketonlar, hidroperoksitler, dimer ve trimerler gibi birçok bozunma ürününü içermektedir. Bu nedenle, KKY'larından MeOH ekstraksiyonu ile elde edilecek ekstrakt fazlar, serbest yağ asitleri yanında polar karakterli diğer bozunma ürünlerini de değişen miktarlarda içerecektir.

Bu maddelerin çözücü geri kazanımındaki etkisinin incelenmesi için yürütülen deneylerde kullanılan ekstrakt fazlardan ilk ikisi KKY'ının MeOH ile ekstraksiyonu ile doğrudan; diğeri ikisi ise KKY'dan MeOH ekstraksiyonu ile elde edilen ekstrakt faza benzer bileşimi sağlamak üzere, saf MeOH, OA ve bir MG/DG karışımı belli oranlarda karıştırılarak ya da MeOH, OA ve KKY belli oranlarda karıştırılarak elde edilmiştir. Bu ekstrakt fazların toplam çözünmüş madde içeriği ve SYA içeriği

Bölüm 2.2.1’de anlatıldığı şekilde kimyasal analiz ile belirlenmiş ve sonuçları Çizelge 2.6’da verilmiştir.

Çizelge 2.6 : Polar bozunma ürünlerinin çöktürme üzerindeki etkisinin incelendiği deneylerde kullanılan ekstrakt fazların hazırlanma koşulları ve analiz sonuçları.

Deney No	Ekstrakt Faz Hazırlama Şekli	Bileşimi				
			Toplam Çöz. Mad. % ağı.	SYA. % ağı	Nötr Yağ % ağı	MeOH %ağı
21	*KKY’den tek kademede MeOH ekstraksiyonu ile T: 25 °C MeOH/KKY: 1/1 (hac.)	Başlangıç Yağı	----	8.97	91.03	----
		Ekstrakt Fazı	6.62	4.29	2.33	93.38
		Rafinat Fazı	90.47	4.89	85.58	9.53
22	*KKY’den tek kademede MeOH ekstraksiyonu ile T: 25 °C MeOH/KKY: 1/1 (hac.)	Başlangıç Yağı	----	8.71	91.29	----
		Ekstrakt Fazı	6.80	4.17	2.63	93.20
		Rafinat Fazı	90.47	4.92	85.55	9.53
23	T: 25 °C 11.60 g OA + 21.48 g MG/DG karışımı + 560.31g MeOH	Ekstrakt Fazı	6.63	4.25	2.38	93.37
24	T: 25 °C 25.65 g OA + 132.05 g KKY + 466.92 g MeOH	Ekstrakt Fazı	6.20	4.08	2.12	93.80

* Mevcut KKY numunesi SYA içeriği düşük (%0.9) olduğundan, bu yağa belli miktarda OA ilavesi ile SYA içeriği artırıldıktan sonra ekstraksiyon uygulanmıştır.

Çizelge 2.6’da bileşimleri verilen ekstrakt fazlarla yürütülen deneylerde uygulanan koşullar Çizelge 2.7’de verilmektedir.

Çizelge 2.7 : KKY polar bozunma ürünlerinin çöktürme üzerindeki etkisinin incelendiği rejenerasyon deneylerinde uygulanan koşullar.

Deney No	T, °C	n, rpm	C _{SYA0} , % ağı.	m _{Ca(OH)2k} /m _{Ca(OH)2s}	Ca(OH) _{2k} /SYA (molar oran)	M _{Eks} , g
21	64.4	250	4.29	18	9	400
22	64.4	250	4.17	9	4.5	400
23	64.5	250	4.25	18	9	400
24	64.4	250	4.08	18	9	400

2.4 Önerilen Yöntemin Biyodizel Kalitesindeki Etkisinin İncelenmesi

Önerilen rafinasyon ve çözücü geri kazanma yöntemi ile elde edilen asidi giderilmiş yağların biyodizel üretiminde kullanılmasının, ürün biyodizelin kalsiyum içeriği üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen bir deneyde:

1. % 0.9 SYA içeren KKY, MeOH/ KKY hacim oranı 2:1 olmak üzere rejenere ekstrakt faz ile (rejenere metanol) sıvı-sıvı ekstraksiyonuna tabi tutulup, SYA içeriği % 0.45 seviyesine düşürülmüştür.
2. SYA içeriği düşürülmüş KKY rafinat fazı, metanol:yağ mol oranı 6:1 olmak üzere ve yağın ağırlıkça % 1'i kadar sodyum metoksit (NaOCH_3) katalizörü kullanılarak transesterleştirme reaksiyonuna sokulmuştur. Reaksiyon geri soğutucu altında, manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak 2 saat $65\text{ }^\circ\text{C}$ 'de sürdürülmüş ve daha sonra gliserin ve metil esteri fazlarının ayrılması için ayırma hunisinde 1 saat bekletilmiştir.
3. Gliserin fazının ayrılmasından sonra kalan metil esteri (biyodizel) fazı, katalizör ve sabun kalıntılarının giderilmesi için önce asitli su ile ve ardından nötrleşinceye kadar ılık distile su ile yıkanmıştır.
4. Metil esteri fazındaki su ve metanol kalıntıları döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılmış; elde edilen metil esterinin (biyodizel) kalsiyum içeriği 2.1.2 numaralı bölümde açıklanan analiz yöntemiyle belirlenmiştir.

2.5 Önerilen Çözücü Geri Kazanım Yöntemi Sonucu Oluşan Katı Atık Fazın Transesterleştirmede Katalizör Olarak Değerlendirilebilirliğinin İncelenmesi

Biyodizel üretiminde NaOH, KOH, NaOCH_3 , KOCH_3 gibi alkali homojen katalizörlerin yanı sıra CaO, Ca(OH)_2 gibi reaksiyon ortamında çözünmeyip, üründen ayrılması kolay olan heterojen alkali katalizörlerin de kullanımı mümkündür [12,13]. Ekstrakt fazın geri kazanımı için önerilen yöntemde, reaksiyon sonrası kalan katı faz Ek C'de verilen katı fazların X-ışınları kırınım diyagramlarından da görüldüğü gibi kalsiyum sabunları ve reaksiyonda fazlası kullanılan dönüşmemiş Ca(OH)_2 'ten oluşmaktadır. Kalsiyum sabunları Bölüm 1.2.6.2'de açıklandığı gibi birçok kullanım alanına sahiptir. Ancak, Bölüm 1.2.1.2'de belirtildiği gibi Ca(OH)_2 ve CaO transesterleşme reaksiyonunda heterojen katalizör olarak da kullanılmaktadır

[12]. Bu nedenle, önerilen çözücü geri kazanma yönteminde elde edilen ve ağırlıkça yaklaşık olarak % 50 civarında Ca(OH)_2 içeren katı fazın biyodizel üretiminde katalizör olarak kullanılabilirliğinin belirlenmesi amacıyla bazı denemeler yapılmıştır. Gerçekleştirilen bir deneyde, katalizör olarak Deney 11’de elde edilen katı faz kullanılmıştır. Bu katı faz ağırlıkça % 56.29 Ca(OH)_2 ve % 43.71 kalsiyum oleat içermektedir. Transesterleşme reaksiyonu metanol:yağ molar oranı: 12:1, katalizör:yağ oranı ağırlıkça 1:100 olmak üzere, 65 °C’de 2 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Kıyaslama amacıyla gerçekleştirilen bir diğer deneyde ise katalizör olarak saf Ca(OH)_2 kullanılmış ve transesterleşme aynı koşullarda gerçekleştirilmiştir. Ön deneme niteliğinde olan bu deneylerde, transesterleşme verimi belirlenmemiş; kullanılan katalizörlerin katalitik etkileri ürünlerin ince tabaka kromatografisi ile nitel olarak değerlendirilmiştir.

3. SONUÇLAR

3.1 Model Ekstrakt Faz Deney Sonuçları

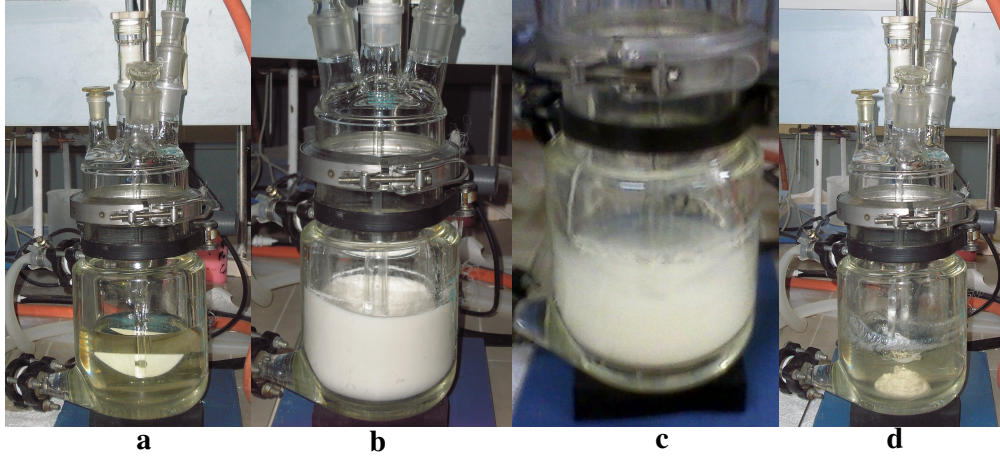
3.1.1 Model ekstrakt fazlarından yağ asitlerinin çöktürülerek ayrılmasında kullanılan Ca(OH)₂ miktarının reaksiyon kinetiği ve verimi üzerindeki etkisi

Model ekstrakt fazların Ca(OH)₂ ile muamele edilmesinde reaksiyon kinetiği, başlangıç anından itibaren belirli zaman aralıklarıyla alınan sabit hacimdeki (25 ml) numunelerin (çözücüsü uzaklaştırılmadan) standart NaOH çözeltisi ile titrasyonu ile izlenmiştir. SYA konsantrasyonundaki azalmanın başlangıçtaki SYA konsantrasyonuna oranı olarak tanımlanan giderilme verimi, aşağıda verilen eşitliğe göre harcanan titrasyon çözeltisi hacimlerindeki değişimden doğrudan hesaplanmıştır.

$$\text{SYA Giderilme Verimi (\%)} = \frac{C_{\text{SYA}(0)} - C_{\text{SYA}(t)}}{C_{\text{SYA}(t0)}} \times 100 = \frac{V_{\text{NaOH}(t0)} - V_{\text{NaOH}(t)}}{V_{\text{NaOH}(t0)}} \times 100$$

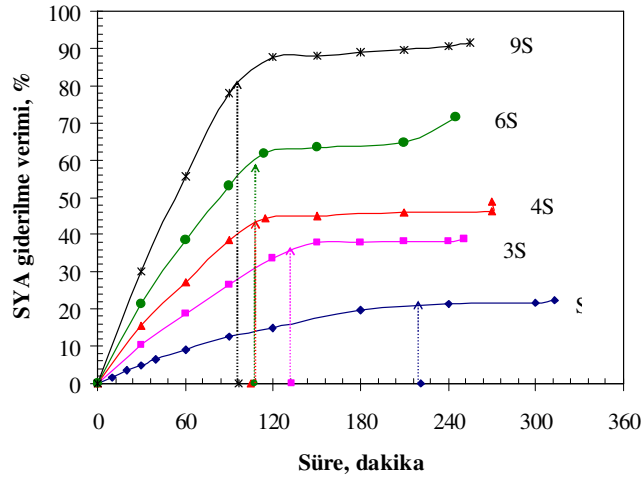
Deneylede gerekli stokiometrik Ca(OH)₂ miktarı ($m_{\text{Ca(OH)}_2\text{S}}$), ekstrakt fazın içerdiği SYA miktarına bağlı olarak 2.1 nolu eşitlikte verilen reaksiyon stokiometresinden hesaplanmıştır. Kullanılan Ca(OH)₂ miktarının reaksiyon kinetiği ve verimi üzerindeki etkisinin belirlenmesi için, diğer parametreler olan sıcaklık, karıştırma hızı, başlangıç SYA konsantrasyonu sabit tutulmuş; Ca(OH)₂ miktarı gerekli stokiometrik miktarın belirli katları halinde değiştirilmiştir.

Deneylede; başlangıç aşamalarında sıvı faz içinde homojen bir süspansiyon halinde dağılmış olan katı fazın, belli bir reaksiyon süresinden sonra aglomere olarak topaklandığı gözlemlenmiştir. Oluşan topakların boyutu zamanla artmış ve belirli bir süre sonunda bu topakların birleştiği ve tüm katının tek bir parça haline dönüştüğü görülmüştür. Topaklanmanın meydana gelişine örnek olarak, bir deneyde kaydedilen resimler Şekil 3.1'de gösterilmektedir.



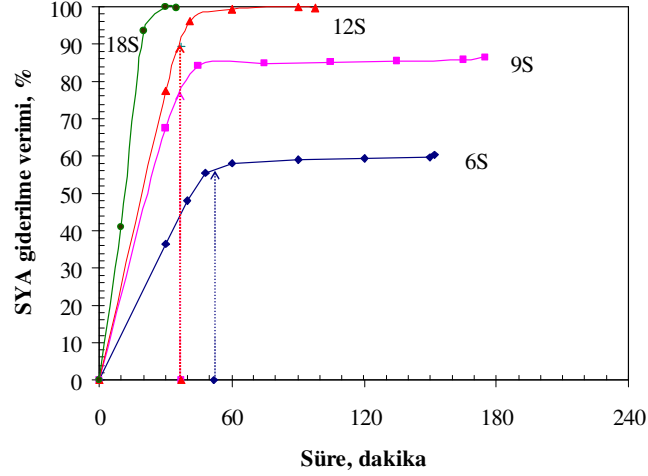
Şekil 3.1 : Model ekstrakt fazların $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile muamelesinde topaklanma oluşumu için örnek resimler (a: başlangıçta ekstrakt faz, b: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ilavesinden sonra homojen süspansiyon, c: aglomerasyon başladıktan sonra, d: tam topaklanma).

$C_{\text{SYA}(0)}$ değeri $\% 3.84 \pm 0.04$ olan model ekstrakt fazlarla, 55.4 ± 0.16 °C’ de ve 200 rpm karıştırma hızında yürütülen reaksiyonlar için, $m_{\text{Ca}(\text{OH})_2\text{k}}/m_{\text{Ca}(\text{OH})_2\text{s}}$ oranının SYA giderme verimi üzerindeki etkisi Şekil 3.2’de gösterilmektedir. Bu deneylerde uygulanan koşullar ve analiz verileri Ek B’de Çizelge B.2-B.6’da verilmektedir. Şekil 3.2’de deneyler sırasında gözlemlenen tam topaklanma anları dikey doğrular ile işaretlenmiştir.



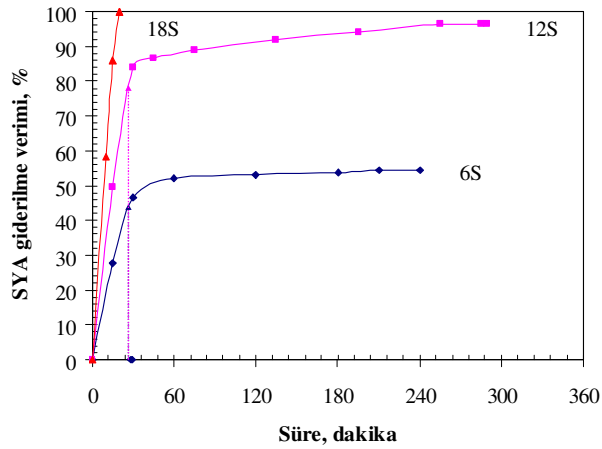
Şekil 3.2 : $C_{\text{SYA}(0)}$ değeri $\%3.84 \pm 0.04$ olan model ekstrakt fazlarda kullanılan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ miktarının reaksiyon kinetiği ve verimi üzerindeki etkisi ($T=55.4 \pm 0.16$ °C, $n= 200$ rpm, S: $m_{\text{Ca}(\text{OH})_2\text{k}}/m_{\text{Ca}(\text{OH})_2\text{s}}=1$).

$C_{SYA(0)}$ değeri $\% 3.84 \pm 0.06$ olan model ekstrakt fazlarla, 64.52 ± 0.02 °C’ de ve 250 rpm karıştırma hızında yürütülen reaksiyonlar için (Ek B: Çizelge B.7-B.10) $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s}$ oranının SYA giderme verimi üzerindeki etkisi Şekil 3.3’te gösterilmektedir.



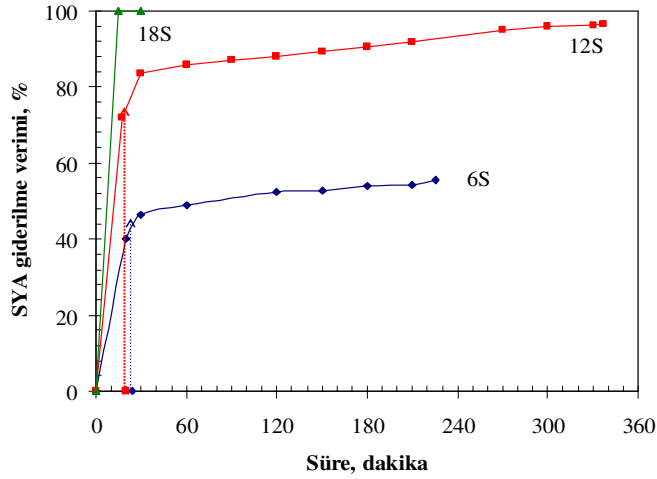
Şekil 3.3 : $C_{SYA(0)}$ değeri $\% 3.84 \pm 0.06$ olan model ekstrakt fazlarda kullanılan $Ca(OH)_2$ miktarının reaksiyon kinetiği ve verimi üzerindeki etkisi ($T=64.52 \pm 0.02^\circ C$, $n= 250$ rpm, $S:m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s}=1$).

$C_{SYA(0)}$ değeri $\% 7.78$ olan model ekstrakt fazlarla, 64.47 ± 0.04 °C’ de ve 250 rpm karıştırma hızında yürütülen reaksiyonlar için (Ek B: Çizelge B.11-B.13), $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s}$ oranının SYA giderme verimi üzerindeki etkisi Şekil 3.4’te gösterilmektedir.



Şekil 3.4 : $C_{SYA(0)}$ değeri $\%7.78$ olan model ekstrakt fazlarda kullanılan $Ca(OH)_2$ miktarının reaksiyon kinetiği ve verimi üzerindeki etkisi ($T=64.47 \pm 0.04^\circ C$, $n= 250$ rpm, $S:m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s}=1$).

Şekil 3.5'te ise, $C_{SYA(0)}$ değeri % 11.58 olan model ekstrakt fazlarla, 64.5 °C' de ve 250 rpm karıştırma hızında yürütülen reaksiyonlar için (Ek B: Çizelge B.14-B.16), SYA giderme veriminin $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s}$ oranını ile değişimi gösterilmektedir.



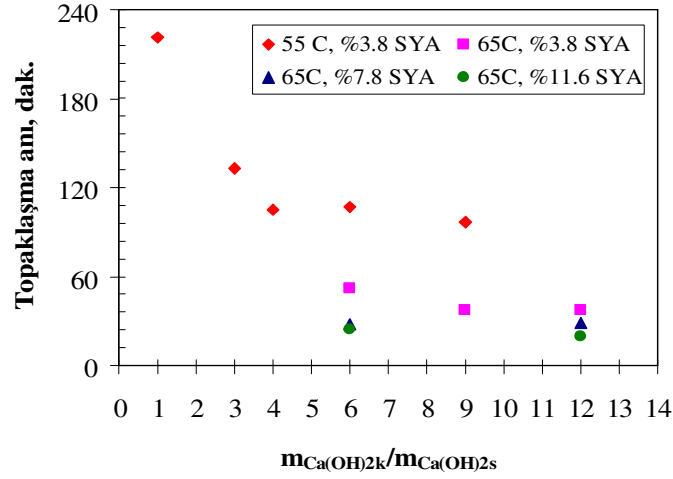
Şekil 3.5 : $C_{SYA(0)}$ değeri %11.58 olan model ekstrakt fazlarda kullanılan $Ca(OH)_2$ miktarının reaksiyon kinetiği ve verimi üzerindeki etkisi ($T=64.50$ °C, $n= 250$ rpm, $S: m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s} =1$).

Sonuçlar, sabit bir $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s}$ oranında SYA giderme veriminin incelenen tüm C_{SYA0} değerleri için başlangıçta zamanla doğrusal olarak arttığını; belirli bir süreden sonra ise sabitleştiğini göstermektedir. Sabit giderme verimine ulaşılan anların gözlemsel olarak belirlenen tam topaklanma anları ile hemen hemen aynı olması, ortamda reaksiyona girmemiş $Ca(OH)_2$ bulunmasına rağmen topaklanmanın reaksiyonu durdurduğunu göstermektedir.

Kullanılan $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s}$ oranının artırılması ise hem reaksiyonu belirgin şekilde hızlandırmakta, hem de SYA giderme verimini arttırmaktadır. Gerekli stokiometrik miktarın 18 katı $Ca(OH)_2$ kullanıldığında reaksiyon çok hızlı gerçekleşmekte, tam topaklanma olmamakta ve SYA giderme verimi 30 dakikadan daha kısa sürelerde % 100 değerine ulaşmaktadır.

Tam topaklanmanın başlama anı $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s}$ oranına bağlı olarak Şekil 3.6'da gösterilmektedir. $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s}$ oranının artmasıyla topaklanmanın daha kısa sürelerde başladığı ve bu oranın belli bir değerinden sonra ise hemen hemen değişmediği gösterilmektedir. Ancak, kullanılan $Ca(OH)_2$ miktarının daha fazla

arttırılmasıyla, örneğin bu çalışmada uygulanan en yüksek $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s}$ oranı olan 18 değerinde ise topaklaşma olmamaktadır.

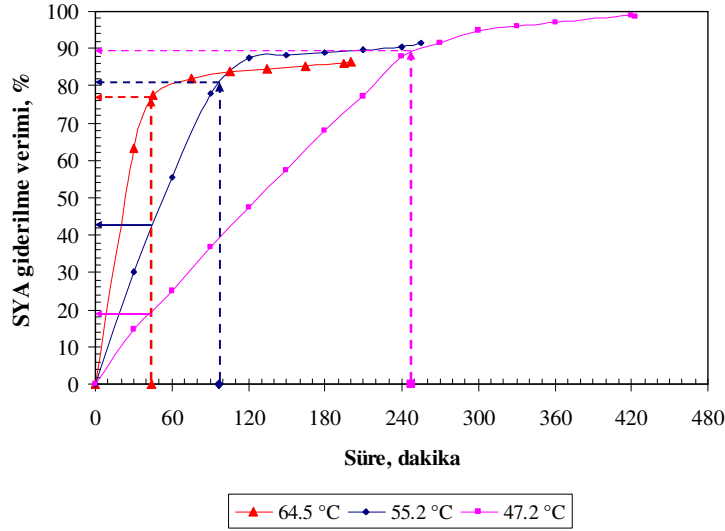


Şekil 3.6 : Tam topaklaşma anının $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s}$ oranı ile değişimi.

3.1.2 Model ekstrakt fazlarından yağ asitlerinin çöktürülerek ayrılmasında sıcaklığın reaksiyon kinetiği ve verimi üzerindeki etkisi

Ekstrakt fazlardan SYA'lerinin kalsiyum sabunları halinde çöktürülerek uzaklaştırılmasında, çöktürme sıcaklığının reaksiyon hızı ve giderme verimi üzerindeki etkisi, model ekstrakt fazlarla üç farklı sıcaklıkta yürütülen deneylerle belirlenmiştir. Bu deneylerde ekstrakt fazın başlangıç SYA konsantrasyonu $C_{SYA0}=3.86$, karıştırma hızı $n=200$ rpm ve $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s}=9$ olarak sabit tutulmuştur. 64.5, 55.2 ve 47.2 °C'lerde gerçekleştirilen deneylerde elde edilen sonuçlar Şekil 3.7'de verilmektedir.

Sonuçlardan görüldüğü gibi, sıcaklığın artması reaksiyon hızını belirgin şekilde arttırmaktadır. Tam topaklanmanın başlama süresi sıcaklığın artmasıyla düşmektedir. Topaklanma 64.5 °C'de 44 dakikada, 55.2 °C'de 97.dakikada ve 47.2 °C'de 248.dakikada başlamaktadır. Tam topaklanma başlamadan önceki reaksiyon hızı ve dolayısıyla SYA giderme verimi, yüksek sıcaklıkta daha yüksek olmasına karşın; ulaşılan son SYA giderme verimi topaklanmanın reaksiyonu çok yavaşlatması nedeniyle sıcaklık arttıkça düşmektedir. Topaklaşmanın başlamasından önceki bir anda, topaklaşma anında ve reaksiyonun bitiminde elde edilen SYA giderme verimleri Çizelge 3.1'de farklı sıcaklık değerleri için kıyaslanmaktadır.



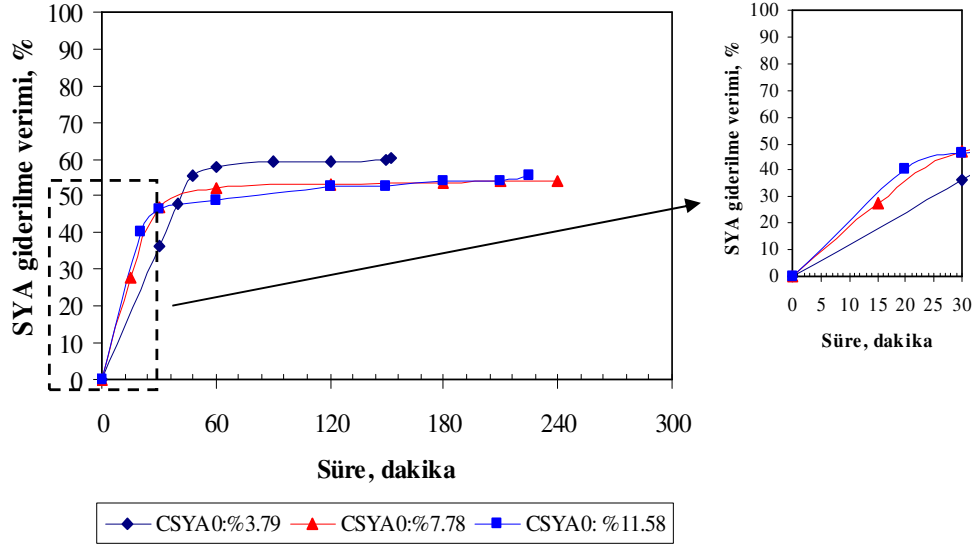
Şekil 3.7 : $C_{SYA(0)}$ değeri $\%3.86 \pm 0.02$ olan model ekstrakt fazlarda sıcaklığın reaksiyon kinetiği ve verimi üzerindeki etkisi ($n= 200$ rpm, C_{SYA0} , $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s} =9$).

Çizelge 3.1 : Şekil 3.7'deki sıcaklıklar için belirtilen zamanlardaki SYA giderilme verimi yüzdeleri.

Süre \ Sıcaklık, °C	SYA Giderilme Verimi, %		
	64.5	55.2	47.2
44.dak	77	42	18
Topaklaşma anı	77	81	89
Reaksiyon sonu	87	92	99

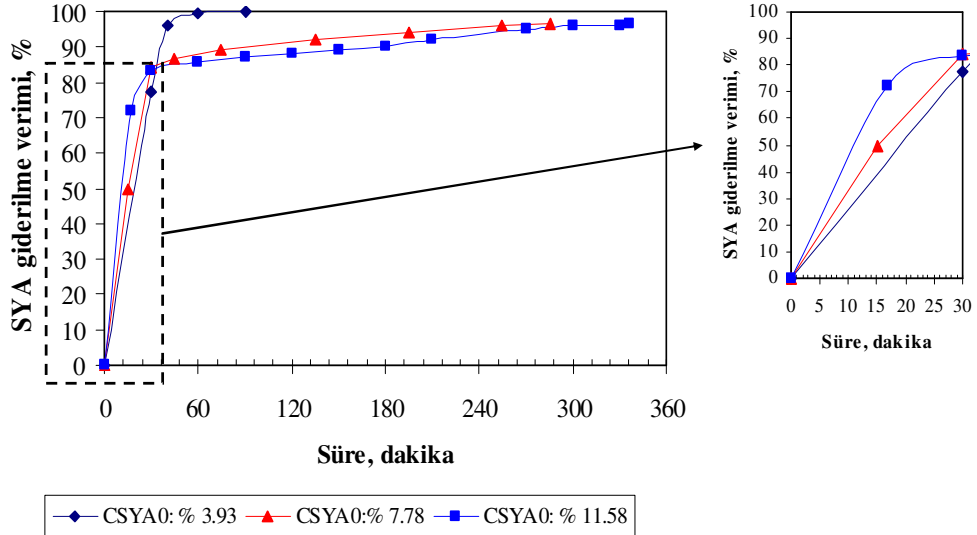
3.1.3 Model ekstrakt fazlarından yağ asitlerinin çöktürülerek ayrılmasında ekstrakt fazın başlangıç SYA konsantrasyonunun (C_{SYA0}) reaksiyon kinetiği ve verimi üzerindeki etkisi

Ekstrakt fazların başlangıç SYA konsantrasyonunun (C_{SYA0}) reaksiyon hızı ve giderme verimi üzerindeki etkisi, yine model ekstrakt fazlarla gerçekleştirilen deneylerle belirlenmiştir. Sabit karıştırma hızı ($n=250$ rpm) ve sabit reaksiyon sıcaklığında (64.5 °C); üç farklı C_{SYA0} değeri için ve her C_{SYA0} değerinde üç farklı $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s}$ oranında elde edilen sonuçlar 3.8, 3.9 ve 3.10 numaralı şekillerde verilmektedir.



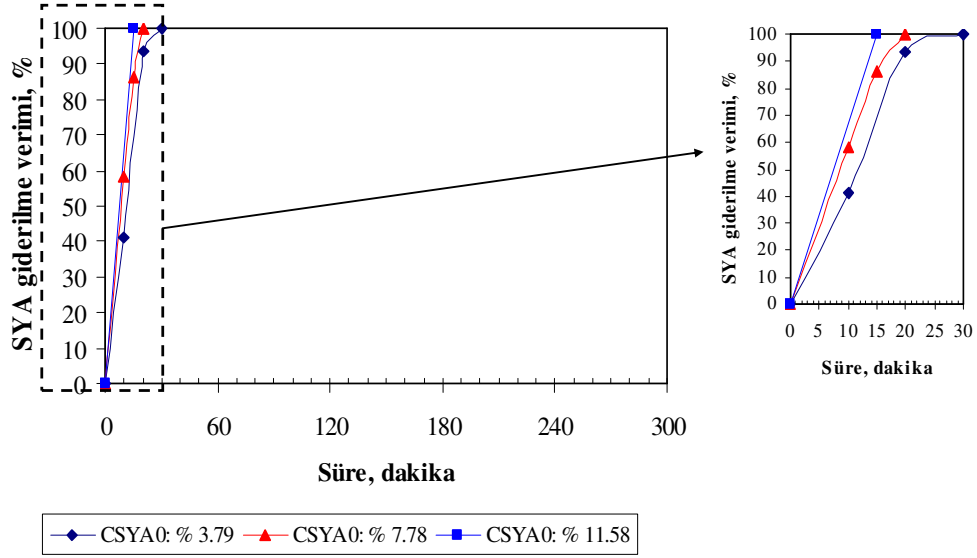
Şekil 3.8 : Model ekstrakt fazın SYA konsantrasyonunun , $C_{SYA(0)}$, reaksiyon kinetiği ve verimi üzerindeki etkisi (T: 64.5 °C, n= 250 rpm, $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s} =6$).

$m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s} =6$ olan deneylerde elde edilen sonuçların verildiği Şekil 3.8'den görüldüğü gibi, $C_{SYA(0)}$ değerinin artmasıyla reaksiyon hızı artmaktadır. Reaksiyon hızının artması daha önceki sonuçlarda da görüldüğü gibi topaklaşmanın daha erken meydana gelmesine neden olmaktadır. Bu nedenle, yüksek $C_{SYA(0)}$ değerlerinde erken topaklaşma reaksiyonu durdurduğundan, ulaşılan son SYA giderme verimi düşmektedir.



Şekil 3.9 : Model ekstrakt fazın SYA konsantrasyonunun , $C_{SYA(0)}$, reaksiyon kinetiği ve verimi üzerindeki etkisi (T: 64.5 °C, n= 250 rpm, $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s} =12$).

Şekil 3.9'dan görüldüğü gibi, $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s}$ oranı 12 ye arttırıldığında da, diğer bir deyişle kullanılan $Ca(OH)_2$ miktarı arttırıldığında da C_{SYA0} değerinin reaksiyon hızı üzerindeki etkisi aynı olmaktadır.

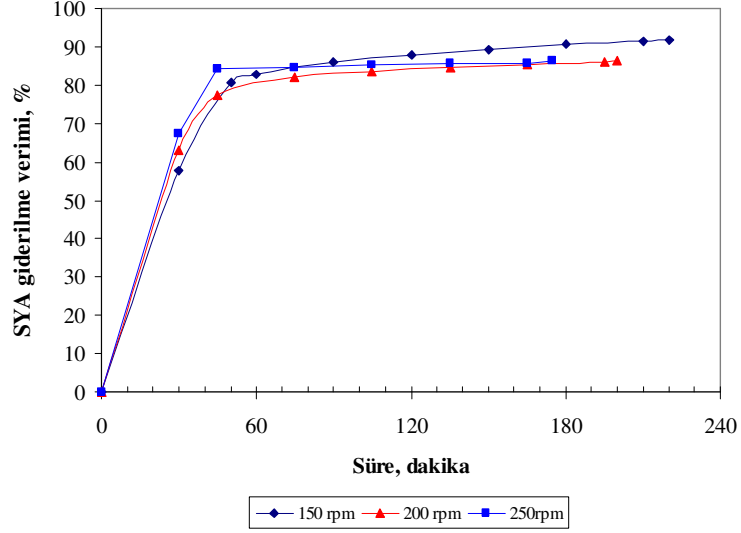


Şekil 3.10 : Model ekstrakt fazın SYA konsantrasyonunun $C_{SYA(0)}$, reaksiyon kinetiği ve verimi üzerindeki etkisi (T: 64.5 °C, n= 250 rpm, $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s} = 18$).

Bölüm 3.1.1'de anlatıldığı gibi, $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s}$ oranı 18 olduğunda topaklaşma olmamaktadır. Şekil 3.10'da görüldüğü gibi, topaklaşmanın olmadığı bu durumda her üç C_{SYA0} değerinde SYA giderilme verimi 30 dakikadan daha kısa sürelerde % 100 değerine ulaşmakta ve reaksiyon hızı C_{SYA0} değeriyle artmaktadır.

3.1.4 Model ekstrakt fazlarından yağ asitlerinin çöktürülerek ayrılmasında karıştırma hızı ve karıştırma şeklinin reaksiyon kinetiği ve verimi üzerindeki etkisi

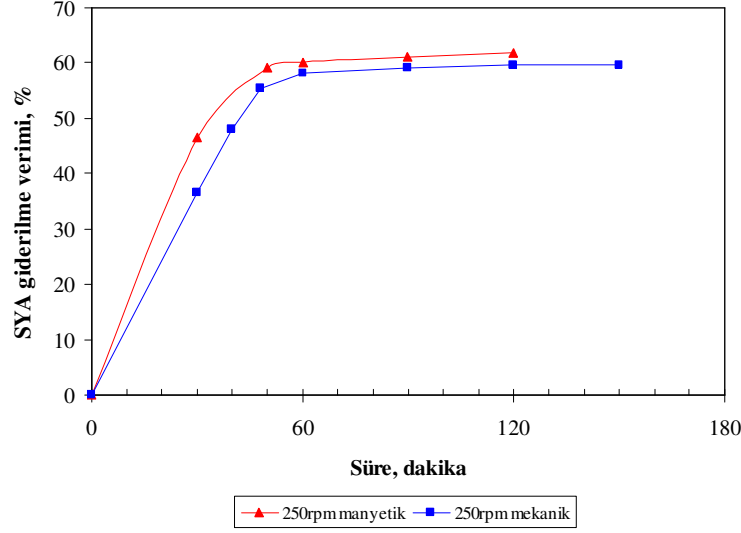
Karıştırma hızının kalsiyum sabunlarının çökme hızı üzerindeki etkisi, karıştırmanın mekanik karıştırıcı ile gerçekleştirildiği ve üç farklı karıştırma hızının uygulandığı deneylerde belirlenmiştir. Model ekstrakt fazlarla gerçekleştirilen bu deneylerde, $C_{SYA(0)}$ değeri % 3.88, sıcaklık 64.5°C ve $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s}$ oranını 9 olarak sabit tutulmuştur. Karıştırma hızının 150, 200 ve 250 rpm olarak değiştirildiği deneylerin sonuçları Şekil 3.11'de karşılaştırılmıştır.



Şekil 3.11 : $C_{SYA(0)}$ değeri $\%3.88 \pm 0.05$ olan model ekstrakt fazlardan SYA giderilmesinde uygulanan karıştırma hızının reaksiyon kinetiği ve verimi üzerindeki etkisi (T: 64.5 ± 0.02 °C, $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s} = 9$).

Şekil 3.11'deki sonuçlar incelenen aralıkta karıştırma hızının reaksiyon kinetiği üzerinde belirgin bir etkisi olmadığını göstermektedir. Deneyle, katı reaktif olan $Ca(OH)_2$ 'in ekstrakt faz içinde homojen bir süspansiyon halinde dağılması sağlanarak yürütüldüğünden, uygulanan en düşük karıştırma hızı olan 150 rpm'de bile kütle transferini engelleyen bir durum söz konusu olmamaktadır.

Karıştırma şeklinin reaksiyon hızı üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla iki farklı karıştırma yöntemi uygulanmıştır. Bu amaçla yapılan deneylerin ilkinde; karıştırma yarım ay tipi karıştırma elemanı (7.5 cm genişlikli) mekanik karıştırıcı ile 250 rpm'de, ikincisinde 6.5 cm uzunluğundaki karıştırıcı manyetle 250 rpm'de manyetik olarak sağlanmıştır. Karıştırıcı uç hızları mekanik karıştırma ve manyetik karıştırma durumlarında sırasıyla, 0.99 ve 0.86'dir. Şekil 3.12'deki sonuçlar mekanik ve manyetik karıştırma tiplerinde karıştırıcı uç hızları hemen hemen aynı olmasına rağmen, manyetik karıştırıcı ile reaksiyon hızının biraz daha yüksek elde edildiğini göstermiştir.

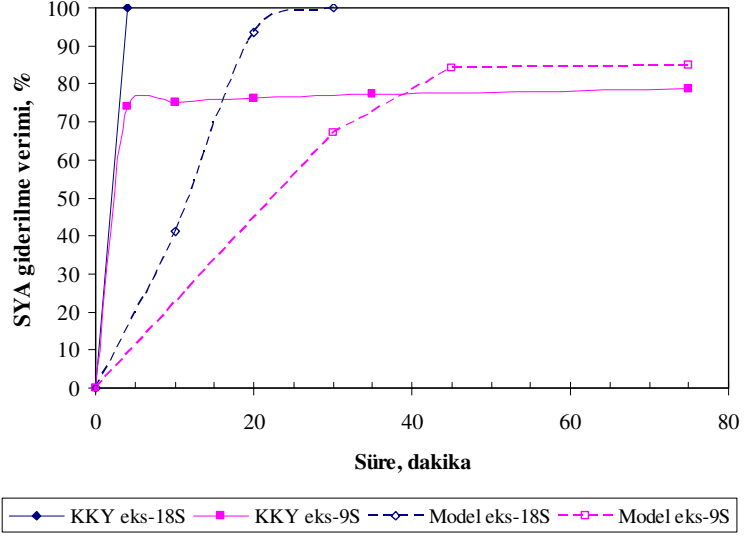


Şekil 3.12 : $C_{SYA(0)}$ değeri $\%3.86 \pm 0.07$ olan model ekstrakt fazlardan SYA giderilmesinde uygulanan karıştırma şeklinin reaksiyon kinetiği ve verimi üzerindeki etkisi ($T: 64.2 \pm 0.35$ °C, $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s} = 6$).

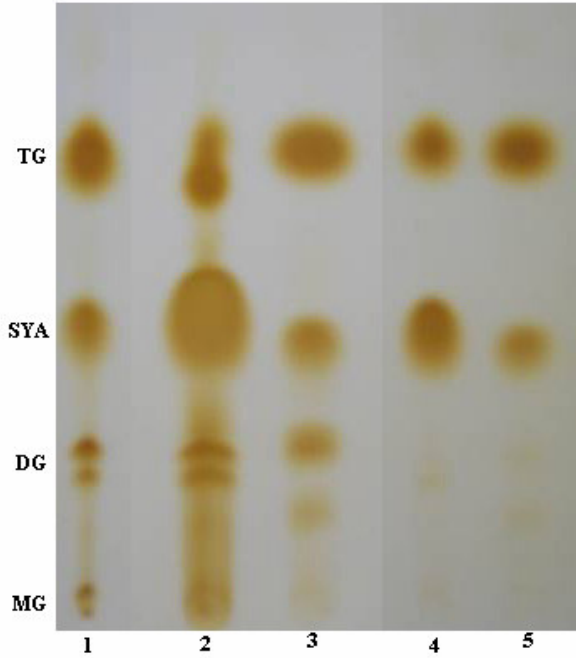
3.2 KKY Ekstrakt Fazı Deney Sonuçları

KKY'dan ekstrakt faza geçen polar maddelerin (SYA'leri dışındaki), önerilen yöntem ile çözücü geri kazanımındaki etkisinin belirlenmesi amacıyla bir grup deney gerçekleştirilmiştir. Ayrıntıları Bölüm 2.3'de açıklanan bu deneylerde, model ekstrakt fazlarda en iyi giderme veriminin elde edildiği koşullar ($T=64.5$ °C ve 250 rpm) uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar aynı koşullarda model ekstrakt fazlarda elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılmıştır. Karşılaştırmaların farklı $Ca(OH)_2$ miktarları kullanıldığında tekrar edilebilirliğini görmek için, 9 ve 18 olmak üzere iki farklı $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s}$ oranında çalışılmıştır. Şekil 3.13'de verilen sonuçlar, incelenen her iki $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s}$ oranında, KKY'dan elde edilen ekstrakt fazda reaksiyonun model ekstrakt fazdakinden çok daha hızlı gerçekleştiğini göstermektedir.

$m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s} = 18$ için SYA giderilme verimleri Şekil 3.13'te kıyaslanan KKY ekstraktı (KKYeks-18S) ile model ekstrakt fazının (Modeleks-18S); ayrıca bunlardan elde edilen rejenere ekstrakt fazların ince tabaka kromatogramları Şekil 3.14'te verilmektedir.

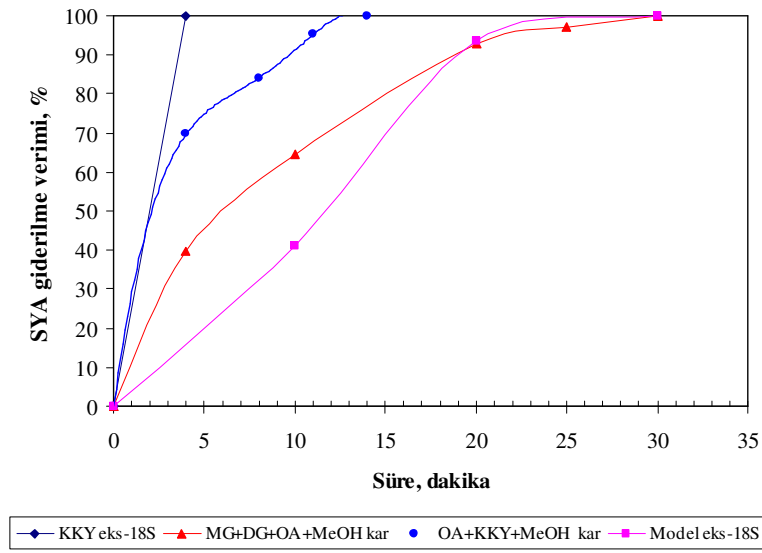


Şekil 3.13 : KKY ekstraktı ve model ekstrakt fazlar için reaksiyon kinetiği ve veriminin kullanılan iki farklı $\text{Ca}(\text{OH})_2$ miktarında karşılaştırılması (T: 64.45 ± 0.07 °C, n= 250 rpm , $C_{\text{SYA}(0)}$ değeri $\%4.02 \pm 0.25$).



Şekil 3.14 : KKY ekstraktı ve model ekstrakt fazların reaksiyon öncesi ve sonrasındaki bileşimlerinin ince tabaka kromatografisi ile karşılaştırılması. (Yürütücü çözelti bileşimi: 70ml petrol eteri-30ml dietil eter 1.5ml asetik asit karışımı; **1**: Standart karışım; **2**: KKY ekstraktı-Deney no: 21; **3**: Rejenere ekstrakt-Deney no: 21; **4**: Model ekstrakt-Deney no: 10; **5**: Rejenere model ekstrakt Deney no: 10).

Şekil 3.14'deki 2 ve 3 numaralı izler 4 ve 5 numaralı izler kıyaslandığında, KKY ekstraktında SYA ve TG dışında MG, DG ve bunların dışında da diğer bazı polar bileşiklerin bulunduğu; kalsiyum sabunlarının ayrılmasından sonra elde edilen rejenere ekstraktta hem SYA'lerinin, hem de MG ve DG'lerin önemli miktarının giderilmiş olduğu görülmektedir. İnce tabaka kromatografisine göre; KKY'dan elde edilen ekstrakt fazın model ekstrakt fazdan en önemli farkı MG, DG, ve 2 numaralı izde açık bir şekilde görülen diğer polar bileşiklerin varlığıdır. SYA giderme verimindeki iyileşme bu polar bileşiklerin etkisine bağlanabilir.

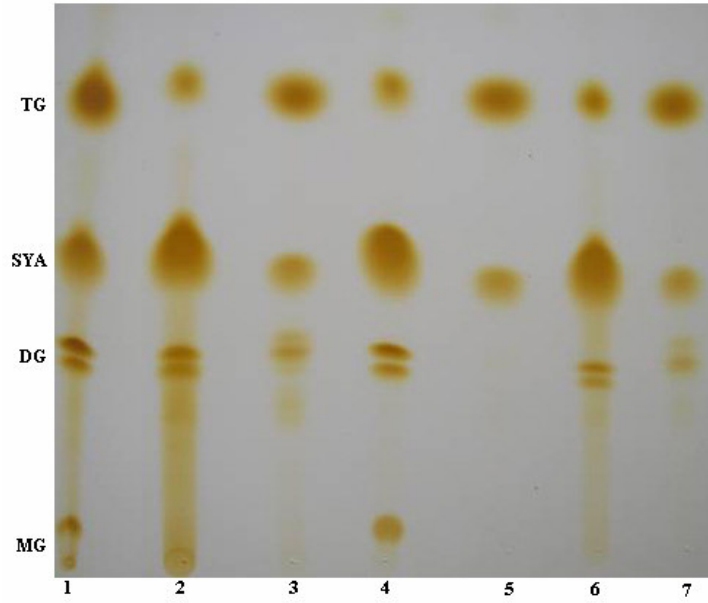


Şekil 3.15 : Ekstrakt fazdan SYA giderilmesinde ekstrakt fazın polar madde bileşimindeki değişimin reaksiyon kinetiği ve verimi üzerindeki etkisinin kıyaslanması (T: $64.45 \pm 0.07^\circ\text{C}$, n= 250 rpm , $C_{\text{SYA}(0)}$ değeri $\%4.02 \pm 0.25$).

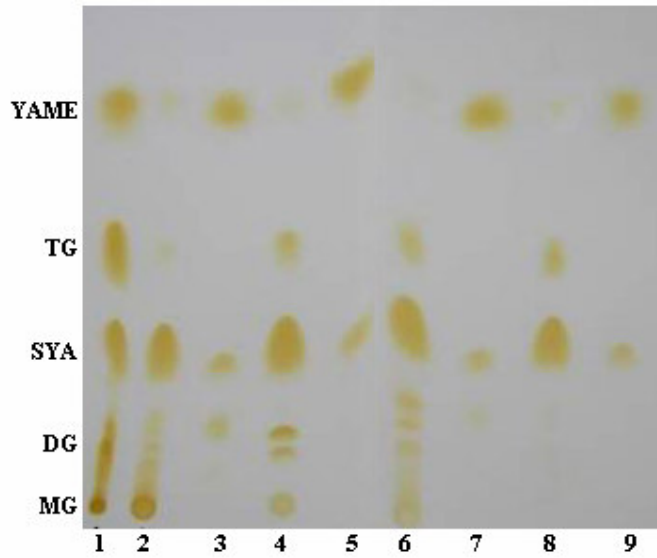
KKY'dan ekstrakt faza geçen polar maddelerin çözücü geri kazanımındaki etkisinin tam olarak görülmesi amacıyla yapılan iki deneyde ise model karışımlar kullanılmıştır. Bu amaçla yapılan ilk deneyde KKY ekstrakt fazlarıyla aynı SYA içeriğinde yeni bir model ekstrakt faz hazırlanmış ve KKY ekstraktındaki nötral yağ içeriğine eşdeğer oranda polar madde, MG+DG karışımının model ekstrakt faza eklenmesiyle sağlanmıştır. Deney KKY deneylerinde uygulanan koşullar altında ($64,5^\circ\text{C}$, n=250rpm, $m_{\text{Ca}(\text{OH})_2\text{k}}/m_{\text{Ca}(\text{OH})_2\text{s}} = 18$, $C_{\text{SYA}(0)}$ değeri $\%4.25$) gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Modeleks-18S ve KKY ekstrakt fazlarıyla elde edilen değerlerle karşılaştırılmıştır. Şekil 3.15'te de görüldüğü gibi MG+DG karışımının ekstrakt faza eklenmesi reaksiyon hızını model ekstrakt (Modeleks-18S) fazla gerçekleştirilen

deneye göre hızlandırmış, ancak KKY ekstrakt fazı ile elde edilen giderme verimine aynı sürede ulaşmak mümkün olmamıştır. Bu nedenle bu deney sonucunda, KKY ekstrakt fazıyla elde edilen reaksiyon veriminde MG+DG'ler yanında diğer polar bileşenlerin de etkisinin olduğu tam olarak anlaşılmıştır. Polar madde etkisinin reaksiyon kinetiği ve verimi üzerine olan etkisinin belirlenmesi amacıyla yapılan ikinci deneyde ise, KKY ekstrakt fazıyla aynı SYA içeriğinde bir model karışım hazırlanmıştır. Bu model karışımın KKY ekstrakt fazında bulunan MG ve DG dışındaki polar bileşikleri de kapsamaya amacıyla, polar maddeler karışıma KKY yağı ilavesi ile eklenmiştir. Bu amaçla SYA içeriği ayarlanan karışıma, belli miktarda KKY ilave edilerek ortam sıcaklığında karıştırılmış ve çözünmeyen kısmı ayrılmıştır. Elde edilen model karışımın nötral yağ içeriği kimyasal analizle (TÇM ve SYA analizleri) belirlenmiştir. Bu içeriğin KKY ekstraktının nötral yağ içeriğine ulaşması için KKY ile karıştırma işlemi birkaç basamakta tekrarlanmıştır. Hazırlanan model karışıma Ca(OH)_2 ilavesiyle kalsiyum sabunlarının çöktürülerek MeOH'ün geri kazanılmasında, KKY ekstraktı ile yürütülen deneylerdeki reaksiyon koşulları ($64,4\text{ }^\circ\text{C}$, $n=250\text{rpm}$, $m_{\text{Ca(OH)}_2\text{k}}/m_{\text{Ca(OH)}_2\text{s}} = 18$, $C_{\text{SYA}(0)}$ değeri %4.08) uygulanmıştır. Bu deneyde elde edilen sonuçlar da kıyaslama amacıyla Şekil 3.15'te verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi SYA giderilme verimi ve hızı, MG+DG+OA+MeOH karışımı ve model ekstrakt faz (Modeleks-18S) ile elde edilenlere kıyasla artmış ve KKY ekstrakt fazıyla elde edilen sonuçlara yaklaşmıştır. Bu nedenle, KKY'dan karışıma geçen diğer polar maddelerin, ekstrakt fazdan MeOH'ün belirtilen yöntemle geri kazanılmasında çok belirgin bir pozitif etki yarattığı açıktır.

Polar madde içeriğinin ekstrakt fazdan SYA'lerinin giderilmesindeki etkisinin daha iyi anlaşılması amacıyla, yukarıda açıklanan tüm deneylerde kullanılan ilk ekstrakt fazlar ve giderme sonrası elde edilen rejenere ekstrakt fazların bileşimleri ince tabaka kromatografisi uygulanarak karşılaştırılmıştır. İnce tabaka kromatografisi analizinde iki farklı yürütücü çözelti bileşimi kullanılmıştır. İlkinde, polar bileşenlerin daha iyi ayrılması için yürütücü çözeltide petrol eteri/dietil eter oranı hacimce 7/3 (Şekil 3.16); ikincisinde ise polar olmayan bileşenlerin daha iyi ayrılması için petrol eteri/dietil eter oranı hacimce 9/1 (Şekil 3.17) olarak ayarlanmıştır.

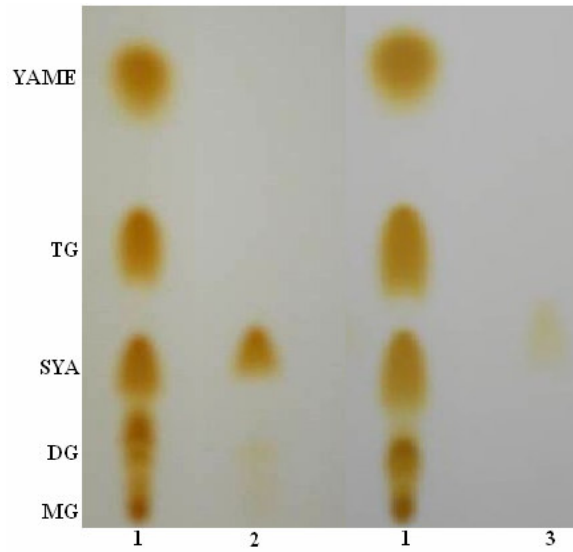


Şekil 3.16 : KKY ekstraktı ve model ekstrakt fazların reaksiyon öncesi ve sonrasındaki bileşimlerinin ince tabaka kromatografisi ile karşılaştırılması. (Yürütücü çözelti bileşimi: 70ml petrol eteri-30ml dietil eter 1.5 ml asetik asit karışımı; **1:** Standart karışım; **2:** KKY ekstraktı-Deney no: 21; **3:** Rejenere ekstrakt-Deney no: 21; **4:** MG+DG+OA+MeOH karışım modeli ekstraktı-Deney no: 23;**5:** MG+DG+OA+MeOH karışım modeli rejenere ekstraktı-Deney no: 23; **6:** KKY+OA+MeOH karışım modeli ekstraktı-Deney no: 24; **7:** KKY+OA+MeOH karışım modeli rejenere ekstraktı-Deney no: 24).



Şekil 3.17 : KKY ekstraktı ve model ekstrakt fazların reaksiyon öncesi ve sonrasındaki bileşimlerinin ince tabaka kromatografisi ile karşılaştırılması. (Yürütücü çözelti bileşimi: 90ml petrol eteri-10ml dietil eter 1.5ml asetik asit karışımı; **1:** Standart karışım; **2:** KKY ekstraktı-Deney no: 21; **3:** Rejenere ekstrakt-Deney no: 21; **4:** MG+DG+OA+MeOH karışım modeli ekstraktı-Deney no: 23; **5:** MG+DG+OA+MeOH karışım modeli rejenere ekstraktı-Deney no: 23; **6:** KKY+OA+MeOH karışım modeli ekstraktı-Deney no: 24; **7:** KKY+OA+MeOH karışım modeli rejenere ekstraktı-Deney no: 24); **8:** Model ekstrakt-Deney no: 10; **9:** Rejenere model ekstrakt-Deney no: 10).

Şekil 3.16'da 2 ve 3 numaralı izlerin karşılaştırılması, MeOH ekstraksiyonu ile KKY ekstraktına geçen SYA'lerinin büyük bir kısmının kalsiyum sabunları halinde çöktürülerek ekstrakt fazdan ayrıldığını göstermektedir. Benzer olarak MG'lerin hemen hemen hepsinin, DG'lerin de büyük bir kısmının ekstrakt fazdan ayrılmış olduğu da şekilden görülmektedir. İlgili deneyde (Deney 21) ulaşılan son SYA giderme verimi yaklaşık olarak % 100 ve elde edilen son numunenin (rejenere ekstrakt faz) SYA içeriği % 0.029 olarak belirlenmiştir (Çizelge B.21). Bu SYA içeriğinin kalsiyum sabunlarının metanoldeki çok düşük çözünürlüğünden, Şekil 3.16'daki 3 numaralı izde görülen SYA'nin de bundan kaynaklandığı söylenebilir. Bu sonucu kontrol etmek amacıyla yapılan ek bir analizde, oleik asidin kalsiyum klorürle reaksiyonu sonucu çöktürülen kalsiyum oleat bileşiği ve ayrıca saf magnezyum stearat (Merck) bileşiği MeOH ile sıcakta karıştırılarak muamele edilmiştir. Katı fazdan ayrılan MeOH fazları ince tabaka kromatografisi ile incelenmiştir. Şekil 3.18'de verilen sonuçlar, her iki bileşiğin metanolde çok az çözünmesi nedeniyle, kromatogramda SYA'nin bulunması gereken yerde hafif izlerin oluştuğunu göstermektedir. Bu sonuç, Şekil 3.16'daki 3 numaralı izdeki SYA lekesinin kalsiyum sabunlarının çözünürlüğünden kaynaklandığını doğrulamaktadır.



Şekil 3.18 : Caoleat ve Mgstearat bileşiklerinin MeOH ile muamelesinden elde edilen sıvı fazların bileşimlerinin ince tabaka kromatografisi. (Yürütücü çözelti bileşimi: 90ml petrol eteri-10ml dietil eter 1.5ml asetik asit karışımı; **1:** Standart karışım; **2:** Caoleat **3:** Mgstearat).

Şekil 3.16'daki 4 ve 5 numaralı izlerin karşılaştırılması, MG+DG+OA+MeOH karışımından oluşan model ekstrakttaki SYA'lerinin büyük bir kısmının, MG ve

DG'lerin tamamının çöktürme ile giderilebildiğini göstermektedir. 6 ve 7 numaralı izlerin karşılaştırılması da, KKY+OA+MeOH karışım modeli ekstaktında da SYA'lerinin ve DG'lerin büyük ölçüde, MG'lerin ise tamamen giderilmiş olduğunu göstermektedir. 3 ve 7 numaralı izler, KKY'dan kaynaklanan MG ve DG dışındaki diğer polar bileşenlerin de hemen hemen tamamının çöktürme sırasında MeOH'den ayrıldığını göstermektedir.

Şekil 3.17'de verilen kromatogram, yürütücü çözelti bileşimindeki petrol eterinin artırılması sonucunda rejenere (geri kazanılmış MeOH) fazlarda YAME bulunduğunu göstermektedir. YAME'nin orijinal fazlarda (başlangıç ekstrakt fazlarında) olmayıp rejenerasyon sonucunda görülmesi, çöktürme sırasında Ca(OH)₂'in katalitik etkisi ile transesterleşme reaksiyonunun meydana geldiğini göstermektedir. CaO ve Ca(OH)₂'in transesterleşme için katı katalizör olarak kullanıldığı bilinmektedir [12]. Bu nedenle, çöktürme reaksiyonunun gerçekleştirildiği koşullarda bu katalitik etki nedeniyle YAME oluşumu şaşırtıcı bir sonuç değildir.

3.3 Önerilen Yöntemin Biyodizel Kalitesindeki Etkisi

KKY'larının biyodizel üretiminde hammadde olarak kullanılabilmesi amacıyla SYA içeriğinin düşürülmesi için önerilip; Bölüm 1.1'de açıklanan ve akım diyagramı Şekil 1.1'de verilen prosese göre ekstraksiyondan elde edilen rafinat fazı (yağ fazı) biyodizel üretime gönderilecektir. Proseste ekstraksiyon kademesinde kullanılan MeOH önerilen yöntemle geri kazanılarak ekstraksiyonda kullanıldığından ve kalsiyum sabunlarının MeOH'de düşük de olsa bir çözünürlüğü olduğundan (yaklaşık 300 ppm) [48]; geri kazanma aşamasında MeOH içerisinde kalacak kalsiyumun ekstraksiyonda rafinat faz içerisine de belli miktarda geçebileceği açıktır. Rafinata geçecek kalsiyumun biyodizel kalitesindeki (çözünmüş madde) etkisinin görülmesi amacıyla gerçekleştirilen ve deney koşulları Bölüm 2.4'de açıklanan deneyde kullanılan başlangıç maddeleri ve ürün biyodizelin analiz sonuçları Çizelge 3.2'de verilmektedir.

Sonuçlar, ekstraksiyonda kullanılan rejenere ekstrakt fazında 433mg/kg, rafinat fazında (yağ) kalsiyum içeriğinin 830 mg/kg; transesterleştirme sonrasında, yıkanmış biyodizelde ise 30 mg/kg'a indiğini göstermektedir. Çizelge 1.1'de verilen EN 14214 Biyodizel Standartlarına göre, biyodizeldeki Ca+Mg içeriğinin en fazla 5

mg/kg olması gerekmektedir. Elde edilen biyodizeldaki Ca içeriğinin bu değerden büyük olması sorun gibi görülse de, üretim sonrası yıkama aşamasının endüstriyel ölçekte, sitrik asit kullanımıyla daha etkin gerçekleştirilmesi ile bu değer istenilen sınırın altına indirilmesi mümkündür.

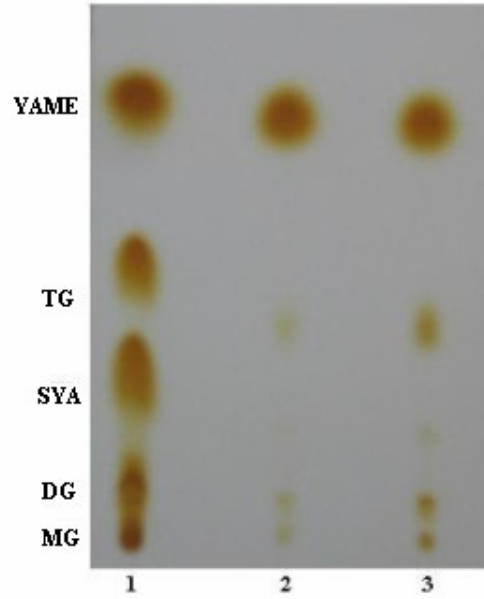
Çizelge 3.2 : KKY rafinatından biyodizel üretimi deneyinde kullanılan başlangıç maddeleri ve ürün biyodizelin analiz sonuçları.

Deney No	Bileşimi					
		Toplam Çöz. Mad. % ağı.	SYA. % ağı	Nötr Yağ % ağı	MeOH %ağı	Çözünmüş Ca, % ağı
25	Başlangıç KKY		0.90	99.01		
	Ekstraksiyonda kullanılan çözücü (rejenere MeOH)	1.97	0.01	1.96	98.03	0.0433 2.0172 (ekstraktta)
	Rafinat fazı	92.55	0.45	92.10	7.45	0.083 (0.089 rafinata)
	Elde edilen biyodizel					0.003

3.4 Önerilen Çözücü Geri Kazanım Yöntemi Sonucu Oluşan Katı Atık Fazın Transesterleştirmede Katalizör Olarak Kullanılması

Önerilen asit giderme prosesi sonucu elde edilen kalsiyum oleat ve reaksiyona girmemiş $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'ten oluşan katı faz ile saf $\text{Ca}(\text{OH})_2$ katalizörlüğünde Bölüm 2.5'te belirtilen koşullarda ayrı ayrı biyodizel üretimleri gerçekleştirilmiş ve ürün biyodizeller Şekil 3.19'de sonuçları verilen ince tabaka kromatografisiyle incelenmiştir. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ katalizörlüğünde üretilen biyodizele ait olan 2 numaralı iz, ürünün hemen hemen tamamının YAME fazına dönüştüğünü göstermektedir. Aynı şekil üzerindeki 3 numaralı iz, yani önerilen yöntem sonucu elde edilen katı atık fazın katalizör olarak kullanımıyla üretilen biyodizel incelendiğinde ise; bu ürünün de büyük ölçüde YAME'den, az miktarda da dönüşmemiş TG, DG ve MG'lerden oluştuğunu göstermektedir. Sonuçlar; önerilen asit giderme yönteminde elde edilen

katı fazın, biyodizel üretiminde katalizör olarak değerlendirilebileceğini de göstermektedir.



Şekil 3.19 : $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve katı atık faz katalizörlüğünde üretilen biyodizelin ince tabaka kromatografisi ile karşılaştırılması. (Yürütücü çözelti bileşimi: 90ml petrol eteri-10ml dietil eter 1.5ml asetik asit karışımı; **1**: Standart karışım; **2**: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ katalizörlüğünde üretilen biyodizel; **3**: Katı atık faz katalizörlüğünde üretilen biyodizel).

4. VARGILAR

I. KKY'larının içerdği SYA'lerinin MeOH ile ekstraksiyonunda elde edilecek ekstrakt fazlardan, SYA'lerinin kalsiyum sabunları halinde çöktürülerek giderilmesi için uygun proses koşullarının belirlenmesi amacıyla model ekstrakt fazlarda gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda elde edilen bulgulara göre:

- Çöktürme reaktifi olarak CaO veya Ca(OH)₂'den herhangi birinin kullanılması mümkündür. Ancak açık hava ve ortam sıcaklığındaki karbonatlaşma değerleri, daha stabil olan Ca(OH)₂'in endüstriyel uygulama için daha uygun olacağını göstermiştir.
- Çöktürme sonucunda elde edilen katı fazların X-ışınları kırınım analizleri (Ek C), yapının kalsiyum oleat ve reaksiyona girmemiş Ca(OH)₂'den oluştuğunu göstermektedir.
- Reaksiyonun ilerlemesi sırasında, katı fazın belli bir reaksiyon süresinden sonra aglomere olarak topaklanması, reaksiyonu hemen hemen durdurmaktadır. Bu nedenle, belirli bir Ca(OH)₂/SYA oranındaki maksimum giderme verimi topaklaşma ile belirlenmektedir.
- Çöktürme reaksiyonu üzerinde etkisi olan parametrelerden ilki, reaksiyonda kullanılan Ca(OH)₂ miktarıdır. Topaklaşma öncesinde SYA konsantrasyonunun zamanla değişimi doğrusal olup, reaksiyon hızları bu bölgedeki konsantrasyon değişiminden hesaplanmıştır. Model ekstrakt fazlarla yapılan ve sonuçları aşağıda özetlenen deneyler sonucunda, $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s}$ oranındaki artışın reaksiyon hızını ve SYA giderilme verimini önemli ölçüde arttırdığı belirlenmiş ve Çizelge 4.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1 : $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s}$ oranındaki artışın reaksiyon hızı ve SYA giderilme verimine etkisi.

Reaksiyon Koşulları	$m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s}$	$-dCSYA/dt$, mol/(L.s)	SYA Giderme verimi (t=90.dak), %
C_{SYA0} , % ağı = 3.84 ± 0.06 T= 64.52 ± 0.02 °C N=250 rpm	6	2.03×10^{-5}	59
	9	3.42×10^{-5}	85
	12	4.37×10^{-5}	100
	18	8.27×10^{-5}	100
C_{SYA0} , % ağı = 7.78 T= 64.47 ± 0.04 °C N=250 rpm	6	5.41×10^{-5}	53
	12	1.00×10^{-4}	90
	18	2.06×10^{-4}	100
C_{SYA0} , % ağı = 11.58 T= 64.50 °C N=250 rpm	6	8.11×10^{-5}	50
	12	2.21×10^{-4}	88
	18	3.60×10^{-4}	100

- $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s}$ oranının 18 olması durumunda, topaklaşma meydana gelmemektedir. Bunun sonucunda yüksek reaksiyon hızının da etkisiyle çok kısa sürelerde % 100 giderme sağlanmaktadır.
- Çöktürme reaksiyonu üzerinde etkisi olan diğer parametre sıcaklık olup, sıcaklığın artması da reaksiyonu hızlandırmaktadır. Ancak; hızlı reaksiyon sonucu topaklaşma erken olduğundan, ulaşılan maksimum giderme verimi sıcaklıktaki artış ile azalmaktadır. Model ekstrakt fazlarla yapılan deneylerde elde edilen sonuçlara göre reaksiyon hızlarının ve verimin sıcaklıkla değişimi aşağıda Çizelge 4.2'de özetlenmektedir.

Çizelge 4.2 : Sıcaklığın Reaksiyon hızı ve SYA giderilme verimine etkisi.

T °C	$-dCSYA/dt$ mol/(L.s)	SYA Giderme verimi (t=45.dak), %	Maksimum SYA Giderme verimi %
47.15	6.40×10^{-6}	19	99
55.20	1.34×10^{-5}	43	92
64.50	3.15×10^{-5}	76	85

- Sabit bir $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s}$ oranında, model ekstrakt fazdaki başlangıç SYA konsantrasyonunun (C_{SYA0}) artması aşağıda verilen Çizelge 4.3'te görüldüğü gibi reaksiyon hızını arttırmaktadır. Maksimum SYA giderme verimi, yüksek C_{SYA0} (≥ 7.78) ve yüksek $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s}$ (≥ 12) değerlerinde bu parametrelerden bağımsız hale gelmektedir.

Çizelge 4.3 : Başlangıç SYA konsantrasyonunun reaksiyon hızı ve SYA giderilme verimine etkisi.

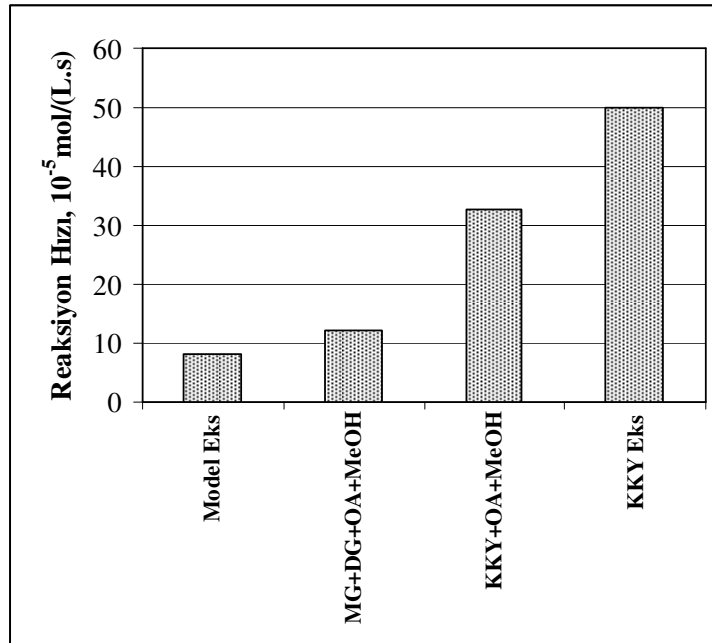
$m_{Ca(OH)_{2k}}/m_{Ca(OH)_{2s}}$	C_{SYA0} % ağ	$-dC_{SYA}/dt$ mol/(L.s)	Maksimum SYA Giderme verimi %
6	3.84 ±0.08	2.03×10^{-5}	61
	7.78	5.41×10^{-5}	54
	11.58	8.11×10^{-5}	54
12	3.84 ±0.08	4.37×10^{-5}	100
	7.78	1.00×10^{-4}	97
	11.58	2.21×10^{-4}	97
18	3.84 ±0.08	8.27×10^{-5}	100
	7.78	2.06×10^{-4}	100
	11.58	3.60×10^{-4}	100

- Karıştırma hızının incelenen hız aralığında reaksiyon hız ve verimi üzerinde hemen hemen etkisi yoktur. 64.5 °C’de, $C_{SYA0} = \% 3.88$ ve $m_{Ca(OH)_{2k}}/m_{Ca(OH)_{2s}} = 9$ değerinde 150, 200 ve 250 rpm hızlarında elde edilen reaksiyon hızlarının ortalama değeri 3.18×10^{-5} mol/(L.s) olup, standart sapması 0.23×10^{-5} ’dir. Karıştırmanın etkisinin görülmemesinin nedeni, tüm karıştırma hızlarında homojen bir katı-sıvı süspansiyonunun sağlanmış olmasıdır.
- Karıştırma şeklinin (manyetik veya mekanik) reaksiyon hız ve verimi üzerindeki etkisi de incelenen koşullarda ihmal edilebilecek düzeydedir. $C_{SYA(0)}$ değeri %3.86 olan model ekstrakt fazlarla, $m_{Ca(OH)_{2k}}/m_{Ca(OH)_{2s}} = 6$ olmak üzere 64.2 °C’de gerçekleştirilen iki çöktürme deneyinde, karıştırma hızı 250 rpm olarak sabit tutulduğunda; manyetik karıştırma ve mekanik karıştırma için sırasıyla, SYA giderme verimi % 61 ve % 60 , reaksiyon hızları 2.78×10^{-5} mol/(L.s) ve 2.11×10^{-5} mol/(L.s) olarak belirlenmiştir.

Yukarıda sıralanan bulgular doğrultusunda, çöktürme reaksiyonu için en uygun koşullar $T = 65$ °C ve $m_{Ca(OH)_{2k}}/m_{Ca(OH)_{2s}} = 18$ olarak belirlenmiş ve KKY ekstraktı ile yapılan deneylerde bu değerler kullanılmıştır. Karıştırma hızının, incelenen 150-250 rpm aralığında çok fazla etkisi olmamakla birlikte; yüksek $m_{Ca(OH)_{2k}}/m_{Ca(OH)_{2s}}$ oranlarında homojen katı-sıvı dağılımının sağlanması açısından karıştırmanın 250 rpm olarak uygulanması uygun görülmüştür.

II. KKY ekstraktındaki polar bileşenlerin çöktürme reaksiyonu üzerindeki etkisinin incelendiği deneylerde elde edilen bulgulara göre:

- KKY ekstraktındaki SYA dışındaki polar bileşenler, kalsiyum sabunlarının oluşma hızını artırarak çözücü geri kazanma prosesini olumlu bir şekilde etkilemektedir. Model ekstrakt fazlarla kıyaslamalı olarak yapılan deneylerde, reaksiyon hızları $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s}=9$ için model ekstrakt fazda 3.42×10^{-5} mol/(L.s), KKY ekstraktında 3.56×10^{-4} mol/(L.s); $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s}=18$ için model ekstrakt fazda 8.27×10^{-5} mol/(L.s), KKY ekstraktında 5.01×10^{-4} mol/(L.s) olarak belirlenmiştir.
- KKY'larında bulunan polar bileşenlerin önemli bir kısmı MG ve DG'lerden oluştuğundan, KKY ekstraktında reaksiyon hızlarının artışının büyük ölçüde bu bileşiklerden kaynaklandığı düşünülebilir. Bu nedenle, MG ve DG'lerin ve diğer polar bileşenlerin etkisinin ayrı olarak değerlendirilmesi amacıyla; KKY ekstraktına benzetilerek MG+DG+OA+MeOH ve KKY+OA+MeOH karışımları ile oluşturulan modeller deneylerde kullanılmıştır. Bu deneylerin sonucunda, aşağıda şekil 4.1'de de görüldüğü gibi, MG ve DG'ler reaksiyonu hızlandırmaktadır. Ancak diğer polar bileşenlerin reaksiyon hızı üzerindeki etkisi daha belirgindir.



Şekil 4.1: KKY içindeki polar bileşenlerin reaksiyon hızına etkisi.

III. Önerilen proseste geri kazanılan ve ekstraksiyon kademesine geri çevrilerek kullanılan MeOH'un kalsiyum içeriğinin, kalsiyum sabunlarının denge çözünürlüğüne bağlı olarak zamanla artacağı ve belli bir konsantrasyon değerine ulaşacağı açıktır. Geri kazanılan MeOH'de çözünmüş kalsiyumun ekstraksiyon işleminde rafinat fazı (yağ) içine de geçeceği dikkate alındığında, bu yağdan üretilen biyodizelin (YAME) kalitesini çözünmüş madde içeriği açısından etkilecektir. Bu etkinin incelenmesi için gerçekleştirilen bir ön denemede, transesterleşme sonrasında elde edilen biyodizelin kalsiyum içeriği 30 mg/kg olarak belirlenmiştir. Bu değer EN 14214 Biyodizel Standartlarına göre, olması gereken 5 mg/kg Ca+Mg değerinden büyüktür. Ancak, endüstriyel üretim koşullarında uygulanacak sitrik asitle yıkama işlemi ile istenen sınırın altına indirilmesi mümkündür.

IV. Önerilen proseste atık bir akım olarak ortaya çıkan katı faz, kalsiyum oleat ve reaksiyona girmemiş Ca(OH)_2 'den oluşmaktadır. Bu katının kalsiyum sabunu içeriğinden dolayı, kalsiyum sabunlarının kullanım alanlarında değerlendirilmesi mümkündür. Ancak heterojen transesterleşme reaksiyonları ile ilgili araştırmalar CaO 'in, kabul edilebilir bir transesterleşme verimi sağladığını; verimi daha da düşük olmasına rağmen Ca(OH)_2 'in de aynı amaçla kullanılabileceğini göstermektedir. Bu nedenle yapılan ve rejenerasyonda elde edilen bir katı fazın transesterleşme reaksiyonunda katalizör olarak kullanıldığı bir ön denemede üretilen biyodizel ince tabaka kromatografisi ile incelendiğinde, büyük ölçüde YAME'den, az miktarda da dönüşmemiş TG, DG ve MG'lerden oluştuğu belirlenmiştir. Bu sonuç, her ne kadar atık katı fazın biyodizel üretiminde katalizör olarak değerlendirilebileceğini göstermekte ise de, bu konunun ayrıntılı olarak incelenmesi gereklidir.

Önerilen çözücü geri kazanma yönteminin, $C_{\text{SYA}(0)}$ değeri yaklaşık %4 olan KKY ekstraktına 65 °C ve 250 rpm karıştırma hızında, stokiometrik Ca(OH)_2 miktarının 18 katı kullanılarak uygulanması sonucunda ekstrakt fazdaki SYA'lerinin tamamının 4 dakika gibi çok kısa bir sürede giderilmesi sağlanmıştır. Ekstrakt fazdaki SYA konsantrasyonunun artması reaksiyonu daha fazla hızlandıracağından, yöntemin daha yüksek asitli KKY'lerinin sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile rafinasyonunda da başarıyla kullanılması mümkündür.

KAYNAKLAR

- [1] **Dorado, M. P., Ballesteros, E., Mittelbach, M. and Lo'pez, F. J.,** 2004. Kinetic parameters affecting the alkali-catalyzed transesterification process of used olive oil, *Energy & Fuels*, **18**, 1457-1462.
- [2] **Bhosle, B. M. and Subramanian, R.,** 2005. New approaches in deacidification of edible oils –a review, *Journal of Food Engineering*, **69**, 481–494.
- [3] **Gürbüz, H., Sirkecioğlu, A., Yavaşoğlu, N., Ahunbay, G. and Türkay, S.,** 2007: Design of a deacidification process of high acidity biodiesel feedstocks with liquid-liquid methanol extraction, Session 6: New Production Technologies, International Congress on Biodiesel, Vienna, Austria, 5-7 November.
- [4] **Alptekin, E. ve Çanakçı, M.,** 2006. Biyodizel ve Türkiye'deki durumu, *Mühendis ve Makine*, Cilt: 47, **561**, 57-64.
- [5] **Knothe, G., Krahl, J. and Van Gerpen, J.,** 2005. The Biodiesel Handbook, AOCS Press, USA.
- [6] **Süzer, S.,** 2001. Destek kapsamına alınan kanola tarımı, *Cinetarım*, **38**, 38-39, Trakya Tarımsal Araştırma Enstitüsü, Edirne.
- [7] **Gümüskesen, A. S.,** 1999. Bitkisel yağ teknolojisi, 1. Baskı, Asya Tıp Yayıncılık Ltd. Şti., İzmir.
- [8] **Shahidi, F.,** 2005. Bailey's industrial oil & fat products, 6th Edition, Vol:2, Edible Oil & Fat Products, Wiley-Interscience, New Jersey.
- [9] **Başoğlu, F.,** 2006. Yemeklik yağ teknolojileri, 1. Basım, Nobel Yayın Dağıtım, Ankara.
- [10] **Çanakçı, M. and Özsezen, N.,** 2005. Evaluating waste cooking oils as alternative diesel fuel, *G.U. Journal of Science*, **1**, 81-91.
- [11] **Çanakçı, M. ve Çıldır, O.,** 2006. Çeşitli bitkisel yağlardan biyodizel üretiminde katalizör ve alkol miktarının yakıt özellikleri üzerine etkisinin incelenmesi, *G.U. Journal of Science*, **21**, 367- 372.
- [12] **Kouzu, M., Kasuno, T., Tajika, M., Sugimoto, Y., Yamanaka, S. and Hidaka, J.,** 2008. Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production, *Fuel*, **87**, 216-221.
- [13] **Mangesh, G. and Dalai, A. K.,** 2006. Waste cooking oil-An economical source for biodiesel: a review, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 2901-2913.
- [14] **Türkay, S.,** 2007. Kızartma işlemi ve kızartma yağları, *Biyoyakıt Dünyası*, Mart, 24-27.

- [15] **Moreira, R. G., Castell-Perez, M. E. and Barrufet, M., A.**, 1999. Deep-fat frying fundamentals and applications, Aspen Publishers, Inc., Gaithersburg, Maryland.
- [16] **Choe, E. and Min, D. B.**, 2007. Chemistry of deep-fat frying oils, *Journal of Food Science*, **72**, 77-86.
- [17] **Mittelbach, M. and Enzelsberger, H.**, 1999. Transesterification of heated rapeseed oil for extending diesel fuel, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **76**, 545-550.
- [18] **Türkay, S.**, 2006. Kullanılmış kızartma yağlarını en akılcı değerlendirme yolu: Biyodizel üretimi, *Biyoyakıt Dünyası*, Aralık, 26-28.
- [19] **Leung, D. Y. G. and Guo, Y.**, 2006. Transesterification of neat and used frying oil: Optimization for biodiesel production, *Fuel Processing Technology*, **87**, 883-890.
- [20] **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, *JAACS*, **79**, 175-178.
- [21] **Felizardo, P., Correia, M. J. N., Raposo, I., Mendes, J. F., Berkemeier, R. and Bordado, J. M.**, 2006. Production of biodiesel from waste frying oils, *Waste Management*, **26**, 487-494.
- [22] **Al-Widyan, M., Tashtoush, G. and Abu-Qudais, M.**, 2001. Utilization of ethyl ester of waste vegetable oils as fuel diesel engines, *Fuel Processing Technology*, **76**, 91-103.
- [23] **Encinar, J. M., Gonzalez, J. F., and Rodrigues-Reinares, A.**, 2005. Biodiesel from used frying oil. Variables affecting the yields and characteristics of the biodiesel, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 5491-5499.
- [24] **Arioğlu, H., Güllüoğlu, L.**, 2008. Türkiye’de yağlı tohum üretim potansiyelinin belirlenmesi ve üretimi arttırabilmek için alınması gereken önlemler, Bitkisel Yemelik Yağlar Sempozyum ve Sergisi Bildiriler Kitabı, TMMOB Kimya Mühendisleri Odası, 8-10 Mayıs, Adana.
- [25] **Andersen, A. J. C.**, 1962. Refining of oils and fats for edible purposes, 2nd Edition, Pergamon Press, London.
- [26] **Kayahan, M.**, 2005. Yemelik yağ rafinasyon teknolojisi, TMMOB Gıda Müh. Odası, Kitaplar Serisi 10, Ankara.
- [27] **Decap, P., Braipson-Danthine, S., Vanbrabant, B., De Greyt, W., and Deroanne, C.**, 2004. Comparison of steam and nitrogen in the physical deacidification of soybean oil, *JAACS*, **81**, 611-617.
- [28] **Prieto, M. M., Bada, J.C., León-Camacho, M. and Constante, E. G.**, 2007. Deacidification and recovery of distillates in the physical refining of edible oils, *Eur. J. Lipid Science Technology*, **109**, 101-110.
- [29] **Kale, V., Katikaneni, S. P. R. and Cheryan, M.**, 1999. Deacidifying rice bran oil by solvent extraction and membrane technology, *JAACS*, **76**, 723-727.

- [30] **Turkay, S., Burford, M.D., Sangun, M. K., Ekinci, E., Bartle, K.D. and Clifford, A. A.**, 1996. Deacidification of black cumin seed oil by selective supercritical carbon dioxide extraction, *Journal of the American Oil Chemists Society*, **73**, 1265-1270.
- [31] **Raman, L.P., Cheryan, M. and Rajagopalan, N.**, 1996. Deacidification of soybean oil by membrane technology, *JAOCS*, **73**, 219-224.
- [32] **Kumar, N. S. and Bhowmick, D. N.**, 1996. Separation of fatty acids/triacylglycerol by membranes, *Journal of the American Oil Chemists Society*, **73**, 399-401.
- [33] **Mohsen-Nia, M. and Dargahi, M.**, 2007. Liquid-liquid equilibrium for systems of (corn oil+Oleic acid+methanol or ethanol) at 303.15 and 313.15 K, *J. Chem. Eng. Data*, **52**, 910-914.
- [34] **Drescher, M., Peter, S. and Weidner, E.**, 1999. Investigations on physical refining of animal fats and vegetable oils, *Fett/Lipid*, **101**, 138-141.
- [35] **Rodrigues, C. E. C., Onoyama, M. M. and Meirelles, A. J. A.**, 2006. Optimization of rice bran oil deacidification process by liquid-liquid extraction, *Journal of Food Engineering*, **73**, 370-378.
- [36] **Mohsen-Nia, M., Modarres, H. and Nabavi, H. R.**, 2008. Measuring and modelling liquid-liquid equilibria for a soybean oil, oleic acid, ethanol, water system, *J Am. Oil Chem. Soc.*, **85**, 973-978.
- [37] **Gonçalves, C. B. and Meirelles, A. J. A.**, 2004. Liquid-liquid equilibrium data for the system palm oil+fatty acids+ethanol+water at 318,2 K, *Fluid Phase Equilibria*, **221**, 139-150.
- [38] **Gonçalves, C. B., Filho, P. A. P. and Meirelles, A. J. A.**, 2007. Partition of nutraceutical compounds in deacidification of palm oil by solvent extraction, *Journal of Food Engineering*, **81**, 21-26.
- [39] **Türkay, S. and Civelekoğlu, H.**, 1991. Deacidification of sulfur olive oil 1.single stage liquid-liquid extraction of miscella with ethyl alcohol, *JAOCS*, **68**, 83-86.
- [40] **Türkay, S. and Civelekoğlu, H.**, 1991. Deacidification of sulfur olive oil multi-stage liquid-liquid extraction of miscella with ethyl alcohol, *JAOCS*, **68**, 818-821.
- [41] **Batista, E., Monnerat, S., Kato, K., Stragevitch, L. and Meirelles, A. J. A.**, 1999. Liquid-liquid equilibrium for systems of canola oil, oleic acid and short chain alcohols, *J. Chem. Eng. Data*, **44**, 1360-1364.
- [42] **Apelblat, A., Zaharoskin, T., Wisniak, J. and Korngold, E.**, 1996. Extraction of oleic acid from soybean oil and jojoba oil phase diagrams, *JAOCS*, **73**, 239-244.
- [43] **Treybal, R. E.**, 1963. Liquid extraction, 2nd Edition, Mc Graw-Hill Book Company, Inc., New York.
- [44] **Kirk, R. E. and Othmer, D. F.**, 1956. Driers and metallic soaps, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol:5 and Vol:8, The Interscience Encyclopedia, Inc., New York.

- [45] **Paquot, C.**, 1987. Standart methods for the analysis of oils, fats and derivatives, 7th Revised and Enlarged Edition, Blackwell Scientific Publications, London.
- [46] **Greenberg, A., E., Clesceri, L., S. and Eaton, D., A.**, 1992. In standart methods for the examination of water and waste water, American Health Association, Washington D. C.
- [47] **Bolliger, H., R., Brenner, M., Ganshirt, H. and Mahgold, H., K.**, 1965. Thin layer chromatography a laboratory handbook, Edited by Egon Stahl, Berlin, Heidelberg-New York.
- [48] **Seidel, A. and Linke, W.**, 1965. Inorganic and metal-organic compounds, a compilation of solubility data from the periodical literature, 4th Edition, American Society, Washington, D. C.

EK A : MODEL EKSTRAKT FAZ ANALİZLERİ

Çizelge A.1 : Model ekstrakt faz analizleri.

Ekstrakt No	TÇM Analizi	1	2	Ekstrakt No	TÇM Analizi	1	2
1a	Boş balon tartımı, g	63.43	64.9785	1b	Boş balon tartımı, g	64.9814	63.8843
	Numune+ balon tartımı, g	83.1095	84.5866		Numune+ balon tartımı, g	84.6096	83.5050
	Buharlaştırma sonrası sabit tartım, g	64.2885	65.8345		Buharlaştırma sonrası sabit tartım, g	65.845	64.7464
	TÇM, g	0.8585	0.8560		TÇM, g	0.8636	0.8621
	TÇM, %	4.36	4.37		TÇM, %	4.40	4.39
	TÇM Ortalama, %	4.37			TÇM Ortalama, %	4.40	
	TÇM'deSYA Analizi				TÇM'deSYA Analizi		
	Kullanılan NaOH Normalitesi	0.1069	0.1069		Kullanılan NaOH Normalitesi	0.1069	0.1069
	Kullanılan NaOH, ml	24.85	24.86		Kullanılan NaOH, ml	25.2	25
	Asit Değeri	173.59	174.17		Asit Değeri	175.00	173.91
	SYA (top. çözülmüş maddedeki), %	86.80	87.08		SYA (top. çözülmüş maddedeki), %	87.50	86.95
	SYA (Ekstrakt Fazda), %	3.79	3.80		SYA (Ekstrakt Fazda), %	3.85	3.82
SYA Ortalama (Ekstrakt Fazda), %	3.79		SYA Ortalama (Ekstrakt Fazda), %	3.84			
Ekstrakt No	TÇM Analizi	1	2	Ekstrakt No	TÇM Analizi	1	2
1c	Boş balon tartımı, g	65.0418	65.1138	1d	Boş balon tartımı, g	65.1104	61.7008
	Numune+ balon tartımı, g	84.7809	84.838		Numune+ balon tartımı, g	84.6908	81.2943
	Buharlaştırma sonrası sabit tartım, g	65.8965	65.9694		Buharlaştırma sonrası sabit tartım, g	65.9694	62.5616
	TÇM, g	0.8547	0.8556		TÇM, g	0.8590	0.8608
	TÇM, %	4.33	4.34		TÇM, %	4.39	4.39
	TÇM Ortalama, %	4.34			TÇM Ortalama, %	4.39	
	TÇM'deSYA Analizi				TÇM'deSYA Analizi		
	Kullanılan NaOH Normalitesi	0.0975	0.0975		Kullanılan NaOH Normalitesi	0.1069	0.1069
	Kullanılan NaOH, ml	27.88	28.15		Kullanılan NaOH, ml	25.6	25.7
	Asit Değeri	178.42	179.96		Asit Değeri	178.73	179.05
	SYA (top. çözülmüş maddedeki), %	89.21	89.98		SYA (top. çözülmüş maddedeki), %	89.36	89.52
	SYA (Ekstrakt Fazda), %	3.86	3.90		SYA (Ekstrakt Fazda), %	3.92	3.93
SYA Ortalama (Ekstrakt Fazda), %	3.88		SYA Ortalama (Ekstrakt Fazda), %	3.93			

Çizelge A.1 : Model ekstrakt faz analizleri (devam).

Ekstrakt No	TÇM Analizi	1	2	Ekstrakt No	TÇM Analizi	1	2
2	Boş balon tartımı, g	65.1111	63.8809	3	Boş balon tartımı, g	65.1105	63.883
	Numune+ balon tartımı, g	84.732	83.4802		Numune+ balon tartımı, g	84.985	83.6878
	Buharlaştırma sonrası sabit tartım, g	66.9191	65.6836		Buharlaştırma sonrası sabit tartım, g	67.8286	66.5925
	TÇM, g	1.8080	1.8027		TÇM, g	2.7181	2.7095
	TÇM, %	9.21	9.20		TÇM, %	13.68	13.68
	TÇM Ortalama, %	9.21			TÇM Ortalama, %	13.68	
	TÇM'deSYA Analizi				TÇM'deSYA Analizi		
	Kullanılan NaOH Normalitesi	0.0998	0.0998		Kullanılan NaOH Normalitesi	0.0987	0.0987
	Kullanılan NaOH, ml	54.55	54.50		Kullanılan NaOH, ml	83	83
	Asit Değeri	168.92	169.26		Asit Değeri	169.08	169.62
	SYA (top. çözünmüş maddedeki), %	84.46	84.63		SYA (top. çözünmüş maddedeki), %	84.54	84.81
	SYA (Ekstrakt Fazda), %	7.78	7.78		SYA (Ekstrakt Fazda), %	11.56	11.60
	SYA Ortalama (Ekstrakt Fazda), %	7.78			SYA Ortalama (Ekstrakt Fazda), %	11.58	

EK B : DENEY KOŞULLARI VE ANALİZ VERİLERİ

Çizelge B.1 : Deney 1 koşulları ve analiz verileri.

Deney No 1	Deney Koşulları						Numunelerde SYA Analizleri								
	C _{SYA0} , % ağı.	T _{ter} °C	T _{kar} °C	n, rpm	m _{ekst.faz} g	m _{Ca(OH)2S} g	m _{Ca(OH)2k} g	Numune	t, dak	N _{NaOH}	V _{NaOH} ml	SYA giderilme verimi, %	Son Numune Analizi		
3.84	50	47.2	200	400.07	2.0124	18.1129	0	0	0.1069	24.41	0.00	TÇM Analizi	1	2	
							1	30	0.1069	20.84	14.63	Boş balon tartımı, g	63.4308	64.9796	
							2	60	0.1069	18.32	24.95	Numune+ balon tartımı, g	83.025	84.586	
							3	90	0.1069	15.48	36.58	Buharlaştırma sonrası sabit tartım, g	63.719	65.2705	
							4	120	0.1069	12.83	47.44	TÇM, g	0.2882	0.2909	
							5	150	0.1069	10.37	57.52	TÇM, %	1.47	1.48	
							6	180	0.1069	7.84	67.88	TÇM Ortalama, %	1.48		
							7	210	0.1069	5.55	77.26	TÇM'de SYA Analizi			
							8	240	0.1069	2.93	88.00	Kullanılan NaOH Normalitesi	0.1069	0.1069	
							9	270	0.1069	2.09	91.44	Kullanılan NaOH, ml	0.34	0.35	
							10	300	0.1069	1.30	94.67	Asit Değeri	7.07	7.22	
							11	330	0.1069	1.00	95.90	SYA (top. çözünmüş maddedeki), %	3.54	3.61	
							12	360	0.1069	0.70	97.13	SYA (Son Numunede), %	0.052	0.054	
							13	420	0.1069	0.25	98.98	SYA Ortalama (Son Numunede), %	0.053		
Son numune	423			98.62											

Çizelge B.2 : Deney 2 koşulları ve analiz verileri.

Deney No 2	Deney Koşulları						Numunelerde SYA Analizleri								
	C _{SYA0} , % ağı.	T _{ter} °C	T _{kar} °C	n, rpm	m _{ekst.faz} g	m _{Ca(OH)2S} g	m _{Ca(OH)2k} g	Numune	t, dak	N _{NaOH}	V _{NaOH} ml	SYA giderilme verimi %	Son Numune Analizi		
3.84	60	55.2	200	400.06	2.0124	2.0098	0	0	0.1069	24.79	0.00	TÇM Analizi	1	2	
							1	10	0.1069	24.35	1.77	Boş balon tartımı, g	61.7012	65.1106	
							2	20	0.1069	23.94	3.43	Numune+ balon tartımı, g	81.4765	84.8636	
							3	30	0.1069	23.56	4.96	Buharlaştırma sonrası sabit tartım, g	62.5017	65.9165	
							4	40	0.1069	23.19	6.45	TÇM, g	0.8005	0.8059	
							5	60	0.1069	22.56	9.00	TÇM, %	4.05	4.08	
							6	90	0.1069	21.63	12.75	TÇM Ortalama, %	4.07		
							7	120	0.1069	21.11	14.84	TÇM'de SYA Analizi			
							8	180	0.1069	19.92	19.65	Kullanılan NaOH Normalitesi	0.1069	0.1069	
							9	240	0.1069	19.46	21.50	Kullanılan NaOH, ml	19.63	19.6	
							10	300	0.1069	19.43	21.62	Asit Değeri	147.06	145.85	
							Son numune	313			22.40	SYA (top. çözünmüş maddedeki), %	73.53	72.93	
												SYA (Son Numunede), %	2.977	2.975	
												SYA Ortalama (Son Numunede), %	2.976		

Çizelge B.3 : Deney 3 koşulları ve analiz verileri.

Deney No 3	Deney Koşulları						Numunelerde SYA Analizleri								
	C _{SYA0} , % ağı.	T _{ter} °C	T _{kar} °C	n, rpm	m _{ekst.faz} g	m _{Ca(OH)2S} g	m _{Ca(OH)2k} g	Numune	t, dak	N _{NaOH}	V _{NaOH} ml	SYA giderilme verimi %	Son Numune Analizi		
3.79	60	55.4	200	400.06	1.9908	5.973	0	0	0.0987	26.11	0.00	TÇM Analizi	1	2	
							1	30	0.0987	23.43	10.26	Boş balon tartımı, g	65.1105	63.4307	
							2	60	0.0987	21.21	18.77	Numune+ balon tartımı, g	84.8106	83.1512	
							3	90	0.0987	19.17	26.58	Buharlaştırma sonrası sabit tartım, g	65.8395	64.156	
							4	120	0.0987	17.33	33.63	TÇM, g	0.7290	0.7253	
							5	150	0.0987	16.21	37.92	TÇM, %	3.70	3.68	
							6	180	0.0987	16.19	37.99	TÇM Ortalama, %	3.69		
							7	210	0.0987	16.17	38.07	TÇM'de SYA Analizi			
							8	240	0.0987	16.16	38.11	Kullanılan NaOH Normalitesi	0.0987	0.0987	
							Son numune	251			38.67	Kullanılan NaOH, ml	16.58	16.55	
												Asit Değeri	125.93	126.35	
												SYA (top. çözünmüş maddedeki), %	62.97	63.17	
												SYA (Son Numunede), %	2.330	2.323	
												SYA Ortalama (Son Numunede), %	2.327		

Çizelge B.4 : Deney 4 koşulları ve analiz verileri.

Deney No 4	Deney Koşulları						Numunelerde SYA Analizleri								
	C _{SYA0} , % ağı.	T _{ter} °C	T _{kar} °C	n, rpm	m _{ekst.faz} g	m _{Ca(OH)2S} g	m _{Ca(OH)2k} g	Numune	t, dak	N _{NaOH}	V _{NaOH} ml	SYA giderilme verimi %	Son Numune Analizi		
3.88	60	55.6	200	400.07	2.0375	8.1501	0	0	0.1069	24.71	0.00	TÇM Analizi	1	2	
							1	30	0.1069	20.86	15.58	Boş balon tartımı, g	64.9808	65.0412	
							2	60	0.1069	17.96	27.32	Numune+ balon tartımı, g	84.9246	84.897	
							3	90	0.1069	15.2	38.49	Buharlaştırma sonrası sabit tartım, g	65.5834	65.644	
							4	115	0.1069	13.76	44.31	TÇM, g	0.6026	0.6028	
							5	150	0.1069	13.57	45.08	TÇM, %	3.02	3.04	
							6	210	0.1069	13.37	45.89	TÇM Ortalama, %	3.03		
							7	270	0.1069	13.24	46.42	TÇM'de SYA Analizi			
							Son numune	270			48.72	Kullanılan NaOH Normalitesi	0.1069	0.1069	
												Kullanılan NaOH, ml	13.25	13.18	
												Asit Değeri	131.86	131.12	
												SYA (top. çözülmüş maddedeki), %	65.93	65.56	
												SYA (Son Numunede), %	1.992	1.990	
					SYA Ortalama (Son Numunede), %	1.991									

Çizelge B.5 : Deney 5 koşulları ve analiz verileri.

Deney No 5	Deney Koşulları						Numunelerde SYA Analizleri								
	C _{SYA0} , % ağı.	T _{ter} °C	T _{kar} °C	n, rpm	m _{ekst.faz} g	m _{Ca(OH)2S} g	m _{Ca(OH)2k} g	Numune	t, dak	N _{NaOH}	V _{NaOH} ml	SYA giderilme verimi %	Son Numune Analizi		
3.88	60	55.4	200	400.25	2.0384	12.2066	0	0	0.1069	23.57	0.00	TÇM Analizi	1	2	
							1	30	0.1069	18.52	21.43	Boş balon tartımı, g	65.0412	65.1118	
							2	60	0.1069	14.5	38.48	Numune+ balon tartımı, g	84.8236	84.8614	
							3	90	0.1069	11.05	53.12	Buharlaştırma sonrası sabit tartım, g	65.497	65.57	
							4	114	0.1069	9	61.82	TÇM, g	0.4558	0.4582	
							5	150	0.1069	8.64	63.34	TÇM, %	2.30	2.32	
							6	210	0.1069	8.29	64.83	TÇM Ortalama, %	2.31		
							7	245	0.1069	6.72	71.49	TÇM'de SYA Analizi			
							Son numune	245			74.29	Kullanılan NaOH Normalitesi	0.1069	0.1069	
												Kullanılan NaOH, ml	6.59	6.57	
												Asit Değeri	86.71	85.99	
												SYA (top. çözünmüş maddedeki), %	43.35	43.00	
												SYA (Son Numunede), %	0.999	0.998	
												SYA Ortalama (Son Numunede), %	0.999		

Çizelge B.6 : Deney 6 koşulları ve analiz verileri.

Deney No 6	Deney Koşulları						Numunelerde SYA Analizleri								
	C _{SYA0} , % ağı.	T _{ter} °C	T _{kar} °C	n, rpm	m _{ekst.faz} g	m _{Ca(OH)2S} g	m _{Ca(OH)2k} g	Numune	t, dak	N _{NaOH}	V _{NaOH} ml	SYA giderilme verimi %	Son Numune Analizi		
3.88	60	55.2	200	400.05	2.0374	18.3370	0	0	0.1069	23.02	0.00	TÇM Analizi	1	2	
							1	30	0.1069	16.07	30.19	Boş balon tartımı, g	63.4304	65.0414	
							2	60	0.1069	10.2	55.69	Numune+ balon tartımı, g	83.309	84.818	
							3	90	0.1069	5.04	78.11	Buharlaştırma sonrası sabit tartım, g	63.7788	65.3892	
							4	120	0.1069	2.85	87.62	TÇM, g	0.3484	0.3478	
							5	150	0.1069	2.72	88.18	TÇM, %	1.75	1.76	
							6	180	0.1069	2.52	89.05	TÇM Ortalama, %	1.76		
							7	210	0.1069	2.36	89.75	TÇM'de SYA Analizi			
							8	240	0.1069	2.16	90.62	Kullanılan NaOH Normalitesi	0.1069	0.1069	
							Son numune	255			91.65	Kullanılan NaOH, ml	2.15	2.14	
												Asit Değeri	37.01	36.90	
												SYA (top. çözünmüş maddedeki), %	18.50	18.45	
												SYA (Son Numunede), %	0.324	0.324	
												SYA Ortalama (Son Numunede), %	0.324		

Çizelge B.7 : Deney 7 koşulları ve analiz verileri.

Deney No 7	Deney Koşulları						Numunelerde SYA Analizleri								
	C _{SYAO} , % ağı.	T _{ter} °C	T _{kar} °C	n, rpm	m _{ekst.faz} g	m _{Ca(OH)2S} g	m _{Ca(OH)2k} g	Numune	t, dak	N _{NaOH}	V _{NaOH} ml	SYA giderilme verimi %	Son Numune Analizi		
3.79	70	64.5	250	400.03	1.9907	11.9420	0	0	0.0987	26.17	0.00	TÇM Analizi	1	2	
							1	30	0.0987	16.6	36.57	Boş balon tartımı, g	61.7019	63.8826	
							2	40	0.0987	13.63	47.92	Numune+ balon tartımı, g	81.3396	83.5072	
							3	48	0.0987	11.68	55.37	Buharlaştırma sonrası sabit tartım, g	62.1429	64.3232	
							4	60	0.0987	10.98	58.04	TÇM, g	0.4410	0.4406	
							5	90	0.0987	10.68	59.19	TÇM, %	2.25	2.25	
							6	120	0.0987	10.6	59.50	TÇM Ortalama, %	2.25		
							7	150	0.0987	10.57	59.61	TÇM'de SYA Analizi			
							Son numune	152			60.48	Kullanılan NaOH Normalitesi	0.0998	0.0998	
												Kullanılan NaOH, ml	1.91	1.92	
												Asit Değeri	24.25	24.40	
												SYA (top. çözülmüş maddedeki), %	12.12	12.20	
												SYA (Son Numunede), %	0.272	0.274	
												SYA Ortalama (Son Numunede), %	0.273		

Çizelge B.8 : Deney 8 koşulları ve analiz verileri.

Deney No 8	Deney Koşulları						Numunelerde SYA Analizleri								
	C _{SYAO} , % ağı.	T _{ter} °C	T _{kar} °C	n, rpm	m _{ekst.faz} g	m _{Ca(OH)2S} g	m _{Ca(OH)2k} g	Numune	t, dak	N _{NaOH}	V _{NaOH} ml	SYA giderilme verimi %	Son Numune Analizi		
3.84	70	64.5	250	400.06	2.0124	18.1155	0	0	0.1069	23.41	0.00	TÇM Analizi	1	2	
							1	30	0.1069	7.65	67.32	Boş balon tartımı, g	61.701	65.1115	
							2	45	0.1069	3.72	84.11	Numune+ balon tartımı, g	81.3737	84.722	
							3	75	0.1069	3.58	84.71	Buharlaştırma sonrası sabit tartım, g	62.0595	65.473	
							4	105	0.1069	3.46	85.22	TÇM, g	0.3585	0.3615	
							5	135	0.1069	3.39	85.52	TÇM, %	1.82	1.84	
							6	165	0.1069	3.34	85.73	TÇM Ortalama, %	1.83		
							Son numune	175			86.43	TÇM'de SYA Analizi			
												Kullanılan NaOH Normalitesi	0.1069	0.1069	
												Kullanılan NaOH, ml	3.41	3.41	
												Asit Değeri	57.04	56.57	
												SYA (top. çözünmüş maddedeki), %	28.52	28.29	
												SYA (Son Numunedeki), %	0.520	0.521	
												SYA Ortalama (Son Numunedeki), %	0.521		

Çizelge B.9 : Deney 9 koşulları ve analiz verileri.

Deney No 9	Deney Koşulları						Numunelerde SYA Analizleri							
	C _{SYAO} , % ağı.	T _{ter} °C	T _{kar} °C	n, rpm	m _{ekst.faz} g	m _{Ca(OH)2S} g	m _{Ca(OH)2k} g	Numune	t, dak	N _{NaOH}	V _{NaOH} ml	SYA giderilme verimi %	Son Numune Analizi	
3.93	70	64.5	250	400.05	2.0604	24.1540	0	0	0.1069	24.76	0.00	TÇM Analizi		
							1	30	0.1069	5.62	77.30	Boş balon tartımı, g	61.7011	63.88
							2	41	0.1069	0.95	96.16	Numune+ balon tartımı, g	81.3274	83.5418
							3	60	0.1069	0.12	99.52	Buharlaştırma sonrası sabit tartım, g	61.9536	64.14
							4	90	0.1069	0.00	100.00	TÇM, g	0.2525	0.2600
							Son numune	98			99.69	TÇM, %	1.29	1.32
												TÇM Ortalama, %	1.31	
												TÇM'de SYA Analizi		
												Kullanılan NaOH Normalitesi	0.1069	0.1069
												Kullanılan NaOH, ml	0.08	0.08
												Asit Değeri	1.90	1.85
												SYA (top. çözünmüş maddedeki), %	0.95	0.92
												SYA (Son Numunedeki), %	0.012	0.012
												SYA Ortalama (Son Numunedeki), %	0.012	

Çizelge B.10 : Deney 10 koşulları ve analiz verileri.

Deney No 10	Deney Koşulları						Numunelerde SYA Analizleri								
	C _{SYAO} , % ağı.	T _{ter} °C	T _{kar} °C	n, rpm	m _{ekst.faz} g	m _{Ca(OH)2S} g	m _{Ca(OH)2k} g	Numune	t, dak	N _{NaOH}	V _{NaOH} ml	SYA giderilme verimi %	Son Numune Analizi		
3.79	70	64.5	250	400.07	1.9908	35.8200	0	0	0.0987	22.63	0.00	TÇM Analizi	1	2	
							1	10	0.0987	13.33	41.10	Boş balon tartımı, g	63.881	65.0415	
							2	20	0.0987	1.44	93.64	Numune+ balon tartımı, g	83.5177	84.6589	
							3	30	0.0987	0.00	100.00	Buharlaştırma sonrası sabit tartım, g	64.27	65.4265	
							Son numune	35			99.68	TÇM, g	0.3890	0.3850	
												TÇM, %	1.98	1.96	
												TÇM Ortalama, %	1.97		
												TÇM'de SYA Analizi			
												Kullanılan NaOH Normalitesi	0.0987	0.0987	
												Kullanılan NaOH, ml	0.09	0.08	
												Asit Değeri	1.28	1.15	
												SYA (top. çözünmüş maddedeki), %	0.64	0.58	
												SYA (Son Numunede), %	0.013	0.011	
												SYA Ortalama (Son Numunede), %	0.012		

Çizelge B.11 : Deney 11 koşulları ve analiz verileri.

Deney No 11	Deney Koşulları						Numunelerde SYA Analizleri								
	C _{SYA0} , % ağı.	T _{ter} °C	T _{kar} °C	n, rpm	m _{ekst.faz} g	m _{Ca(OH)2S} g	m _{Ca(OH)2k} g	Numune	t, dak	N _{NaOH}	V _{NaOH} ml	SYA giderilme verimi %	Son Numune Analizi		
7.78	70	64.5	250	400.04	4.0840	24.5046	0	0	0.0998	53.6	0.00	TÇM Analizi	1	2	
							1	15	0.0998	38.74	27.72	Boş balon tartımı, g	65.0411	65.1129	
							2	30	0.0998	28.59	46.66	Numune+ balon tartımı, g	84.7455	84.8003	
							3	60	0.0998	25.67	52.11	Buharlaştırma sonrası sabit tartım, g	66.1104	66.1845	
							4	120	0.0998	25.09	53.19	TÇM, g	1.0693	1.0716	
							5	180	0.0998	24.78	53.77	TÇM, %	5.43	5.44	
							6	210	0.0998	24.53	54.24	TÇM Ortalama, %	5.435		
							7	240	0.0998	24.51	54.27	TÇM'de SYA Analizi			
							Son numune	240			54.67	Kullanılan NaOH Normalitesi	0.0998	0.0998	
												Kullanılan NaOH, ml	24.85	24.8	
												Asit Değeri	130.11	129.57	
												SYA (top. çözülmüş maddedeki), %	65.06	64.79	
												SYA (Son Numunede), %	3.530	3.526	
												SYA Ortalama (Son Numunede), %	3.528		

Çizelge B.12 : Deney 12 koşulları ve analiz verileri.

Deney No 12	Deney Koşulları						Numunelerde SYA Analizleri								
	C _{SYA0} , % ağı.	T _{ter} °C	T _{kar} °C	n, rpm	m _{ekst.faz} g	m _{Ca(OH)2S} g	m _{Ca(OH)2k} g	Numune	t, dak	N _{NaOH}	V _{NaOH} ml	SYA giderilme verimi %	Son Numune Analizi		
7.78	70	64.5	250	400.09	4.0845	49.021	0	0	0.0998	53.76	0.00	TÇM Analizi	1	2	
							1	15	0.0998	27.11	49.57	Boş balon tartımı, g	61.7019	63.8826	
							2	30	0.0998	8.58	84.04	Numune+ balon tartımı, g	81.3396	83.5072	
							3	45	0.0998	7.14	86.72	Buharlaştırma sonrası sabit tartım, g	62.1429	64.3232	
							4	75	0.0998	5.93	88.97	TÇM, g	0.4410	0.4406	
							5	135	0.0998	4.36	91.89	TÇM, %	2.25	2.25	
							6	195	0.0998	3.13	94.18	TÇM Ortalama, %	2.25		
							7	255	0.0998	2	96.28	TÇM'de SYA Analizi			
							8	285	0.0998	1.9	96.47	Kullanılan NaOH Normalitesi	0.0998	0.0998	
							Son numune	289			96.49	Kullanılan NaOH, ml	24.85	24.8	
												Asit Değeri	130.11	129.57	
												SYA (top. çözünmüş maddedeki), %	65.06	64.79	
												SYA (Son Numunede), %	3.530	3.526	
												SYA Ortalama (Son Numunede), %	3.528		

Çizelge B.13 : Deney 13 koşulları ve analiz verileri.

Deney No 13	Deney Koşulları						Numunelerde SYA Analizleri								
	C _{SYA0} , % ağı.	T _{ter} °C	T _{kar} °C	n, rpm	m _{ekst.faz} g	m _{Ca(OH)2S} g	m _{Ca(OH)2k} g	Numune	t, dak	N _{NaOH}	V _{NaOH} ml	SYA giderilme verimi %	Son Numune Analizi		
7.78	70	64.4	250	400.05	4.0841	73.404	0	0	0.0998	53.92	0.00	TÇM Analizi	1	2	
							1	10	0.0998	22.41	58.44	Boş balon tartımı, g	64.9792	63.4282	
							2	15	0.0998	7.52	86.05	Numune+ balon tartımı, g	84.605	83.0582	
							3	20	0.0998	0	100.00	Buharlaştırma sonrası sabit tartım, g	65.3498	63.7992	
							Son numune	22			99,98	TÇM, g	0.3706	0.3710	
												TÇM, %	1.89	1.89	
												TÇM Ortalama, %	1.89		
												TÇM'de SYA Analizi			
												Kullanılan NaOH Normalitesi	0.0998	0.0998	
												Kullanılan NaOH, ml	0.01	0.01	
												Asit Değeri	0.15	0.15	
												SYA (top. çözünmüş maddedeki), %	0.08	0.08	
												SYA (Son Numunede), %	0.001	0.001	
												SYA Ortalama (Son Numunede), %	0.001		

Çizelge B.14 : Deney 14 koşulları ve analiz verileri.

Deney No 14	Deney Koşulları						Numunelerde SYA Analizleri								
	C _{SYA0} , % ağı.	T _{ter} °C	T _{kar} °C	n, rpm	m _{ekst.faz} g	m _{Ca(OH)2S} g	m _{Ca(OH)2k} g	Numune	t, dak	N _{NaOH}	V _{NaOH} ml	SYA giderilme verimi %	Son Numune Analizi		
11.58	70	64.5	250	400.06	6.0775	36.4656	0	0	0.0987	80.2	0.00	TÇM Analizi	1	2	
							1	20	0.0987	47.95	40.21	Boş balon tartımı, g	63.881	61.7016	
							2	30	0.0987	43.1	46.26	Numune+ balon tartımı, g	83.879	81.6754	
							3	60	0.0987	40.88	49.03	Buharlaştırma sonrası sabit tartım, g	65.277	63.099	
							4	120	0.0987	38.14	52.44	TÇM, g	1.3960	1.3974	
							5	150	0.0987	37.97	52.66	TÇM, %	6.98	7	
							6	180	0.0987	36.9	53.99	TÇM Ortalama, %	6.988		
							7	210	0.0987	36.7	54.24	TÇM'de SYA Analizi			
							Son numune	225			55.57	Kullanılan NaOH Normalitesi	0.0987	0.0987	
												Kullanılan NaOH, ml	37.2	37.1	
												Asit Değeri	147.55	147.01	
												SYA (top. çözülmüş maddedeki), %	73.77	73.50	
												SYA (Son Numunede), %	5.150	5.142	
												SYA Ortalama (Son Numunede), %	5.146		

Çizelge B.15 : Deney 15 koşulları ve analiz verileri.

Deney No 15	Deney Koşulları						Numunelerde SYA Analizleri							
	C _{SYA0} , % ağı.	T _{ter} °C	T _{kar} °C	n, rpm	m _{ekst.faz} g	m _{Ca(OH)2S} g	m _{Ca(OH)2k} g	Numune	t, dak	N _{NaOH}	V _{NaOH} ml	SYA giderilme verimi %	Son Numune Analizi	
11.58	70	64.5	250	400.06	6.0775	72.9310	0	0	0.0987	79.9	0.00	TÇM Analizi	1	2
							1	17	0.0987	22.31	72.08	Boş balon tartımı, g	65.0407	64.9786
							2	30	0.0987	13.2	83.48	Numune+ balon tartımı, g	84.813	84.7972
							3	60	0.0987	11.45	85.67	Buharlaştırma sonrası sabit tartım, g	65.6408	65.598
							4	90	0.0987	10.34	87.06	TÇM, g	0.6001	0.6194
							5	120	0.0987	9.55	88.05	TÇM, %	3.04	3.13
							6	150	0.0987	8.62	89.21	TÇM Ortalama, %	3.085	
							7	180	0.0987	7.68	90.39	TÇM'de SYA Analizi		
							8	210	0.0987	6.49	91.88	Kullanılan NaOH Normalitesi	0.0987	0.0987
							9	270	0.0987	4	94.99	Kullanılan NaOH, ml	3	2.98
							10	300	0.0987	3.21	95.98	Asit Değeri	27.68	26.64
							11	330	0.0987	3.02	96.22	SYA (top. çözünmüş maddedeki), %	13.84	13.32
							Son numune	337			96.39	SYA (Son Numunede), %	0.42	0.416
					SYA Ortalama (Son Numunede), %	0.418								

Çizelge B.16 : Deney 16 koşulları ve analiz verileri.

Deney No 16	Deney Koşulları						Numunelerde SYA Analizleri								
	C _{SYA0} , % ağı.	T _{ter} °C	T _{kar} °C	n, rpm	m _{ekst.faz} g	m _{Ca(OH)2S} g	m _{Ca(OH)2k} g	Numune	t, dak	N _{NaOH}	V _{NaOH} ml	SYA giderilme verimi %	Son Numune Analizi		
11.58	70	64.5	250	400.05	6.0773	109.396	0	0	0.0987	78	0.00	TÇM Analizi	1	2	
							1	17	0.0987	0	100	Boş balon tartımı, g	61.698	65.5318	
							2	30	0.0987	0	100	Numune+ balon tartımı, g	81.369	83.2337	
							Son numune	33			99.91	Buharlaştırma sonrası sabit tartım, g	62.3236	64.1518	
												TÇM, g	0.6256	0.6200	
												TÇM, %	3.18	3.15	
												TÇM Ortalama, %	3.165		
												TÇM'de SYA Analizi			
												Kullanılan NaOH Normalitesi	0.0987	0.0987	
												Kullanılan NaOH, ml	0.08	0.07	
												Asit Değeri	0.71	0.63	
												SYA (top. çözünmüş maddedeki), %	0.35	0.31	
												SYA (Son Numunede), %	0.011	0.010	
												SYA Ortalama (Son Numunede), %	0.0105		

Çizelge B.17 : Deney 17 koşulları ve analiz verileri.

Deney No 17	Deney Koşulları						Numunelerde SYA Analizleri								
	C _{SYA0} , % ağı.	T _{ter} °C	T _{kar} °C	n, rpm	m _{ekst.faz} g	m _{Ca(OH)2S} g	m _{Ca(OH)2k} g	Numune	t, dak	N _{NaOH}	V _{NaOH} ml	SYA giderilme verimi, %	Son Numune Analizi		
3.93	70	63.9	250 man-yetik	400.05	2.0604	12.3360	0	0	0.1069	23.83	0.00	TÇM Analizi	1	2	
							1	30	0.1069	12.76	46.45	Boş balon tartımı, g	64.9788	65.1118	
							2	50	0.1069	9.73	59.17	Numune+ balon tartımı, g	84.6822	84.7394	
							3	60	0.1069	9.51	60.09	Buharlaştırma sonrası sabit tartım, g	65.5012	65.6438	
							4	90	0.1069	9.28	61.06	TÇM, g	0.5224	0.5320	
							5	120	0.1069	9.11	61.77	TÇM, %	2.65	2.71	
							Son numune	150			65.114	TÇM Ortalama, %	2.68		
												TÇM'de SYA Analizi			
												Kullanılan NaOH Normalitesi	0.1069	0.1069	
												Kullanılan NaOH, ml	8.98	9	
												Asit Değeri	103.09	101.45	
												SYA (top. çözünmüş maddedeki), %	51.54	50.73	
												SYA (Son Numunede), %	1.367	1.375	
												SYA Ortalama (Son Numunede), %	1.371		

Çizelge B.18 : Deney 18 koşulları ve analiz verileri.

Deney No 18	Deney Koşulları						Numunelerde SYA Analizleri								
	C _{SYAO} , % ağı.	T _{ter} °C	T _{kar} °C	n, rpm	m _{ekst.faz} g	m _{Ca(OH)2S} g	m _{Ca(OH)2k} g	Numune	t, dak	N _{NaOH}	V _{NaOH} ml	SYA giderilme verimi %	Son Numune Analizi		
3.93	70	64.5	150	400.07	2.0605	18.1150	0	0		24.74	0.00	TÇM Analizi	1	2	
							1	30		10.45	57.76	Boş balon tartımı, g	65.0408	63.431	
							2	50		4.79	80.64	Numune+ balon tartımı, g	84.6735	83.0765	
							3	60		4.24	82.86	Buharlaştırma sonrası sabit tartım, g	65.343	63.7288	
							4	90		3.44	86.10	TÇM, g	0.3022	0.2978	
							5	120		2.98	87.95	TÇM, %	1.54	1.52	
							6	150		2.64	89.33	TÇM Ortalama, %	1.53		
							7	180		2.32	90.62	TÇM'de SYA Analizi			
							8	210		2.1	91.51	Kullanılan NaOH Normalitesi	0.1069	0.1069	
							Son numune	220			91.85	Kullanılan NaOH, ml	2.09	2.10	
												Asit Değeri	41.48	42.28	
												SYA (top. çözünmüş maddedeki), %	20.74	21.14	
												SYA (Son Numunedeki), %	0.319	0.321	
												SYA Ortalama (Son Numunedeki), %	0.320		

Çizelge B.19 : Deney 19 koşulları ve analiz verileri.

Deney No 19	Deney Koşulları						Numunelerde SYA Analizleri								
	C _{SYAO} , % ağı.	T _{ter} °C	T _{kar} °C	n, rpm	m _{ekst.faz} g	m _{Ca(OH)2S} g	m _{Ca(OH)2k} g	Numune	t, dak	N _{NaOH}	V _{NaOH} ml	SYA giderilme verimi %	Son Numune Analizi		
3.84	70	64.5	200	400.04	2.0123	18.1155	0	0	0.1069	23,85	0.00	TÇM Analizi	1	2	
							1	30	0.1069	8.81	63.06	Boş balon tartımı, g	65.1112	61.6958	
							2	45	0.1069	5.36	77.53	Numune+ balon tartımı, g	84.9038	81.455	
							3	75	0.1069	4.27	82.10	Buharlaştırma sonrası sabit tartım, g	65.479	62.069	
							4	105	0.1069	3.9	83.65	TÇM, g	0.3678	0.3732	
							5	135	0.1069	3.71	84.44	TÇM, %	1.86	1.89	
							6	165	0.1069	3.52	85.24	TÇM Ortalama, %	1.875		
							7	195	0.1069	3.34	86	TÇM'de SYA Analizi			
							Son numune	200			86.52	Kullanılan NaOH Normalitesi	0.1069	0.1069	
												Kullanılan NaOH, ml	3.41	3.41	
												Asit Değeri	55.60	54.80	
												SYA (top. çözülmüş maddedeki), %	27.80	27.40	
												SYA (Son Numunede), %	0.517	0.517	
												SYA Ortalama (Son Numunede), %	0.517		

Çizelge B.20 : Deney 20 koşulları ve analiz verileri.

Deney No 20	Deney Koşulları						Numunelerde SYA Analizleri								
	C _{SYA0} , % ağı.	T _{ter} °C	T _{kar} °C	n, rpm	m _{ekst.faz} g	m _{Ca(OH)2S} g	m _{Ca(OH)2k} g	Numune	t, dak	N _{NaOH}	V _{NaOH} ml	SYA giderilme verimi, %	Son Numune Analizi		
11.58	60	5545	200 manyet	400.07	6.0776	6.0778	0	0	0.0987	78	0.00	TÇM Analizi	1	2	
							1	30	0.0987	72.46	7.10	Boş balon tartımı, g	63.8809	65.1128	
							2	60	0.0987	70.77	9.27	Numune+ balon tartımı, g	83.7376	85.0148	
							3	180	0.0987	69.8	10.51	Buharlaştırma sonrası sabit tartım, g	66.7205	67.9632	
							Son numune	190			10.77	TÇM, g	2.8396	2.8504	
												TÇM, %	14.31	14.32	
												TÇM Ortalama, %	14.315		
												TÇM'de SYA Analizi			
												Kullanılan NaOH Normalitesi	0.0987	0.0987	
												Kullanılan NaOH, ml	74.1	74.3	
												Asit Değeri	144.49	144.33	
												SYA (top. çözünmüş maddedeki), %	72.25	72.17	
												SYA (Son Numunede), %	10.335	10.336	
												SYA Ortalama (Son Numunede), %	10.3355		

Çizelge B.21 : Deney 21 koşulları ve analiz verileri.

Deney No 21	Deney Koşulları						Numunelerde SYA Analizleri								
	C_{SYAO} , % ağı.	T_{ter} °C	T_{kar} °C	n, rpm	m _{ekst.faz} g	m _{Ca(OH)2S} g	m _{Ca(OH)2k} g	Numune	t, dak	N_{NaOH}	V_{NaOH} ml	SYA giderilme verimi %	Son Numune Analizi		
4.30	70	64.4	250	400.07	2.2536	40.560	0	0	0.0998	30.34	0.00	TÇM Analizi	1	2	
							1	4	0.0998	0	100	Boş balon tartımı, g	63.4294	64.977	
							Son numune	5			99.32	Numune+ balon tartımı, g	83.098	84.6781	
												Buharlaştırma sonrası sabit tartım, g	64.1028	65.6482	
												TÇM, g	0.6734	0.6712	
												TÇM, %	3.42	3.41	
												TÇM Ortalama, %	1.75	1.67	
												TÇM'de SYA Analizi			
												Kullanılan NaOH Normalitesi	0.0998	0.0998	
												Kullanılan NaOH, ml	0.87	0.83	
												Asit Değeri	1.75	1.67	
												SYA (top. çözünmüş maddedeki), %	0.87	0.83	
												SYA (Son Numunede), %	0.03	0.028	
												SYA Ortalama (Son Numunede), %	0.029		

Çizelge B.22 : Deney 22 koşulları ve analiz verileri.

Deney No 22	Deney Koşulları						Numunelerde SYA Analizleri								
	C _{SYA0} , % ağı.	T _{ter} °C	T _{kar} °C	n, rpm	m _{ekst.faz} g	m _{Ca(OH)2S} g	m _{Ca(OH)2k} g	Numune	t, dak	N _{NaOH}	V _{NaOH} ml	SYA giderilme verimi %	Son Numune Analizi		
4.17	70	64.4	250	400.07	2.1897	19.7082	0	0	0.0998	29.2	0.00	TÇM Analizi	1	2	
							1	1	0.0998	8.1	72.26	Boş balon tartımı, g	65.112	63.861	
							2	4	0.0998	7.6	73.97	Numune+ balon tartımı, g	84.7278	83.4784	
							3	10	0.0998	7.29	75.03	Buharlaştırma sonrası sabit tartım, g	65.8609	64.6106	
							4	20	0.0998	6.95	76.20	TÇM, g	0.7489	0.7496	
							5	35	0.0998	6.64	77.26	TÇM, %	3.82	3.82	
							6	75	0.0998	6.25	78.60	TÇM Ortalama, %	3.82		
							7	135	0.0998	5.3	81.85	TÇM'de SYA Analizi			
							8	165	0.0998	5	82.88	Kullanılan NaOH Normalitesi	0.0998	0.0998	
							9	195	0.0998	4.48	84.66	Kullanılan NaOH, ml	4.38	4.39	
							10	225	0.0998	4.38	85	Asit Değeri	32.74	32.79	
							Son numune	225			84.99	SYA (top. çözünmüş maddedeki), %	16.37	16.39	
												SYA (Son Numunede), %	0.625	0.626	
												SYA Ortalama (Son Numunede), %	0.6255		

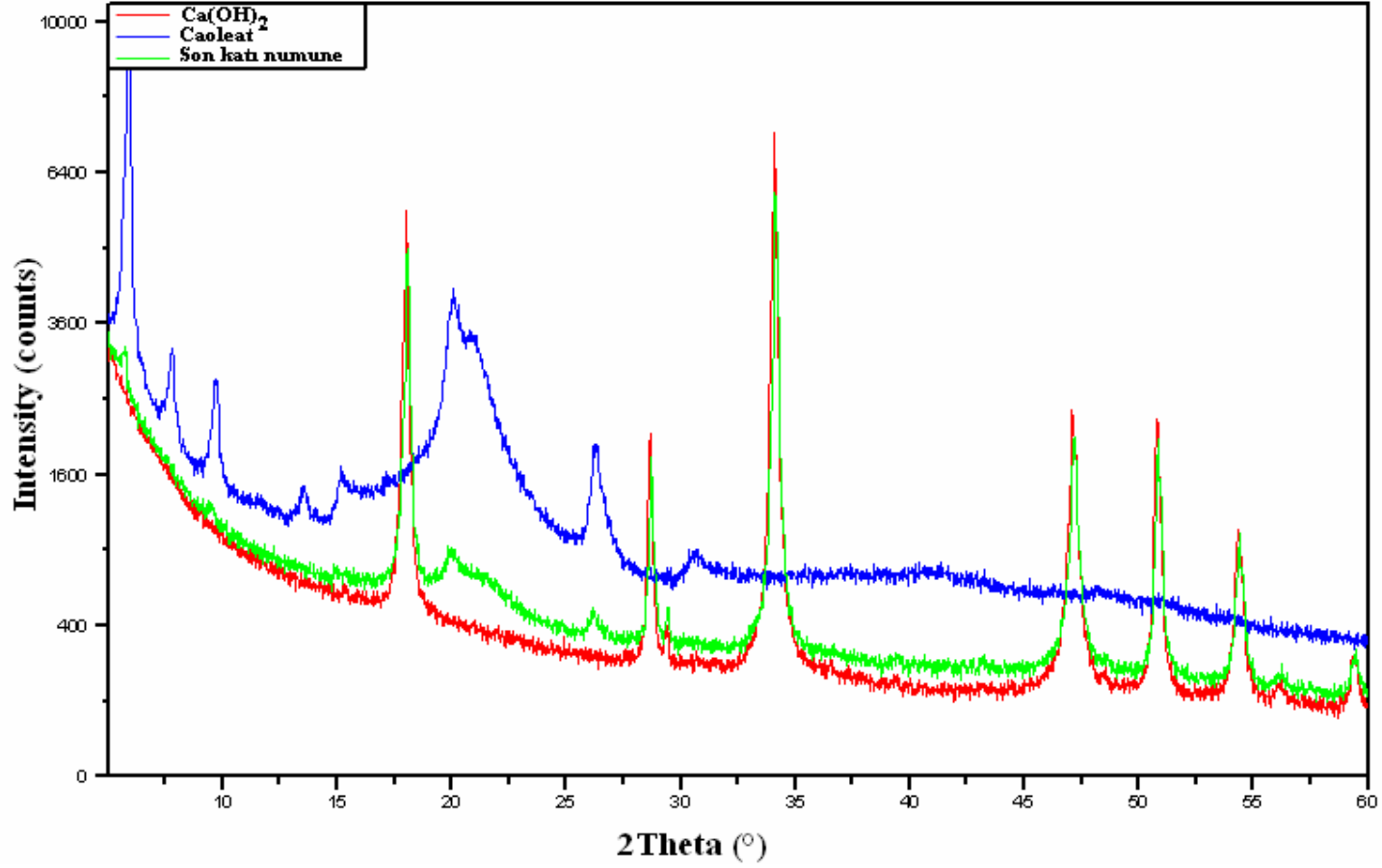
Çizelge B.23 : Deney 23 koşulları ve analiz verileri.

Deney No 23	Deney Koşulları						Numunelerde SYA Analizleri								
	C _{SYA0} , % ağı.	T _{ter} °C	T _{kar} °C	n, rpm	m _{ekst.faz} g	m _{Ca(OH)2S} g	m _{Ca(OH)2k} g	Numune	t, dak	N _{NaOH}	V _{NaOH} ml	SYA giderilme verimi %	Son Numune Analizi		
4.25	70	64.5	250	400.05	2.2283	40.1092	0	0	0.0998	29.33	0.00	TÇM Analizi	1	2	
							1	4	0.0998	17.68	39.72	Boş balon tartımı, g	61.7034	63.8844	
							2	10	0.0998	10.42	64.42	Numune+ balon tartımı, g	81.2777	83.4594	
							3	20	0.0998	2.1	92.84	Buharlaştırma sonrası sabit tartım, g	62.3042	64.4861	
							4	25	0.0998	0.79	97.31	TÇM, g	0.6008	0.6017	
							5	30	0.0998	0	100	TÇM, %	3.07	3.07	
							Son numune	30			99.33	TÇM Ortalama, %	3.07		
												TÇM'de SYA Analizi			
												Kullanılan NaOH Normalitesi	0.0998	0.0998	
												Kullanılan NaOH, ml	0.2	0.2	
												Asit Değeri	1.86	1.86	
												SYA (top. çözünmüş maddedeki), %	0.93	0.93	
												SYA (Son Numunede), %	0.029	0.029	
												SYA Ortalama (Son Numunede), %	0.029		

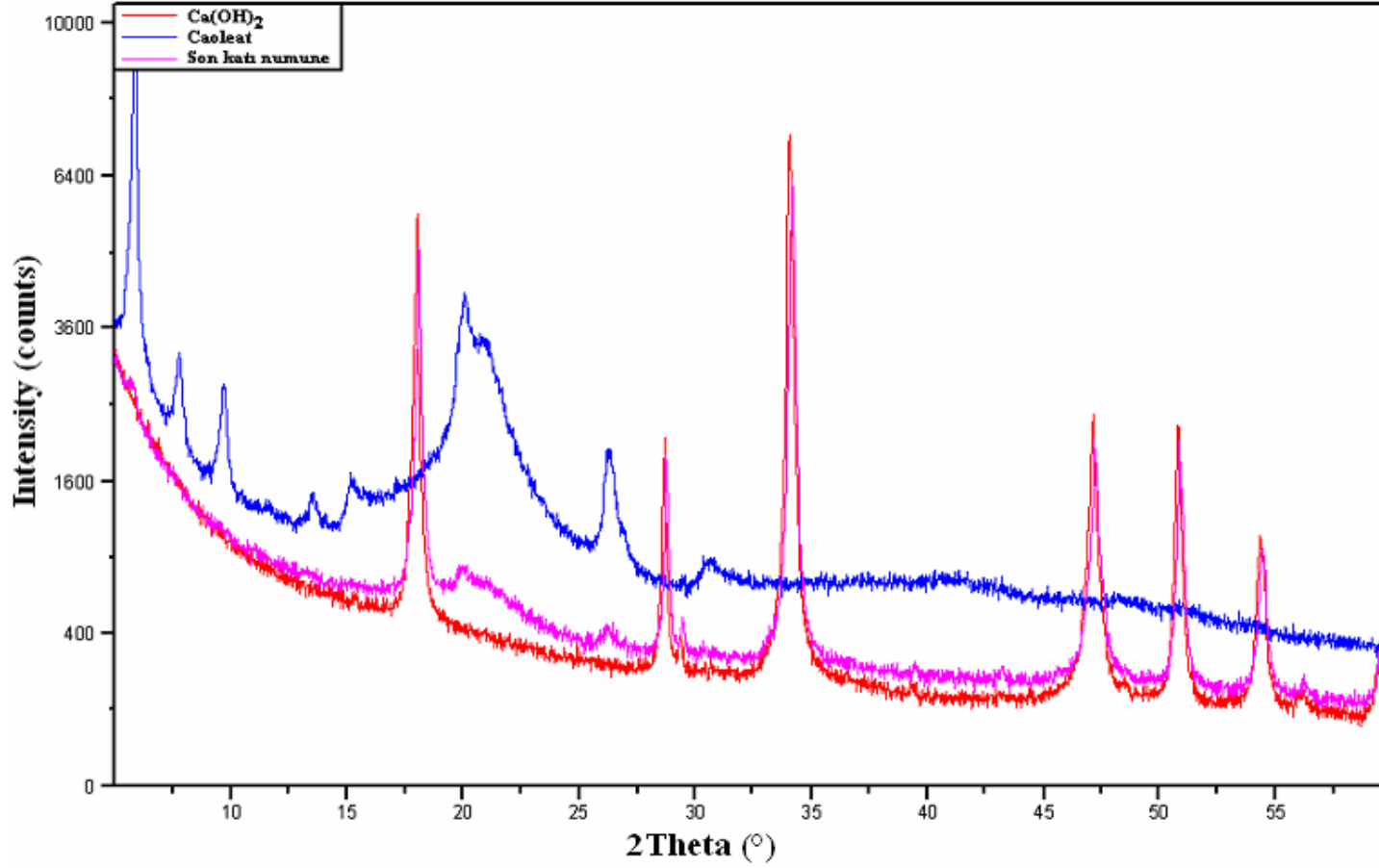
Çizelge B.24 : Deney 24 koşulları ve analiz verileri.

Deney No 24	Deney Koşulları						Numunelerde SYA Analizleri								
	C _{SYAO} , % ağı.	T _{ter} °C	T _{kar} °C	n, rpm	m _{ekst.faz} g	m _{Ca(OH)2S} g	m _{Ca(OH)2k} g	Numune	t, dak	N _{NaOH}	V _{NaOH} ml	SYA giderilme verimi %	Son Numune Analizi		
4.08	70	64.4	250	400.04	2.1428	39.0120	0	0	0.10145	27.62	0.00	TÇM Analizi	1	2	
							1	4	0.10145	8.34	69.80	Boş balon tartımı, g	63.4312	65.1112	
							2	8	0.10145	4.38	84.14	Numune+ balon tartımı, g	83.0890	84.7619	
							3	11	0.10145	1.32	95.22	Buharlaştırma sonrası sabit tartım, g	64.0852	65.7582	
							4	14	0.10145	0	100	TÇM, g	0.6540	0.6470	
							Son numune	24			99.27	TÇM, %	3.33	3.29	
												TÇM Ortalama, %	3.31		
												TÇM'de SYA Analizi			
												Kullanılan NaOH Normalitesi	0.10145	0.10145	
												Kullanılan NaOH, ml	0.21	0.20	
												Asit Değeri	1.83	1.76	
												SYA (top. çözünmüş maddedeki), %	0.91	0.88	
												SYA (Son Numunede), %	0.03	0.029	
												SYA Ortalama (Son Numunede), %	0.0295		

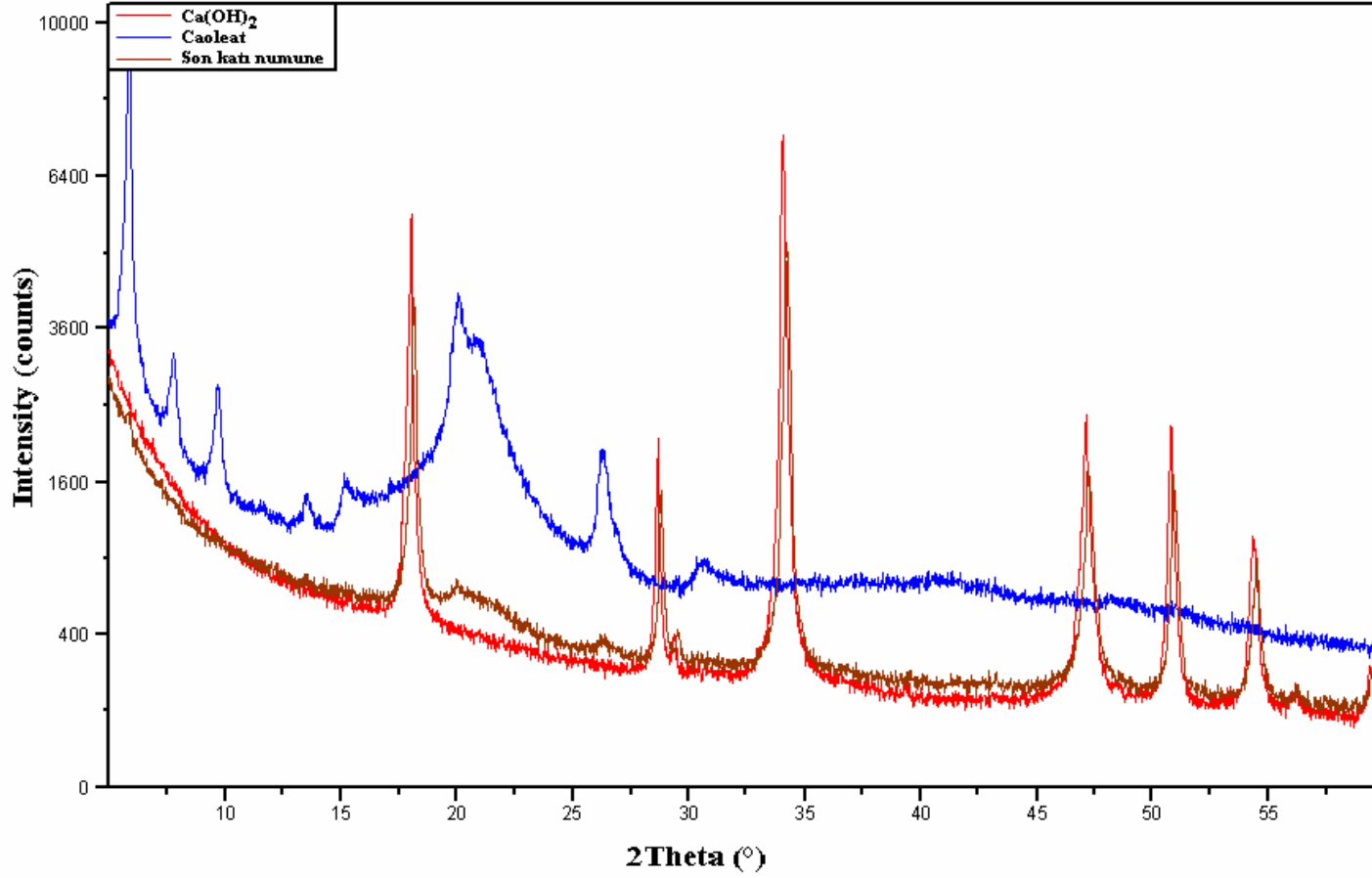
EK C : KATI FAZ X-IŞINLARI KİRİNİM ANALİZ SONUÇLARI



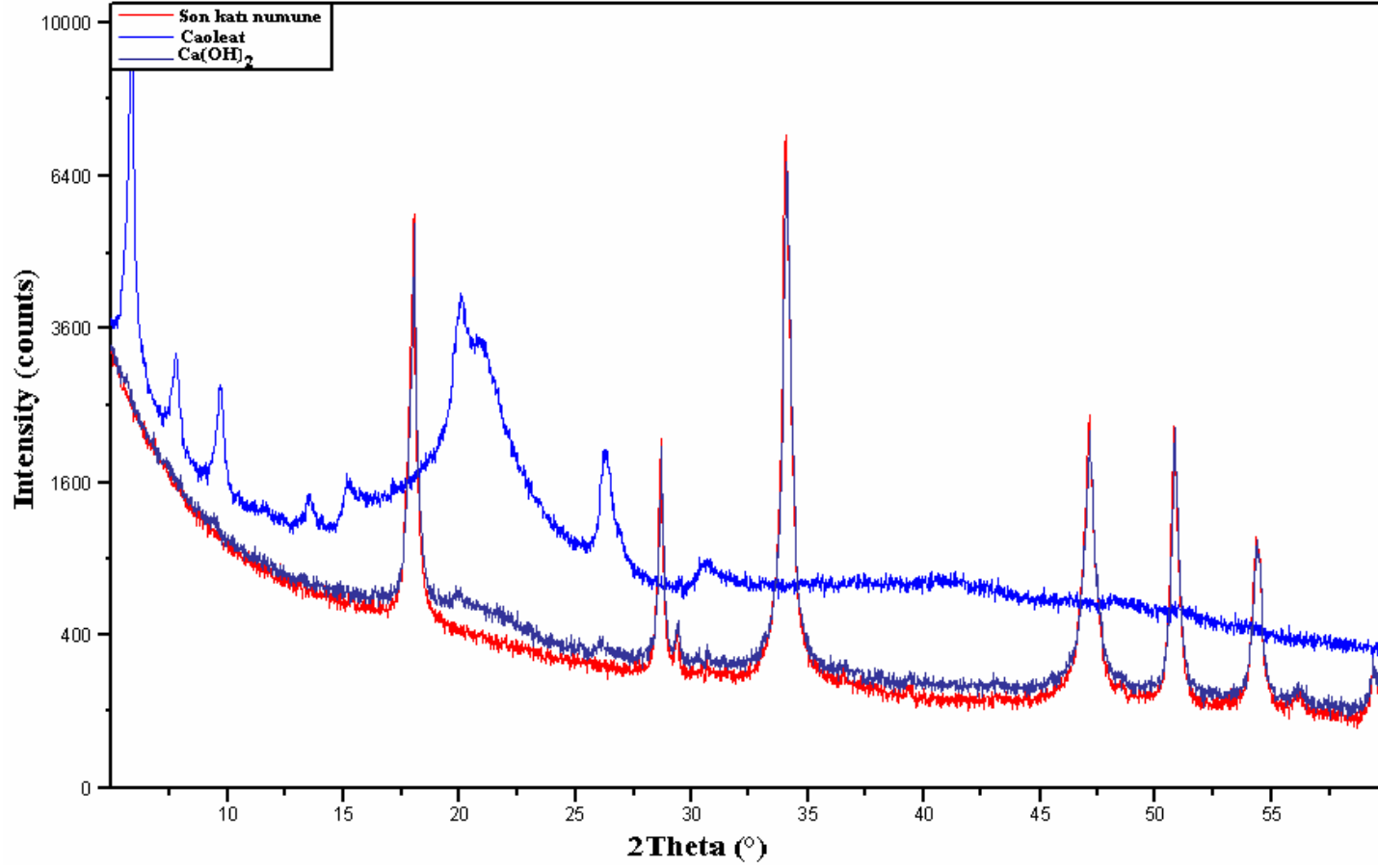
Şekil C.1 : $C_{SYA(0)}$ değeri %3.84 olan model ekstrakt fazdan, $m_{Ca(OH)2K}/m_{Ca(OH)2s} = 1$ oranında gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen son katı fazın X-ışınları kırınım diyagramının kalsiyum oleat ve kalsiyum hidroksitin X-ışınları kırınım diyagramları ile kıyaslanması (Deney No:2).



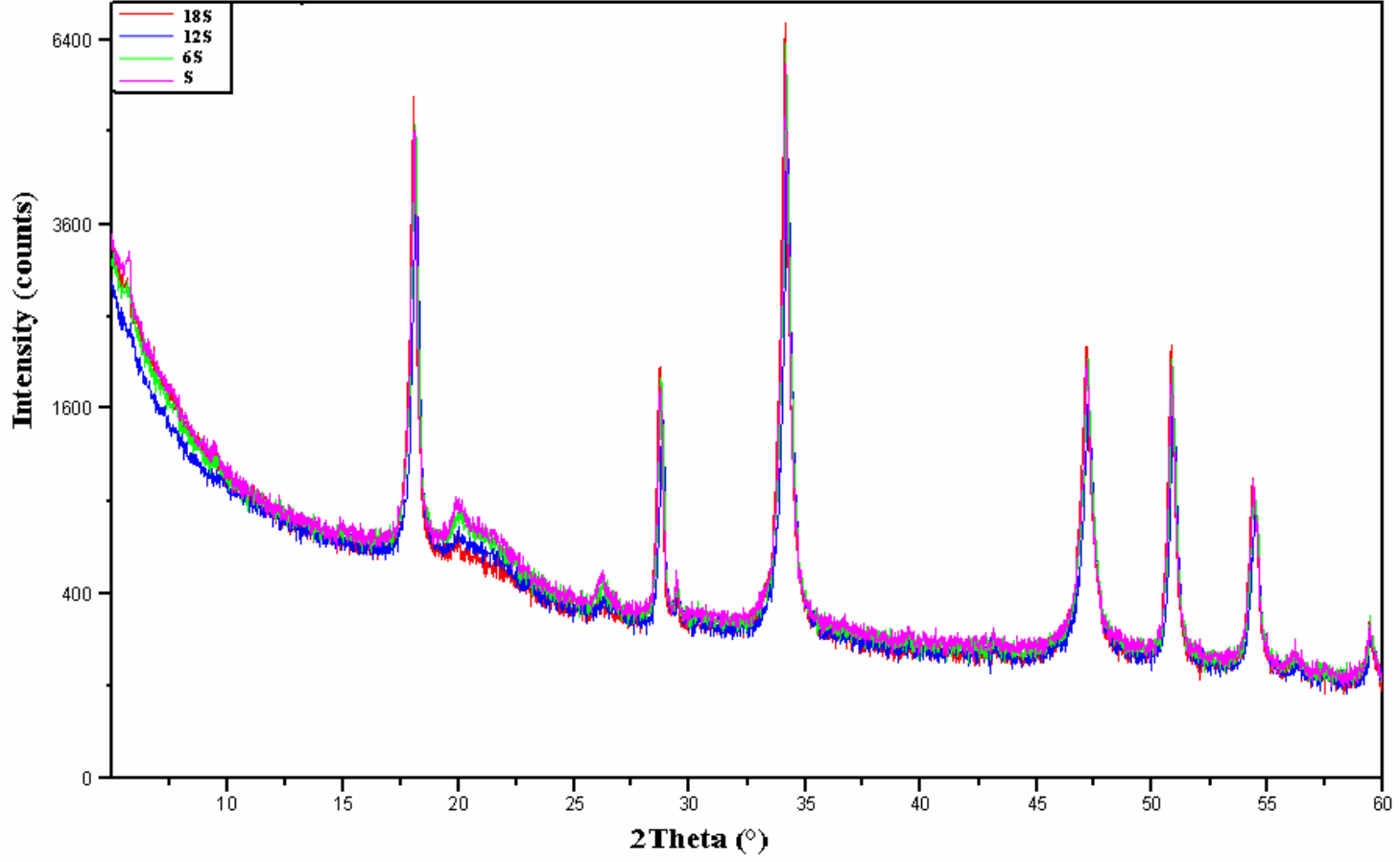
Şekil C.2 : $C_{\text{SYA}(0)}$ değeri %3.79 olan model ekstrakt fazdan, $m_{\text{Ca(OH)}_2\text{K}}/m_{\text{Ca(OH)}_2\text{S}} = 6$ oranında gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen son katı fazın X-ışınları kırınım diyagramının kalsiyum oleat ve kalsiyum hidroksitin X-ışınları kırınım diyagramları ile kıyaslanması (Deney No:7).



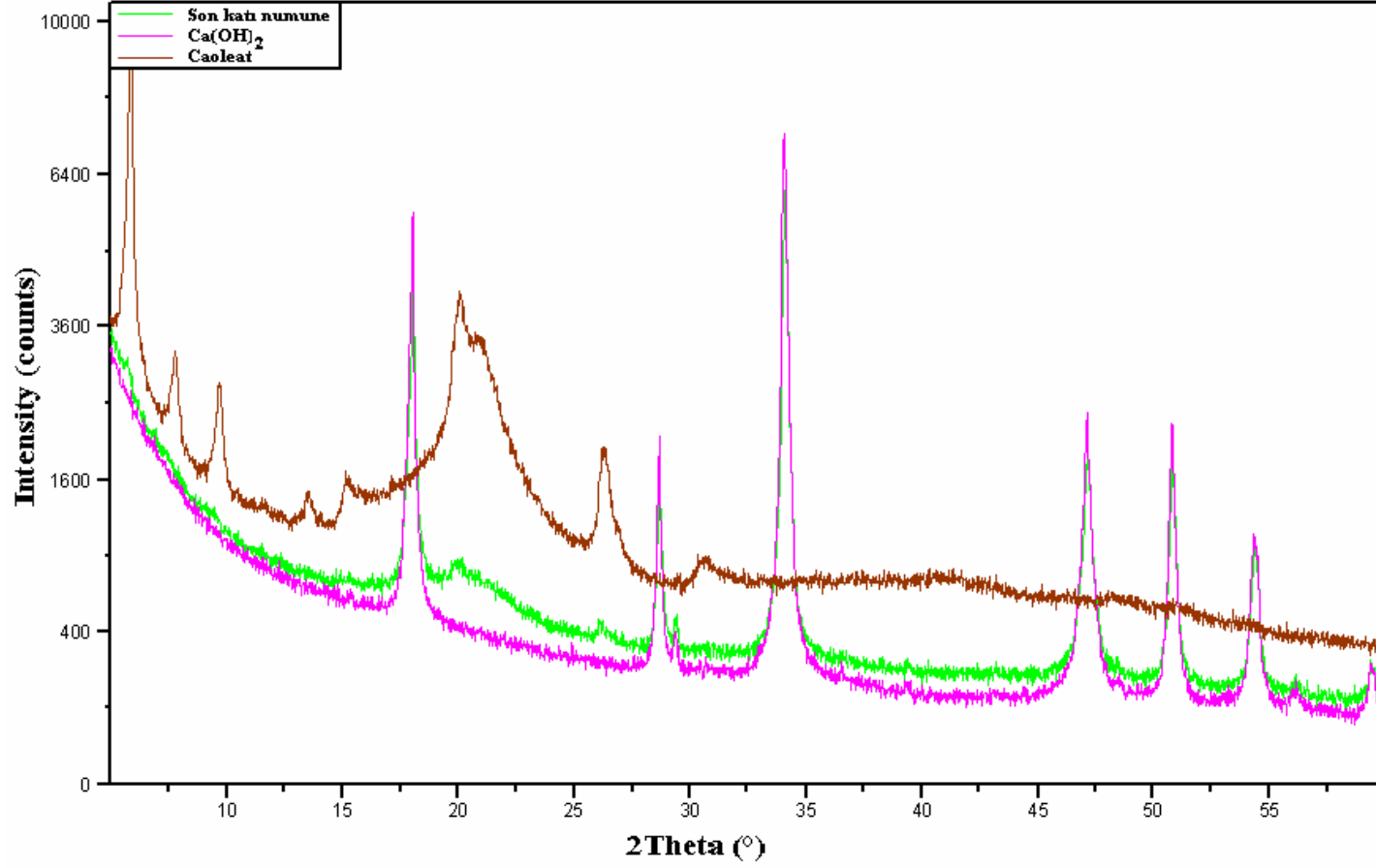
Şekil C.3 : $C_{\text{SYA}(0)}$ değeri %3.93 olan model ekstrakt fazdan, $m_{\text{Ca(OH)}_2\text{k}}/m_{\text{Ca(OH)}_2\text{s}} = 12$ oranında gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen son katı fazın X-ışınları kırınım diyagramının kalsiyum oleat ve kalsiyum hidroksitin X-ışınları kırınım diyagramları ile kıyaslanması (Deney No:9).



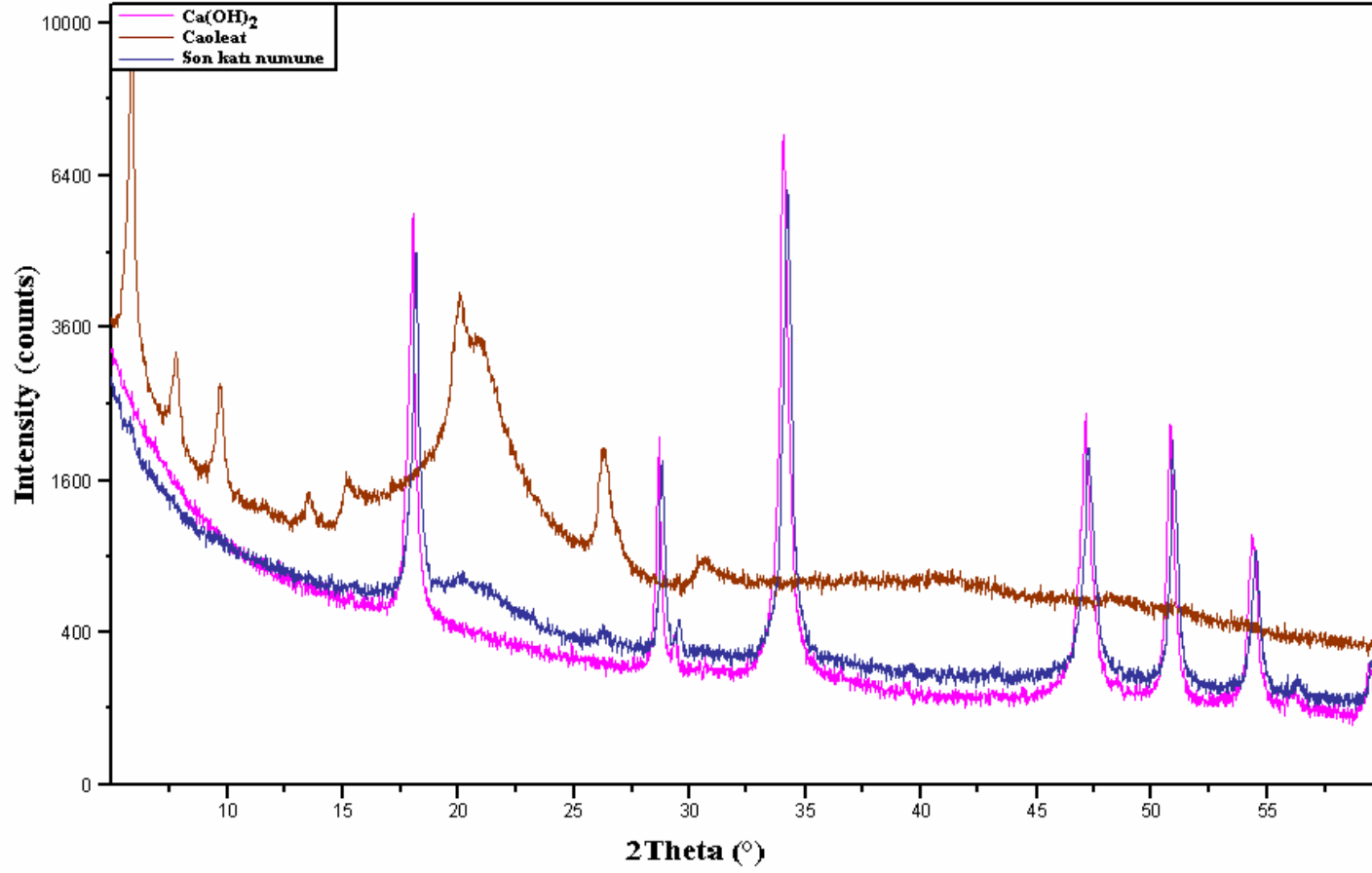
Şekil C.4 : $C_{SYA(0)}$ değeri %3.79 olan model ekstrakt fazdan, $m_{Ca(OH)_{2k}}/m_{Ca(OH)_{2s}} = 18$ oranında gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen son katı fazın X-ışınları kırınım diyagramının kalsiyum oleat ve kalsiyum hidroksitin X-ışınları kırınım diyagramları ile kıyaslanması (Deney No:10).



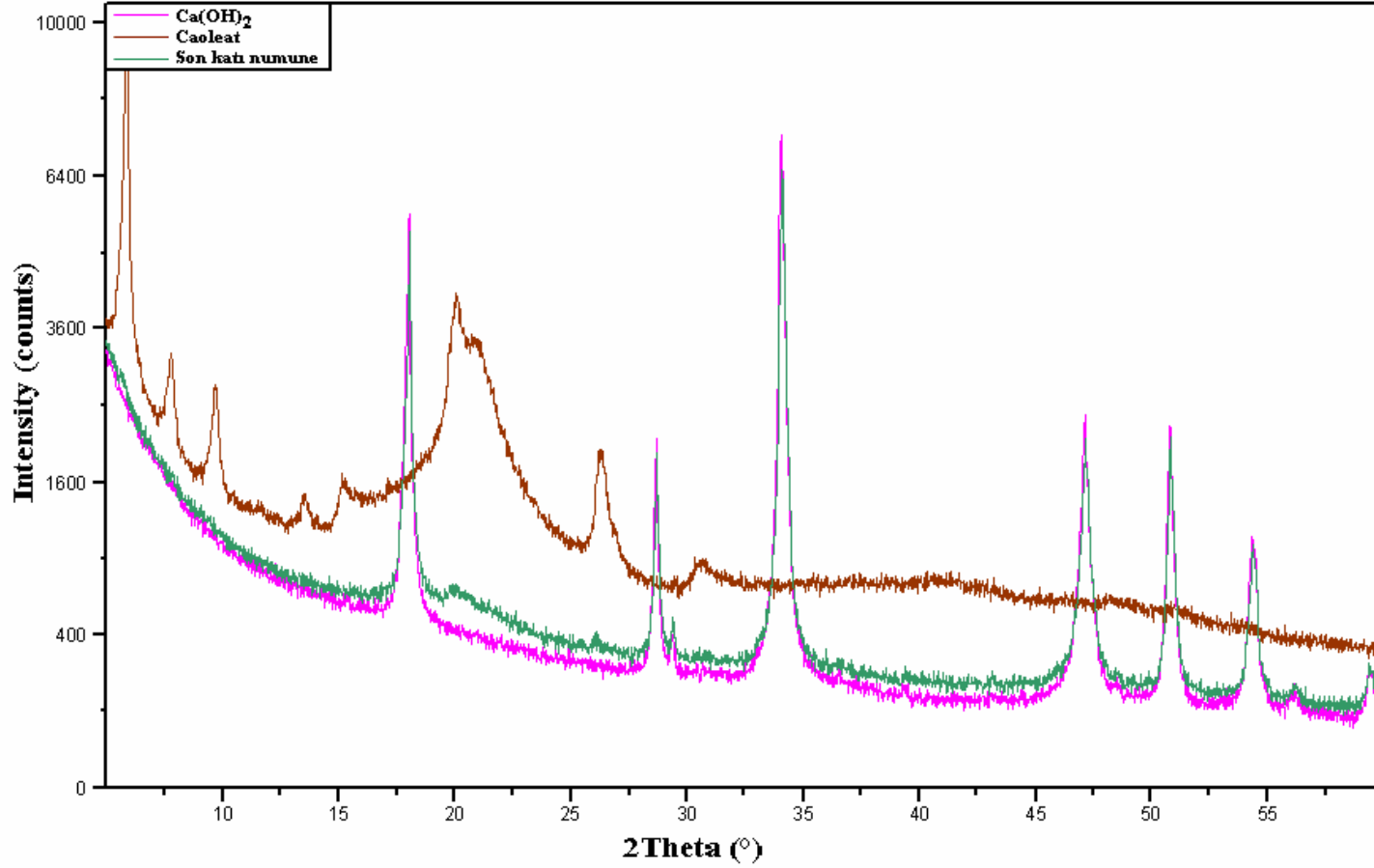
Şekil C.5 : $C_{SYA(0)}$ değeri $\%3.86 \pm 0.07$ olan model ekstrakt fazdan, $m_{Ca(OH)_2k}/m_{Ca(OH)_2s} = S=1-6-12-18$ oranlarında gerçekleştirilen reaksiyonlarla elde edilen son katı fazlarının X-ışınları kırınım diyagramlarının karşılaştırılması (Deney No:2,7,9,10).



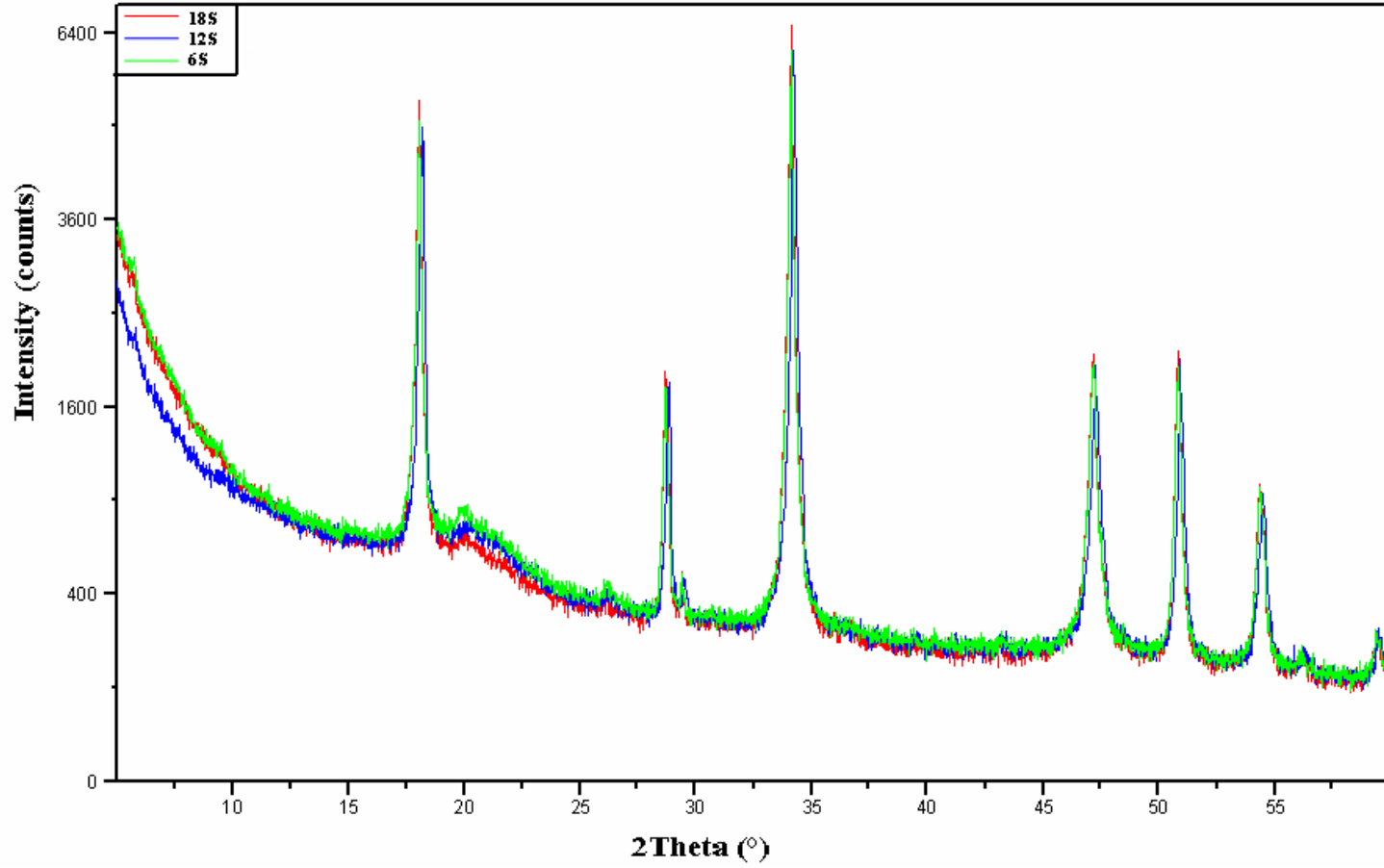
Şekil C.6 : $C_{SYA(0)}$ değeri %7.78 olan model ekstrakt fazdan, $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s} = 6$ oranında gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen son katı fazın X-ışınları kırınım diyagramının kalsiyum oleat ve kalsiyum hidroksitin X-ışınları kırınım diyagramları ile kıyaslanması (Deney No:11).



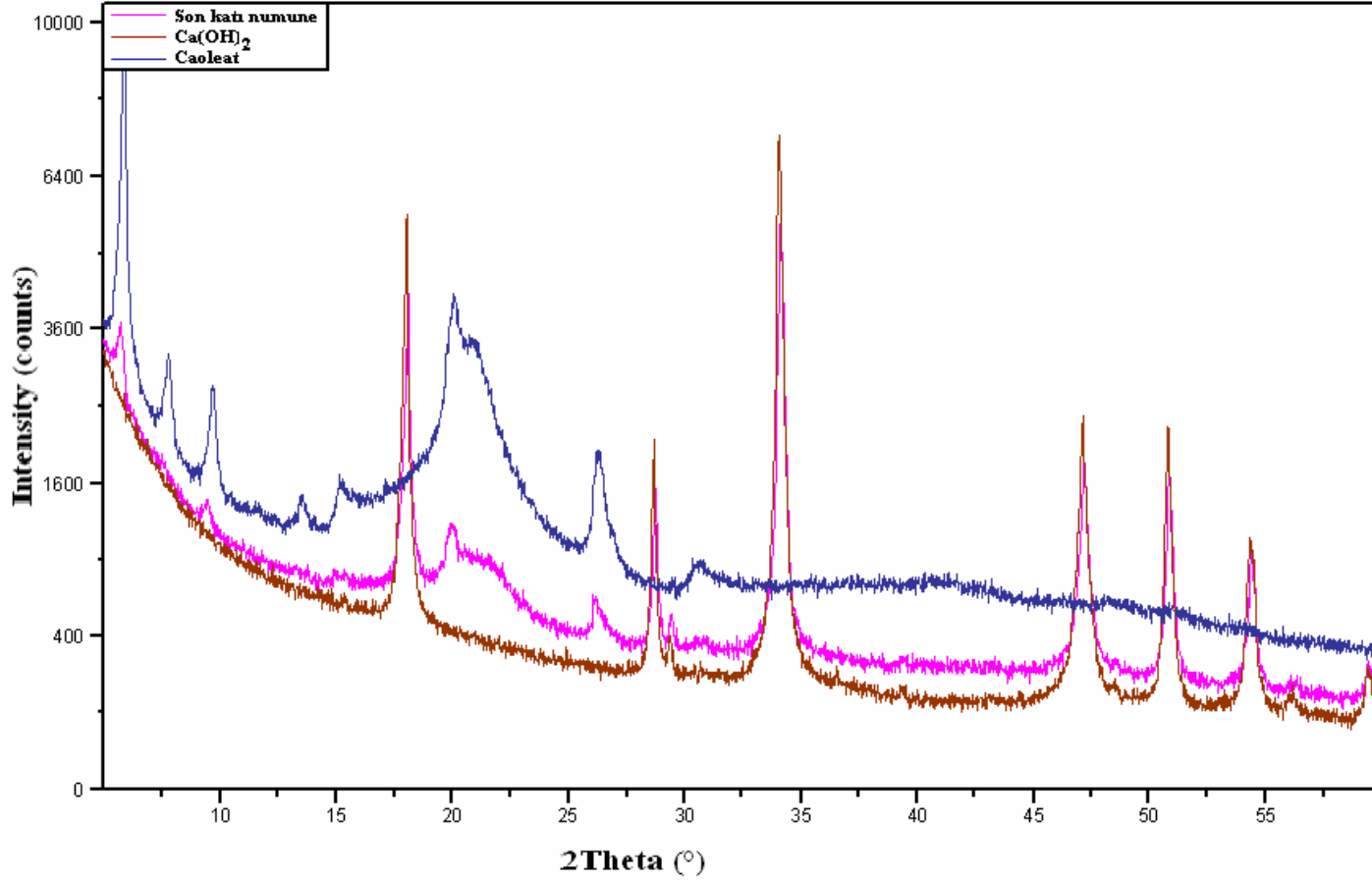
Şekil C.7 : $C_{\text{SYA}(0)}$ değeri %7.78 olan model ekstrakt fazdan, $m_{\text{Ca(OH)}_2\text{k}}/m_{\text{Ca(OH)}_2\text{s}} = 12$ oranında gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen son katı fazın X-ışınları kırınım diyagramının kalsiyum oleat ve kalsiyum hidroksitin X-ışınları kırınım diyagramları ile kıyaslanması (Deney No:12).



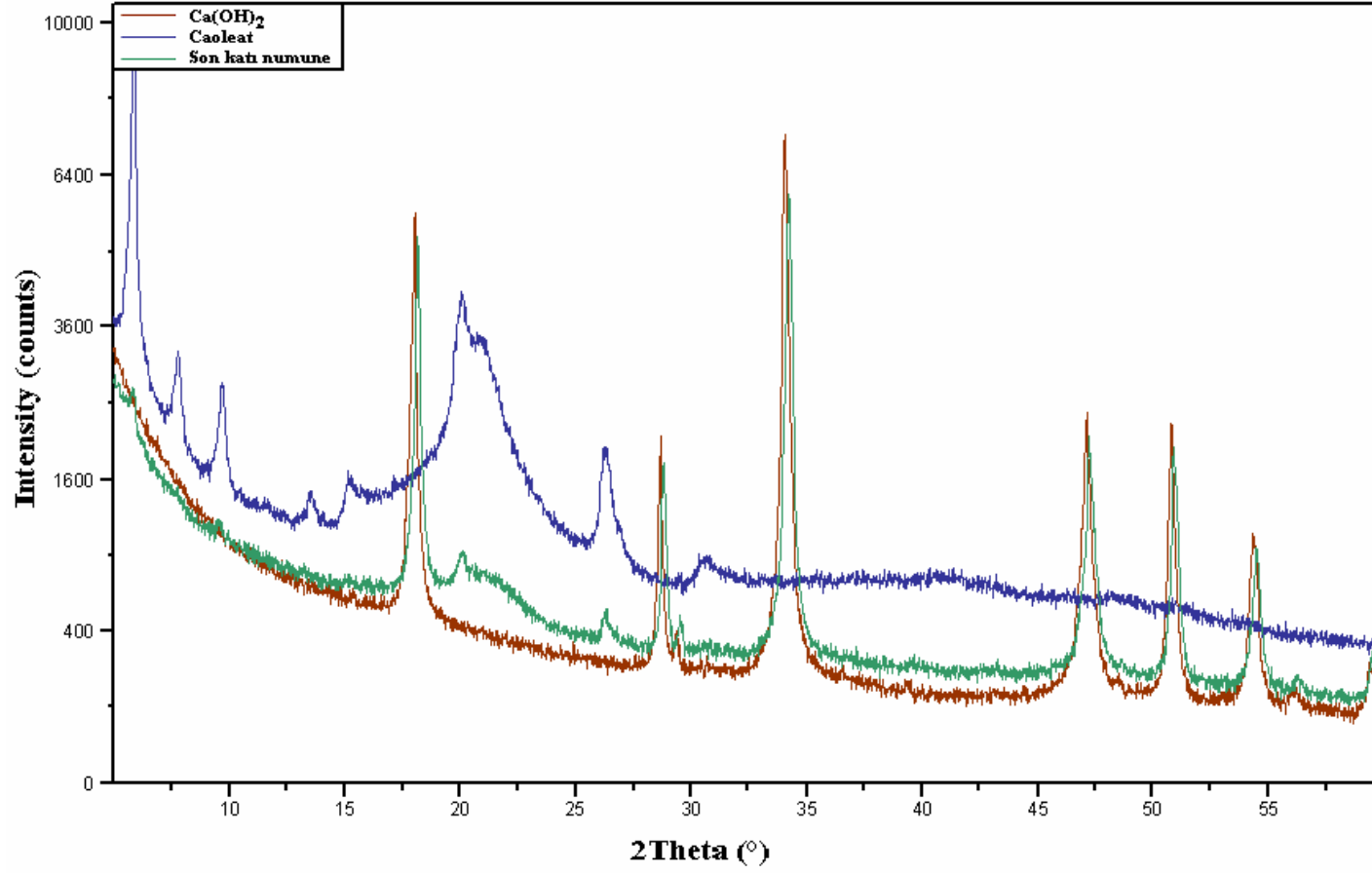
Şekil C.8 : $C_{SYA(0)}$ değeri %7.78 olan model ekstrakt fazdan, $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s} = 18$ oranında gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen son katı fazın X-ışınları kırınım diyagramının kalsiyum oleat ve kalsiyum hidroksitin X-ışınları kırınım diyagramları ile kıyaslanması (Deney No:13).



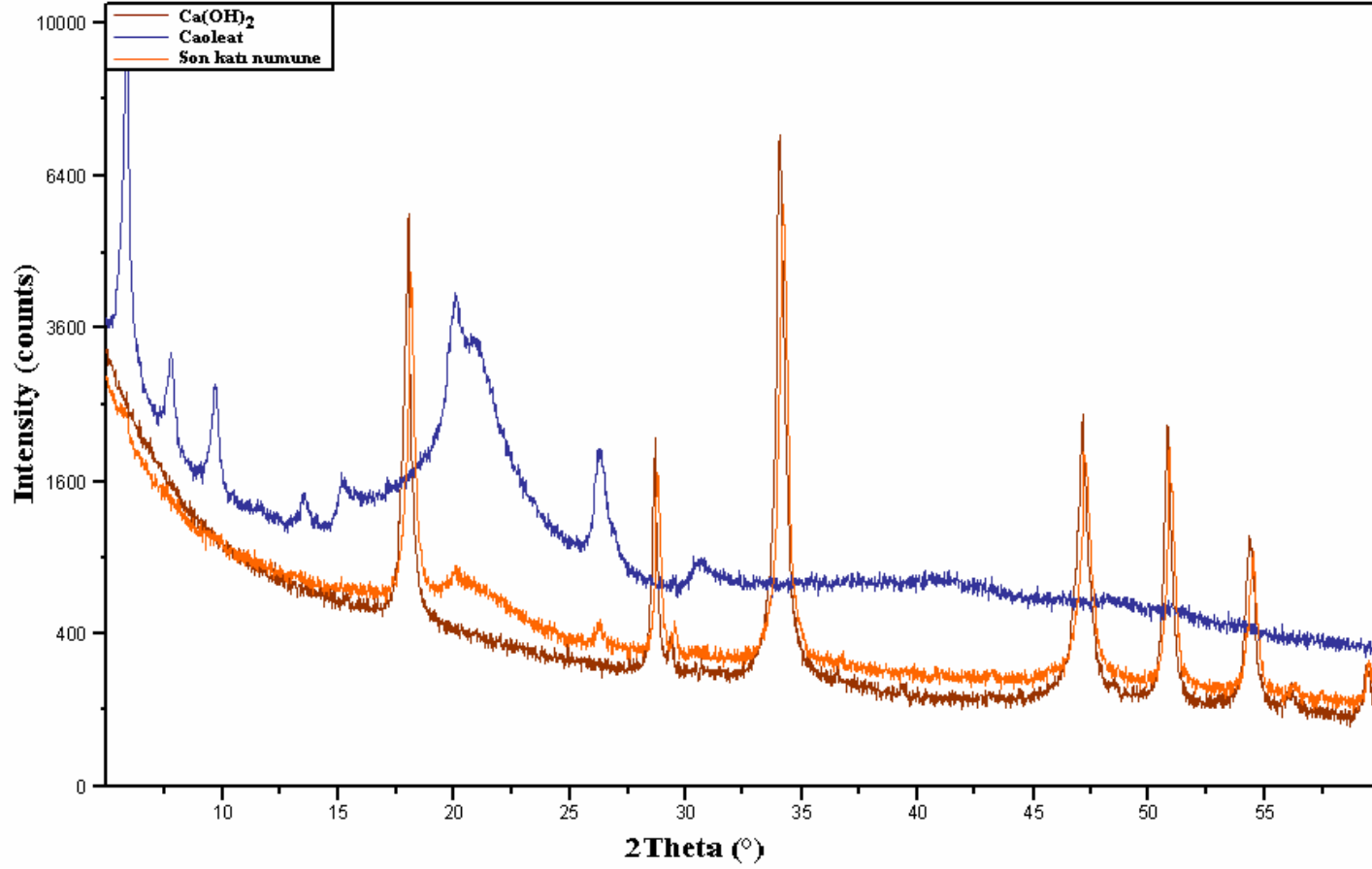
Şekil C.9 : $C_{SYA(0)}$ değeri %7.78 olan model ekstrakt fazdan, $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s} = S=6-12-18$ oranlarında gerçekleştirilen reaksiyonlarla elde edilen son katı fazların X-ışınları kırınım diyagramlarının karşılaştırılması (Deney No:11,12,13).



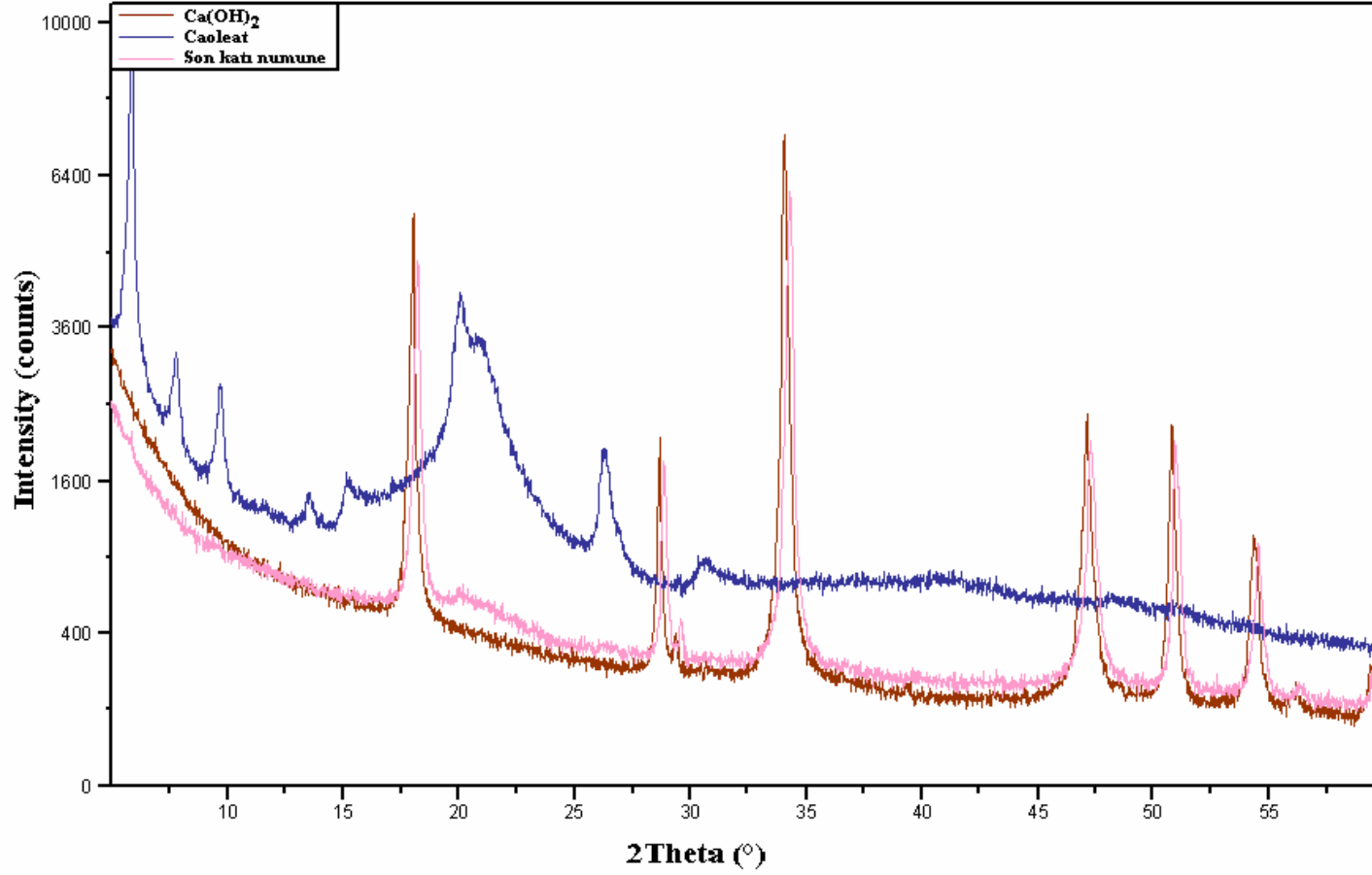
Şekil C.10 : $C_{SYA(0)}$ değeri %11.58 olan model ekstrakt fazdan, $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s} = 1$ oranında gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen son katı fazın X-ışınları kırınım diyagramının kalsiyum oleat ve kalsiyum hidroksitin X-ışınları kırınım diyagramları ile kıyaslanması (Deney No:20).



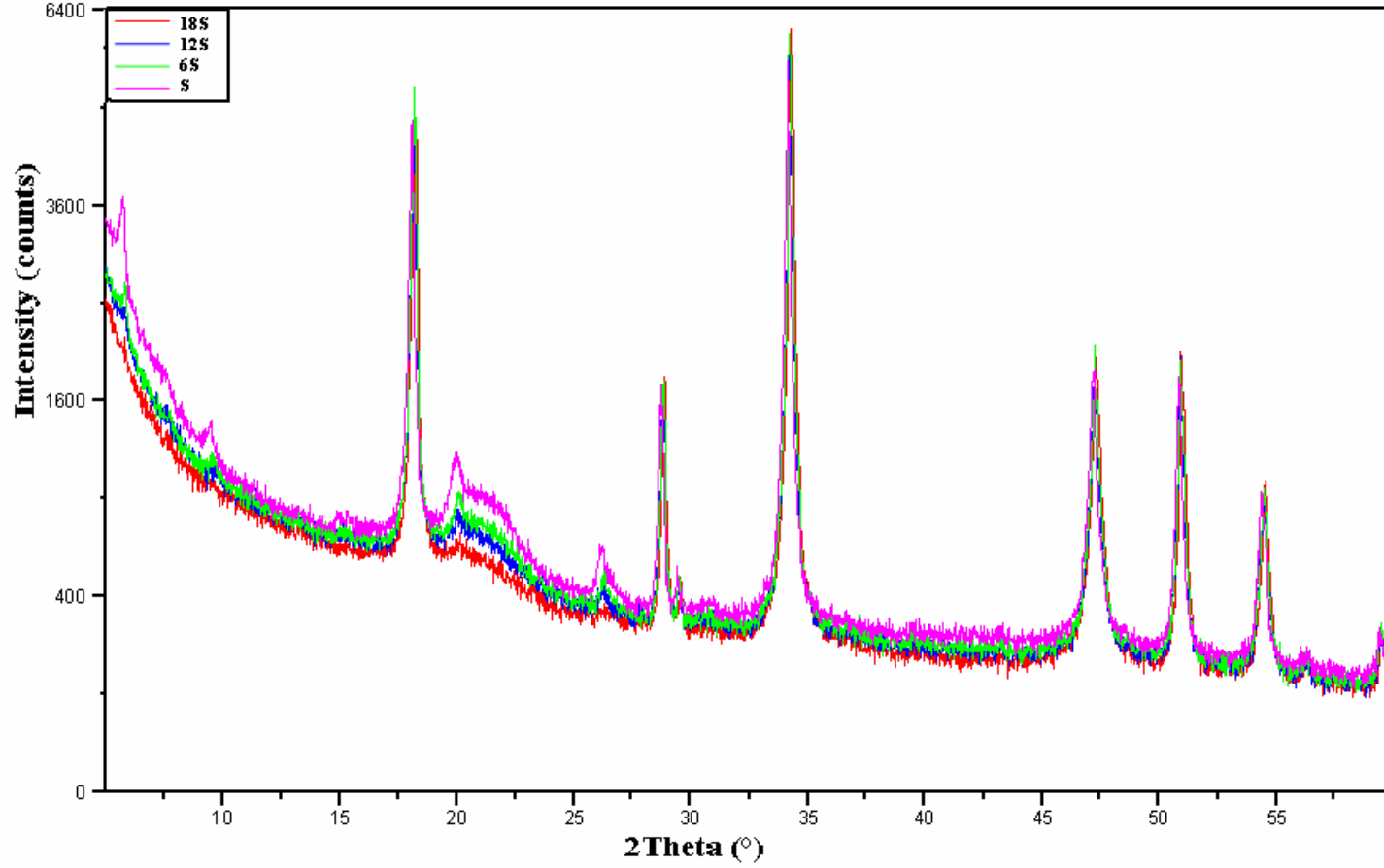
Şekil C.11 : $C_{SYA(0)}$ değeri %11.58 olan model ekstrakt fazdan, $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s} = 6$ oranında gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen son katı fazın X-ışınları kırınım diyagramının kalsiyum oleat ve kalsiyum hidroksitin X-ışınları kırınım diyagramları ile kıyaslanması (Deney No:14).



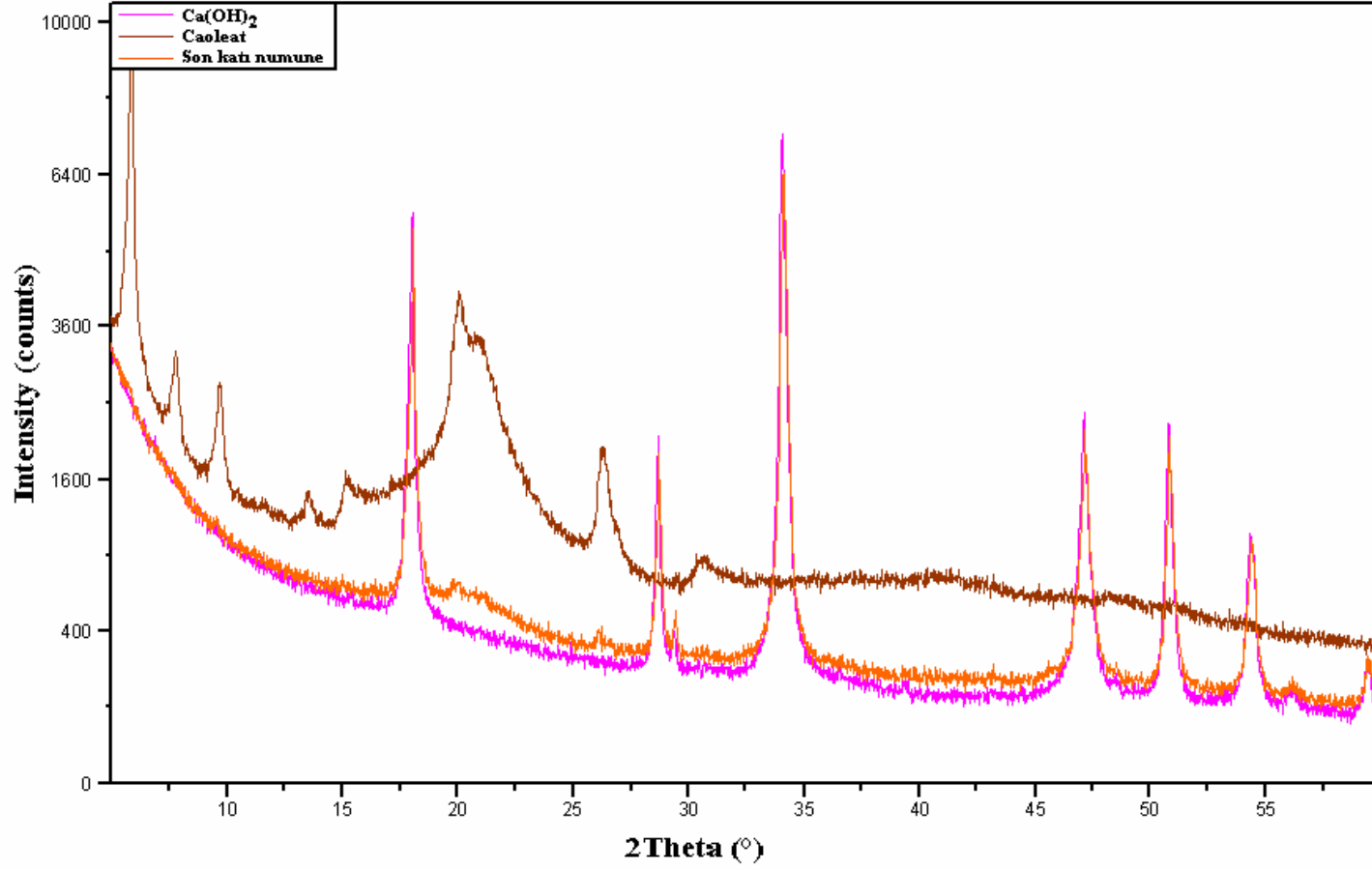
Şekil C.12 : $C_{SYA(0)}$ değeri %11.58 olan model ekstrakt fazdan, $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s} = 12$ oranında gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen son katı fazın X-ışınları kırınım diyagramının kalsiyum oleat ve kalsiyum hidroksitin X-ışınları kırınım diyagramları ile kıyaslanması (Deney No:15).



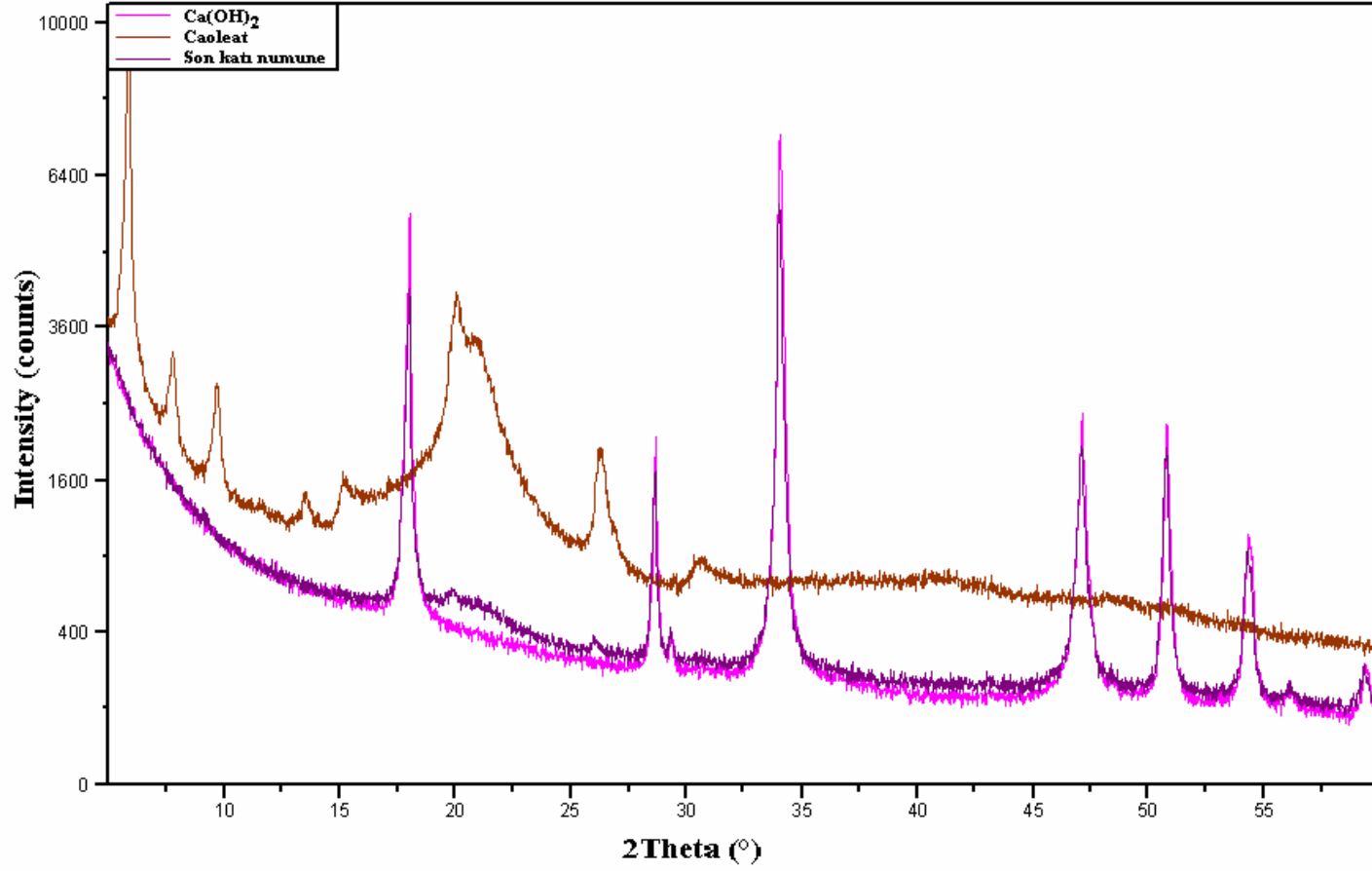
Şekil C.13 : $C_{SYA(0)}$ değeri 11.58 olan model ekstrakt fazdan, $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s} = 18$ oranında gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen son katı fazın X-ışınları kırınım diyagramının kalsiyum oleat ve kalsiyum hidroksitin X-ışınları kırınım diyagramları ile kıyaslanması (Deney No:16).



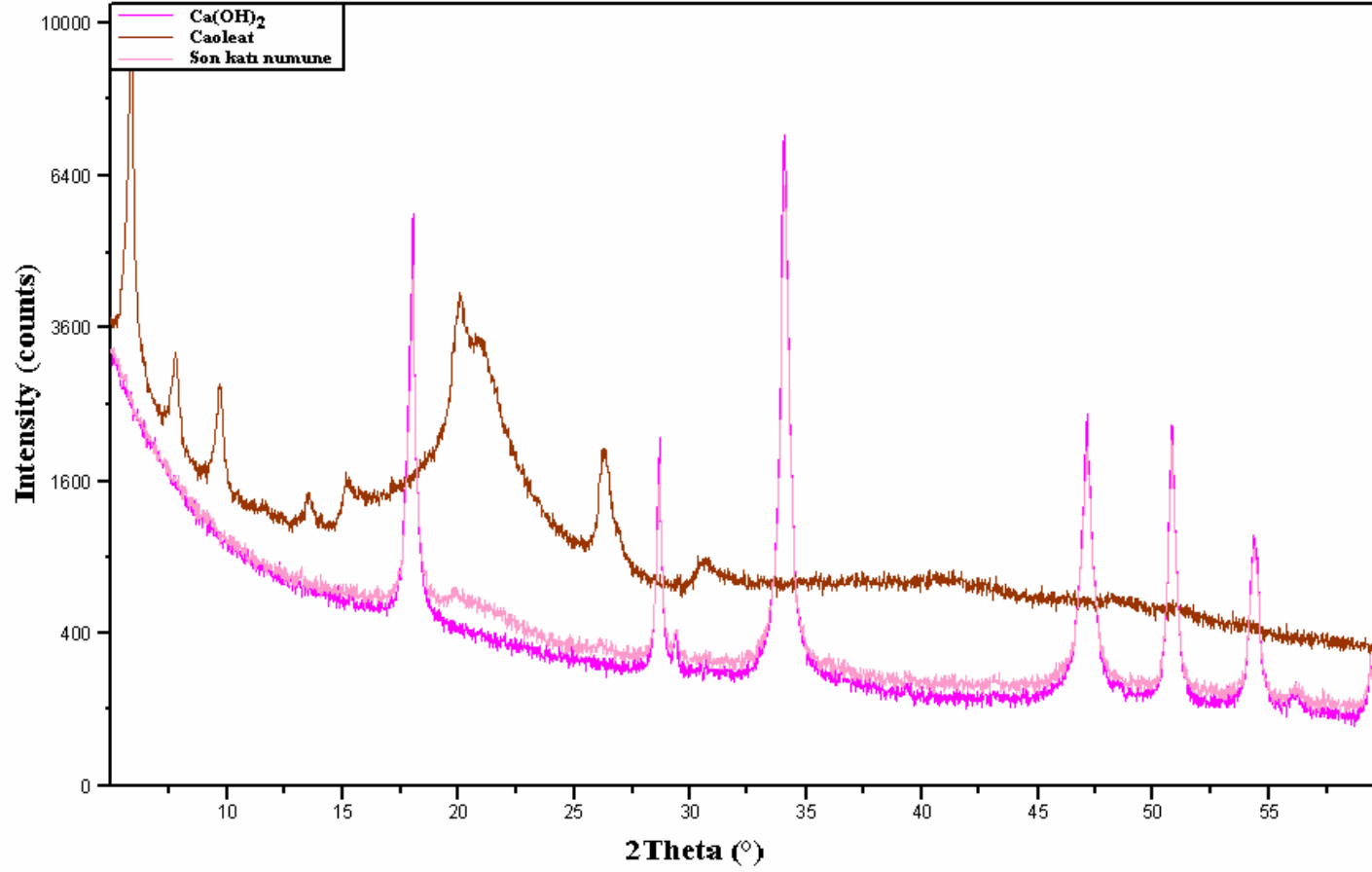
Şekil C.14 : $C_{SYA(0)}$ değeri %11.58 olan model ekstrakt fazdan, $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s} = S=1-6-12-18$ oranlarında gerçekleştirilen reaksiyonlarla elde edilen son katı fazların X-ışınları kırınım diyagramının karşılaştırılması (Deney no: 20,14,15,16).



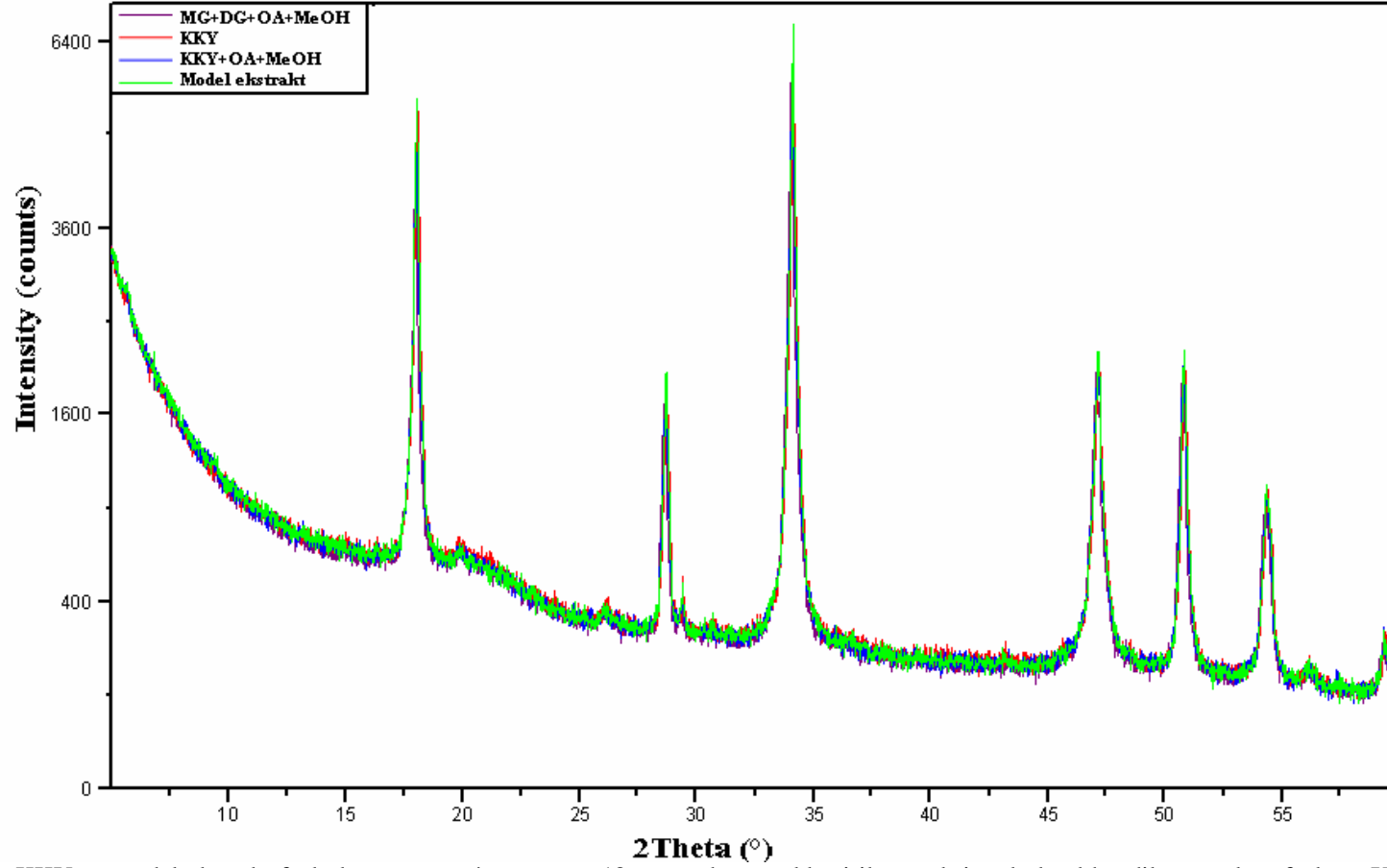
Şekil C.15 : $C_{SYA(0)}$ değeri %4.29 olan KKY ekstrakt fazından, $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s} = 18$ oranında gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen son katı fazın X-ışınları kırınım diyagramının kalsiyum oleat ve kalsiyum hidroksitin X-ışınları kırınım diyagramları ile kıyaslanması (Deney No:21).



Şekil C.16 : $C_{SYA(0)}$ değeri %4.25 olan OA+MG-DG+MeOH model ekstrakt fazında, $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s} = 18$ oranında gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen son katı fazın X-ışınları kırınım diyagramının kalsiyum oleat ve kalsiyum hidroksitin X-ışınları kırınım diyagramları ile kıyaslanması (Deney No:23).



Şekil C.17 : $C_{SYA(0)}$ değeri %4.08 olan OA+KKY+MeOH model ekstrakt fazından, $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s} = 18$ oranında gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen son katı fazın X-ışınları kırınım diyagramının kalsiyum oleat ve kalsiyum hidroksitin X-ışınları kırınım diyagramları ile kıyaslanması (Deney No:24).



Şekil C.18 : KKY ve model ekstrakt fazlarla, $m_{\text{Ca(OH)}_2\text{k}}/m_{\text{Ca(OH)}_2\text{s}} = 18$ oranında gerçekleştirilen reaksiyonlarla elde edilen son katı fazların X-ışınları kırınım diyagramlarının karşılaştırılması (Deney No:10,21,23,24).



ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Fatma Meliz TUNÇ

Doğum Yeri ve Tarihi: 12/10/1984, İstanbul

Adres: Beyazgül Cad. Düzyol Sok. No:9 Arnavutköy/Beşiktaş İST.

Lisans Üniversite: Yıldız Teknik Üniversitesi