

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

BİYODİZEL ÜRETİM ATIĞINDAN GLİSERİN ELDESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SİNAN KÖLGELİER

DENİZLİ, AĞUSTOS - 2020

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**



BİYODİZEL ÜRETİM ATIĞINDAN GLİSERİN ELDESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SİNAN KÖLGELİER

DENİZLİ, AĞUSTOS - 2020

KABUL VE ONAY SAYFASI

SİNAN KÖLGELİER tarafından hazırlanan “**BIYODİZEL ÜRETİM ATIĞINDAN GLİSERİN ELDESİ**” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 24.08.2020 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Prof. Dr. Vedat UYAK

.....

Üye
Doç. Dr. Nazan KARAPINAR

.....

Üye
Prof. Dr. Oktay ÖZKAN

.....

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

.....

Prof. Dr. Uğur YÜCEL

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu tez çalışması Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından 2019FEBE042 nolu proje ile desteklenmiştir.

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.

SİNAN KÖLGELİER

ÖZET

BIYODİZEL ÜRETİM ATIĞINDAN GLİSERİN ELDESİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
SİNAN KÖLGELİER
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. VEDAT UYAK)

DENİZLİ, AĞUSTOS - 2020

Günümüzde teknolojinin ilerlemesi ve sanayileşmenin artması; fosil kaynaklı yakıt rezervlerin hızla tükenmesine neden olmaktadır. Ayrıca son yıllarda, içten yanmalı motorlar tarafından yayılan egzoz gazlarının çevre kirliliğine neden olması ve petrol rezervlerinin hızla azalması yeni motorlu taşıt yakıt alternatiflerinin bulunmasına yönelik çalışmaları hızlandırmıştır. Biyodizel üretimi sırasında atık olarak önemli miktarda gliserin meydana gelmektedir. Oluşan gliserin miktarının piyasa talebinin çok üzerinde olmasından dolayı bu yan ürünün katma değere dönüştürülmesi oldukça önemlidir. Gliserin hem doğal hem de petrokimyasal hammaddelerden elde edilir ve sanayide oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptir. Gliserin eldesinde renk ve saflık bakımından uygun değerlere çıkılması önemlidir. Biyodizel üretim atığından gliserin eldesi amacıyla yapılan çalışmalar son yıllarda hızla artmaktadır. Yapılan tez çalışması kapsamında, biyodizel üretim atığı, ön işlemler ile adsorpsiyon prosesine uygun hale getirilmiş sonrasında da aktif karbon ve iyon değiştirici reçinelerle adsorpsiyona tabi tutulmuştur. Ön arıtıma tabi tutulmuş gliserin numunelerinde ticari aktif karbonlarla yapılan adsorpsiyon işlemlerinde renk giderimi için % 95'in üzerinde yüksek giderim verimleri elde edilmiştir. Ayrıca, reçine ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında da hem renk giderimi hem de tuz giderimi yapılarak iletkenlik değerinin düşmesi sağlanmıştır. Bu çalışma ile teknik saflıkta gliserin eldesi için bir prosedür geliştirilmiştir.

ANAHTAR KELİMELEER: Adsorpsiyon, Biyodizel, Gliserin, Renk Giderimi

ABSTRACT

GLYCERINE OBTAINED FROM BIODIESEL WASTE
MSC THESIS
SİNAN KÖLGELİER
PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
ENVIRONMENTAL ENGINEERING
(SUPERVISOR: PROF. DR. VEDAT UYAK)

DENİZLİ, AUGUST 2020

Today, the advancement of technology and the increase in industrialization lead to the rapid depletion of fossil fuel reserves. In addition, in recent years, exhaust gases emitted by internal combustion engines caused environmental pollution and the rapidly decreasing oil reserves have accelerated the studies for finding new motor vehicle fuel alternatives. A significant amount of glycerin is formed as waste during biodiesel production. It is very important to convert this by-product into added value since the amount of glycerine formed is much higher than the market demand. Glycerin is derived from both natural and petrochemical raw materials and has a wide range of uses in industry. It is important to reach appropriate values in terms of color and purity in obtaining glycerin. Studies to obtain glycerin from biodiesel production waste have been increasing rapidly in recent years. Within the scope of the thesis study, biodiesel production waste was made suitable for the adsorption process by pre-treatments and then it was subjected to adsorption with activated carbon and ion exchange resins. High adsorption efficiencies of over 95% were obtained for color removal in adsorption processes with commercial activated carbons in pre-treated glycerin samples. In addition, in color adsorption studies with resin, both color removal and salt removal have been achieved to reduce the conductivity value. With this study, a procedure has been developed for obtaining technical purity glycerin

KEYWORDS: Adsorption, Biodiesel, Glycerol, Color Removal

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	iv
TABLO LİSTESİ	v
RESİM LİSTESİ	vi
KISALTMALAR LİSTESİ	vii
ÖNSÖZ	viii
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı ve Önemi.....	1
2. LİTERATÜR BİLGİSİ	4
2.1 Biyodizel	4
2.1.1 Biyodizel Üretim Süreçleri	5
Biyodizelin Dünyadaki ve Türkiye'deki Durumu	6
2.1.2 Biyodizel Atığı Konumundaki Gliserin	8
2.2 Gliserin	9
2.2.1 Gliserinin Elde Edilmesi	11
2.2.2 Gliserinden Elde Edilen Kimyasallar	12
2.2.3 Gliserinin Kullanım Alanları	13
2.3 Gliserin ve Biyodizel İlişkisi	16
2.4 Adsorpsiyon.....	19
2.4.1 Aktif Karbon Adsorpsiyonu.....	20
2.5 Biyodizel Prosesi Yan Ürünü Gliserinin Değerlendirilmesine Yönelik Çalışmalar.....	22
2.5.1 Eterleşme	22
2.5.2 Asetallesme	23
2.5.3 Seçimli Oksidasyon	24
2.5.4 Esterleşme	25
2.6 Biyodizel Prosesi Yan Ürünü Gliserinin Saflaştırılması.....	25
3. MATERYAL VE YÖNTEM	33
3.1 Materyal.....	33
3.2 Biyodizel Atık Numunesinin Özellikleri.....	35
3.3 Gliserin Ön Arıtma Prosedürü.....	36
3.4 Adsorpsiyon Prosesi	38
3.4.1 Aktif Karbon Adsorpsiyonu.....	38
3.4.2 İyon Değiştirici Reçine Adsorpsiyonu.....	39
4. BULGULAR	41
4.1 Aktif Karbon Adsorpsiyon Bulguları	41
4.2 Reçine Adsorpsiyon Bulguları	45
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	50
6. KAYNAKLAR	51
7. ÖZGEÇMİŞ	56

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Biyodizel üretim yöntemleri.....	5
Şekil 2.2: Biyodizel üretimi için bir sürekli transesterifikasyon reaktörü.....	9
Şekil 2.3: Gliserinin yapı formülü.....	10
Şekil 2.4: Gliserin üretim reaksiyonu.....	11
Şekil 2.5: Gliserinden elde edilen değerli kimyasallar.....	12
Şekil 2.6: Gliserolün farklı ürün ve endüstrilerde kullanım dağılımı.....	16
Şekil 2.7: Transesterifikasyon tepkimesi.....	17
Şekil 2.8: Biyodizelin tipik üretim akım şeması.....	18
Şekil 2.9: Aktif karbonun gözenekli yapısı.....	21
Şekil 2.10: Gliserinin i-büten ile tepkimesi sonucu oluşan ürünler.....	23
Şekil 2.11: Gliserinin aldehitlerle asetalleşme tepkimesi.....	24
Şekil 2.12: Gliserinin oksidasyonu sonucu oluşan ürünler.....	24
Şekil 2.13: MAG ve DAG yapısı.....	25
Şekil 2.14: Ham gliserol saflaştırması için evrensel bir prosedür.....	27
Şekil 2.15: Biyodizel prosesi yan ürünü gliserinin saflaştırma süreci.....	29
Şekil 3.1: Yapılan deneysel çalışmaların örnek akım diyagramı.....	40
Şekil 4.1: Renk gideriminde pH etkisi.....	42
Şekil 4.2: Renk gideriminde sıcaklığın etkisi.....	43
Şekil 4.3: Renk gideriminde adsorban dozu etkisi.....	44
Şekil 4.4: Renk gideriminde temas süresinin etkisi.....	44
Şekil 4.5: Renk giderimine pH parametresinin etkisi.....	46
Şekil 4.6: Renk gideriminde sıcaklığın etkisi.....	46
Şekil 4.7: Renk gideriminde reçine doz miktarının etkisi.....	47
Şekil 4.8: Renk gideriminde temas süresinin etkisi.....	48
Şekil 4.9: Renk gideriminde reçine doz miktarının iletkenlik değerine etkisi.....	49

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1: Biyodizel potansiyeli en yüksek 10 ülke.	7
Tablo 2.2: Gliserinin 20 C°'deki fizikokimyasal özellikleri.....	10
Tablo 2.3: Gliserinin başlıca kullanım alanları.	14
Tablo 3.1: Aktif karbon markalarının kodlamaları	34
Tablo 3.2: Dowex HCR kuvvetli asidik katyonik reçinenin özellikleri.....	34
Tablo 3.3: Amberlite IRA 910 kuvvetli baz anyonik reçinenin özellikleri.....	35
Tablo 3.4: Deneysel çalışmalarda kullanılan biyodizel atığının özellikleri.....	35
Tablo 4.1: Ham gliserin karakterizasyonu	41
Tablo 4.2: Adsorpsiyon prosesi çalışma planı 1	42
Tablo 4.3: Adsorpsiyon prosesi çalışma planı 2	45

RESİM LİSTESİ

Sayfa

Resim 3.1: Deneysel çalışmalarda kullanılan biyodizel atık numunesi	36
Resim 3.2: Faz ayrımı.....	37
Resim 3.3: Metanol ekstraksiyonunda çalkalama işlemi.	37
Resim 3.4: Çalkalama işleminden sonra faz ayrımına bırakılan numuneler	37
Resim 3.5: Aktif karbon adsorpsiyonu	38
Resim 3.6: Aktif karbon adsorpsiyonu sonrası elde edilen gliserin	38
Resim 3.7: Farklı renk değerlerindeki gliserin numuneleri.....	38
Resim 3.8: Gliserinin saflaştırılması aşamalarında elde edilen numuneler.....	39

KISALTMALAR LİSTESİ

CO₂	:	Karbondioksit
CH₄	:	Metan
N₂O	:	Nitröz Asit
HFC	:	Hidrofluorokarbonlar
PFC	:	Perfluorokarbonlar
SF₆	:	Kükürt Hekzaflorür
TBMM	:	Türkiye Büyük Millet Meclisi
PDO	:	Propandiol
PTT	:	Politrimetilen Tereftalat
C₃H₈O₃	:	Gliserol / Gliserin
CH₃OH	:	Metanol
NaOH	:	Sodyum Hidroksit
NaOCH₃	:	Sodyum Metoksit
H₂O	:	Su
CH₃O	:	Metoksit
Na	:	Sodyum
OH	:	Hidroksil
KOH	:	Potasyum Hidroksit
MAG	:	Monoaçil Gliserol
DAG	:	Diaçil Gliserol
MONG	:	Gliserin Olmayan Organik Madde
PAÜ	:	Pamukkale Üniversitesi
H₂SO₄	:	Sülfürik Asit
AC	:	Aktif Karbon
Pt - Co	:	Platin - Kobalt

ÖNSÖZ

Çalışmanın her aşamasında bana yol gösteren, zamanını ve desteğini esirgemeyen, bilgi ve birikimini benimle paylaşarak her türlü imkân ve olanaktan faydalanmamı sağlayan tez danışmanım Prof. Dr. Vedat UYAK' a ve Arş. Gör. Yağmur Meltem AYDIN KIZILKAYA' ya teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca bugünlere gelmemi sağlayan aileme, hayatımı anlamlı kılan ve desteğini her an yanımda hissettiğim biricik eşim YELDA ÖZLEM KÖLGELİER' e ve değerli zamanlarını çaldığım kızım SELEN' e ve oğlum GÖKTUĞ' a şükranlarımı sunarım.

1. GİRİŞ

1.1 Tezin Amacı ve Önemi

Dünyadaki enerji ihtiyacının büyük bir kısmı fosil temelli yakıtlardan karşılanmaktadır. Petrol, kömür ve doğalgazın dâhil edildiği fosil temelli yakıt rezervleri hızla tükenmektedir. Uzmanlar; günümüzdeki kullanım hızıyla petrol, kömür, doğalgaz gibi yenilenemeyen fosil kökenli kaynak rezervlerinin 21.yüzyılda tükeneceğın öngörmektedir Sınırlı hale gelen ve sonlu olan bu rezervler dünya üzerindeki belirli bölgelerde daha yoğun olarak bulunmaktadır. Bu gibi etmenler araştırmacıları yenilenebilen, sürdürülebilir, ülke içindeki kaynaklardan da üretilebilen alternatif enerji kaynakları bulma arayışına yönlendirmektedir (Badri ve diğ. 2004; Aksoy 2010). Bu noktada kullanımıyla hem doğaya olan olumsuz etkilerin azaltılması hem de enerji kaynağının sürdürülebilir kılınması bakımından yenilenebilir enerji kaynakları ön plana çıkmakta; yenilenebilir enerji kaynakları içerisinde ise biyodizelin önemi katlanarak artmaktadır (Erel, 2014). Sözü edilen özellikleriyle hem kimyasal madde, hem de enerji ihtiyacını karşılamada en önemli alternatif, yenilenebilir kaynaklar olarak görölmektedir. Yenilenebilir kaynakları, tarım gibi sürekli bir döngü halinde, doğal olarak ortaya çıkan ve üretim-tüketim prosesi içinde bulunan kaynaklar olarak tanımlamak mümkündür (Gürel 2009).

Yenilenebilir kaynaklar arasında yer alan ve dizel motorlarda kullanılmak amacıyla bitkisel veya hayvansal yağlardan üretilen biyodizel ise; uzun yağ asidi zincirlerinin mono alkil esterlerine verilen addır (Meher ve diğ. 2006). Biyodizel aynı zamanda petrol kökenli dizele alternatif bir yakıttır. Yenilenebilir biyolojik kaynaklara dayanması, biyolojik bozunabilirliğinin iyi olması, zehirli olmaması, yakıldığında emisyonunun düşüklüğü ve çevre dostu olması gibi özellikleriyle dikkat çeken biyodizel ile ilgili ilk resmi doküman, 31 Ağustos 1937'de Brüksel Üniversitesi'nden G. Chavanne tarafından 422.87 patent numarası ile yapılan çalışmadır. Sözü edilen çalışmada biyodizel, palm yağı etil esteri olarak tanımlanmaktadır (Knothe ve diğ. 2005).

Biyodizel kullanımı; küresel ısınmanın başlıca nedenlerinden olan fosil yakıtlara göre karbondioksit ve diğer kirletici gazların emisyonları ile ulaşım sektöründeki dışa bağımlılığı azaltması özelliklerinden dolayı tüm dünyada giderek artan oranda önem kazanmıştır (Uysal, 2007). Buna paralel olarak AB'ye giriş sürecinde olan ülkemizde de biyodizel üretimi giderek artmaktadır. Ayrıca birliğin dizel yakıtlara belli oranlarda biyodizel katkısını zorunlu tutması bu yakıtın önemini ve üretimini her geçen gün biraz daha arttırmaktadır. Biyodizel üretimi esnasında yan ürün olarak kayda değer miktarda gliserin elde edildiği bilinmektedir. Biyodizeldeki üretim artışına bağlı olarak, elde edilen gliserinin miktarında da artışlar yaşanmaktadır. Elde edilen miktarın piyasa talebinin çok üzerinde seyretmesi; gliserinin pazardaki fiyatını düşürmekte ve işletmeleri sanayide oldukça geniş bir kullanım alanına sahip olan gliserin ve türevlerinin üretimine teşvik etmektedir. Bu bağlamda gliserinin katma değere dönüştürülmesini her geçen gün biraz daha önemli hale getirmektedir. Zira gliserinin değerli kimyasallara dönüştürülmesi bir yandan biyodizel üretim maliyetini düşürecek diğer yandan da kimyasal madde üretimi konusunda petrol dışı alternatiflerin kullanılmasına imkân sağlayacaktır. Bu noktalardan hareketle günümüz koşullarında gliserinden ve bileşiklerinden değerli kimyasal maddelerin elde edilmesi oldukça önemlidir. Söz gelimi; bilinen yöntemlerle gliserinden asetal, 1,2- propandiol, 1,3-propandiol, akrolein, 1,3-dihidroksiaseton, allil alkol, asetaldehit, formaldehit, epiklorhidrin, gliserin karbonat, glisidol gibi pek çok bileşik elde edilmesi mümkündür. Dolayısıyla sayılan bu bileşiklerin ve çalışmalarla ortaya çıkacak yeni bileşiklerin sentezi için farklı/ekonomik yöntemlerin geliştirilmesi her geçen gün biraz daha değerli hale gelmektedir (Gürel 2009). Bununla birlikte biyodizelden elde edilen gliserinin; renk ve saflık bakımından her kullanıma uygun olmadığı da bilinen bir gerçektir. Zira biyodizel üreten işletmelerin karlılıklarını artırmaları; teknolojiyi ekonomik kullanabilmelerine ve biyodizel prosesi yan ürünü olan gliserini yüksek fiyatla pazarlanabilir özelliklerde üretebilmelerine bağlıdır. Gliserinin ekonomik değerini artırmanın yegâne koşulu ise, saflık derecesini arttırmaktır. Gliserini saflaştırma işleminde, biyodizel reaktöründe transesterifikasyon reaksiyonunda kullanılan fazla alkolün geri kazanılması da söz konusu olduğundan, tüm prosesin işletme maliyeti düşmektedir. Bu işlem, biyodizel üretimine göre çok daha zor ve karmaşıktır (Uysal, 2007). Bu noktalardan hareketle biyodizel üretimi sonucu ortaya çıkan atıktan saf gliserin elde edilmesi bu projenin temel konusunu oluşturmaktadır.

Çalışma kapsamında, çeşitli fizikokimyasal proseslerin uygulanması sonucunda teknik saflıkta gliserin üretilmesi amaçlanmıştır.

2. LİTERATÜR BİLGİSİ

2.1 Biyodizel

Günümüzde teknolojinin ilerlemesi ve sanayileşmenin artması; fosil kaynaklı yakıt rezervlerin hızla tükenmesine neden olmaktadır. Ayrıca son yıllarda, içten yanmalı motorlar tarafından yayılan egzoz gazlarının çevre kirliliğine neden olması ve petrol rezervlerinin hızla azalması yeni motorlu taşıt yakıt alternatiflerinin bulunmasına yönelik çalışmaları hızlandırmıştır. Yaşanan petrol krizleri; dizele ve benzine alternatif olacak yeni yakıtların bulunmasına yönelik araştırmaları arttırmıştır. Alternatif yakıtların en önemlilerinden biri biyodizeldir. Bitkisel, hayvansal ve atık yağların bazik bir katalizör varlığında transesterleşme reaksiyonu sonucunda biyodizel üretilmektedir. Biyodizel yakıt özellikleri bakımından petrol türevi dizel yakıtına oldukça benzerdir ve daha yüksek etan sayısı içermektedir. Biyodizel, petrol kaynaklı yakıtlara göre çok daha çevrecidir. Biyo parçalanabilir, doğada kolayca bozulur ve zararlı emisyonlar ve sülfür içermez. Bu özelliklerinden dolayı biyodizele olan talep artmaktadır (Othmer 1978; Koçar ve Demir 2006).

Biyodizel yakıtı, tarımsal ve hayvansal ürünlerden elde edilen alternatif bir enerji kaynağıdır. Dünyadaki enerji ihtiyacının karşılandığı fosil kökenli yakıtların azalmasıyla kullanılmaya başlayan biyodizel, özellikle yenilenebilmesi nedeniyle dikkat çekmektedir (Aksoy 2010). Biyodizel, çoğunlukla bitkisel yağlardan (kanola, aspir, soya, pamuk, ayçiçeği keten tohumu, yerfıstığı, bittim yağı); bitkisel atık yağlardan (evsel atık yağ, endüstriyel atık yağ, tüketimlerden kaynaklanan atık yağlar) ve hayvansal yağlardan (balık yağı, tavuk yağı gibi) transesterifikasyon yöntemi ile üretilen dizel araç yakıtına verilen addır (Kaya 2006). Hayvansal veya bitkisel yağlar gibi yenilenebilir kaynaklardan elde edilen alternatif bir dizel yakıt olan biyodizel, kimyasal olarak “uzun zincirli yağ asidi mono alkil esteri” olarak tanımlanmaktadır. “Biyo” kökü biyolojik esaslı yapısına, “dizel” kelimesi ise dizel yakıtı olmasına işaret etmektedir (Çildir ve Çanakçı 2006).

2.1.1 Biyodizel Üretim Süreçleri

Biyodizel, tamamen bitkisel yağlardan katalizör yardımıyla elde edilen ve dizel araçlarda hiçbir modifikasyon yapmadan kullanılabilen bir yakıt olarak her türlü yağ bitkisinden üretilmektedir. Bu bakımdan başta ayçiçeği olmak üzere; kanola, kenevir, pamuk, aspir gibi yağ içeren pek çok bitki, biyodizel üretiminde kullanılabilir. Ayrıca, yemeklik atık yağlarla ve mikro alglerle de biyodizel üretimi gerçekleştirilebilmektedir. Bununla birlikte biyodizel üretimi için harcanan enerji; normal petrol yakıtı üretmek için kullanılan enerjinin %32'si kadar olduğundan üretim tesislerinde önemli ölçüde enerji tasarrufu da yapılabilmektedir (Alptekin ve Çanakçı 2006).

Şekil 2.1'de gösterildiği üzere biyodizel üretimi; direk kullanım ve parçalama, mikroemülsiyonlar, piroliz (sıcak etkisiyle erime) ve transesterifikasyon olmak üzere dört temel yöntem vasıtasıyla gerçekleştirilebilmektedir. Aralarında en çok kullanılan yöntem; bu reaksiyon düşük sıcaklık ve basınçta %98'lere varan yüksek verimlerde çalışabildiği için bitkisel ve hayvansal yağların transesterifikasyonu olmaktadır (Ma ve Hanna 1999). Yöntem kapsamında; proses sırasında kullanılacak olan yağ, metanol gibi bir alkolle metil ve gliserin esterleri üretecek bir katalizör eşliğinde reaksiyona sokulmaktadır. Metanolün, hızlı üretim ve sonrasında geri dönüşüm için fazla miktarda eklendiği görülmektedir. Katalizör genelde metanol ile daha önce karıştırılmış olan sodyum ya da potasyum hidroksit maddesidir (NBB 2009).



Şekil 2.1: Biyodizel üretim yöntemleri (Alptekin ve Çanakçı 2006)

Biyodizelin Dünyadaki ve Türkiye'deki Durumu

“Üçüncü Milenyumun Yakıtı” olarak tanıtılan biyodizel kullanımı, üretimi ve üretim kapasiteleri tüm dünyada giderek yaygınlaşmaktadır. Sözelimi dünya çapında toplam 28 ülkede biyodizel üretimine ve kullanımına ilişkin çalışmalar yoğun olarak sürdürülmektedir. Hali hazırda Biyodizel Avrupa ve Amerika’da ticari olarak üretilmekte ve satılmaktadır. Avrupa’nın bu alandaki aktif ülkeleri Avusturya, İtalya, Almanya ve Fransa olarak bilinmektedir. Bu ülkeler arasında yer alan Fransa ve Almanya, Avrupa’daki en büyük üreticiler arasında sayılmaktadır. 2000 yılında Fransa’da $2,5 \times 10^5$ ton, Almanya’da $2,3 \times 10^5$ tondan fazla biyodizel üretimi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca biyodizele uygulanan verginin azaltılmasının; biyodizelin üretimini ve kullanımını yaygınlaştırdığı ve çevresel kaygılardan dolayı biyodizel pazarının süratle büyümesine olanak sağladığı düşünülmektedir. Biyodizelin yaygınlaşmasının önündeki engeller ise hammadde temini ve maliyettir. Zira biyodizel maliyetinin % 75’i hammaddeye ait olup biyodizelin petrol esaslı dizel yakıtı ile rekabet edebilmesi için öncelikle hammadde maliyetinin düşürülmesi gerekmektedir (Çildir ve Çanakçı 2006; Oğuz ve Öğüt 2006).

Biyokütle enerji alt başlığı olan biyodizel, çevre dostu bir yakıt olarak bilinmekte ve biyodizelin sistemli üretimiyle ekonomik kalkınma olumlu etkilenecektir. Bölgesel bir enerji kaynağı olmadığı için de dünyanın hemen hemen her yerinde üretimi yapılabilmektedir (Özdemir ve Mutlubaş 2016). Tablo 2.1’de biyodizel potansiyeli en yüksek ülkelere yer verilmektedir (Johston ve Holloway 2007) Tablo 2.1’de değerlerin tespit edilmesinde hammadde stoğu önemli olmakta, yüksek hammadde fiyatları nedeniyle üretim değerlerinin kapasite değerlerini aşmadığı dikkat çekmektedir.

Biyodizel, Türkiye’de imkânlar dâhilinde uygulanabilecek en önemli alternatif yakıt seçeneklerindedir. Zira Türkiye’nin petrol tüketiminin sadece %15’i yerli üretimle sağlanabilmekte, geri kalan kısım için dışarıya bağımlı kalındığı bilinmektedir. Bu bağlamda biyodizel kullanımı ile petrol tüketiminde ve egzoz gazı kirliliğinde azalma gerçekleşecektir. Esasen Türkiye biyodizel üretimi ve kullanımı için yeterli kaynaklara ve uygun alt yapıya sahiptir (Alptekin ve Çanakçı 2006). Zira Kyoto Protokolü, küresel ısınma ve iklim değişikliğiyle mücadele kapsamında taraf

olan ülkelerin yenilenebilir enerji türlerini teşvik etmelerini, Karbondioksit (CO₂), Metan (CH₄), Nitroz Oksit (N₂O), Hidrofluorokarbonlar (HFC), Perfluorokarbonlar (PFC), Kükürt heksaflorür (SF₆) olarak detaylandırılabilen sera gazı salınımlarını sınırlayan veya azaltan politikalar uygulamalarını öngören bir protokol olarak bilinmektedir. Türkiye, 5.2.2009 tarihinde TBMM Genel Kurulunda kabul edilerek 13.05.2009 tarihinde 27227 sayılı Resmi Gazetede yayınlanmasıyla Kyoto Protokolüne taraf olmuştur. Bu aşamada Türkiye'nin biyodizele yaklaşımı çok önemlidir. Hem yenilenebilir bir enerji kaynağı olması hem de zararlı emisyonların azaltılmasını sağlaması açısından biyodizel, Kyoto Protokolü taahhütleri açısından da değer taşımaktadır (Erel 2014).

Tablo 2.1: Biyodizel potansiyeli en yüksek 10 ülke (Johston & Holloway 2007)

Sıralama	Ülke	Hacim Potansiyeli ($\times 10^9$ L)	Üretim (\$/L) ¹
1	Malezya	14,5	0,53
2	Endonezya	7,6	0,49
3	Arjantin	5,2	0,62
4	Amerika	3,2	0,70
5	Brezilya	2,6	0,62
6	Hollanda	2,5	0,75
7	Almanya	2,1	0,79
8	Filipinler	1,2	0,53
9	Belçika	1,2	0,78
10	İspanya	1,1	1,71

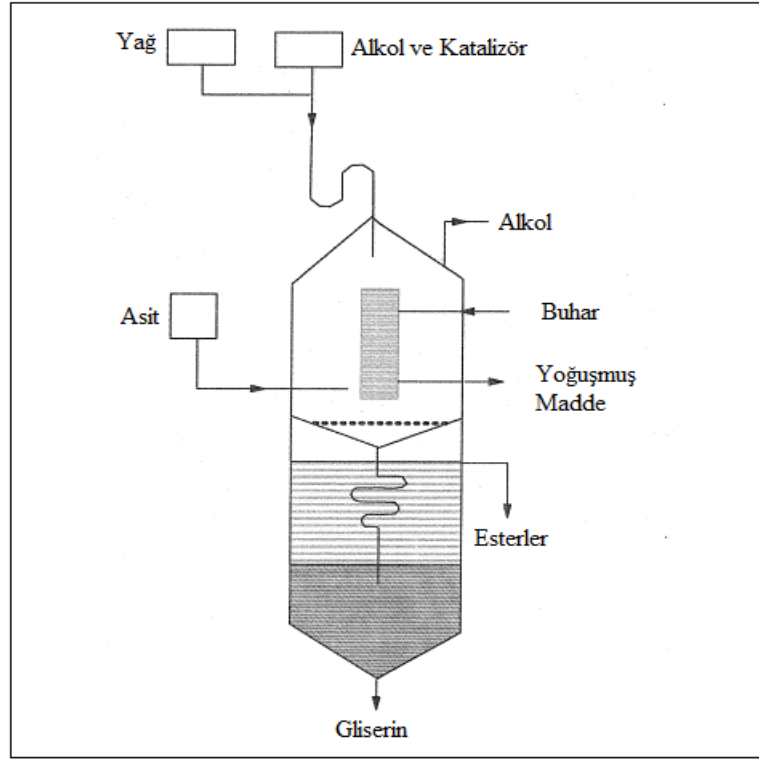
Türkiye'de bitkisel yağ temin edilmesi için üretilen yağlı tohumların çoğunluğunu % 62.27 ile pamuktan elde edilen çığit oluşturmakta bunu % 30 ile Ayçiçeği izlemektedir. Türkiye'de toplam birincil enerji arzının % 90.63'ü fosil yakıtlardan; % 9.36 yenilenebilir enerji kaynaklarından oluşmaktadır. Ayrıca Türkiye

¹ Litre başına ortalama üretim maliyeti. Üretim maliyeti hesaplanırken mevcut lipidlerin arıtma maliyeti 0,12 \$, yan ürünlerin satışı için ise 0,04 \$ olarak hesaplanmıştır.

enerji temininde (% 70) büyük bir oranda dışarıya bağımlı olduğu gibi yemeklik yağ temininde de dışarıya bağımlıdır. Anlaşılması zor olan şey; yemeklik yağ temini için yağ ithal ederken üretilen yağların aynı zamanda biyodizele dönüştürülerek yakıt amaçlı kullanılması ile yağ ithalatının artmasının beklenmesidir. Yani yakıt ithal etmekle bitkisel yağ ithal etmek arasında tercih yapılması gerekmektedir. Hesaba katılmayan, geleneksel olarak yetiştirilen bitkiler yerine ekonomik getirisi daha fazla olan bitkisel yağların tarımının yaygınlaştırılmasının mümkün olduğudur. Bu noktada fosil kökenli enerji rezervlerimiz enerji ihtiyacımızı karşılayamazken yenilenebilir enerji kaynaklarımızın önemli bir potansiyeli olduğu unutulmamalıdır. Bununla ilgili atılması gereken yegâne adım tarımsal faaliyetlerin doğru planlanması olmaktadır (Oğuz ve diğ. 2012).

2.1.2 Biyodizel Atığı Konumundaki Gliserin

Son yıllarda artan biyodizel üretimi, yan ürünü olan gliserin miktarında artışı da beraberinde getirmiştir. Bu artışla gliserin, yan üründen atık konumuna gerilemiştir. Sözelimi 10 kg'lık biyodizel üretiminden 1 kg'lık gliserin açığa çıktığı görülmektedir (Şekil 2.2). Bu durum, gliserinin kilogramını 55 sentten 5 sente düşürmüştür. Dow Chemicals ve Procter&Gamble firmaları bu sebepten gliserin üretim birimlerini kapatmak zorunda kalmışlardır. Gliserinin propiyonik asit, süksinik asit, bütanol, etanol, formik asit ve hidrojene bunlarla birlikte değerli kimyasal Propandiol (PDO)'a biyodönüşümü de gerçekleştirilmektedir. Özellikle biyobozunur özellikleri olan yeni polimer Politrimetilen tereftalat (PTT) üretiminde monomer olarak kullanılmaya başlandıktan sonra bu kimyasalın biyoteknolojik yollar kullanılarak üretimi dikkat çekmeye başlamıştır. PDO' nun değer kazandırılmış ürünlere çevrilebilmesinin ise; biyodizel üretiminin arttıracağı ve fiyatları düşüreceği öngörülmektedir (Rehman ve diğ. 2008).

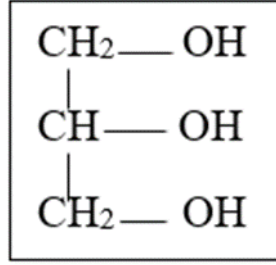


Şekil 2.2: Biyodizel üretimi için bir sürekli transesterifikasyon reaktörü (Ma ve Hanna 1999).

2.2 Gliserin

Gliserin, doğal olarak ve aynı zamanda petrokimyasal hammaddelerden elde edilen renksiz, kokusuz, tatlı ve yapışkan bir sıvıdır. Gliserin; gliserol, propan-1,2,3-triol, 1,2,3- propanetriol, 1,2,3-trihidroksiopropan ve glikol alkol olarak da adlandırılmaktadır. Bu tanımlamayla polar organik bir trihidroksi alkol olup karbonhidrat ve lipid metabolizmasında ara ürünü oluşturmaktadır. Grekçe tatlı anlamına gelen “glykys” sözcüğünden türetilmiş olan gliserin insanoğlunun bildiği çok yönlü kullanımı bulunan en değerli kimyasallar arasında yer almaktadır. 1779 yılında Alman farmasötik kimyacı Carl Wilhelm Scheele tarafından zeytinyağı ile doğal kurşun oksit karışımının ısıtılması ve su ile özütlenmesi sonucunda keşfedilmiştir (Pagliaro ve Rossi 2008; Erdoğan 2014).

Gliserinin kimyasal formülü $C_3H_8O_3$ olarak bilinmektedir. Yapı formülüne ise Şekil 2.3'te yer verilmektedir. Molekül ağırlığı 92,09 g/mol olan gliserin; yapıştırıcı, nem tutucu, plastikleştirici ve çözücü olarak kullanılabilir. Su ve etanolde çözünebilir, eterde çözünemez özelliğindedir. Gliserinin yoğunluğu 1,261 g/cm³, erime noktası 18 °C (64,4°F), ve kaynama noktası 290 °C (554°F)'dir (Shell Chemicals 2019).



Şekil 2.3: Gliserinin yapı formülü

Köken olarak bitkisel ve hayvansal yağların bileşiminde bulunması itibarıyla biyokimyasal bir bileşiktir. Kullanım alanındaki çeşitlilik nedeniyle endüstriyel açıdan önemlidir (Pagliaro ve Rossi 2008), Gliserinin 20 °C'deki fizikokimyasal özellikleri Tablo 2.2'de gösterilmektedir:

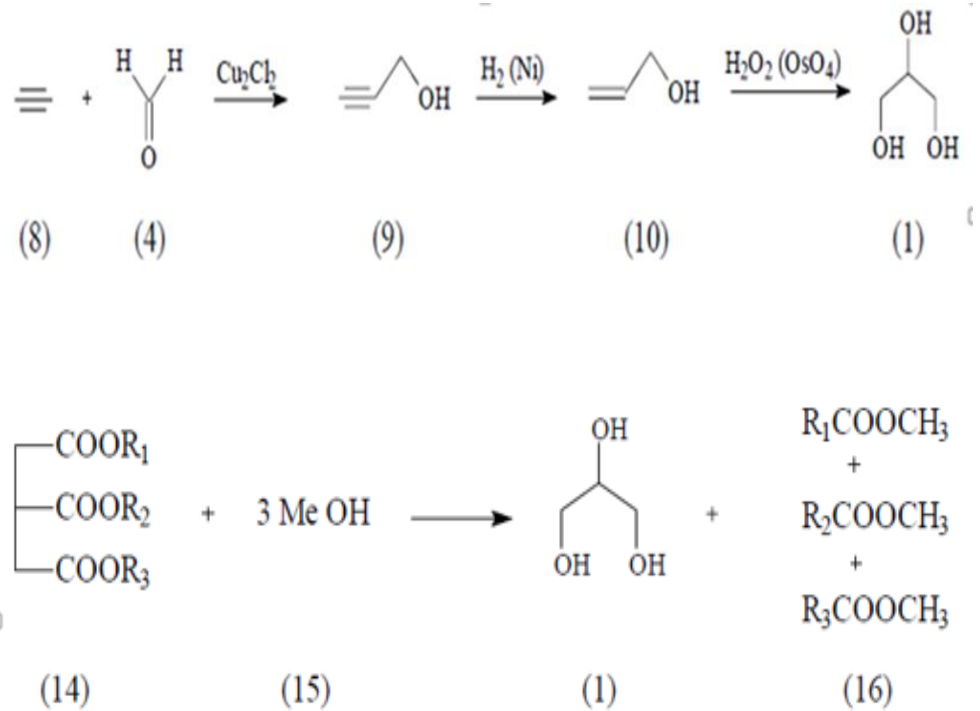
Tablo 2.2: Gliserinin 20 °C'deki fizikokimyasal özellikleri (Pagliaro ve Rossi 2008)

Kimyasal Formülü:	$C_3H_8O_3$
Molekül Kütlesi:	92,09 g/mol
Yoğunluk:	1,261 g/cm ³
Viskozite:	1,5 Pa.s
Erime Noktası:	18 °C (64,4°F)
Kaynama Noktası:	290 °C (554°F)
Gıda Enerjisi:	4,32 kcal g ⁻¹
Parlama Noktası:	160 °C

2.2.1 Gliserinin Elde Edilmesi

Biyodizel olarak bilinen yağ asidi metil esterleri bitkisel ve hayvansal yağların metanol ile transesterleşme tepkimesi sonucunda üretilmekte ve fosil kökenli dizellere alternatif bir yakıt olarak karşımıza çıkmaktadır. Biyodizel üretiminde oluşan gliserin ise; transesterleşme prosesinin kaçınılmaz bir yan ürünüdür ve geri kazanımı biyodizel prosesinin katma değerini artırmaktadır (Değirmenbaşı ve Boz 2015).

Gliserin doğrudan kullanımı ve değerli ürünlere dönüştürülmesi bakımından dünyada yıllık $500-750 \times 10^3$ ton üretimi olan, çok yönlü ve önemli bir bileşiktir (Pagliaro ve Rossi 2008). Gliserin üretimi (Şekil 2.4); iki yöntemle gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemlerden ilkinin asetilenin (8), Cu_2Cl_2 katalizörlüğünde formaldehit (4) ile reaksiyonu sonucunda propargil alkol (9) elde edilerek bu bileşiğin katalitik hidrojenlenmesi ile allil alkolün (10) oluşturulması, allil alkolün ise H_2O_2 ve OsO_4 ile gliserine (1) dönüştürülmesi oluşturmaktadır. Bu dönüşümü yansıtan şemaya aşağıda yer verilmektedir (Tüzün 1999):

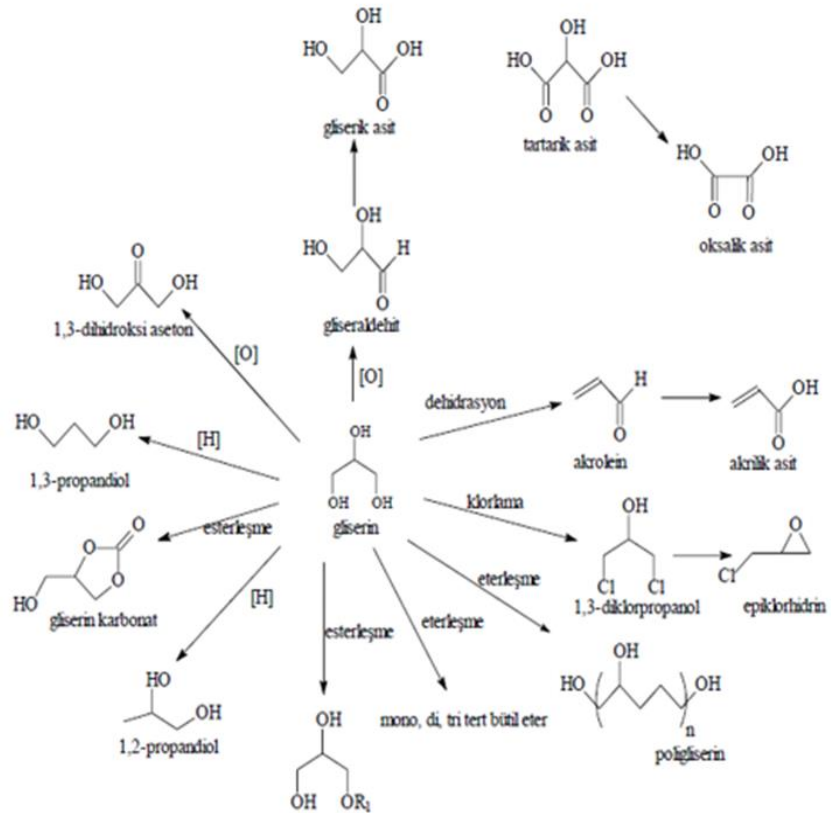


Şekil 2.4: Gliserin üretim reaksiyonu (Tüzün 2009)

Gliserin, sabun ve biyodizel üretiminde yan ürün olarak da oluşmaktadır. Bilindiği gibi biyodizel; soya, ayçiçeği, kanola, aspir gibi yağlı tohum bitkilerinden elde edilen yağların veya hayvansal yağların bir katalizör eşliğinde kısa zincirli bir alkolle reaksiyonuyla oluşan bir yakıttır (Karaosmanoğlu 1999).

2.2.2 Gliserinden Elde Edilen Kimyasallar

Gliserinin gıda ve ilaç sanayi, kozmetik ve deterjan ürünlerinde doğrudan kullanımının yanında aseton, 1,2-propandiol, 1,3-propandiol, akrolein, allil alkol, 1,3-dihidroksiaseton, gliseraldehit, asetaldehit, formaldehit, epiklorhidrin, gliserin karbonat, glisidol, etilen glükol gibi kimyasalların eldesinde de kullanıldığı bilinmektedir (Gürel 2009). Bu durum Şekil 2.5’de gözler önüne serilmektedir:



Şekil 2.5: Gliserinden elde edilen değerli kimyasallar (Gürel 2009)

2.2.3 Gliserinin Kullanım Alanları

Gliserinin kullanım alanları biyodizel, dizel motorlarında saf olarak kullanılabilirdiği gibi petrol kökenli dizel yakıtlarıyla da karıştırılarak kullanılabilir. Transesterleşme reaksiyonunda biyodizelin yanında yan ürün olarak gliserin oluşur; oluşan bu gliserin stokiometrik olarak toplam biyodizel ürünün kütlece %10'udur. Biyodizele olan talep artıka piyasada yan ürün olan gliserin fazlalığı oluşacaktır. Böylelikle biyodizel yan ürünü gliserinin değerlendirilmesine yönelik çalışmalar önem kazanmaktadır. Çünkü biyodizelin etkin ekonomik kullanımı ve çevre açısından gliserinin değerlendirilmesi gerekmektedir (Owekamp ve diğ. 2002; Alptekin ve Çanakçı 2006; Koçar ve Demir 2006).

Gliserin ve türevleri kozmetikten patlayıcı madde yapımına kadar sanayide oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptir. Ancak biyodizelden elde edilen gliserin renk ve saflık bakımından her kullanıma uygun olmamaktadır. Dolayısıyla sözü edilen uygunluğu arttırmak adına biyodizel prosesi yan ürünü gliserini değerlendirmek amacıyla yapılan çalışmalar son yıllarda hızla artmaktadır. Hidrojenasyon, eterleşme, asetallesme, esterleşme ve seçimli oksidasyon bu çalışmalarda ön plana çıkan konuları oluşturmaktadır (Yıldız 2010).

Gliserinin geleneksel uygulamalarına (direk katkı/ham madde olarak) gıda, tütün ve ilaç katkısından tutun da trinitrogliserin, alkit reçine ve poliüretan sentezine kadar uzanan geniş bir yelpazede rastlanmaktadır (Pagliaro ve Rossi 2008). Genel olarak; nemlendirici özelliği, enerji içeriği ve suda çözünürlük indeksinin yüksekliği nedeniyle gliserinin gıda, ilaç ve kozmetik sanayide kullanımı yaygındır (Erdoğan 2014). Kategorize etmek gerekirse gliserinin başlıca kullanım alanlarına aşağıdaki Tabloda 2.3'te yer verilmektedir (Uysal, 2007).

Tablo 2.3: Gliserinin başlıca kullanım alanları (Uysal, 2007).

Gliserinin Başlıca Kullanım Alanları
Sabun Sanayi
Kozmetik Sanayi
İlaç Sanayi
Besin ve İçecek Sanayi
Kâğıt Sanayi
Tütün Sanayi
Reçine Sanayi
Tekstil Sanayi
Fotoğraf Sanayi
Yağlama Sanayi
Elektronik Kapasitör Yapımı
Dinamit

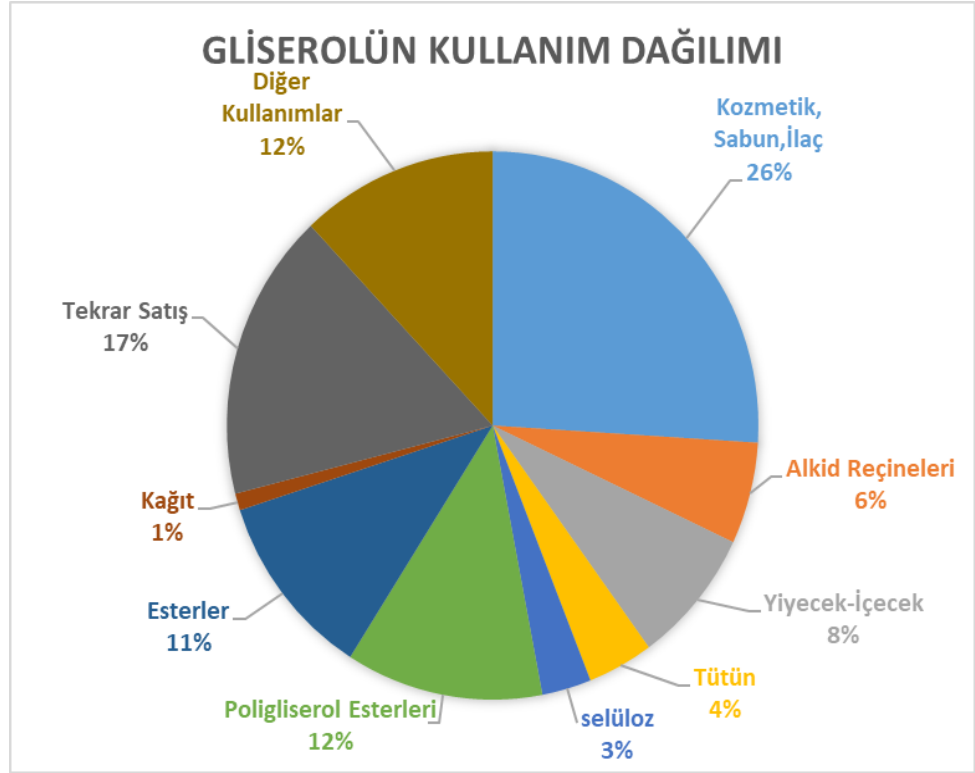
Tabloda belirtilen gliserin kullanımlarına ilişkin detaylara aşağıda yer verilmektedir (Hoogendoorn ve diğ. 2007; Gürel 2009; Yıldız 2010):

- Gliserin ilaç üretiminde nemliliğin ve kayganlığın sağlanması; medikal ve farmasötik uygulamalarda ise pürüzsüzlüğün artırılması amacıyla kullanılmaktadır.
- Kişisel bakım ürünlerinde yumuşatıcı, nemlendirici, çözücü ve yağlandırıcı özellikleriyle gliserinden faydalanılmaktadır. Yaygın kullanım alanlarını; diş macunları, ağız temizleme sıvıları, cilt ve saç bakımı ürünleri ve sabunlar oluşturmaktadır. Gliserinden 1,3-propandiol ve 1,3-dihidroksiaseton kozmetik sanayisinde losyon yapımında (özellikle güneş losyonlarında) kullanılan bir kimyasal olarak bilinmektedir.
- Gıda ürünlerinde ve meşrubatlarda nemlendirici, çözücü, tatlandırıcı ve koruyucu olarak gliserine yer verilmektedir. Sözelimi gıda boyaları ve

esansları için çözücüdür; peynir, şeker, kek vb. üretiminde nemlendirici ve yumuşatıcıdır.

- Aynı zamanda gıda endüstrisinde tatlandırıcı ve koruyucu olarak da kullanılmaktadır. Bir çay kaşığı gliserin 27 kalori besin değerine sahiptir ve % 60 küp şeker kadar tat verdiği halde şeker içermez. Bu bakımdan şeker hastaları için ideal bir tatlandırıcı olarak da değerlendirilmektedir.
- Gliserin esnek köpüklerin ve küçük boyutlu katı poliüretan üretiminin temel hammaddesini; propilen oksit ve etilen oksit üretiminin ise başlangıç maddesini oluşturmaktadır.
- Güçlü bir patlayıcı olarak bilinen nitrogliserin üretiminde de gliserin kullanıldığı bilinmektedir.
- Ham gliserinin, yakılarak biyogaz üretiminde kullanılması da söz konusudur. Fakat yakıt olarak kullanıldığında yüksek yanma sıcaklıklarında zehirli akrolein dumanı açığa çıkarmaktadır. Yüksek emisyon değerleri oluşturacağından filtre kullanımının gerekliliği dezavantaj oluşturmaktadır.
- Gliserin, hayvan yemine karıştırılarak da kullanımı mümkündür. Maksimum % 0,5 metanol içeren %80'lik ham gliserinin hayvan yemlerine ancak % 2-5 oranında karıştırılabileceğine dikkat etmek gerekmektedir.
- Endüstriyel olarak gliserinden gaz membranlarında, poliüretan köpüklerde yüzey aktif maddesi olarak, boya sanayide kaplama maddesi olarak kullanılan gliserin karbonat da elde edilmektedir.
- Gliserinin pirolitik koşullarda ve asidik ortamda, dehidrasyonu sonucu oluşan akrolein, polimer sanayinin önemli bir maddesi olan akrilik asit sentezinde kullanılan önemli bir bileşiktir.

Ardi ve diğ. (2015)'nin sözü edilen kullanım alanlarına ilişkin olarak gliserin tüketiminde en fazla payın “kozmetik, sabun, ilaç (%26)” endüstrisine ait olduğunu ortaya koymuştur. Bu endüstriyi sırasıyla “tekrar satış (%17)”, “poligliserol esterleri ve diğer kullanımlar (%12)”, “esterler (%11)”, “yiyecek içecek (% 8)”, “alkid reçineleri (%6)”, “tütün (%4)”, “selüloz (%3)” ve “kâğıt (%1) izlemektedir. Sözü edilen dağılım Şekil 2.6'da sunulmaktadır (Ardi ve diğ. 2015).



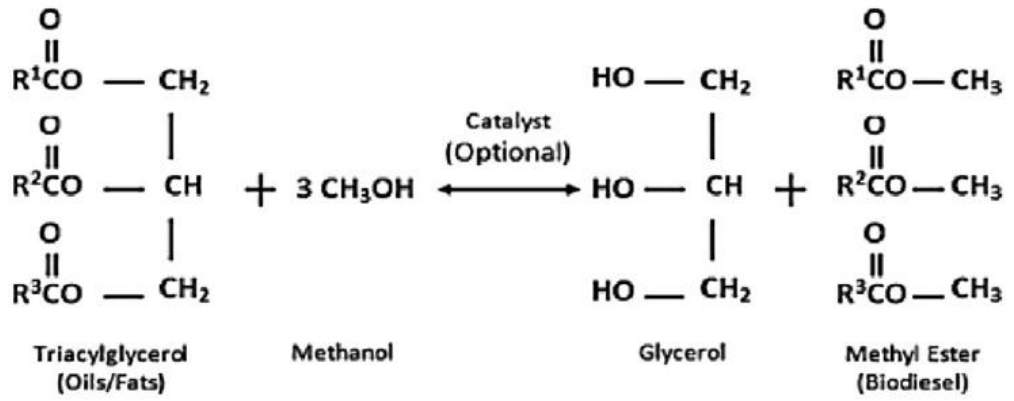
Şekil 2.6: Gliserolün farklı ürün ve endüstrilerde kullanım dağılımı (Ardi ve diğ. 2015)

2.3 Gliserin ve Biyodizel İlişkisi

Biyodizel, günümüzde hızla tükenmekte olan petrol kökenli yakıtlara alternatif olarak görülen biyo kökenli bir yakıttır. Yağ ve mono alkolün transesterleşme tepkimesi oluşan yağ asidi mono alkil esteri biyodizel olarak adlandırılır. Bu tepkimenin yan ürünü ise gliserindir. Gliserin, bitkisel ve hayvansal yağların moleküler iskeletini oluşturmaktadır. Bununla birlikte milattan önce 2800'lü yıllarda yağların sabun üretmek amacıyla kül ile ısıtılarak elde edilebildiği için insanoğlunun ayırdığı ilk organik molekül olarak değerlendirilmektedir Yağın ağırlığının yaklaşık olarak %10'unu gliserin oluşturmaktadır. Vücut, enerji kaynağı olarak yağ depolarını kullandığı zaman gliserin ve yağ asitleri kana karışmaktadır. Böylece gliserin bileşiği karaciğerde glikoza dönüştürülmek suretiyle hücrel metabolizmaya enerji sağlamaktadır (Yıldız 2010).

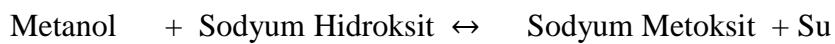
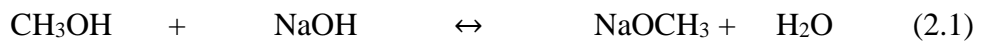
Bitkisel ve hayvansal yağlar; 1 mol gliserol ve 3 mol yağ asidinin meydana getirdiği. trigliserid adı verilen suda çözünmeyen, hidrofobik yapıdaki moleküllerden oluşmaktadır.

Yağın cinsine göre. trigliseridlerin yağ asidi kısımları 16, 18, 20, 22 ve 24 karbonlu, tamamen doymuş veya 1. 2 ve 3 çift bağlı olabilmektedir. Yapıdaki bu değişiklikler de yağın, iyot sayısı, sabunlaşma sayısı, erime noktası, donma noktası, viskozite gibi özelliklerini belirlemektedir (Uysal, 2007). Bu yağların transesterifikasyon adı verilen alkol ile tepkimesi sonucunda da biyodizeli oluşturan esterler ve gliserol elde edilmektedir. Düşük sıcaklık ve basınçta, yüksek dönüşüm elde edilebildiğinden dolayı en çok bazik katalizörlü transesterifikasyon tepkimesi kullanıldığından, Şekil 2.7’de sunulan reaksiyonlar buna göre verilmiştir (Uysal, 2007; Ardi ve diğ. 2015):



Şekil 2.7: Transesterifikasyon tepkimesi (Uysal, 2007; Ardi ve diğ. 2015).

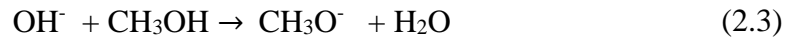
Alkol olarak genellikle metanol ve zaman zaman etanol kullanılmaktadır. Ucuzluğu, polar yapısı, en kısa alkol olması ve NaOH veya KOH kolay çözebilmesi gibi özellikleri etanolün daha çok tercih edilmesine sağlamaktadır. Metanol ile örneğin NaOH’ın tepkimesi sonucu sodyum metoksit oluşmaktadır.



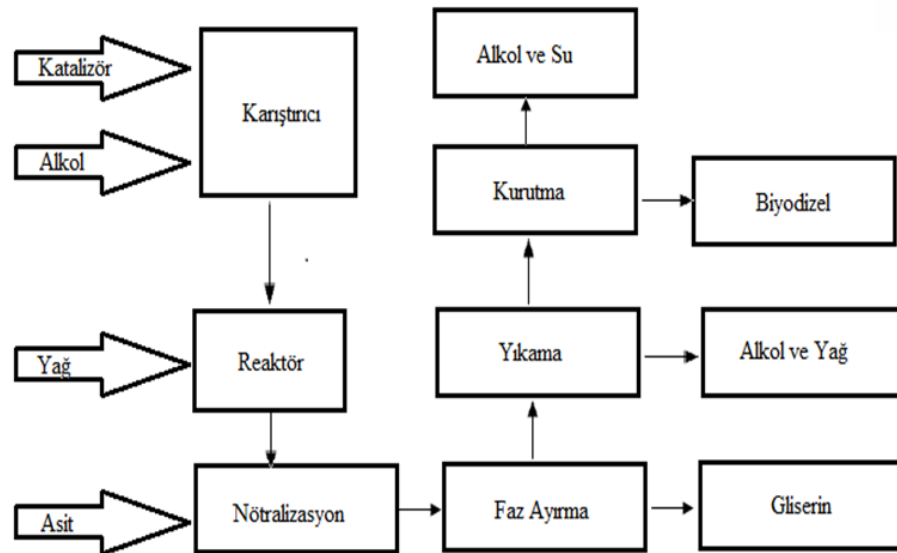
Transesterifikasyon tepkimesinin başlaması için sodyum metoksidin bozunarak katalizör görevi gören metoksit anyonunu oluşturmasına ihtiyaç duyulmaktadır.



Ayrıca alkali çözelti içinde aşağıdaki tepkime de doğrudan metoksit anyonunu oluşturmaktadır:

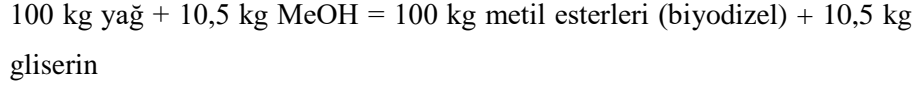


Yapılan çalışmalar, katalizör hazırlamaya sodyum hidroksil ile başlamanın daha avantajlı olduğunu göstermektedir (Vicente ve diğ. 2004). Yukarıda verilen prensibe göre biyodizelin tipik üretim akım şeması Şekil 2.8’de verilmiştir. Biyodizel üretim prosesinin karlılığını artırmanın önemli bir etkeni, çıkan yan ürün gliserinin değerlendirilmesidir (Haas ve diğ. 2006).



Şekil 2.8: Biyodizelin tipik üretim akım şeması (Vicente ve diğ. 2004).

Gliserin, geleneksel üretim prosesinde biyodizel, bitkisel bir yağ ve metanol arasında KOH ile katalizlenen bir transesterifikasyon tepkimesi ile üretilmektedir. Aşağıda stokiometriye göre ilerleyen bir denge tepkimesine yer verilmektedir:



Biyodizel üretimi için en ideal fizikokimyasal özelliklere sahip yağlar kolza, soya ve palm yağlarıdır. Ham bitkisel yağ önce degumming (lestisin ve fosforun ayrılması) ve deasidifikasyon (yağ asitlerinin ayrılması) ile rafine edilmektedir. Orijinal ürün; % 2 oranında yağ asidi içermekte, distilasyon sonrası yağ asitleri ve katılar geri kazanılmaktadır. Yağ büyük kesikli reaktörlere beslenerek metanol-KOH karışımının % 30 fazlası ile 55⁰C'ye ısıtılmaktadır. Tepkime sonrası karışım 2 saat bekletilmektedir. Gliserin ve metanol çözeltisi; metanol ve esterlerden daha ağır olduğu için reaktörün dibine çökmektedir. Pahalı bir malzeme olan metanol bir sonraki tepkimeye kullanılmak üzere geri kazanılmaktadır. Son ürün, biyodizel ve su karışımı vakum altında kurutularak analitik testlere tabi tutulmaktadır. Temel analizler ester (minimum % 96,5) ve gliserin (200 ppm) içeriği olmaktadır (Yıldız 2010).

Gliserin yan ürünü tipik olarak gliserinin, metanol, su, inorganik tuzlar, serbest yağ asitleri, tepkimeye girmeyen mono-, di-, ve trigliseridler ve farklı oranlarda organik moleküllerden oluştuğu bilinmektedir. Metanol ham gliserinin nötralizasyonu sonrası bu akımdan ayrılmakta ve yeniden kullanılmaktadır. Ham gliserin bu haliyle yüksek miktarda tuz ve serbest yağ asidi içermektedir. Dolayısıyla ham gliserin direkt olarak çok az uygulamada kullanılabildiği ve ısıl değerinin de düşük çıktığı görülmektedir (Pagliaro ve Rossi 2008).

2.4 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, sıvı ya da gaz fazında çözülmüş halde bulunan maddelerin katı bir yüzey üzerinde kimyasal ya da fiziksel kuvvetlerle tutulmaları işlemidir. Bu işlem herhangi iki değişik fazın (katı-sıvı, gaz-katı) arasında meydana gelebilir. Adsorpsiyonda yüzeyde tutan madde (adsorbe eden) "adsorbant", yüzeyde tutulan

madde (adsorbe edilen) ise "adsorbat" olarak isimlendirilir. Adsorpsiyon, adsorbant yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ve çözültide kalan madde konsantrasyonu arasında dinamik bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Bu denge durumunda maddenin sıvı ve katı fazlardaki derişimleri arasındaki orantı adsorpsiyon verimi açısından önem taşır. Adsorpsiyon işleminin verimini etkileyen temel faktörlerin başında adsorbat (tutulan) ve adsorbant (tutan) maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri ile adsorpsiyonun gerçekleştiği ortam karakteristikleri gelmektedir. Tutan maddenin (adsorbantın) özellikleri arasında; yüzey alanı, gözeneklerin yapısı ve gözenek büyüklüğü dağılımı, parçacık büyüklüğü ve etkileşim sırasında yüzeyde oluşan fonksiyonel gruplar sayılabilir. Tutulan maddenin (adsorbatın) toprak suyu içerisindeki çözünürlüğü, molekül büyüklüğü, moleküldeki fonksiyonel gruplar ya da molekülün yapısı ve taşınan elektrik yükünün çeşit ve derecesi gibi molekül ve iyon özellikleri de adsorpsiyonu etkilemektedir. Adsorpsiyon ortamının özellikleri arasında; ortamın sıcaklığı, pH ve ortamdaki diğer çözünmüş maddelerin konsantrasyonları sayılabilir. Bir maddenin etkili bir adsorbant olabilmesi için aranan özellikleri başında adsorbantın sıvıdan uzaklaştırılmak istenen bileşiklerin ulaşabilecekleri yüksek bir iç hacme ve geniş bir iç ve dış aktif yüzey alanına sahip olmadığı konusu gelmektedir. Bir adsorbant için iç yüzey alanı 100-3000 m² /g arasında olmalıdır. Bir çok adsorbant materyal kristal özellikler taşımaz (amorf) ve birbirine bağlanmış mikropor, mezopor ve makropor'un kompleks şebekelerini içerir (Yıldırım 2005).

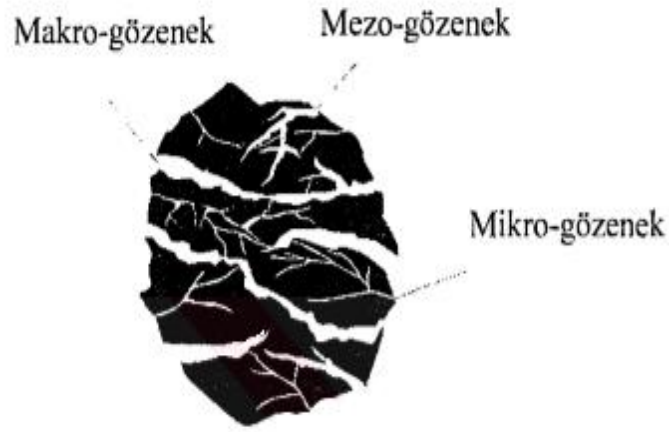
Alümina, silika jel, fuller toprağı, makroporöz reçineler, bazik makroporöz iyon değıştirici reçineler, aktif silika ve aktif karbon en çok bilinen adsorbant maddelerdir. Adsorpsiyon atık arıtımında maliyet düşüklüğü ve çevre dostu olması nedeniyle tercih edilen ileri bir arıtım yöntemidir (Şengül ve Küçükgül 1990; Yıldırım 2005).

2.4.1 Aktif Karbon Adsorpsiyonu

Aktif karbon herhangi bir şekilde yapısal formül ve ya kimyasal analiz ile karakterize edilemeyen, oldukça yüksek gözenek ve iç yüzey yapısına sahip karbonlu malzeme olarak tanımlanabilmektedir. Aktif karbonların gözenek hacmi genellikle 0,2 cm³/g'dan daha büyük ve iç yüzey alanı ise 400 m² /g'dan daha yüksektir. Gözenek

çapı ise 3 Å ile birkaç bin angstrom arasında değişmektedir. Aktif karbonların yüksek iç yüzey alanına sahip olması, bu malzemelerin endüstride etkin bir adsorban olarak kullanımını gündeme getirmektedir. Aktif karbon, laboratuvar ölçekli olarak çok sayıda malzemeden üretilebilmektedir. Ancak, ticari amaçlı aktif karbonlar genellikle turba, linyit, kömür, ağaç ve hindistan cevizi gibi hammaddelerin kullanılması ile üretilmektedir.

Aktif karbonun gözenek yapısı; başlıca üç sınıfa ayrılmaktadır (Şekil 2.9). Makro gözenek ($r > 500 \text{ Å}$), mezo gözenek (geçiş gözenekleri) ($20 \text{ Å} < r < 500 \text{ Å}$) ve mikro gözenek ($r < 20 \text{ Å}$).



Şekil 2.9: Aktif karbonun gözenekli yapısı

(<http://sujatacarbons.com/activated-carbon.html>).

Aktif karbon; ayırma ve saflaştırma gibi endüstriyel prosesler öncesinde nem giderme işlemine gereksinim duymamaktadır. Geniş ve girilebilir iç yüzey alanı sayesinde polar olmayan veya çok az polar olan molekülleri adsorplama özelliğine sahiptir. Adsorpsiyon temelinin van der Waals bağlarına dayanması ve bunun sonucu olarak da rejenerasyon için gerekli olan enerji ihtiyacının diğer adsorbentlere oranla düşüktür.

Aktif karbonun toplam yüzey alanı, gözenek yapısı ve dağılımı, yüzeyde bulunan fonksiyonel gruplar, aktif karbonun adsorplama davranımını etkileyen önemli parametrelerdir. Ağır metallerin, aktif karbon ile adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılması işleminde, aktif karbonun yüzey alan ve gözenekliliği yanında, aktif

karbonun üzerinde bulunan yüzey komplekslerinin yapısı ve miktarı da önemli bir rol oynamaktadır. Aktif karbonların adsorplama özellikleri, yüzeyde bulunan oksijen içeren fonksiyonel grupların mevcudiyetinden önemli ölçüde etkilenmektedir.

2.5 Biyodizel Prosesi Yan Ürünü Gliserinin Değerlendirilmesine Yönelik Çalışmalar

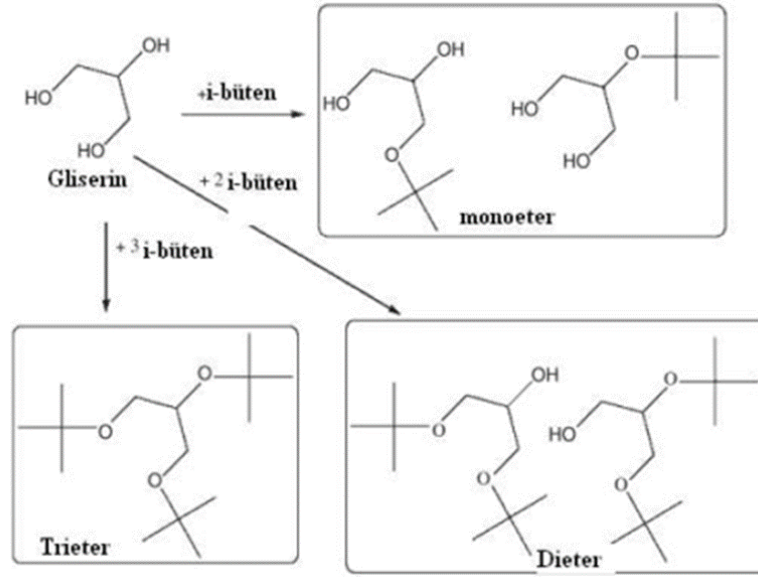
Çevreci bir yakıt olan biyodizel çeşitli avantajlarından dolayı dizel yakıtı en iyi alternatif olarak düşünülmektedir. Bitkisel yağın metanol veya etanol ile transesterleşmesiyle üretilen biyodizelin yan ürün olarak önemli miktarda gliserin oluşmaktadır. Gliserinin asetik asitle esterleşmesi biyodizel üretiminden kaynaklanan artan gliserinin değerlendirilmesi açısından alternatif bir çözüm teşkil ettiği için önemlidir (Ekinci ve diğ. 2015).

Literatürde; sanayide oldukça geniş bir kullanım alanına sahip olan ve geleneksel yöntemlerle elde edilen gliserinin çeşitli tepkimelerine (eterleşme, asetalleşme, seçimli oksidasyon, esterleşme ve sulu faz reforming) rastlanmakta ve aynı zamanda biyodizelin yan ürünü olan gliserinin değerlendirilmesi amacıyla yapılan çalışmaların da son yıllarda hızla arttığı dikkat çekmektedir (Yıldız, 2010).

2.5.1 Eterleşme

Gliserin yüksek polaritesinden dolayı petrol türevli yakıtlarda çözünmediğinden, direk olarak yakıtlara katılamamaktadır. Ayrıca nem çekici olması, yüksek sıcaklıklarda polimerleşmesi ve tam yanma olmadığında zehirli akrolein gazı oluştuğundan yakıtlara katkı olarak kullanılması uygun değildir. Diğer taraftan metil tersiyer bütül eter gibi oksijenli moleküller yanmayı düzenlemesi ve oktan sayısını artırması bakımından değerli yakıt katkılarıdır. Özellikle gliserin tersiyer bütül eterleri biyodizel ve dizel formülasyonunda önemli katkı maddeleridir. Polar olmayan çözücülerde çözünebilen 1,3-di, 1,2-di ve 1,2,3-tri tersiyer bütül gliserin

bileşikleri % 30-40 aromatik bileşik içeren dizel yakıtıyla uyumludur (Şekil 2.10). Bu katkılar yakıt emisyonunu önemli miktarda azaltmaktadır (Liotta ve diğ. 1994).



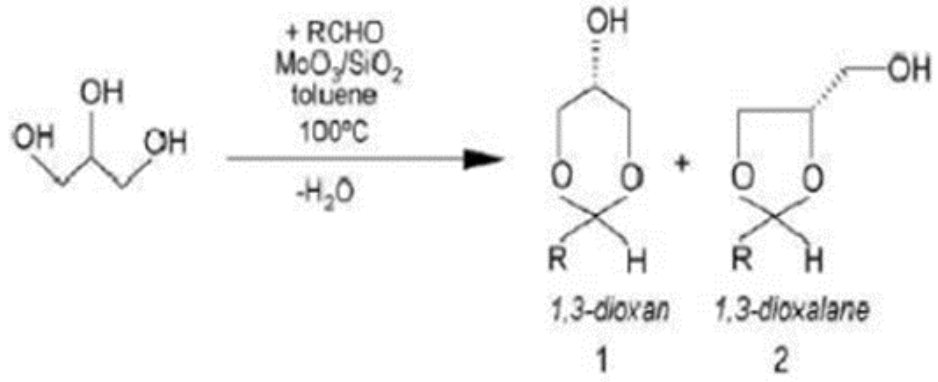
Şekil 2.10: Gliserinin i-büten ile tepkimesi sonucu oluşan ürünler (Liotta ve diğ. 1994).

Gliserin alkil eterleri şekil 2.4’de gösterildiği gibi i-büten gibi alkenler ile asit katalizör varlığında, 50-150 °C sıcaklık aralığında ve gliserin:i-büten 1:2 mol oranında kolayca sentezlenebilmektedir. Tepkime verimi sıcaklık, mol oranı ve katalizör miktarı optimizasyonu ile yükseltilebilmektedir (Gupta 1995).

2.5.2 Asetallesme

Gliserinin bir diğer değerlendirme yöntemi aldehitler, ketonlar ya da onların dimetil asetalleri ile gliserinin yoğunlaşma tepkimesi sonucu kendilerinden değerli kimyasallar elde edilebilen ara ürün sentezidir (Şekil 2.11).

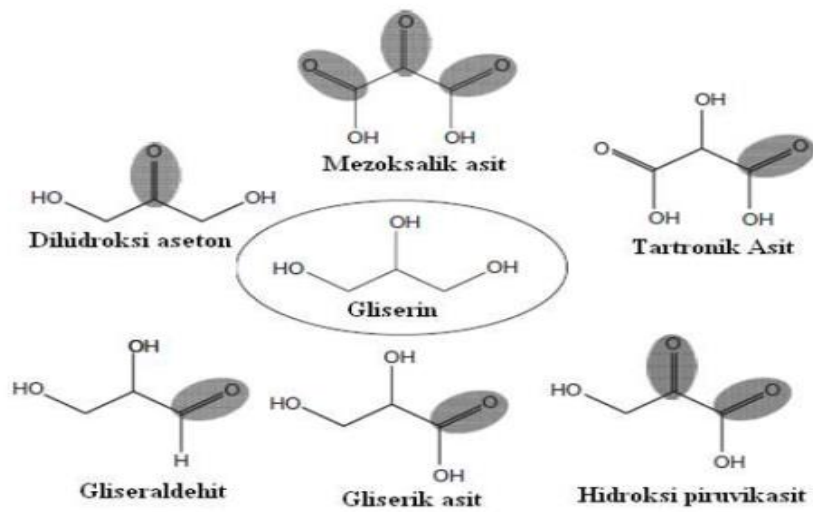
Gliserinden elde edilen altıgen halkalı asetallerden asetal bağının kırılmasıyla yeşil kimyasallar kategorisindeki 1,3-propandiol ve 1,3-hidroksiaseton üretimi gerçekleştirilmesi mümkündür.



Şekil 2.11: Gliserinin aldehitlerle asetalleşme tepkimesi (Demirel ve diğ. 2007).

2.5.3 Seçimli Oksidasyon

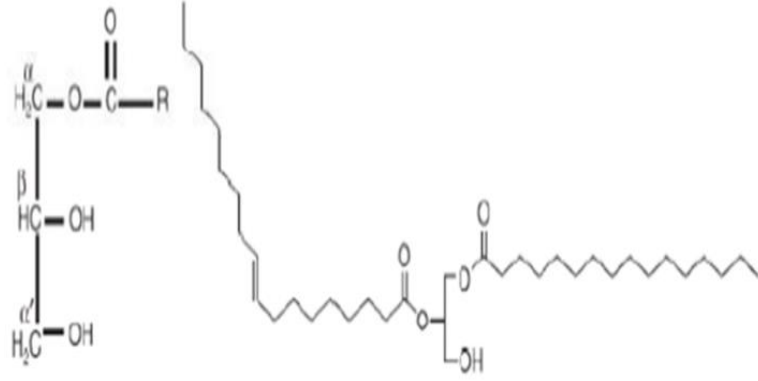
Gliserinin oksidasyonu sonucunda dihidroksiaseton, gliseraldehit, gliserik asit, glikolik asit, hidroksipiruvik asit, mezoksalik, oksalik asit ve tartronik asit gibi pek çok kimyasal madde elde edilebilmektedir (Şekil 2.12). Ürün çeşitliliğinin fazlalığı gliserinin seçimli oksidasyonunun önemini arttırmaktadır. Sözü edilen kimyasal maddeler pahalı yöntemlerle sentezlendiği için pazarları gelişmemiştir (Demirel ve diğ. 2007).



Şekil 2.12: Gliserinin oksidasyonu sonucu oluşan ürünler (Demirel ve diğ. 2007).

2.5.4 Esterleşme

Gliserinin esterleşmesinden değerli ürünler elde edilebilmekte ve tepkimeleri hem kimyasal katalizli hem de lipaz katalizli gerçekleştirilebilmektedir. Esterleşme; karboksilik asitlerle esterleşme, karboksilasyon ve nitrasyon olmak üzere üçe ayrılmaktadır. Gliserinin karboksilik asitler ile esterleşmesinden monoaçil gliseroller (MAG) ve diaçil gliseroller (DAG) meydana gelmektedir (Şekil 2.13). Monoaçil gliseroller amfifilik monoküller olup iyonik olmayan yüzey aktif madde ve emulgatör olarak kullanılırlar. Hem MAG hem de DAG günlük gıdalarda, margarinlerde ve soslarda katkı maddesi olarak geniş bir kullanım alanına sahiptir. Kozmetikte kremlerin ve losyonların kıvamlarını geliştirmek ve doku ajanı olarak kullanılmaktadır. Ayrıca mükemmel plastifiyan ve yağlayıcı özelliklerinden dolayı tekstilde kullanılan birçok makinede proses yağı olarak kullanılmaktadırlar. Bu maddeler endüstriyel olarak ya yağların yüksek sıcaklıkta bir alkali katalizör varlığında alkolizi ile ya da gliserinin yağ asitleri ile direkt olarak esterifikasyonundan üretilmektedirler (Pagliaro ve Rossi 2008).



Şekil 2.13: MAG ve DAG yapısı (Pagliaro ve Rossi 2008).

2.6 Biyodizel Prosesi Yan Ürünü Gliserinin Saflaştırılması

Dünyadaki enerji ihtiyacını karşılayan fosil kökenli yakıtların azalmasıyla önem kazanan biyodizel, yenilenebilmesi nedeniyle dikkat çekmektedir. Biyodizel

kaynağı olarak doğada hazır bulunan hayvansal ve bitkisel yağlar kullanılmaktadır. Viskozitesi yüksek olan bu yağlar doğrudan değil, viskozitesini düşürücü bir takım biyokimyasal işlemlere tabi tutularak dönüştürülmektedir. Dönüştürme işlemlerinden biyodizel üretiminde en yaygın olarak kullanılan transesterifikasyon, “hayvansal ve bitkisel yağlardan alkol ile katalizör varlığında ester ve gliserol eldesi” olarak tanımlanmaktadır (Aksoy 2010). Yağlı tohum bitkilerinden elde edilen bitkisel yağların metil alkol ile baz katalizli transesterifikasyon reaksiyonuyla üretilen biyodizelin üretim aşamasında kullanılan yağın %10 kadarı gliserin yan ürünü şeklinde elde edilmektedir. Halen, biyodizel tesislerinden elde edilen gliserinden yeterince yararlanılmadığı ve bu durumun çevresel açıdan üreticiler için büyük bir sorunu oluşturduğu dikkat çekmektedir (Deveci, 2008).

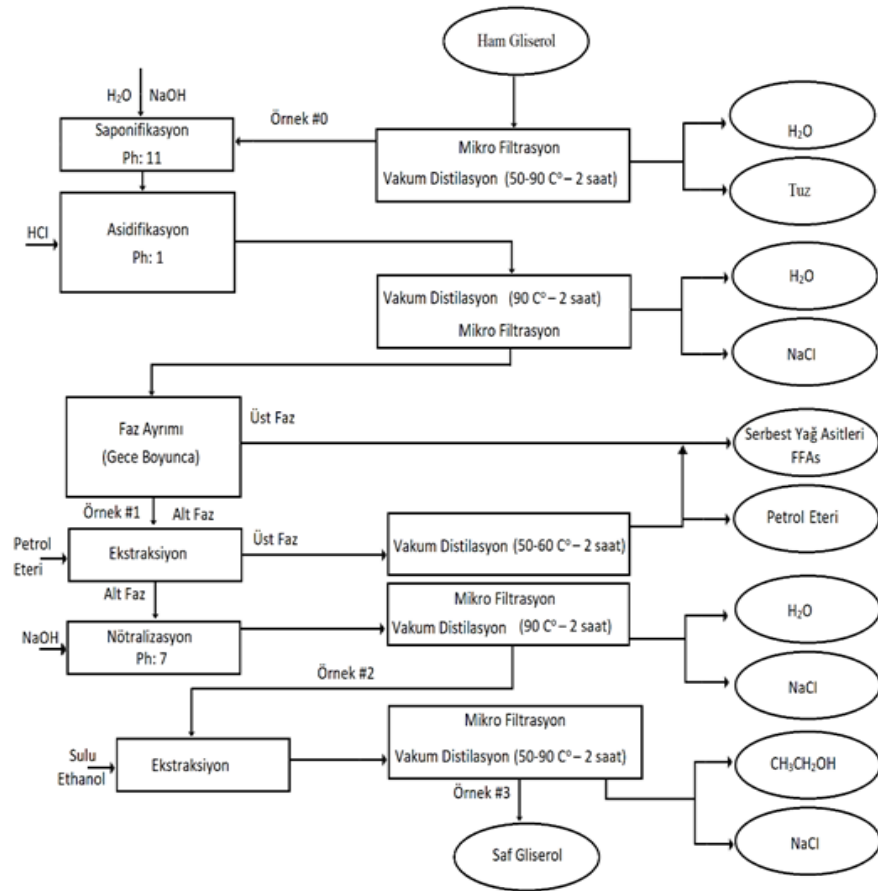
Biyodizel üretimi sırasında elde edilen gliserin fazında bitkisel yağ, yağ asitleri, sabun, alkol, su, katalizör gibi maddeler bulunmaktadır. Gliserinin saflaştırılmasına ilişkin yasal engeller, ticari olarak kullanımını zorlaştırmaktadır. Üreticiler ise saflaştırma işleminin yüksek enerji giderlerini beraberinde getirmesi ve gelişmiş sistemler gerektirmesi nedeniyle ek yatırımlar yapmak zorunda kalmaktadır. Bunların sonucunda biyodizel üretimi sırasında elde edilen gliserinin; yasal olmayan yöntemlerle kalyak tarzı karışımlara dönüştürüldüğüne ya da yine yasa dışı bir uygulama ile hayvan yemlerine karıştırıldığı görülmektedir (Altın ve diğ. 2001).

Gliserin sabunlaşma ve yağ hidrolizasyonu gibi reaksiyonlarda yan ürün olarak üretilmektedir. Ancak üretilen gliserin pazar ihtiyacını karşılamadığı için propilen kaynaklı üretim yoluna gidilmiştir (Brooks 1939; Wang ve diğ. 2001). Diğer taraftan petrokimyasal kökenli propilenin yenilenebilir bir kaynak olmaması nedeniyle gliserinin elde edilebileceği yeni üretim yöntemleriyle ilgili araştırmalar hız kazanmıştır. Gliserin fermantasyon ile karbohidratlardan da üretilbildiği gibi son yıllarda giderek yaygınlaşan biyodizel üretiminde önemli bir yan ürün olarak ortaya çıkmaktadır (Overkamp ve diğ. 2002). Bu üretim sırasında gliserinin toplam ürünün ağırlıkça % 10'u oranında oluşmasıyla birlikte, kullanımına yönelik çalışmalar artmıştır. Bu sayede 2001 ve 2010 yılları arasında gliserin pazarında giderek artan bir durum ortaya çıkmıştır (Wang ve diğ. 2001; Henard, 2007; Pagliaro ve diğ. 2007).

Gliserol çözeltisi % 10-20' lik saflık derecesine sahip olduğu zaman evaporatör sistemine gönderilerek suyun ve solventin çözeltiden ayrılması sağlanır. Bu kapsamda,

evaporatör sisteminde 760 mmHg basınçta, vakum altında buharlaşma işlemi gerçekleşir ve çözeltilen ayrılan inorganik tuzlar bir toplama tankında biriktirilerek çözeltilen ayrılır. Bu sırada gliserin çözeltilenin saflık derecesi % 80 civarına kadar çıkartılabilir. Bu işlemin ardından, gliserin çözeltilisi distilasyon işlemine hazırdır. İkinci bir vakum sistemi altında distilasyon yapılması verimi artırır. Distilasyon işleminde, 160–170 °C ye kadar ısıtma yapılır. Vakum altında yapılan su buharı distilasyonu sonucunda % 99' luk farmasötik saflıkta gliserin elde edilir. Daha sonra çözeltilenin rengini almak için aktif karbon filtresi kullanılarak gliserin safsızlığını % 99,5 değerine kadar çıkartmak mümkün olabilmektedir (Shreve ve Brink 1985).

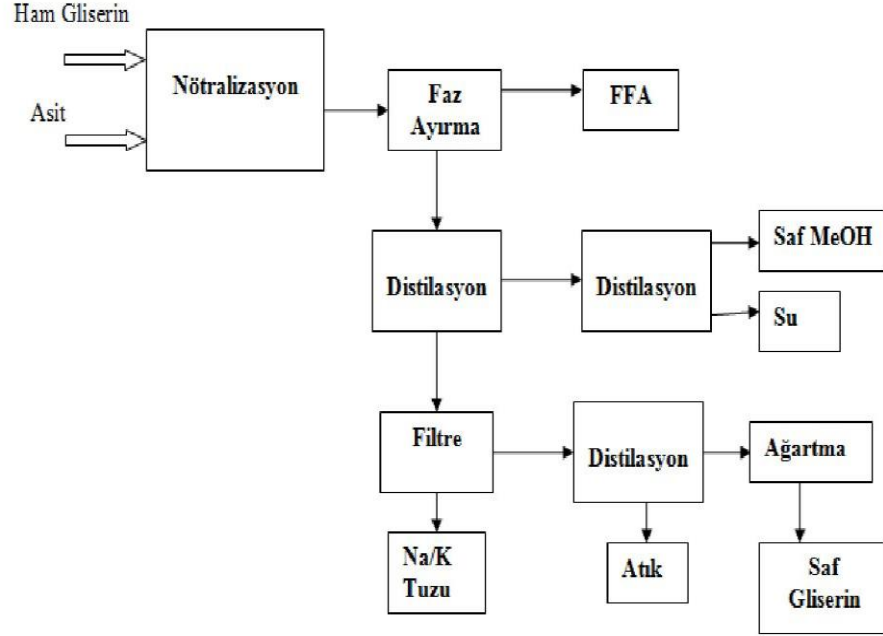
Xiao ve diğ. (2013) gerçekleştirdikleri çalışmalarında başarılı bir ham gliserin saflaştırma yöntemi olarak kabul gören ve yaklaşık % 94 oranında saflaştırılmış gliserine ulaşmayı mümkün kılan bir prosedürden söz etmektedir. Prosedürün detayları Şekil 2.14'de gösterilmektedir:



Şekil 2.14: Ham gliserol saflaştırması için evrensel bir prosedür (Xia ve diğ. 2013)

Biyodizel prosesi sonunda yan ürün olarak elde edilen gliserin fazı, kullanılmayan katalizör, sabunlaşma reaksiyonu ürünleri, su ve kullanılmayan fazla alkol içermektedir. Bu faz öncelikle asit ile nötralize edilip ham gliserin olarak depolanabilir. Bugün ülkemizde faz ayırma işlemlerinde elde edilen ham gliserin, olduğu gibi depolanmakta ve başka hiçbir işlem yapılmadan çok düşük fiyata satılmaktadır. Bu ham gliserin fazı içinde gerçek gliserin yüzdesi yaklaşık % 40-50 arasındadır. Geri kalanın önemli bir kısmı transesterifikasyon reaksiyonunda kullanılması gereken ancak reaksiyona girmeyen fazla metanoldür. Yapılan araştırmalar, transesterifikasyon reaksiyonunda bir mol gliseride karşılık altı mol alkol kullanıldığında, esterleşme oranının arttığını göstermektedir. Bu altı mol metanolün üç molü gerçek reaksiyonda tüketilmektedir. Diğer üç molü sadece reaksiyonun sağ tarafa doğru daha çabuk ve yüksek verimle yürümesi için kullanılmaktadır. Ülkemizdeki üretim tesislerinin çoğunda kullanılan metanol miktarının bu belirtilen değerden daha az olduğu bilinmektedir. Yine de reaksiyona girmeyen bu fazla alkolün büyük bir kısmı, faz ayırma işlemlerinde gliserin fazında kalmaktadır. Öncelikle alkolün geri kazanılması ve tekrar reaktöre geri gönderilmesi, biyodizel üretim maliyeti üzerine çok olumlu etki yapmaktadır. Bunun yanı sıra, gliserinin suya olan ilgisi yüksek olduğundan, faz ayırma işlemi sırasında gliserin fazında kalan suyun da uzaklaştırılması gerekmektedir. Gliserin fazının nötralizasyonu sonucu içinde kalan sabunlar tekrar serbest yağ asitlerine dönüşür ve bunların ayrılması gerekir. Ayrıştırılan serbest yağ asitleri asitle muamele edildikten sonra biyodizel üretimine geri döndürülebilirler. Böylece, serbest yağ asitleri, alkolü ve suyu uzaklaştırılmış gliserin fazının saflığı % 80 - 85 arasındadır. Proses boyunca oluşan inorganik tuzlarda hala bu faz içerisinde (% 5-10). Kullanılan baz ve asite bağlı olarak, örneğin başta KOH ve nötralizasyonda da fosforik asit kullanıldığında elde edilen potasyum fosfat bu fazdan ayrılıp gübre olarak değerlendirilebilir. Gliserin fazının safsızlığını oluşturan diğer bir kısım ise MONG (Matter Organic Non-Glycerol) olarak da bilinen gliserin harici organik maddedir. Bundan sonraki saflaştırma işlemi, gliserinin fizikokimyasal özelliklerinden etkilenir. Saflaştırmada en etkin yöntem distilasyondur. Ancak, gliserinin kaynama noktası normal şartlarda (760 mmHg basınçta) çok yüksek olduğundan (290 °C), bu distilasyon işlemi düşük basınçta yapılmalıdır. Gliserinin 1 mmHg basınçta bile kaynama noktası 127,5 °C'dir. İlaç ve kozmetik sanayinin ihtiyacı olan % 98 üzerinde bir saflaştırma yapılmak isteniyorsa, vakum distilasyon

kaçınılmazdır. Distilasyon işleminden sonra ise ağartma işlemi ile renk açılabilir. Bu saflaştırma işleminin akım şeması Şekil 2.15’de gösterilmektedir (Uysal, 2007).



Şekil 2.15: Biyodizel prosesi yan ürünü gliserinin saflaştırma süreci (Uysal, 2007).

Yıldız (2010), biyodizel prosesi yan ürünü gliserinden değerli kimyasallar elde etmek amacıyla kullanılabilir yöntemlerden “katalitik hidrojenasyon” yöntemini çalışmıştır. Bu tezde hammadde olarak gliserin kullanarak, üretim teknolojisi petrole dayanan 1,2- ve 1,3 propandiol ile etilen glikol gibi değerli kimyasalların üretimine alternatif bir süreç sunulmaktadır. Hidrojenasyon tepkimesi için oldukça aktif bir ticari katalizör olan Raney-Nikel katalizörü kullanılmıştır. Gliserinin hidrojenasyon tepkimesinde sıcaklık, hidrojen basıncı, karıştırma hızı, katalizör miktarı ve gliserin derişimi parametre olarak kullanılmıştır. Analiz sonuçlarından sıvı ürünlerin (Metanol, etanol, etilen glikol, 1,2-propandiol) miktarları hesaplanmıştır. Gaz ürünlerin miktarları ise kütle denkleğinden hesaplanmıştır. En yüksek gliserin dönüşümü, saf gliserin için 230 C sıcaklık, 2,5 g Raney Nikel katalizör, 40 bar hidrojen basıncı, 2 molar gliserin derişimi ve 400 rpm karıştırma hızı koşullarında % 80,38 olarak bulunmuştur. En yüksek sıvı ürün verimi, saf gliserin için 230 C sıcaklık, 0,5 g Raney Nikel katalizör, 40 bar hidrojen basıncı, 2 molar gliserin derişimi ve 400 rpm

kariştırma hızı koşullarında % 95,25 olarak bulunmuştur. En yüksek 1,2-propandiol seçiciliği, en yüksek sıvı ürün veriminin gerçekleştiği koşullarda oluşmuş ve % 54,06 olarak bulunmuştur.

Gürel (2009), doğal polihidroksi bir bileşik olan gliserinin farklı katalizör ve katkı maddeleri varlığında pirolitik koşullar altındaki reaksiyonlarından, endüstriyel olarak değerli kimyasal maddelerin sentezini araştırmıştır. Araştırmanın birinci aşamasında; gliserinin pirolitik koşullardaki reaksiyonları ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir. Çeşitli katalizörlerinin kullanıldığı ya da katalizör kullanılmadığı çalışmalar sonucunda başarılı bir şekilde akrolein veya asetaldehit sentezi gerçekleştirilmiştir. Tez çalışmasının ikinci aşamasında ise gliserinden elde edilen akroleinin amonyak gazı varlığında yüksek sıcaklık ve piroliz şartlarında reaksiyonları incelenmiştir. Akroleinin, amonyak gazı varlığındaki reaksiyonlarından piridin, metilpiridinler pikolin) ve pirazinler gibi heterohalkalı bileşiklerin sentezi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Ayrıca katalizör türü, sıcaklık, basınç ve konsantrasyon gibi ortam değişkenlerinin ürün dağılımı ve verimi üzerine etkileri araştırılmış, piridin ve metil piridinler için ideal reaksiyon koşulları oluşturulmaya çalışılmıştır.

Gngrmşler (2009), bahsedilen biyodizel üretimindeki artışa bağlı olarak açığa çıkan atık gliserin probleminin çözümü için, bu atıktan mikrobiyolojik yollarla biyoplastik hammaddesi retilbilirliği ve üretim optimizasyonunu incelemiştir. Saf ve atık gliserin kullanılarak, 100 – 2000 mL arasında değişen hacimlerde, erlen ve fermentrlerde, PDO için kesikli, yarı-sürekli, sürekli süspanse üretim denemeleri gerçekleştirilmiştir. Üretim ardından çıkış suyu karakterizasyonu için analizler yapılmıştır. Mikroorganizma tarama sonuçlarına göre, en yüksek verimler Klebsiella oxytoca ve Clostridium beijerinckii (B593) ile elde edilmiştir. Fermentör ile gerçekleştirilen denemeler sonucu ise pH kontrolünün üretim değerlerini maksimuma ulaştırabilmek için gerekli olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte deneysel dizaynlar kullanılarak yapılan optimizasyonlar sonucu minimum yan ürün, maksimum PDO konsantrasyonlarına ulaşılan bir fermentasyon ortamı elde edilmiştir. Atık gliserin ve saf gliserin kullanıldığında sırasıyla maksimum 10,71 g/L ve 12,46 g/L PDO konsantrasyonları elde edilmiştir. Bu iki değerin birbirine çok yakın olması atık gliserinin PDO üretimleri için kullanımının gelecek vadettiğini göstermektedir.

Türköz (2003), ozmofilik bir maya olan *Zygosaccharomyces rouxii* kullanılarak gliserin fermentasyonuna etki eden çeşitli parametreleri incelemiştir. Gliserin üretimi için en uygun sıcaklık değeri 30 °C; fermentasyon ortamı başlangıç pH aralığı 5,17 - 6,46 ve karıştırma hızı ise; 80 vuru/dk olarak tespit edilmiştir. Maksimum özgül gliserin oluşum hızını, % 12.5 mikroorganizma aşı yüzdesi ile elde edilmiştir. Besiyerlerinde azot kaynağı olarak kullanılan maya özütünün başlangıç derişiminin etkileri; bileşiminde üre bulunmayan ve 1 g/L üre bulunan iki farklı besi ortamında araştırılmış ve optimum maya özütü başlangıç derişim aralığı 7,5 - 10 g/L olarak bulunmuştur. Bu çalışmada; ayrıca; besin ortamında üre bulunmasının ürün ve mikroorganizma derişimlerini arttırdığı da tespit edilmiştir. Substrat türünün ve başlangıç derişimlerinin etkilerinin incelendiği çalışmalarda, substrat olarak glukoz, fruktoz ve maltoz kullanılmış ve en yüksek gliserin derişimlerini sırasıyla 32,4, 29,7, ve 96,8 g/L olarak tayin edilmiştir. Yüksek glukoz başlangıç derişimlerinde ise; inhibisyon etkisi görülmüştür. Bir başka substrat türü olarak pekmezin kullanıldığı deneyde; *Z. Rouxii* suşunun ürettiği en yüksek gliserin derişimi 22,7 g/L olarak bulunmuştur. Glukozlu besin ortamına ilave edilen sodyum klorürün etkilerinin incelendiği deneylerde en yüksek özgül gliserin oluşum hızı bileşiminde 30 g/L başlangıç derişiminde tuz içeren besiyerinde elde edilmiştir. Substrat olarak glukoz ve pekmezin kullanıldığı ve sodyum klorürün başlangıç derişiminin etkilerinin incelendiği çalışmalarda, fermentasyon ortamlarındaki glukoz derişiminin zamanla değışimleri izlenerek glukoz tüketim hızları ve glukoz dönüşüm kesirleri de hesaplanmıştır. Hava akış hızının etkisinin incelendiği çalışmalarda ise gliserin sentezi için en uygun hava akış hızı aralığının 4 - 8 L/sa olduğu bulunmuştur.

Kılıç (1995), ozmofilik bir maya olan, *Torulopsis versatilis* kullanılarak bir çalkalamak su banyosunda ve bir karıştırmalı ve havalandırmalı fermentörde çeşitli substratların fermentasyon yoluyla gliserine dönüşümünü incelemiştir. Mikroorganizmanın üremesi ve gliserin üretimi için en uygun sıcaklık değeri 28°C ve besin ortamı başlangıç pH değeri ise 4,2 olarak bulunmuştur. Substrat türlerinin ve başlangıç derişimlerinin etkilerinin incelendiği çalışmalarda; glukoz, maltoz ve sakkaroz kullanılmış ve optimum derişimler sırasıyla; 75, 30, 100 g/L olarak bulunmuştur. Bu derişimlerdeki gliserin verimleri glukoz için % 22, maltoz için % 6,3 ve sakkaroz için ise; % 10,25 olarak hesaplanmış ve en uygun substrain glukoz olduğunu tespit edilmiştir. Glukoz ve maltozda yüksek başlangıç derişimlerinin

kullanılabileceği; sakkarozda ise başlangıç derişiminin yüksek olduğu değerlerde inhibisyonun meydana geldiği gözlenmitir. Substrat inhibisyonuna bağlı ayrışma sabiti sakkaroz için; $K_i = 672.61$ (g sakkaroz/L) olarak hesaplanmıştır. Glukoz için hesaplanan teorik verim değeri % 51'dir ve çalışmada elde edilen verim değeri, teorik verim değerinin % 44'üdür. Maltoz ve sakkarozda ise, deneysel verim değerleri teorik verim değerlerinin sırasıyla; % 12'si ve % 19'udur. Çalışmada ayrıca; glukozlu besin ortamına ilave edilen sodyum klorürün etkileri de incelenmiş ve optimum başlangıç sodyum klorür derişimi; 15 g/L olarak tespit edilmiştir. Diğer substratlar olan maltoz ve sakkarozla da bu başlangıç tuz derişimi kullanılarak deneyler yapılmıştır. Yüksek tuz derişimlerinin *Torulopsis versatilis* için inhibisyon etkisi yaptığını saptanmıştır. Fermentasyon ortamında azot kaynağı olarak kullanılan maya özütünün başlangıç derişiminin etkileri incelenmiş ve en uygun başlangıç derişimini 1 g/L olarak bulunmuştur. Fermentörde gerçekleştirilen çalışmalarda ise; hava akış hızının, karıştırma hızının ve mikroorganizma aşı derişiminin etkileri incelenmiş ve optimum değerler sırasıyla 4 L/sa, 500 rpm ve % 10 (v/v) olarak tespit edilmiştir. Gliserinin fermentasyon ortamından ayrılması ile ilgili deneylerde; vakum altında damıtma ve ürünün bir türevine (gliserin tribenzoat) dönüştürülerek geri kazanılması üzerinde çalışılmıştır.

Arslan (2015), laboratuvar ölçekli bir biyodizel tesisi projelendirilerek imal edilmiş ve imal edilen tesiste ormanlarımızda doğal olarak yetişen, halk arasında "Delice" adı verilen yabani zeytinden elde edilen yağın biyodizeli transesterifikasyon yöntemi ile üretilmiştir. Üretilen biyodizelin en önemli parametrelerinden olan kinematik viskozitesi ile birlikte özgül ağırlığı, iyot sayısı, parlama noktası ve ısıl değerleri teste tabi tutulmuştur. Yapılan testler sonucunda yabani zeytinyağı biyodizelinin kinematik viskozitesinin 4,93 mm²/s, özgül ağırlığının 0.883 g/cm, iyot sayısının 82 g iyot/100g, ısıl değerinin 41300 kJ/kg olarak TS 14214 standardına uygun olduğu parlama noktası olarak 60 °C ile C1190 standardında olduğu saptanmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışma PAÜ Çevre Mühendisliği Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada biyodizel üretim atığından yüksek saflıkta gliserin elde edebilmek amacıyla uygulanması planlanan her bir fizikokimyasal prosesin optimum işletme koşulları belirlenmiştir.

3.1 Materyal

Yürütülen tez çalışması kapsamında laboratuvar deneylerinde kullanılan kimyasallar metanol, potasyum hidroksit (KOH) ve sülfürik asit (H_2SO_4) olarak belirlenmiştir. Kullanılan araçlara aşağıda yer verilmektedir.

- Evaporatör sistemi
- pH metre
- Fotometre
- Karıştırıcı

pH ölçümleri WTW INOLAB 7310 masa tipi pH metre kullanılarak, tartımlar ise Precisa XB 220A marka hassas terazi ile yapılmıştır. Aktif karbon adsorpsiyonu Velp Scientifica marka karıştırıcıda gerçekleştirilmiştir. Renk analizleri için WTW photoLab S12 fotometre kullanılmıştır. Renk analizleri Pt-Co Standart metodu ile 445 nm dalga boyunda yapılmıştır. Metanol ile ekstraksiyon çalışmasında çalkalama işlemi GFL 3017 marka karıştırıcıda gerçekleştirilmiştir.

Yapılan çalışmalarda adsorban madde olarak Tablo 3.1'de gösterilen toz aktif karbonlar (PAC) ve Tablo 3.2 ve Tablo 3.3'de özellikleri belirtilen anyonik ve katyonik iyon değiştirici reçineler kullanılmıştır.

Tablo 3.1: Aktif karbon markalarının kodlamaları

Kod	Aktif Karbonun Markası
AC1	Norit PAC
AC2	Jacobi PAC
AC3	Aquasorb PAC

Tablo 3.2: Dowex HCR kuvvetli asidik katyonik reçinenin özellikleri

Özellikleri	Değer
Kopolimer	Sitrendivinil benzen
Matris	Sitren DVB jel
Tip	Kuvvetli asit katyonik
Fonksiyonel grup	Sulfonik asit
Fiziksel form	Sarı renkli
İyonik form	Na ⁺
Toplam Değiştirme Kapasitesi	1,9 eq/L
Su tutma kapasitesi	% 48 - 52
Partikül çapı	1,2 mm
Homojenlik katsayısı	1,1
Partikül yoğunluğu	1,30 g/mL
İşletme sıcaklık aralığı	5 - 120 °C
İşletme pH aralığı	0 - 14

Tablo 3.3: Amberlite IRA 910 kuvvetli baz anyonik reçinenin özellikleri

Özellikleri	Değer
Kopolimer	Sitrendivinil benzen
Matris	Makro gözenekli
Tip	Kuvvetli baz anyonik
Fonksiyonel grup	Dimetiletanolamonyum
Fiziksel form	Sarı renkli
İyonik form	Cl ⁻
Toplam Değişirme Kapasitesi	1.0 eq/L
Su tutma kapasitesi	% 54 - 61
Partikül çapı	530 - 800 µm
Homojenlik katsayısı	≤1,80
Partikül yoğunluğu	1,09 g/mL
İşletme sıcaklık aralığı	5 - 80 °C
İşletme pH aralığı	0 - 14

3.2 Biyodizel Atık Numunesinin Özellikleri

Bu çalışmada kullanılan biyodizel üretim atığının (Resim 3.1) özellikleri Tablo 3.4'de verilmiştir.

Tablo 3.4: Deneysel çalışmalarda kullanılan biyodizel atığının özellikleri

Analiz Parametresi	Biyodizel Üretim Atığının Değerleri
pH	7,1
Sıcaklık	25 °C
Renk	144.500 Pt - Co



Resim 3.1: Deneysel çalışmalarda kullanılan biyodizel atık numunesi.

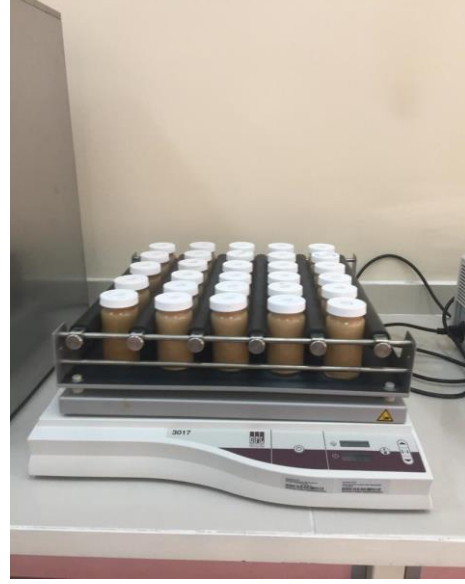
3.3 Gliserin Ön Arıtma Prosedürü

Aktif karbon adsorpsiyonu öncesinde biyodizel atığına uygulanan ön işlemler sırasıyla saponifikasyon, asidifikasyon, faz ayrımı, metanol ekstraksiyonu, metanol evaporasyonu aşamalarından oluşmaktadır. Öncelikle biyodizel atık numunesine; numune hacminin % 20 oranında metanol eklenmiştir. Saponifikasyon işleminde ilk olarak numune sıcaklığı 60 °C'ye getirilip 6,25 M KOH çözeltisi ile pH değeri 12'ye yükseltilmiştir ve sonrasında 1 saat boyunca 60 °C'de numune karıştırılmaya bırakılmıştır. Asidifikasyon işleminde numune 25 °C olacak şekilde karıştırılarak 5 M H₂SO₄ ile pH değeri 1'e düşürülmüş ve pH ayarı sonrasında numune 25 °C'de 1 saat karıştırmaya bırakılmıştır. Karıştırma sonrasında numune ayırma hunisine alınıp faz ayrımına bırakılmış ve 12 saat sonra iki farklı fazın oluştuğu görülmüştür (Resim 3.2). Resim 3.2' de görüldüğü gibi numunenin üst fazı alınarak işleme devam edilmiştir. Bu işleme alternatif olarak, faz ayrımı işlemi yerine numune kaba filtreden süzülüp süzülen kısım ile de işleme devam edilebilmektedir. Metanol ekstraksiyon işleminde numuneye 1:1 oranında metanol eklenmiş ve numune 140 mL hacimli cam viallere alınmıştır. Vialler çalkalayıcıda 200 rpm' de 3 saat çalkalanmış ve işlem sonrasında 1 saat faz ayrımı için bekletilmiştir (Resim 3.3. ve Resim 3.4). faz ayrımı sonrasında numunelerin üst fazı alınıp kaba filtreden süzülmüştür ve süzülen örneğe 6,25 M KOH çözeltisi ilave edilerek pH değeri 7' ye getirilmiştir. Metanol evaporasyonu işleminde

ise numune 70 °C’de 4 saat karıştırılarak metanolün numuneden ayrılması sağlanmıştır ve ön işlem prosedürü tamamlanmıştır.



Resim 3.2: Faz ayırımı



Resim 3.3: Metanol Ekstraksiyonunda çalkalama işlemi



Resim 3.4: Çalkalama işleminden sonra faz ayırımına bırakılan numuneler

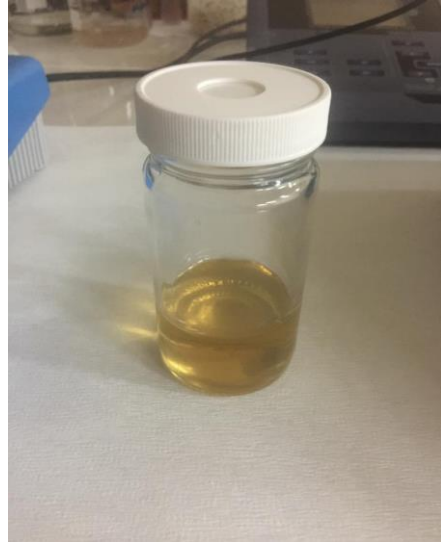
3.4 Adsorpsiyon Prosesi

3.4.1 Aktif Karbon Adsorpsiyonu

Aktif karbon adsorpsiyon işlemi biyodizel üretim atığından, elde edilen gliserin numunesine uygulanmıştır. Adsorbent olarak toz formda Tablo 2.1’de sunulan AC türleri ile çalışılmıştır. Adsorpsiyon prosesi öncesi ön işleme tabi tutulan numuneler 500 mL’lik beherlere alınmıştır. Numunelere deney türüne göre belirtilen miktarda ve türde aktif karbon ilavesi yapılmış ve farklı adsorbent dozu, pH, sıcaklık ve temas sürelerinde adsorpsiyona tabi tutulmuştur (Resim 3.5). Adsorpsiyon sonrası süzme düzeneğinde 0,45 µm’lik membran filtreden süzülen örneklerin renk analizleri Pt-Co Standart metodu ile 445 nm dalga boyunda yapılmıştır (Resim 3.6 ve Resim 3.7).



Resim 3.5: Aktif karbon adsorpsiyonu



Resim 3.6: Aktif karbon adsorpsiyonu sonrası elde edilen gliserin.



Resim 3.7: Farklı renk değerlerindeki gliserin numuneleri

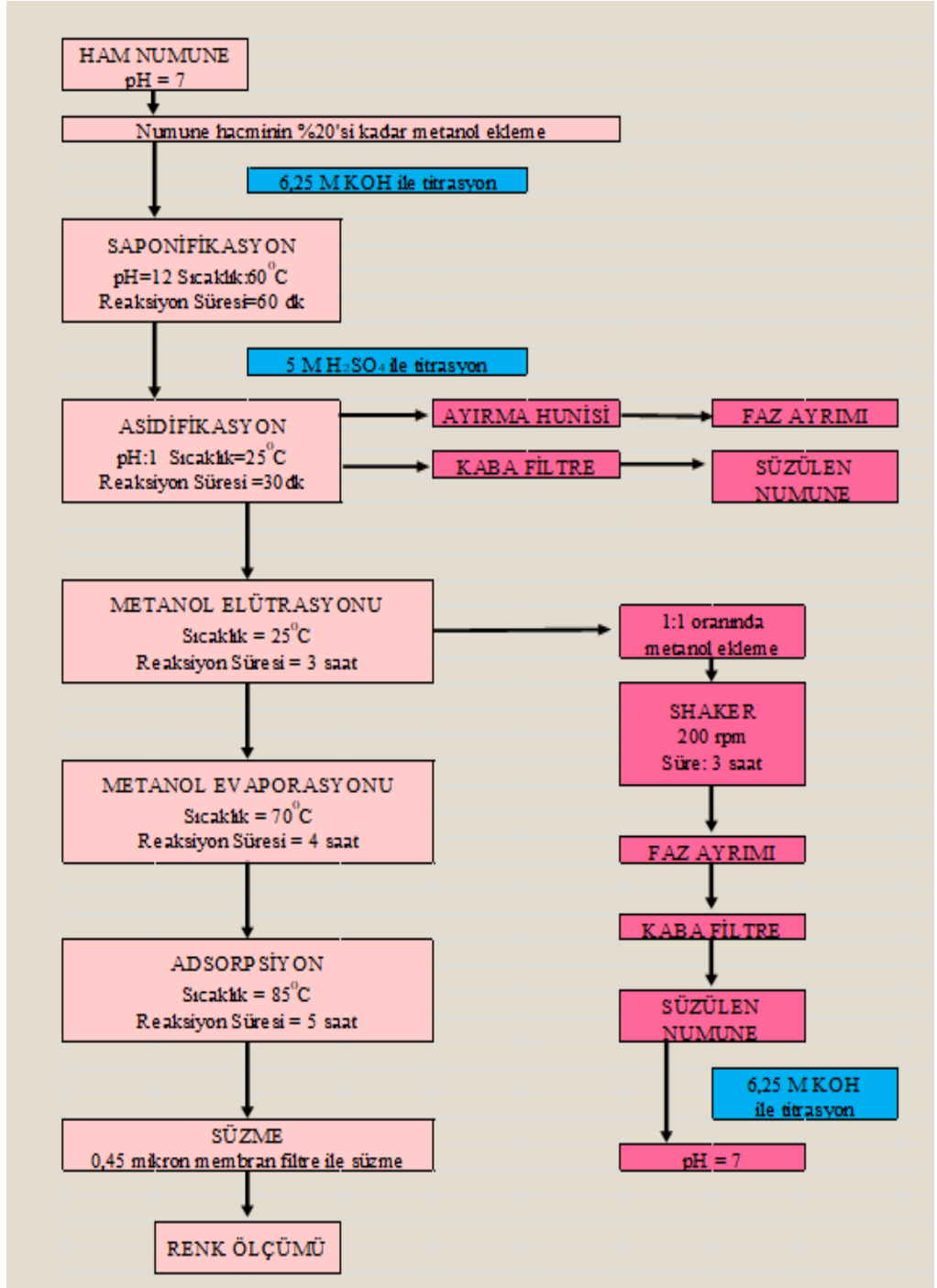
3.4.2 İyon Değiştirici Reçine Adsorpsiyonu

Bu çalışmada reçine adsorpsiyon işlemi metanol ekstarksiyon aşamasından geçmiş gliserin numunelerine uygulanmıştır. Anyonik (Amberlite IRA 910) ve katyonik (Dowex HCR) reçineler kullanılmıştır (Tablo 3.2). Reçine adsorpsiyon prosesi öncesi ön işleme tabi tutulan numuneler 500 mL'lik beherlere alınmıştır. Numunelere deney türüne göre belirtilen miktarda ve türde iyon değiştirici reçine ilavesi yapılmış ve farklı reçine dozu, pH, sıcaklık ve temas sürelerinde adsorpsiyona tabi tutulmuştur. Reçine adsorpsiyon sonrası süzme düzeneginde 0,45 μm'lik membran filtreden süzülen örneklerin renk analizleri, iletkenlik değerleri ve gliserin içerikleri yapılmıştır.

Yapılan tüm deneysel çalışmanın sonucunda gliserinin saflaştırılması aşamalarında elde edilen numuneler Resim 3.8' de ve deneysel aşamaların gösterildiği akım şeması Şekil 3.1'de belirtilmiştir.



Resim 3.8: Gliserinin saflaştırılması aşamalarında elde edilen numuneler.



Şekil 3.1: Yapılan deneysel çalışmaların örnek akım diyagramı

4. BULGULAR

Bu çalışma kapsamında ham gliserinin karakterizasyon işlemi çeşitli parametreler kapsamında gerçekleştirilmiş olup sonuçlar aşağıdaki tabloda listelenmiştir (Tablo 4.1).

Nem içeriği: (Karl Fisher) ISO 2098-1972)

Gliserin içeriği: ISO 2879-1975(E)

Kül içeriği: ISO 2098-1972 (E)

Renk: APHA

Tablo 4.1: Ham gliserin karakterizasyonu

Parametre	Ortalama değer	Standart sapma
Gliserin içeriği (%)	34	4,5
Nem içeriği (%)	7	2,8
Kül (%)	6	3,4
Sabun (%)	12	3,8
Metanol	5	1,6
MONG	35	12
pH	8	1,2
Klorür (mg/L)	2	0,4
Sodyum (mg/L)	3	0,44
Renk (APHA)	Koyu	-

4.1 Aktif Karbon Adsorpsiyon Bulguları

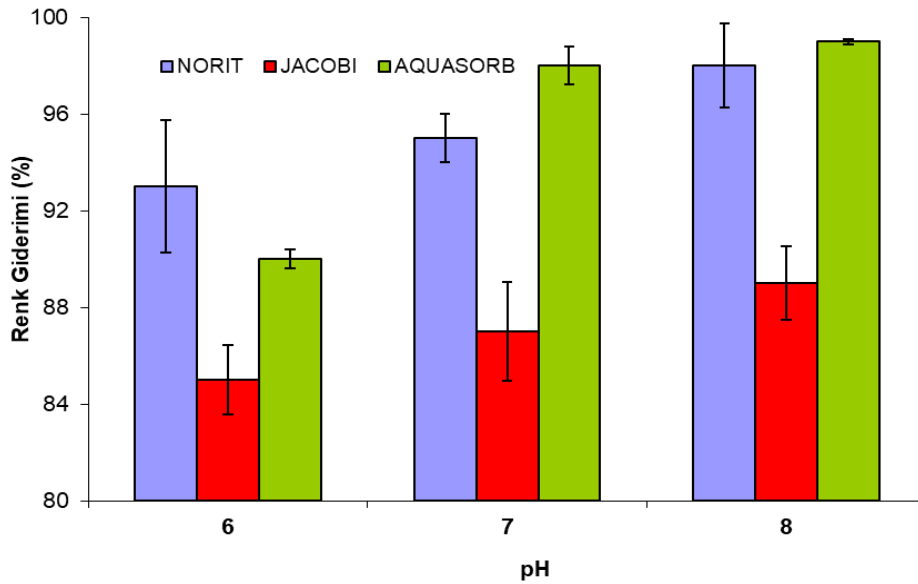
Bu çalışma kapsamında, adsorpsiyon deneylerinde pH, adsorban dozu, sıcaklık ve temas süresinin renk giderimine olan etkisi Tablo 4.2'deki deneysel koşullar göz önüne alınarak değerlendirilmiştir. Çalışmada Norit, Jacobi ve Aquasorb marka toz halde aktif karbonlar kullanılmıştır.

Tablo 4.2. Adsorpsiyon prosesi çalışma planı 1

Temas süresi:	2 – 4 – 6 sa
Adsorban dozu:	50 - 100 - 200 g/L
pH:	6 – 7 - 8
Sıcaklık:	70 – 80 - 90 °C

Ham gliserin numunelerine Şekil 3.7’de gösterilen adımlar uygulanmış ve metanol ile buharlaştırma işleminden sonra adsorpsiyona tabi tutulmuştur. Adsorpsiyon prosesinde temas süresi, adsorban dozu, pH ve sıcaklık parametrelerinin etkisi araştırılmıştır.

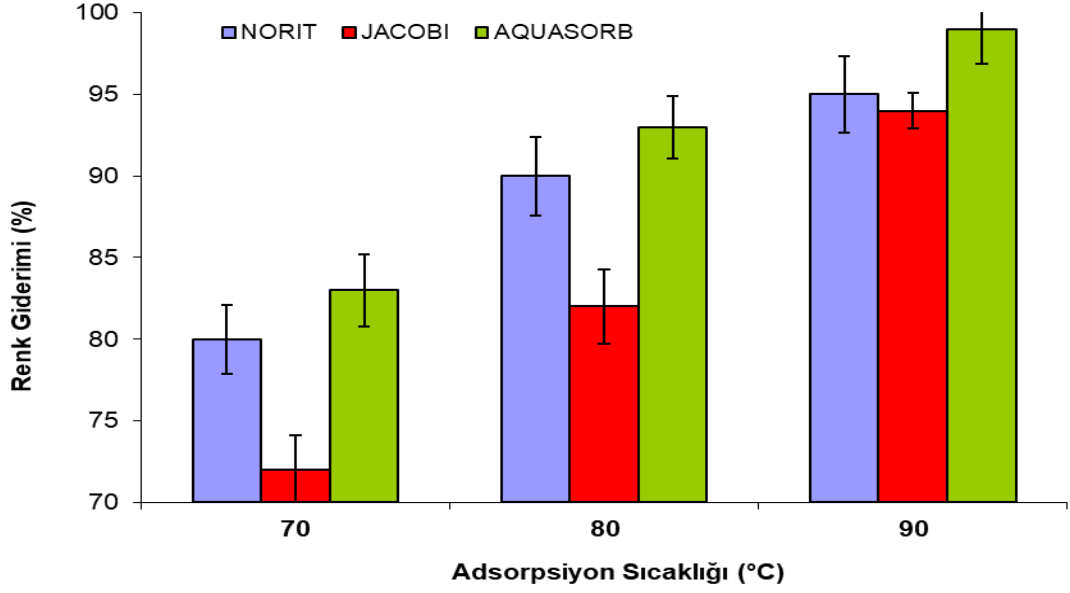
Şekil 4.1’de renk gideriminde pH etkisi incelenmiş. İncelenen pH değerlerinde en etkin adsorbent Aquasorb marka toz aktif karbon olarak gözlemlenmiştir. Üç aktif karbon türünde de en etkin renk giderimi pH 8’de gözlemlenmiştir. Farklı pH değerlerinde Jacobi marka AC için % 85-89, Norit AC türünde %93-98 ve Aquasorb AC türünde ise % 90-99 değerlerinde renk giderimi gözlemlenmiştir.



Şekil 4.1: Renk gideriminde pH etkisi

Farklı adsorbentler için renk gideriminde sıcaklığın adsorpsiyona etkisine ait sonuçlar Şekil 4.2’de sunulmuştur. 80 °C ve 90 °C sıcaklık değerlerinde adsorpsiyonun

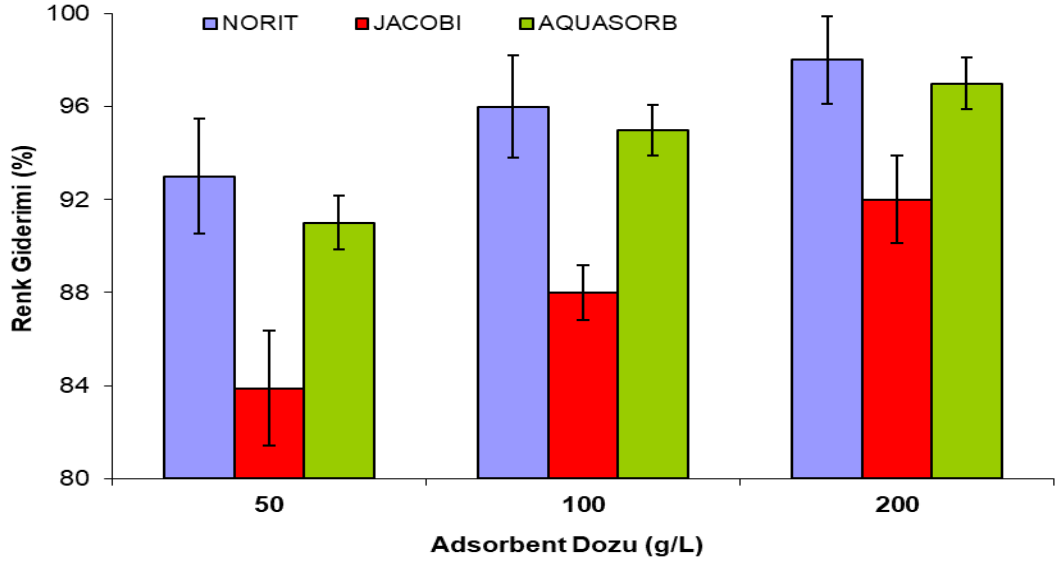
daha etkin olduğu belirlenmiştir. Aquasorb marka AC ile en yüksek renk giderim verimleri gözlemlenmiştir. Farklı sıcaklık değerleri için Jacobi marka AC için % 72-94, Norit AC türünde % 80-95 ve Aquasorb AC türünde ise % 83-99 değerlerinde renk giderimi belirlenmiştir.



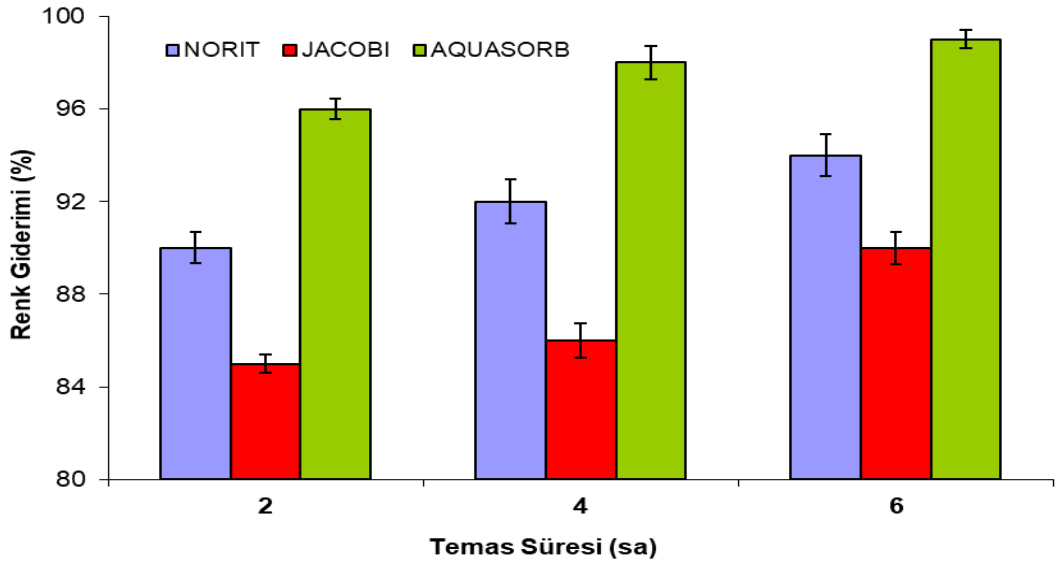
Şekil 4.2: Renk gideriminde sıcaklığın etkisi

Adsorpsiyonda adsorbent dozu her bir AC için 50, 100 ve 200 g/L konsantrasyonlarında çalışılmıştır (Şekil 4.3). Ancak düşük AC konsantrasyonlarında renk gideriminde oldukça etkin olduğu gözlemlenmiştir. Çalışmada adsorpsiyonda en düşük verim Jacobi marka AC ile sağlanmıştır. Farklı adsorbent dozlarında Jacobi marka AC için % 84-92, Norit AC türünde % 92-98 ve Aquasorb AC türünde ise % 91-97 değerlerinde renk giderimi gözlemlenmiştir.

Temas süresinin adsorpsiyona olan etkisi incelenmek amacı ile 2, 4 ve 6 saatlik adsorpsiyon sürelerinde çalışılmıştır (Şekil 4.4). Sonuç olarak temas süresi arttıkça adsorpsiyon veriminde renk giderimi için artış gözlemlenmiştir. Farklı temas süreleri için Jacobi marka AC için % 85-90, Norit AC türünde % 90-94 ve Aquasorb AC türünde ise % 96-99 değerlerinde renk giderimi saptanmıştır.



Şekil 4.3: Renk gideriminde adsorban dozu etkisi



Şekil 4.4: Renk gideriminde temas süresinin etkisi

Yapılan bu çalışma ile bundan sonraki adımlarda uygulanacak adsorpsiyon çalışmaları için optimum koşullar belirlenmiştir. Adsorpsiyon basamağında temas süresi incelendiğinde temas süresindeki artış adsorpsiyonda verim sağlasa da 4 saat ile

6 saatlik temas süresi arasında ciddi farklar olmamasından dolayı optimum temas süresi 5 saat olarak seçilmiştir. Sıcaklık artışının adsorpsiyona olan olumlu etkisi göz önünde bulundurularak optimum çalışma sıcaklığı ise 85 °C olarak belirlenmiştir. Adsorbent dozunda ise 40 g/L ile çalışılmaya karar verilmiş olup çalışmada optimum pH değeri 8 olarak belirlenmiştir.

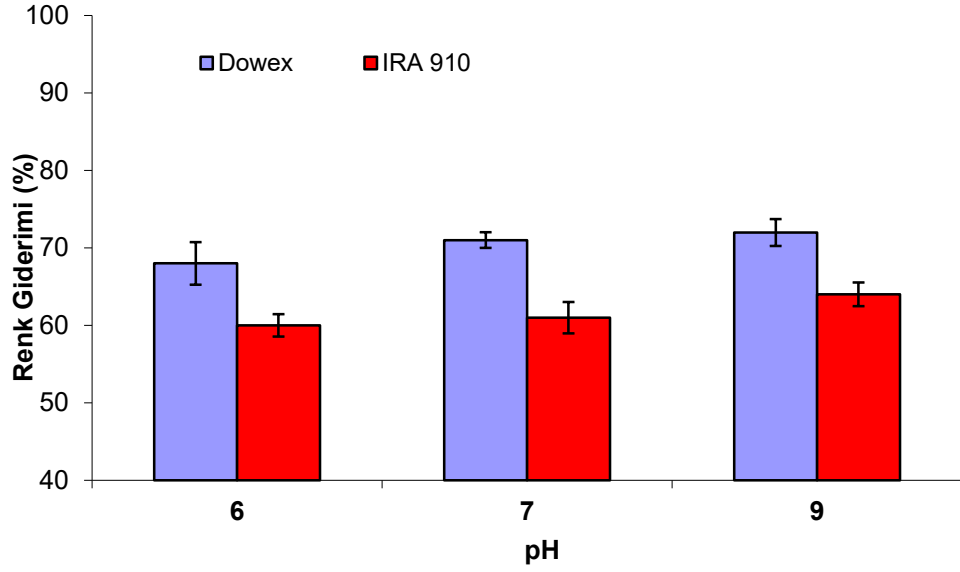
4.2 Reçine Adsorpsiyon Bulguları

Çalışma kapsamında, reçine adsorpsiyon deneylerinde pH, adsorban dozu, sıcaklık ve temas süresinin renk giderimine olan etkisi Tablo 4.3'deki deneysel koşullar göz önüne alınarak değerlendirilmiştir. Çalışmada Dowex ve Amberlite IRA 910 marka kationik ve anyonik iyon değiştirici reçineler kullanılmıştır.

Tablo 4.3: Adsorpsiyon prosesi çalışma planı 2

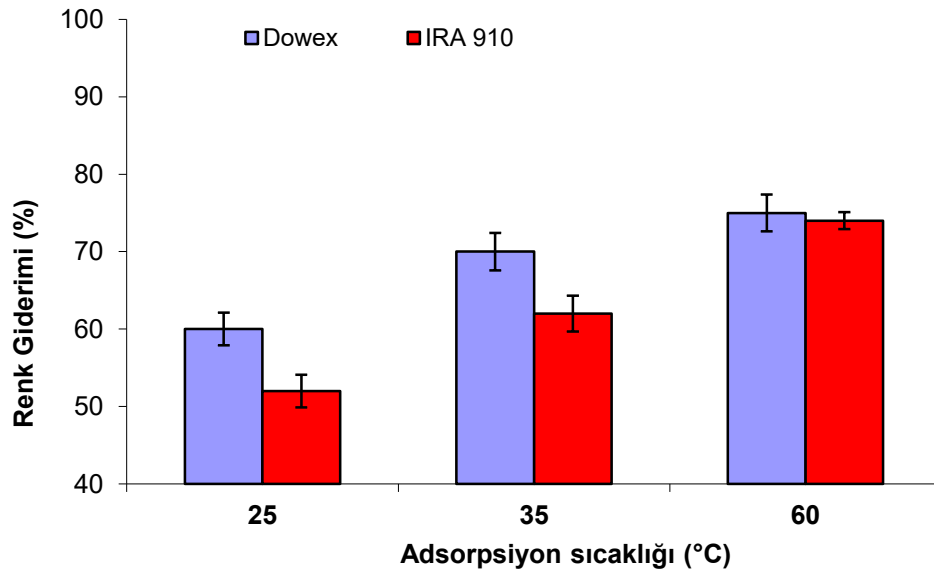
Temas süresi	20 – 40 – 60 dk
Adsorban dozu	30 - 40 - 50 g/L
pH	4 – 7 - 9
Sıcaklık	25 – 35 - 60 °C

Ham gliserin numunelerine Şekil 3.7'de gösterilen adımlar uygulanmış ve metanol ile buharlaştırma işleminden sonra adsorpsiyona tabi tutulmuştur. Adsorpsiyon prosesinde temas süresi, adsorban dozu, pH ve sıcaklık parametrelerinin etkisi araştırılmıştır. Şekil 4.5.'de renk gideriminde pH etkisi incelenmiş. İncelenen pH değerlerinde en etkin reçinenin Dowex marka iyon değiştirici reçine olduğu gözlemlenmiştir. İki adet reçine türünde de en etkin renk giderimi pH 9'da gözlenmiş olmasına rağmen, üç pH değerinde ciddi bir farkın olmadığı tespit edilmiş olup, pH 7 değerinin optimum işletme aralığı olabileceği değerlendirilmiştir. Dowex marka reçine için her 3 pH aralığında ortalama renk giderimi yaklaşık % 70 civarında olurken, IRA 910 anyonik reçine denemelerinde ise ortalama renk giderim değeri biraz daha düşük olarak ortalama % 60 civarında seyretmiştir.



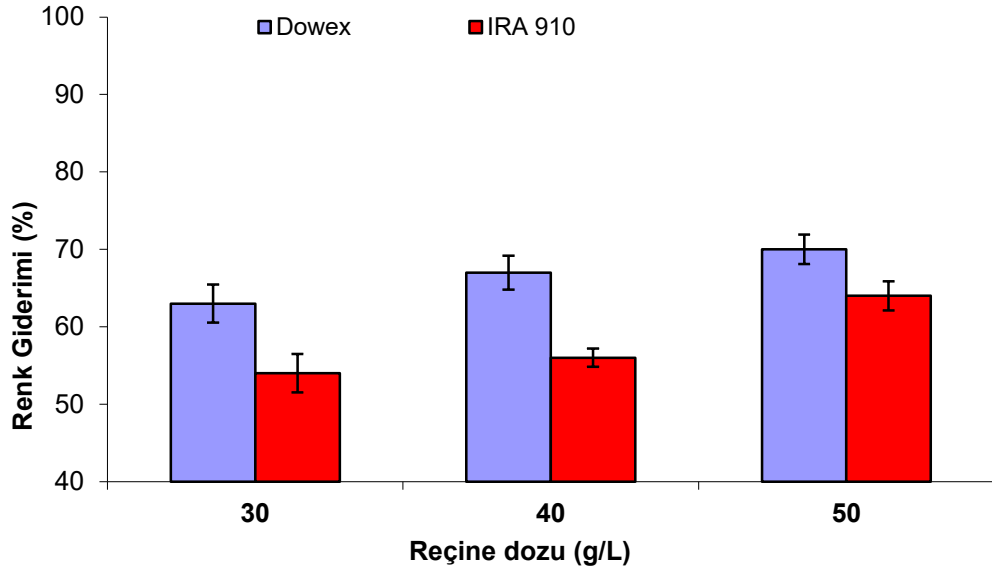
Şekil 4.5: Renk giderimine pH parametresinin etkisi

İki farklı reçine için renk gideriminde sıcaklığın adsorpsiyona etkisine ait sonuçlar Şekil 4.6’da sunulmuştur. 35 °C ve 60 °C sıcaklık değerlerinde adsorpsiyonun daha etkin olduğu belirlenmiştir. Dowex marka reçine ile en yüksek renk giderim verimleri gözlemlenmiştir. Üç farklı sıcaklık değerleri için Dowex marka katyonik reçine için % 60-74, IRA 910 anyonik reçine türünde % 52-74 değerlerinde renk giderimi belirlenmiştir.



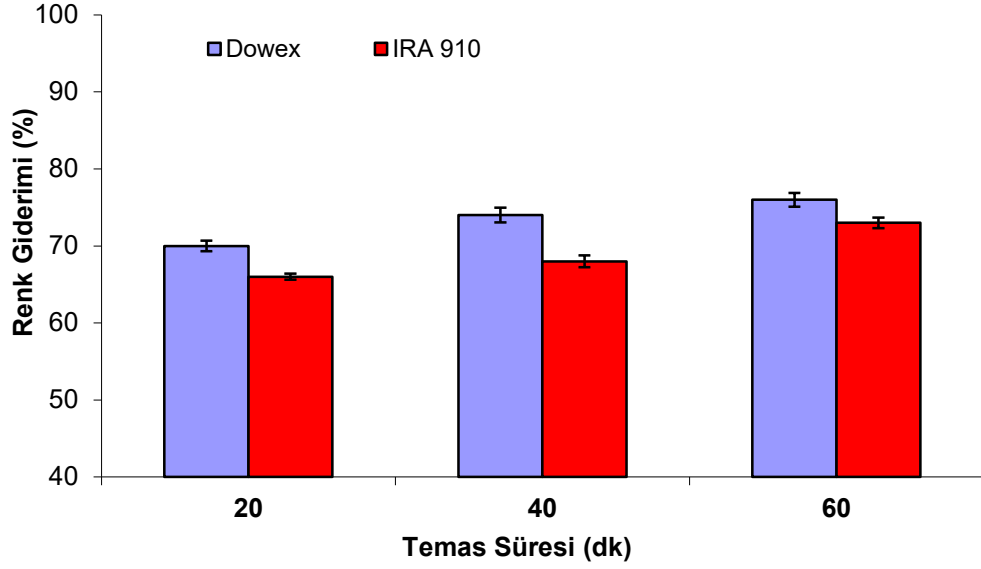
Şekil 4.6: Renk gideriminde sıcaklığın etkisi

Reçine adsorpsiyon doz miktarı her bir reçine için 30, 40 ve 50 g/L konsantrasyonlarında çalışılmıştır (Şekil 4.7). Reçine adsorpsiyon çalışmalarında, en düşük renk giderim verimi IRA 910 reçine ile sağlanmıştır. Farklı reçine doz miktarlarında Dowex reçinesi için % 63-70 ve IRA 910 reçine türünde ise % 54-64 değerlerinde renk giderimi gözlemlenmiştir.



Şekil 4.7: Renk gideriminde reçine doz miktarının etkisi

Temas süresinin reçine adsorpsiyonuna olan etkisi incelenmek amacı ile 20, 40 ve 60 dakikalık adsorpsiyon sürelerinde çalışılmıştır (Şekil 4.8). Sonuç olarak temas süresi arttıkça adsorpsiyon veriminde renk giderimi için artış gözlemlenmiştir. Farklı temas süreleri için Dowex marka reçine için % 70-76 ve IRA 910 marka reçine türünde ise % 66-73 değerlerinde renk giderimi saptanmıştır. Temas süresi arttıkça kısmide olsa renk gideriminde bir artış gözlenmiştir.

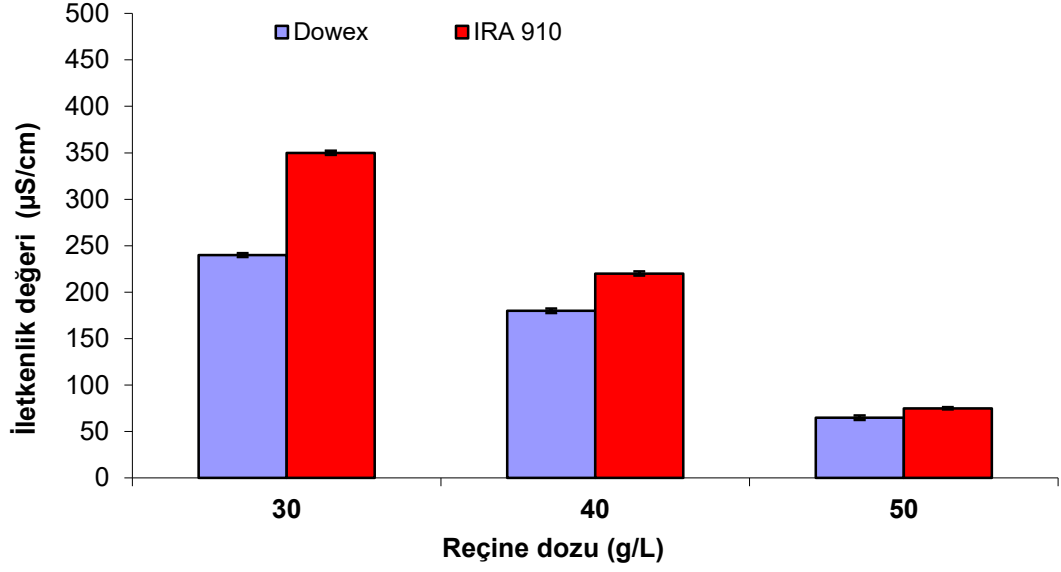


Şekil 4.8: Renk gideriminde temas süresinin etkisi

Yapılan bu çalışma ile bundan sonraki adımlarda uygulanacak reçine adsorpsiyon çalışmaları için optimum koşullar belirlenmiştir. Reçine adsorpsiyon basamağında temas süresi incelendiğinde temas süresindeki artış adsorpsiyonda verim sağlasa da 40 dakika ile 60 dakikalık temas süresi arasında ciddi farklar olmamasından dolayı optimum temas süresi 40 dakika olarak seçilmiştir. Sıcaklık artışının adsorpsiyona olan olumlu etkisi göz önünde bulundurularak optimum çalışma sıcaklığı ise 35 °C olarak belirlenmiştir. Reçine dozunda ise 40 g/L ile çalışılmaya karar verilmiş olup çalışmada optimum pH değeri 7 olarak belirlenmiştir.

Diğer yandan söz konusu dört parametre için elde edilen optimum koşullar kullanılarak her bir reçinenin giderebileceği maksimum iletkenlik değeri belirlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla, optimum koşullarda her bir reçinenin kullanılması sonucu gliserin çözeltisindeki bakiye yani geriye kalan iletkenlik değeri ölçülmüştür. Aşağıdaki Şekil 4.5’de de görüleceği gibi, reçine doz miktarının bakiye iletkenlik değerine olan etkisi incelenmek amacı ile 30, 40 ve 50 g/L doz miktarlarında optimum koşullarda reçine adsorpsiyon işlemleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.9). Sonuç olarak reçine doz miktarı arttıkça adsorpsiyon işleminde iletkenlik giderimi için artış gözlemlenmiştir. Farklı reçine doz miktarlarında Dowex marka reçine için 50 g/L doz

miktarında iletkenlik değeri 65 $\mu\text{S}/\text{cm}$ değerine düşürülürken, IRA 910 marka reçine türünde ise 50 g/L reçine dozajında iletkenlik değeri 75 $\mu\text{S}/\text{cm}$ değerine düşmüştür.



Şekil 4.9: Renk gideriminde reçine doz miktarının iletkenlik değerine etkisi

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yapılan bu tez çalışmasında bir tesise ait biyodizel atığından meydana gelen gliserin numunelerinde bir seri fizikokimyasal saflaştırma işlemi uygulanarak yüksek saflıkta gliserin elde edilmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla, gliserin numuneleri öncelikle saponifikasyon ve asidifikasyon işlemlerine tabi tutularak gliserin bünyesindeki kalıntı sabun ve trigliserid bileşiklerinin giderilmesi sağlanmıştır. Ardından gliserin numuneleri metanol solventi ile ekstraksiyon işlemine tabi tutularak gliserin içerisindeki tuz bileşikleri ve gliserin olmayan organik maddeler (MONG)'in giderilmesi temin edilmiştir. Daha sonra numunedeki metanol solventi distilasyon prosesinde geri kazanılmış ve geri kalan gliserin çözeltisine bir seri adsorpsiyon işlemi uygulanmıştır. Adsorpsiyon prosesinde temas süresi, adsorban dozu, pH ve sıcaklık parametrelerinin renk giderimine olan etkileri araştırılmıştır.

Bu çalışma kapsamında, adsorpsiyon deneyleri sonucunda en iyi renk giderimi için optimum koşullar belirlenmiştir. Adsorpsiyon basamağında temas süresi incelendiğinde temas süresindeki artış adsorpsiyonda verim sağlasa da 4 saat ile 6 saatlik temas süresi arasında ciddi farklar olmamasından dolayı optimum temas süresi 5 saat olarak seçilmiştir. Sıcaklık artışının adsorpsiyona olan olumlu etkisi göz önünde bulundurularak optimum çalışma sıcaklığı ise 85°C olarak belirlenmiştir. Adsorbent dozunda ise 40 g/L ile çalışılmaya karar verilmiş olup çalışmada optimum pH değeri 8 olarak belirlenmiştir.

Diğer yandan, reçine adsorpsiyon çalışmalarında ise reçine doz miktarı arttıkça adsorpsiyon işleminde iletkenlik giderimi için artış gözlenmiştir. Farklı reçine doz miktarlarında Dowex marka reçine için 50 g/L doz miktarında iletkenlik değeri 65 $\mu\text{S}/\text{cm}$ değerine düşürülürken, IRA 910 marka reçine türünde ise 50 g/L reçine dozajında iletkenlik değeri 75 $\mu\text{S}/\text{cm}$ değerine düşmüştür.

Sonuç olarak, bu çalışma ile biyodizel atığından gliserin eldesinde aktif karbon adsorpsiyonunun renk parametresini % 95'in üzerinde giderebildiği ve reçine adsorpsiyon çalışması ile de gliserin numunesindeki tuz içeriği minimize edilerek iletkenlik değeri 65 $\mu\text{S}/\text{cm}$ civarına indirilebilmiştir.

6. KAYNAKLAR

Aksoy, L., “Alternatif Enerji Kaynağı Olarak Biyodizel ve Üretim Prosesleri”. *Taşıt Teknolojileri Elektronik Dergisi (TATED)*. Cilt 2, (Sayı No: 3), (45-52). (2010).

Alptekin, E, ve Çanakçı, M *Biyodizel ve Türkiye'deki Durumu, Mühendis ve Makine*, 47(561):57-64, (2006)

Altın, R., Çetinkaya, S. ve Yücesu, H.S. “The Potential of Using Vegetable Oil Fuels As Fuel for Diesel Engines”. *Energy Conversion and Management* Volume: 42 529–538, (2001).

Ardi, M. S., Aroua M. K., and Awanis Hashim N. Progress, Prospect And Challenges In Glycerol Purification Process: A Review. *Renewable And Sustainable Energy Reviews*. 42 (2015) 1164-117, (2015).

Arslan, M., Laboratuvar Ölçekli Biyodizel Üretim Tesisinin Projelendirilerek İmal Edilmesi ve Yabani Zeytinden (Oleaoleaster) Üretilecek Biyodizelin Yakıt Özelliklerinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tarım Makinaları Anabilim Dalı*, Bursa (2015).

Badri, K.H., Othman, Z.,and Ahmad S.H. J. Mater. Sci. 39, 5541, (2004).

Brooks, B. T., Synthetic Organic Chemicals From Petroleum. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31 (5): 515-519, (1939).

Çanakçı Alptekin, E, M., *Biyodizel ve Türkiye'deki Durumu. Mühendislik ve Makine*, 47(561): 57-64, (2006).

Çildir, O., ve Çanakçı M., “Çeşitli Bitkisel Yağlardan Biyodizel Üretiminde Katalizör ve Alkol Miktarının Yakıt Özellikleri Üzerine Etkisinin İncelenmesi”, *Gazi Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi. Dergisi*, Cilt 21, (Sayı No 2), 36 -372, (2006).

Değirmenbaşı, N., ve Boz, N., “Biyodizelin Yan Ürünü Gliserinin Değerlendirilmesi için Malzeme Tasarımı”, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Part: C, Tasarım Ve Teknoloji GU J Sci Part:C 3(2): 477-482*, (2015).

Demir, C., “Biyodizel Standartları ve Analiz Yöntemleri”, *Biyoyakıt Dünyası Dergisi*, 1 48-49, (2006)

Deveci, Ş. T., “Atık Gliserinlerden Çeşitli Polimerlerin Sentezi”, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı*, Konya.

Ekinci, E. K., Gündüz, G., ve Oktar, N., “Biyodizel Yan Ürünü Gliserinin Esterleşme ve Asetilasyonu İle Değerli Kimyasalların Üretimi”. *Gazi Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Dergisi*. Cilt 30, (Sayfa No 3), 443-450, (2006)

Erdoğan, B. S., “Biyodizel Üretimi Sırasında Yan Ürün Olan Gliserolün Ruminant Beslemede Enerji Kaynağı Olarak Kullanımı”, *Yüzcüncü Yıl Üniversitesi Tar Bil Derg* (YYU J AGR SCI) 2014, 24(1): 94-100, (2014).

Erel, F.P., “Biyodizel Üretiminde Ters Lojistik Uygulamaları”, Yüksek Lisans Tezi, *Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tarım Ekonomisi Anabilim Dalı*, Tekirdağ. (2014).

Gupta, V. P., “Glycerine ditertiary butyl ether preparation”, U.S. Patent 5476971, (1995).

Güngörmüşler, M., “Biyodizel Üretim Atığı Gliserinden Mikrobiyolojik Yollarla Biyopolimer Hammaddesi Üretilebilirliğinin İncelenmesi”. Yüksek Lisans Tezi, *Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyomühendislik Anabilim Dalı*, İzmir. (2009).

Gürel, G., “Gliserinin Kıymetli Ürünlere Dönüştürülmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı*, Ankara. (2009).

Haas, M. J.A.J., McAllon, W. C Yee and T. A.Foglia A., “Process Model to Estimate Biodisel Production Costs”. *Bioresource Technology*, 97, 671-678, (2006).

Henard, M. C., Bio-Fuels Impacts on Oilseed Industry following Biofuel Boom. USDA Foreign Agricultural Service GAIN Report, 2-5, (2007).

Hoogendoorn, A., Adriaans, T., Kasteren, J.M.N., and Jayaraj, K.M “Glycerine purification via bio-catalysis and column adsorption for high-quality applications”, *Ingenia Consultans & Engineers*, 0656.632, 90, (2007)

Johnston, M., Holloway, T., “A global comparison of national biodiesel production potantials”, *Environmental science and technology*, vol 41, no:23, 7970, (2007).

Karaosmanoğlu, F., *Energy Sources*, 21(3), 221-231, (1999)

Kaya, C., “Bitkisel Yağlardan Biyodizel Üretimi”, Yüksek Lisans Tezi, *Dicle Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı*, Diyarbakır, (2006).

Kılıç, T., “Torulopsis Versatilis İle Gliserin Üretimi”, Yüksek Lisans Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, (1995).

Knothe, G., Gerpen, V. J., and Krahl, J., *The biodiesel handbook*, AOCS press, Champaign, Illinois, 303, (2005).

Koçar, G., Demir, B., “Yeni Bir Yerli Yenilenebilir Enerji, Biyodizel”, *TÜBİTAK Bilim ve Teknik Dergisi*, 39(467), 36-41, (2006).

Liotta, F. J., Karas, L. J., and Kesling, H., Diesel fuel, U.S. Patent 5,380,365. (1994)

Ma, F., and Hanna, M.A., “Biodiesel production: a review, *Bioresource Technology*”, 70, 1-15, (1999)

Meher, L. C., Sagar, D.V., and Naik, S. N.,” Technical aspects of biodiesel production by transesterification”, *Renewable and Sustainable Energy reviews*, et al10, 248-268, (2006)

National Biodiesel Board, (4 Ekim 2019), <http://www.biodiesel.org/>. (2009).

Oğuz, H., Öğüt, H., ve Gökdoğan, O., “Türkiye Tarım Havzaları Üretim ve Destekleme Modelinin Biyodizel Sektörüne Etkisinin İncelenmesi”, *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* 2(2,Ek:A): 77-84, (2012).

Overkamp, K. M., Bakker, B. M., Kötter, P., Luttik, M. A. H., Dijken, J. P., and Pronkl, J. T., “Metabolic Engineering of Glycerol Production in *Saccharomyces cerevisiae*”. *Applied and Environmental Microbiology*, 68 (6): 2814–2821, (2002).

Othmer, K., *Encyclopedia of Chemical Technology* 3rd ed., Vol. 11, Mc Graw Hill, New York, 921-931, (1978).

Öğüt, H., Oğuz, H., *Üçüncü Milenyumun Yakıtı Biyodizel*, Nobel Yayın Dağıtım (ISBN: 975-591-730-6), II. Baskı, 190, (2006)

Özdemir, Z. Ö., ve Mutlubaş, H., “Biyodizel Üretim Yöntemleri ve Çevresel Etkileri”, *Kirklareli University Journal of Engineering and Science* 2. 129-143. (2016).

Pagliari, M. and Rossi, M., “The Future of Glycerol New Uses of a Versatile Raw Material”,55, (2008)

Pagliari, M., Ciriminna, R., Kimura, H., Rossi, M., Pina, C. D., “From Glycerol to Value-Added Products”. *Angewandte Chemie International Edition*, 46, 2-20, (2007).

Rehman, A., Wijesekara, S., Nomura, N., Sato, S., and Matsumura, M., “Pre-treatment and utilization of raw glycerol from sunflower oil biodiesel for growth and 1,3-propanediol production by *Clostridium butyricum*”, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 83,1072-1080, (2008)

Şengül, F., Küçükgül, E., *Adsorpsiyon. Çevre Mühendisliğinde Fiziksel Kimyasal Temel İşlemler ve Süreçler*, 2. Baskı, İzmir: Dokuz Eylül Üniv. Müh.-Mim. Fak. Yayınları, No: 153, (1990)

Shell Chemicals, "Shell Chemicals™", (04.10.2019)
<http://www.shell.com/home/Framework?siteId=tr-tr>
"

Shreve, R. N., Brink, J. A., “Kimyasal Proses Endüstrileri”, 1st ed.”, Çataltaş, A. İ., Mc Graw Hill, Tokyo, 144-161, (1985).

Türköz, P.H., “Zygosaccharomyces Rouxii İle Gliserin Üretimine Etki Eden Çeşitli Parametrelerin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği ABD* , Ankara, (2003).

Tüzün, C., *Organik Kimya*, Ankara: Palme Yayın Dağıtım, 323, (1999).

Uysal B. Z “Biyodizel Prosesi Yan Ürünü Gliserin [online]”,(01.03.2020),
<https://docplayer.biz.tr/10203990-Biyodizel-prosesi-yan-urununu-gliserin.html>, (2007).

Vicente, G., Martinez, M., and Aracil, J., “Integrated biodiesel production a comparison of different homogenous catalytic systems”. *Biosource Techn.* 92, 297-305, (2004).

Wang, Z. X., Zhuge, J., Fang, H., and Prior, B.A., “Glycerol production by microbial fermentation: A Review”, *Biotechnology Advances*, 19: 201–223 (2001).

Xiao, Y., Xiao, G., Varma, A. A., “Universal Procedure for Crude Glycerol Purification from Different Feedstocks in Biodiesel Production: Experimental

and Simulation Study. *Industrial & Engineering Chemistry*”, *Research, American Chemical Society Publications*, dx.doi.org/10.1021/ie402003u | *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, 14291–14296, (2013).

Yıldırım, S. “Bafra ve Çarşamba Ovalarından Alınan Bazı Toprak Örneklerinin Fosfor Adsorpsiyon Özelliklerinin Langmuir ve Freundlich Adsorpsiyon İzotermi ile Değerlendirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Samsun. (2005).

Yıldız, M. “Biyodizel Prosesi Yan Ürünü Gliserinin Katalitik Hidrojenasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı* Eskişehir. (2010).

Activated carbon, (20.06.2020), <http://sujatacarbons.com/activated-carbon.html>.

7. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Sinan Kölgelir

Doğum Yeri ve Tarihi : Adıyaman / 05.01.1983

Lisans Üniversite : Cumhuriyet Üniversitesi

Elektronik posta : sinankolgelir@hotmail.com

İletişim Adresi : Cumhuriyet Mah. Tevfik Fikret Cad. No: 62/11,
Efeler, AYDIN