

Mikrodalga Destekli Biyodizel Reaktör Kullanımı ile Endüstriyel Mutfak Kaynaklı Atık Yağlardan Metil Ester Üretilebilirliği

^{1,*}Zafer Kahraman, ¹Murat Hacı ve ^{2,3}Hakan S. Soyhan

¹ Öztiryakiler Madeni Eşya San. ve Tic. A.Ş., Büyükçekmece, İstanbul, Türkiye

² Team-SAN Ltd. Şti., Sakarya Üniversitesi, Teknokent, Serdivan, Sakarya, Türkiye

³ Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Sakarya, Türkiye

* Corresponding Author

Özet

Biyodizel maliyetini düşürmek için üretiminde kullanılan konvansiyonel sistemlere alternatif yeni teknolojilerin kullanımı son yıllarda üzerinde durulan başlıca konulardandır. Bu çalışmada, ön fizibilite amaçlı tasarlanan laboratuvar ölçekli küçük bir reaktörde ayçiçek yağı 6:1 molar metanol, %1.0 KOH ve 60°C reaksiyon koşullarında metil esterlerine dönüştürülmüştür. Deneylerde transesterifikasyon reaksiyonu devam ettirilirken reaktörden belirli zaman aralıklarında numuneler alınmış, bu numunelerin sulu yıkama prosesi ile saflaştırılmalarından sonra yakıt analizleri yapılmıştır. Belirtilen koşullarda gerçekleştirilen 5 dakikalık reaksiyon ve saflaştırma işleminden sonra; yaklaşık %97 ester içeriğine, 0.8 g/cm³ yoğunluğa ve 4.5 mm²/s kinematik viskozite değerine sahip metil ester (AYME) %98 verimle üretilebilmiştir. Elde edilen sonuçlar bu reaktörün kullanımıyla bitkisel yağlardan yüksek verim ve hızda biyodizel üretilebildiğini göstermiştir. Benzer sonuçların, endüstriyel mutfaklardan toplanan ve fiziksel/kimyasal olarak rafine bitkisel yağlara yakın özelliklere sahip atık bitkisel yağlardan da elde edilebileceği öngörülmektedir. Devam eden çalışmaların nihai hedefi üniversitede tasarlanan küçük reaktörün endüstriyel ölçeğe dönüştürülmesiyle büyük hacimli mikrodalga destekli biyodizel reaktörlerin geliştirilmesidir.

Anahtar kelimeler: Atık yağ, Geri kazanım, Mikrodalga, Biyodizel reaktörü, Metil ester.

Abstract

In order to reduce the cost of biodiesel, the use of new technologies instead of conventional systems in biodiesel production has been a major theme in recent years. In this study, sunflower oil was converted to methyl esters under microwave irradiation and the reaction conditions of 6: 1 molar methanol, 1.0% KOH and 60°C in the designed laboratory scale reactor. In the experiments, biodiesel samples were taken from the reactor at certain time intervals while the transesterification reaction was running. Following the samples were purified by the water washing process, fuel analyzes were carried out. After 5 minutes of reaction and purification carried out in the stated conditions, the methyl ester having 97% ester content, density of 0.8 g/cm³ and kinematic viscosity of 4.5 mm²/s was produced with 98% yield.

According to the present study, the designed reactor was found to be an example for the industrial scale-large volume microwave assisted biodiesel reactor designs.

Key words: Waste oil, Recovery, Microwave, Biodiesel reactor, Methyl ester.

1. Giriş

Atık yağların değerlendirilmesi amacıyla biyodizele dönüştürme proseslerinde daha verimli yenilikçi teknolojilerin (mikrodalga, ultrasonik ısıtma vd.) kullanımı güncel araştırma konularındandır. Yapılan bilimsel çalışmalarda mikrodalga teknolojisi kullanılarak gerçekleştirilen biyodizel üretimlerinin konvansiyonel üretim metotlarına göre oldukça hızlı olduğu, bunun yanında ürün veriminde de bir miktar artış gözlemlendiği belirtilmektedir [1-3]. Yapılan literatür taramasında, mikrodalga teknolojisinin kullanıldığı biyodizel üretim çalışmalarının yalnızca laboratuvar ölçekli reaktörler ya da modifiye edilmiş ev tipi mikrodalga fırınlarda gerçekleştirildiği gözlemlenmiştir. Bunun en önemli sebepleri mikrodalğanın büyük hacimli reaksiyon kaplarında kullanılmasını sınırlayan oldukça küçük olan penetrasyon derinliği ve mikrodalğanın metaller gibi yansıtıcı yüzeylerde veya anten etkisi yapabilecek sivri reaktör parçalarında ark oluşturma ihtimaliyle yaşanan güvenlik kaygısıdır [4, 5]. Biyodizel üretim maliyetinin azaltılması için üzerinde durulan diğer bir önemli çalışma konusu ise sektörde en çok tercih edilen hammadde olup birim maliyeti yüksek olan bitkisel yağın yerini alabilecek alternatif yağların (atık yağ, hayvansal yağ ve mikroalgler) kullanımınıdır. Atık yağların (genellikle restoran, otel ve endüstriyel mutfaklarda oluşan atık yağlar) bitkisel yağlara göre çok düşük olan maliyeti yanında, yağ asidi esterlerine (biyodizel) dönüştürülmesiyle alternatif dizel yakıt olarak dizel motorlarında kullanımı, hem insan sağlığı hem de çevresel açıdan büyük önem taşımaktadır [6].

Yapılan bu çalışmada, mikrodalğanın sınırlandırıcı özellikleri göz önünde bulundurularak tasarlanan laboratuvar tip kesikli bir biyodizel reaktöründe metil ester (AYME) üretimi gerçekleştirilmiştir. Endüstriyel mutfak sektöründe ülkemizde lider olan firmamızda atık yağ kazanımı sistemlerinin geliştirilmesi yönünde bu çalışma önemli katkılar sağlayacaktır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Hammadde ve kimyasallar

Biyodizel üretmek amacıyla transesterifikasyon işleminde monohidrik bir alkol kullanılır. Bu alkoller arasında düşük maliyeti ve fiziksel-kimyasal avantajlarından dolayı (polar ve en kısa zincirli alkol) en sık tercih edileni metanoldür [7]. Transesterifikasyonda katalizör olarak baz (NaOH, KOH, alkali metal alkositleri), asit ya da enzimatik katalizörler kullanılabilir. Atık

yağların metil alkol transesterifikasyonunda katalizör olarak aynı miktarda asit ve baz katalizör kullandığında reaksiyon baz katalizör için 4000 kata kadar daha hızlı gerçekleşebilmektedir. Biyodizel üretiminde en çok tercih edilen katalizörler baz katalizörlerdir [8]. Bu çalışmada, alkol olarak metanol ve katalizör olarak bazik bir katalizör olan KOH seçilmiştir.

Biyodizel hammaddesi olarak bitkisel yağlar, hayvansal yağlar, alg ve bakteriler, atık yağlar ve yağ rafinasyon atıkları kullanılmaktadır. Bu hammaddeler içerisinde en çok tercih edileni bitkisel yağlardır [9]. TÜİK 5 yıllık (2011-2016) Türkiye yağlık bitki üretim verilerine göre birbirine yakın seyreden ayçiçek ve pamuk üretiminde, son yıllarda ayçiçeğin daha çok artış göstermiş ve Türkiye’de en çok yetiştirilen yağlı tohum bitkisi konuma gelmiştir [10]. Üretimlerde kullanılan yağın kritik özellikleri Tablo 1’de verilmiştir.

Tablo 1. Metil ester üretiminde kullanılan yağın fiziksel ve kimyasal özellikleri.

Özellik	Birim	Değer
Yoğunluk (15°C)	g/cm ³	0.921
Viskozite (40°C)	mm ² /s	32.57
Asit değeri	mg KOH/g	0.26
Su içeriği	mg/kg	264

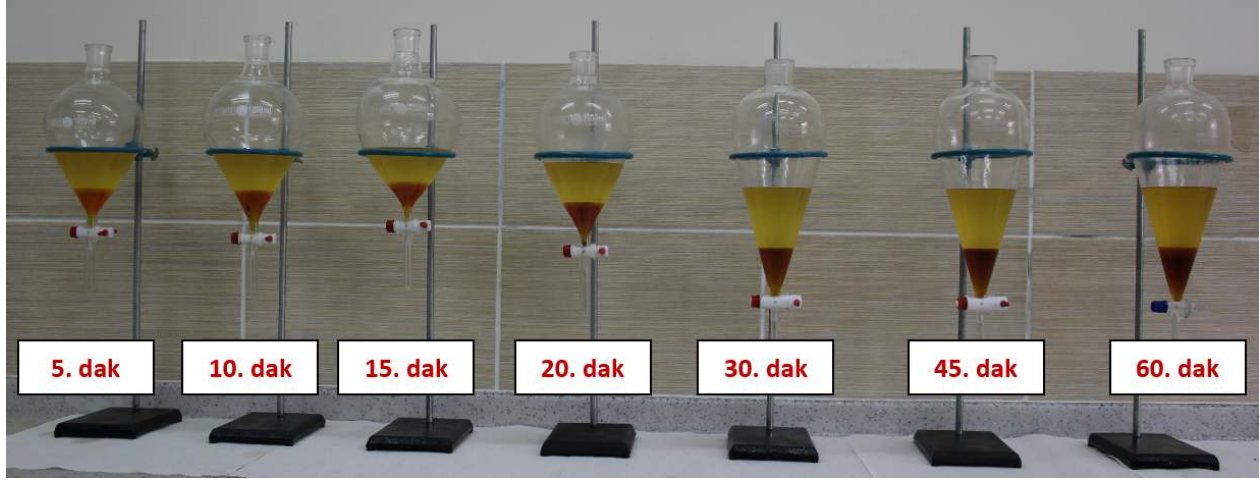
Şekil 1’de gösterilen reaktörün hacmi güvenlik hacmi de dahil olmak üzere 60 litre olarak belirlenmiştir. Mikrodalga ışınlamayı ile ısıtma için 2450 MHz frekansa sahip 0.9 kW’lik 4 adet magnetron kullanılmıştır. Ayrıca; reaktörde ikincil ısıtma sistemi olarak konvansiyonel reaktörlerde sıklıkla tercih edilen daldırma tip elektrikli rezistans bulunmaktadır. 2450 Mhz mikrodalga frekansı altında bitkisel sıvı yağların 25°C ve 60°C sıcaklıklardaki ortalama dalma derinlikleri sırasıyla 23.7 cm ve 19.5 cm’dir [11]. Bu değerler göz önüne alınarak reaktör, tam kapasite doldurulduğunda tank içi sıvı yüksekliği 25 cm olacak şekilde tasarlanmıştır. Bunun yanında, çelik saçtan imal edilen reaktörün iç kısmı ve mikrodalga etkisindeki reaktör bileşenleri, ark oluşumunun engellenmesi için piyasada “teflon” adıyla bilinen politetrafloroetilen polimer malzeme ile kaplanmıştır. Reaktörde karıştırma işlemi ise mekanik karıştırıcı (280 d/d) ve hem de sirkülasyon pompasının (60 L/m) eşzamanlı çalıştırılmasıyla sağlanmaktadır.



Şekil 1. Mikrodalga destekli biyodizel reaktörünün önden ve üstten görünümü.

2.1. Biyodizel üretimi

Ayçiçek yağından metil ester üretimi, mikrodalga ışına altında sabit reaksiyon parametrelili (6:1 molar metanol:yağ, ağırlıkça %1.0 KOH, 60°C sıcaklık) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneyde ilk işlem olarak 33 kg yağ reaktör tankına doldurulmuş ve reaksiyon sıcaklığının birkaç derece üzerine kadar ısıtılmıştır. Ardından metanol+KOH reaktörde bulunan ısıtılmış yağ içerisine ilave edilmiş ve reaktörün sabit sıcaklıkta (60°C) karıştırma işlemi, sirkülasyon pompası ve mekanik karıştırıcının devreye alınmasıyla başlatılmıştır. Deneylerde, belirlenen reaksiyon zamanlarında reaktörün alt kısmında bulunan numune vanasından AYME numuneleri alınmıştır. Numuneler ayırma hunilerine aktarılarak dinlendirme adımına geçilmiştir (Şekil 2). AYME - gliserol faz ayrışması olduğunda yoğunluğu metil esterden daha yüksek olan gliserol ayırma hunisinin alt kısmından alınarak uzaklaştırılmıştır. Dinlendirme işlemi sonrasında içerisinde artık metanol, katalizör, gliserol, su ve metil estere dönüşmemiş mono ve di gliseritler gibi safsızlıklar bulunan ham AYME elde edilmiştir. Ham AYME sulu yıkama yöntemi ile saflaştırılmıştır. Sulu yıkamada ort. 50°C sıcaklıktaki distile su ham metil esterler üzerine eklenmiş ve su-ester karışımı karıştırılarak ester içindeki safsızlıkların (arık alkol, trigliserit, sabun vd.) suya geçmesine çalışılmıştır. Yıkama sonunda dinlendirilen karışımlarda yıkama atık suyu yoğunluk farkından dibe çökmüş ve karışımdan uzaklaştırılmıştır. Yıkama işlemi her numune için 4 defa tekrarlanmıştır. Sonraki aşamada saflaştırılan numuneler kurutulmuş ve filtrelenmiştir. Ardından numunelerin yakıt özellikleri gerçekleştirilen yakıt analizleriyle belirlenmiştir.



Şekil 2. AYME-gliserol faz ayrımı (dinlendirme adımı).

3. Sonuçlar

Elde edilen AYME numunelerin reaksiyon zamanlarına bağlı değişen yakıt özellikleri Tablo 2'deki gibidir. Buna göre; transesterifikasyonun tamamlanma oranını belirten ester içeriği değeri, mikrodalga ışıma altında 5 dakikalık transesterifikasyon ile üretilen AYME numunesi için %97.38 ile Avrupa Biyodizel Standartları EN 14214 ile uyumlu bulunmuştur. Reaksiyon süresi artırılan diğer numunelerde de ester içeriği değerlerinin (%96.88-99.13) standart limit değerinin üzerinde olduğu ve sabit bir çizgide ilerlediği tespit edilmiştir. 5 dakikalık reaksiyon ile üretilen metil ester numunesinin, kütsel olarak birim yağdan biyodizel üretme oranını gösteren biyodizel verimi %98.21 gibi çok yüksek bir değer ve en önemli yakıt özellikleri olan yoğunluk ve kin. viskozite değerleri de sırasıyla 0.88 gcm^{-3} ve $4.55 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$ olarak EN 14214'e uyumlu bulunmuştur. Diğer numunelerin de benzer üretim verimi ve yoğunluk-viskozite değerlerine sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu verilere göre transesterifikasyonun, mikrodalga'nın kimyasal reaksiyonları hızlandırıcı etkisiyle 5 dakikada tamamlandığı dolayısıyla artan reaksiyon süresiyle yakıt özelliklerinde dikkate değer bir değişimin yaşanmadığı anlaşılmaktadır.

Literatürdeki çalışmalarda, konvansiyonel yöntemler ile benzer reaksiyon koşullarında gerçekleştirilen ayçiçeği yağı transesterifikasyonlarının çok daha uzun sürelerde tamamlandığı rapor edilmektedir. Örneğin; Freedman ve ark. [12], bazik katalizör eşliğinde ayçiçek yağı ve

diğer bitkisel yağların 60°C ve üstü sıcaklıklarda 60 dakikada, 32°C sıcaklıkta ise 240 dakikada %99 oranında metil, etil ve bütül esterlerine dönüşebildiklerini rapor etmişlerdir. Başka bir çalışmada, 60 dakika süren bazik transesterifikasyon ile %96.6 ester içeriğine sahip AYME üretilebilmiştir [13]. Alptekin ve ark. [14] ise, 6:1 molar metanol ve %1 KOH koşullarında ayçiçek yağından %97.1 ester içeriğine sahip esteri ancak 240 dakikada elde edebilmişlerdir.

Tablo 2. Reaksiyon zamanına bağlı AYME yakıt özelliklerinin değişimi.

Reaksiyon süresi	Yoğunluk (15°C) (gcm ⁻³)	Viskozite (40°C) (mm ² s ⁻¹)	Ester içeriği (kütle %)	Biyodizel verimi (kütle %)
	EN 14214 standardı limitleri			
	0.860-0.90	3.5-5.0	min. 96.5	-
5	0.88	4.55	97.38	98.21
10	0.88	4.48	98.14	98.18
15	0.88	4.52	97.79	97.46
20	0.87	4.62	98.30	96.92
30	0.88	4.64	96.88	95.83
45	0.87	4.39	99.13	95.31
60	0.88	4.51	98.01	95.14

Mikrodalganın transesterifikasyonun hız ve verim değerlerinde sağladığı iyileştirmeler; mikrodalganın aşırı ısınma (super heating) ve sıcak nokta (hot-point / hot-spot) mekanizmaları ve gelişmiş seçicilik (polar olmayan maddelerin mikrodalgaya inert olması) sayesinde yan reaksiyonların azaltılması ile açıklanabilir. Konvansiyonel üretimlerde ideal sürenin ortalama 60 dakika olduğu düşünüldüğünde [2, 15, 16] tasarlanan reaktörde reaksiyon hızının artışı ile konvansiyonel reaktörlere göre üretim proseslerinde büyük zaman ve maliyet tasarrufunun sağlanacağı kolaylıkla söylenilebilir.

İleriki çalışmalarda, mikrodalga ışıma altında endüstriyel mutfaklar kaynaklı atık yağlardan biyodizel üretimi üzerine optimizasyon çalışmaları yapılarak, hem hammadde hem de proses maliyeti düşürülerek biyodizel birim maliyetinin daha da azaltılması sağlanabilir.

TEŞEKKÜR

Destek olan ve veri kullanmamıza izin veren sayın Dr. Veli Gökhan DEMİR'e teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

- [1] Azcan, N. ve Danisman, A., Alkali catalyzed transesterification of cottonseed oil by microwave irradiation, **Fuel**, 86(17), 2639-2644, (2007).
- [2] Encinar, J., Gonzalez, J., Martínez, G., Sánchez, N.,Pardal, A., Soybean oil transesterification by the use of a microwave flow system, **Fuel**, 95, 386-393, (2012).
- [3] Lin, J.-J. ve Chen, Y.-W., Production of biodiesel by transesterification of Jatropha oil with microwave heating, **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, (2017).
- [4] Loones, K.T., Maes, B.U., Rombouts, G., Hostyn, S.,Diels, G., Microwave-assisted organic synthesis: scale-up of palladium-catalyzed aminations using single-mode and multi-mode microwave equipment, **Tetrahedron**, 61(43), 10338-10348, (2005).
- [5] Gupta, M. ve Leong, E.W.W., **Microwaves and metals**. John Wiley & Sons, (2008).
- [6] Canakci, M. ve Özsezen, A.N., Evaluating waste cooking oils as alternative diesel fuel, **Gazi University Journal of Science**, 18(1), 81-91, (2005).
- [7] Veli Gökhan DEMİR, H.S.S., Vedat Demirtaş Mikrodalga Isıtıcı Biyodizel Reaktör Tasarımı ve İmalatı. (eds: **13. Uluslararası Yanma Sempozyumu**, Bursa/Türkiye, (2015)
- [8] Canakci, M. ve Van Gerpen, J., Biodiesel production via acid catalysis, **Transactions of the ASAE-American Society of Agricultural Engineers**, 42(5), 1203-1210, (1999).
- [9] Singh, R., Literature Review on Biodiesel, **South Pacific Geoscience Commission**, (2003).
- [10] Bitkisel Üretim İstatistikleri, (2017). <https://biruni.tuik.gov.tr/bitkiselapp/bitkisel.zul>, (26 Nisan 2017),
- [11] Robinson, R.K., **Encyclopedia of food microbiology**. Academic press, (2014).
- [12] Freedman, B., Pryde, E.,Mounts, T., Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils, **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 61(10), 1638-1643, (1984).
- [13] Karabaş, H., Ayçiçek yağı biyodizelinin ester dönüşüm oranı üzerine etkili olan parametrelerin optimizasyonu, (2013).
- [14] Alptekin, E. ve Canakci, M., Characterization of the key fuel properties of methyl ester–diesel fuel blends, **Fuel**, 88(1), 75-80, (2009).
- [15] Dias, J.M., Alvim-Ferraz, M.C.,Almeida, M.F., Comparison of the performance of different homogeneous alkali catalysts during transesterification of waste and virgin oils and evaluation of biodiesel quality, **Fuel**, 87(17), 3572-3578, (2008).
- [16] Georgogianni, K., Kontominas, M., Tegou, E., Avlonitis, D.,Gergis, V., Biodiesel production: reaction and process parameters of alkali-catalyzed transesterification of waste frying oils, **Energy & Fuels**, 21(5), 3023-3027, (2007).