

EVALUATING WASTE COOKING OILS AS ALTERNATIVE DIESEL FUEL

Mustafa ÇANAKÇI, A. Necati ÖZSEZEN*
Kocaeli Üniversitesi, Makine Eğitimi Bölümü,
41380, Umuttepe-İzmit, TÜRKİYE
nozsezen@kou.edu.tr

ABSTRACT

Converting waste cooking oils from restaurants and households to fatty acid esters for use as an alternative diesel fuel has important advantages for human health and environmental standpoints. So far, only very small percentage of these oils have been collected and used for soap production in Turkey. Using waste cooking oils in diesel engines without any modification necessities the fuel properties must be similar with those of petroleum diesel fuel. This requires a chemical process to be meeting the diesel fuel's properties. In converting process, the method commonly used is transesterification. The transesterification reaction of waste cooking oils is affected by free fatty acids and water content of oils and fats, chemical structure of alcohol, type of catalyst, reaction temperature and reaction time. In this paper, utilization of fatty acid esters of waste cooking oils is discussed as an alternative diesel fuel.

Keywords: Waste cooking oils, transesterification, biodiesel

ATIK MUTFAK YAĞLARININ ALTERNATİF DİZEL YAKITI OLARAK DEĞERLENDİRİLMESİ

ÖZET

Restaurant ve evsel atık yağları, yağ asidi esterlerine dönüştürülmek suretiyle alternatif bir dizel yakıtı olarak dizel motorlarında kullanımı, hem insan sağlığı hem de çevresel açıdan önemli bir avantajdır. Şimdiye kadar Türkiye'de bu yağların sadece küçük bir yüzdesi toplanarak sabun üretiminde kullanılmıştır. Atık mutfak yağlarının, dizel motorlarında herhangi bir değişiklik yapılmadan kullanılabilmesi için motorine yakın değerlere sahip bir yakıtı dönüştürülmesi gerekmektedir. Dönüştürülme işleminde en genel kullanılan metot transesterifikasyon reaksiyonudur. Atık mutfak yağlarının transesterifikasyon reaksiyonu; serbest yağ asidi oranı ve su içeriği, kullanılan alkolün kimyasal yapısı, katalizör tipi, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi gibi fonksiyonlardan etkilenmektedir. Bu çalışmada atık mutfak yağlarının yağ asidi esterlerine dönüştürülerek alternatif dizel yakıtı olarak kullanılabilirliği incelenmektedir.

Anahtar Kelimeler: Atık mutfak yağları, transesterifikasyon, biyodizel

1. GİRİŞ

Ev veya restaurant atığı yağlardan yağ asidi esterleri üretimi, alternatif yakıtlar konusuna farklı bir yaklaşım getirmiştir. Atık mutfak yağları yüksek oranda serbest yağ asidi ve su içerir. Hatta rafine edilmiş bitkisel yağlarda bile çok az da olsa serbest yağ asidi ve su vardır. Hayvansal yağlar ise yüksek oranda doymuş yağ asitleri içermektedir. Bu nedenle oda sıcaklığında katıdırlar (1). Hem bitkisel hem de hayvansal yağlar dizel motorunda herhangi bir değişiklik yapılmadan kullanılabilmesi için petrol kökenli dizel yakıtına (motorin) yakın özelliklere sahip bir yakıtı dönüştürülmesi gerekmektedir. Bitkisel ve hayvansal yağların dizel yakıtına dönüştürülmesinde dört metot vardır. Bunlar, bitkisel ve hayvansal yağın motorin ile seyreltilmesi, termal kraking (pyrolysis), mikro

1. INTRODUCTION

Production of fatty acids esters from waste cooking oils from restaurants and households has provided a new concept to the subject of alternative fuels. Waste cooking oils contain higher levels of free fatty acids and water. Even refined vegetable oils contain small amounts of free fatty acids and water. Animal fats contain higher level of saturated fatty acids. Therefore, they are solid at room temperature (1). To use vegetable oils and animal fats in diesel engines, without any modification, necessities their fuel properties must be similar to petroleum-based diesel fuel. There are four methods to make biodiesel from vegetable oils and animal fats. They are dilution of vegetable oils and animal fats with petroleum diesel fuel, thermal cracking (pyrolysis), microemulsions and

emülsiyonlama ve esterleştirme prosesidir (Transesterification). Esterleştirme işlemi son zamanlardaki araştırmalarda üzerinde en çok durulan metottur. İlk esterleştirme prosesini Haller ve Youssoufin (2), hindistancevizi yağını esterleştirmek suretiyle gerçekleştirmiştir. Bunlar %2 hidrojen klorür katalizörlü metanol ile hindistancevizi yağını esterleştirerek, yağ asidi metil esterlerinin (oleik asit, palmitik asit vb. gibi) bir karışımını elde etmişlerdir.

The American Society for Testing and Materials (ASTM) biodizeli, bitkisel veya hayvansal yağlardan türetilen yağ asidi zincirinin mono alkil esteri olarak tanımlamaktadır. Baştaki "Bio" kelimesi yakıtın yenilenebilir ve biyolojik olduğu, "Diesel" kelimesi ise dizel motorlarında kullanımını ifade etmektedir. Çizelge 1'de ASTM dizel yakıt standartları gösterilmektedir.

Table 1. ASTM Standards for biodiesel fuel (3)
Çizelge 1. Biyodizel yakıtı için ASTM Standartları (3)

Property/ Özellikler	ASTM Method/ ASTM Metot	Limits/ Limitler	Units/ Birimler
Flash point / Alevlenme noktası	D 93	130.0 min.	°C
Water & Sediment / Su ve tortu miktarı	D 2709	0.050 max.	% vol. % hacimsel
Kinematic viscosity, 40°C / Kinematik viskozite, 40°C	D 445	1.9 - 6.0	mm ² /s
Sulfated ash / Sülfat külü	D 874	0.020 max.	% wt. % kütleli
Sulfur / Sülfür	D 5453	0.05 max.	% wt. % kütleli
Copper strip corrosion / Bakır çubuk korozyonu	D 130	No. 3 max.	-
Cetane number / Setan sayısı	D 613	47 min.	-
Cloud point / Bulutlanma noktası	D 2500	By customer	°C
Carbon residue, 100% sample / Karbon çökeltisi, 100% numune	D 4530	0.050 max.	% wt. % kütleli
Acid number / Asit miktarı	D 664	0.80 max.	mg KOH/g
Free glycerin / Serbest gliserin	D 6584	0.020 max.	% wt. % kütleli
Total glycerin / Toplam gliserin	D 6584	0.240 max.	% wt. % kütleli
Phosphorus content / Fosfor içeriği	D 4951	0.001 max.	% wt. % kütleli
Distillation temperature / Damıtma sıcaklığı	D 1160	360 max.	°C

Dünyada 28 ülkede biyodizel üretimi ve bu yakıtların dizel motorlarında kullanımı ile ilgili çalışmalar yoğun olarak sürmektedir. Fransa ve Almanya, bu ülkeler arasında Avrupa'daki en büyük üreticilerdir. 2000 yılında Fransa'da 2,5x10⁵ ton, Almanya'da 2,3x10⁵ ton'un üzerinde biyodizel üretimi gerçekleştirilmiştir. National Biodiesel Board'ın 2002 yılındaki raporuna göre Amerika Birleşik Devletlerinde sadece yellow grease'den 2,4x10⁴

transesterification. The most common method used is transesterification. The first transesterification was carried out by Haller and Youssoufin using coconut oil (2). The coconut oil was transesterified with methanol containing 2% hydrogen chloride. They obtained a mixture of fatty acid (oleic, palmitic, etc.) methyl esters.

According to the American Society for Testing and Materials (ASTM), biodiesel can be defined as monoalkyl esters of long chain fatty acids derived from vegetable oils and animal fat. "Bio" represents its biological and renewable source, and "diesel" implies its use as a fuel on diesel engines. ASTM Standards for biodiesel fuel are showed in Table 1.

The studies related to biodiesel production and its use in diesel engines as alternative diesel fuel have been continued intensely in 28 countries in the world. Among these countries, France and Germany are the largest producers of biodiesel in Europe. In 2000, France and Germany produced 2.5x10⁵ and 2.3x10⁵ t of biodiesel, respectively. According to the National Biodiesel Board, in 2002, it was estimated to be produced between 2.4x10⁴ and

ton ile $3,2 \times 10^4$ ton arasında biyodizel üretimi gerçekleştirildiği tahmin edilmektedir. INE (Spanish National Institute of Statistic)'in 2001 raporuna göre, İspanya'da her yıl yaklaşık $7,4 \times 10^4$ ton atık zeytin yağı toplanmakta, bu değerden çok daha fazlası da kanalizasyon şebekesine atık olarak dökülmektedir (4). Yine aynı rapora göre 2001 yılında İspanya'daki 2 Numaralı dizel yakıt tüketimi yaklaşık $2,4 \times 10^7$ ton dur. Japonya'da yapılan bir çalışmada (5), Japonya'nın yıllık 4×10^5 ile 6×10^5 ton arasında atık mutfak yağına sahip olduğu belirtilmiştir. Bu miktarın yaklaşık $2,5 \sim 2,6 \times 10^5$ tonu endüstri vb. gibi kısımlarda, $1,5 \sim 1,8 \times 10^5$ tonu hayvan yemlerine katkı olarak, $5 \sim 6 \times 10^4$ tonu yağ asitlerine dönüştürülerek kullanılmıştır.

Bu atık kaynağının harekete geçirilmesi hem alternatif yakıt kaynakları açısından hem de çevresel açıdan önemli bir avantajdır. Bu nedenle, atık mutfak yağlarından üretilen biyodizelin, Avrupa ve Amerika'daki yakıt istasyonlarında dizel motorları için alternatif yakıt olarak satılmak suretiyle ticarileşmesi sağlanmıştır.

Biyodizel motorin ile yanma sonu emisyonları açısından karşılaştırıldığında; daha düşük karbon monoksit, partikül emisyonu ve yanmamış hidrokarbonlara sahiptir. Biyodizelin yenilenebilir olması, yanma sonu ürünlerindeki karbon dioksitin tekrar fotosentez çevrimine katılımını sağlar. Böylece, biyodizel dizel yakıtının sera gazları üzerine etkisini minimize etmektedir (6).

2. ATIK MUTFAK YAĞLARININ BİYODİZELE DÖNÜŞTÜRÜLMESİ

Transesterifikasyon, gliserol ve ester oluşturmak üzere bitkisel veya hayvansal yağın bir alkol ile tepkimeye sokulma işlemidir. Transesterifikasyon reaksiyonun stokiometrik olarak tamamlanabilmesi için alkol-trigliserid molar oranı 3:1 olmalıdır. Pratikte ise maksimum ürünün elde edilebilmesi için bu oranın daha yüksek olması gerekmektedir. Reaksiyon hızını ve ürünleri iyileştirmek için genelde bir katalizör kullanılır. Reaksiyon alkaliler, asitler veya enzimler tarafından katalize edilebilir. Reaksiyon Şekil 1'de gösterilmektedir. Transesterifikasyon reaksiyonu ile biyodizel üretimi bir defalık veya sürekli olabilir. Transesterifikasyon reaksiyonunda, bir ester başka bir estere dönüşür. Pratikte, sodyum hidroksit gibi bazik bir katalizör, bitkisel ve hayvansal yağlardan hazırlanan gliserin tabanlı tri-esteri metil estere dönüştürmek için kullanılır ve ürünlerden biri de serbest gliserindir (7).

$3,2 \times 10^4$ t (only from yellow grease) in USA. The INE (Spanish National Institute of Statistics) reports, in Spain, about $7,4 \times 10^4$ t of waste olive oil is collected per year, more than this value is thrown out to the drainage (4). According to the same report, in 2001, the consumption of No.2 diesel fuel in Spain was about $2,4 \times 10^7$ t. A study from Japan shows that the country has waste kitchen oils between 4×10^5 to 6×10^5 t per year. Of this amount, about $2,5 \sim 2,6 \times 10^5$ t was used in industrial area, $1,5 \sim 1,8 \times 10^5$ t as additive for fodder, $5 \sim 6 \times 10^4$ t to be converted to fatty acid.

Reactivated of this waste source has an important advantage for both alternative fuel source and environmental. Therefore, biodiesel derived from waste cooking oils has taken a commercial patent as an alternative fuel to petroleum diesel for diesel engines in the markets of Europe and USA.

Compared to petroleum-based diesel fuel, biodiesel has a more favorable combustion emission profile. To be renewable fuel; carbon dioxide produced by combustion of biodiesel contributes to the photosynthesis, thereby minimizing the impact of biodiesel combustion on the greenhouse effect (6).

2. CONVERTING OF WASTE COOKING OIL TO BIODIESEL

Transesterification is the reaction of vegetable oil or fat with an alcohol to form esters and glycerol. To complete a transesterification reaction, stoichiometrically, a 3:1 molar ratio of alcohol to triglycerides is needed. In practice, to a maximum ester yields, this ratio needs to be higher than the stoichiometric ratio. A catalyst is usually used to improve the reaction rate and yield. The reaction can be catalyzed by alkalis, acids, or enzymes. The reaction is shown in Fig.1. Biodiesel may be produced in batch or continuous systems by transesterification. In transesterification, one ester is converted to another. In practice, alkali catalyst such as sodium hydroxide is used the tri-ester based glycerol that is prepared vegetable oils or animal fats to convert the methyl ester, and yielding free glycerol as a byproduct (7).

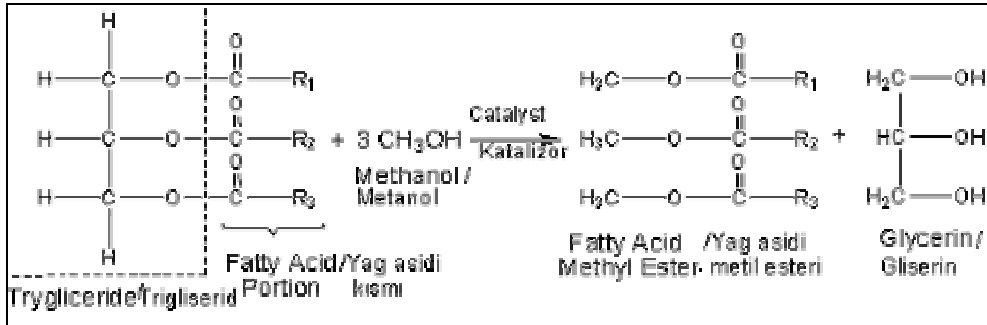


Figure 1. The transesterification reaction (7)
Şekil 1. Transesterifikasyon Reaksiyonu (Transesterification) (7)

Alkali katalizör ile transesterifikasyon reaksiyonu için trigliserid ve alkol sudan arınmış olmalıdır. Çünkü su reaksiyonu önleyici etkiye sahiptir. Ayrıca reaksiyonda oluşan sabun, ester ürünlerini azalttığı gibi, esterin gliserinin ve suyun ayrıştırılmasını da zorlaştırır. Trigliseridde düşük serbest yağ asidi içeriği varsa alkali katalizörlü transesterifikasyon reaksiyonu daha verimlidir. Eğer trigliseridde daha fazla su ve serbest yağ asidi varsa asidik katalizörlü transesterifikasyon reaksiyonu kullanılır. Asidik katalizörlü reaksiyon trigliseridleri sadeleştirilebileceğinden daha sonra bir alkali katalizörle transesterifikasyon yapılabilir. Asidik katalizörlü transesterifikasyon reaksiyonunda alkol-trigliserid molar oranı daha yüksek, reaksiyon süresi daha uzundur (1, 8).

Bitkisel ve hayvansal yağlar mutfakta kullanıldıktan sonra ham veya rafine edilmiş özelliklerinden daha farklı bir yapıya sahip olurlar. Isı ve su, trigliseridlerin hidrolizini hızlandırır ve yağdaki serbest yağ asitlerinin artmasına sebep olur. Serbest yağ asidi ve su Transesterifikasyon reaksiyonunu önemli ölçüde olumsuz yönde etkiler. Aynı zamanda reaksiyon sonu ürünlerinden gliserol ile yağ asidi esterinin ayrıştırılması zorlaşır. Özellikle atık mutfak yağlarında polimerik, dimerik asitlerin ve gliserinin oluşması yağı daha viskoz hale getirir. Yağın moleküler ağırlığı ve iyot değeri azalırken, sabunlaşması ve yoğunluğu artar. Sabunlaşma reaksiyonu Şekil 2'de gösterilmektedir (1, 9).

For an alkali-catalyzed transesterification, the glycerides and alcohol must be substantially anhydrous, because water affects negatively the reaction. Also forming the soap in reaction lowers the yield of esters, renders the separation of ester and glycerol and the water washing difficult. Low free fatty acid content in triglycerides is required for alkali-catalyzed transesterification. If more water and free fatty acids are in the triglycerides, acid-catalyzed transesterification can be used. The triglycerides can be purified by saponification and then transesterified using an alkali catalyst. The molar ratio (alcohol-triglycerid) in acid-catalyzed transesterification is much higher than alkali-catalyzed transesterification, and reaction time is much longer (1, 8).

After vegetable oils and animal fats are used in the kitchen, they have different properties from those of refined and crude oils. The presence of heat and water accelerates the hydrolysis of triglycerides and increases content of free fatty acids in oil. The free fatty acid and water content have significant effects on the transesterification reaction negatively. They also interfere with the separation of fatty acid esters and glycerol. Especially, viscosity of oil increases considerably, because of the formation of dimeric and polymeric acids and glycerides in waste kitchen oils. Molecular mass of oil and iodine value decreases, and saponification value and density increases. The saponification of reaction is shown in Figure 2. (1, 9)

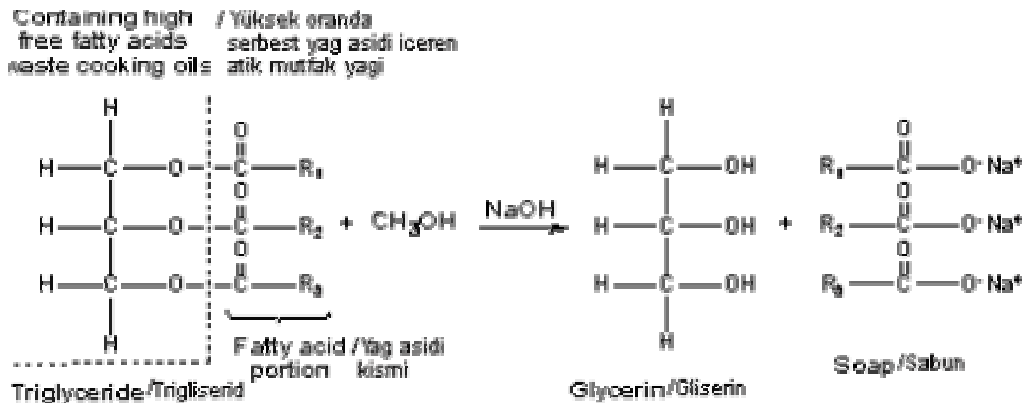


Figure 2. The saponification of reaction (9)
Şekil 2. Transesterifikasyon reaksiyonunda sabunlaşma (9)

Atık bitkisel yağların analizi sonucunda kullanılmamış bitkisel yağlar ile arasında önemli bir fark olmadığı görülmüştür. Bir çok durumda, ısıtma ve katı parçacıkların filtrelenmesi, transesterifikasyon reaksiyonuna geçişte yeterlidir (10). Şekil 3’de mutfak yağlarından üretilen biyodizelin genel bir transesterifikasyon prosesi gösterilmektedir.

Analysis of waste vegetable oils shows that the differences between used and unused fats are not very great. In most cases, heating and removal by filtration of solid particles suffices for subsequent transesterification (10). The transesterification process of waste cooking oils is shown in Fig. 3.

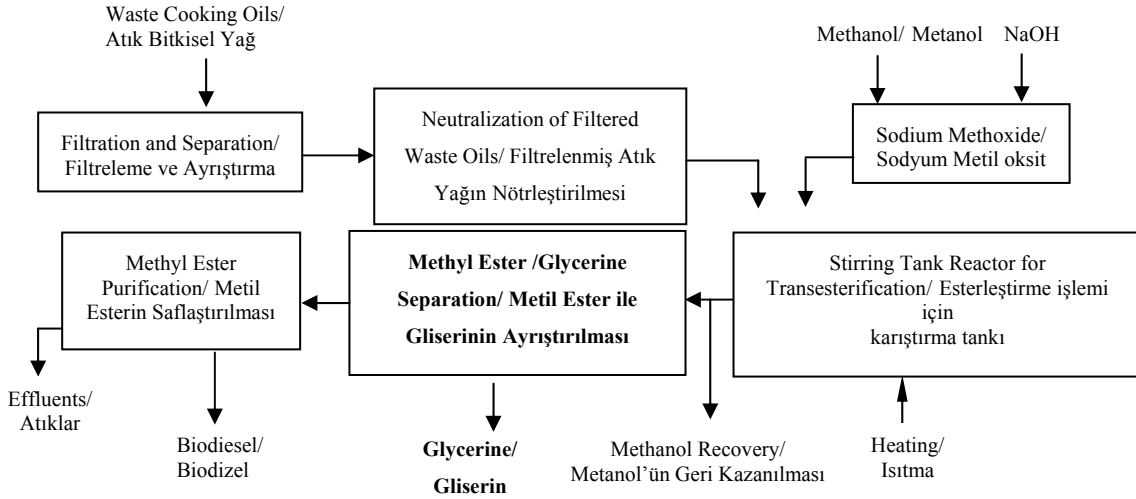


Figure 3. The transesterification process of waste cooking oils
Şekil 3. Atık Mutfak Yağlarının Transesterifikasyon prosesi (11)

Genellikle atık mutfak yağlarında serbest yağ asidi seviyesi %2 kütsel oranından daha fazladır. Sülfürik asit katalizörlü metanollü ön iyileştirme reaksiyonu ile serbest yağ asidi seviyesinin %0,5’lerin altına çekilmesi gerekmektedir (12). Reed ve arkadaşları, yağın kızdırılması esnasında serbest hale geçen yağ asitleri ile birlikte kızartma yağında çok fazla miktarda serbest yağ asidi bulunduğundan, bu yağlardan ester üretilmesi için bir metot tanımlamıştır. Bu metodun, diğer reaksiyonlar ile arasındaki önemli fark: Sabuna dönüşmüş serbest yağ asitlerini kostik ekleyerek, reaksiyondan önce nötrleştirilmesidir. Bu sabunlar son işlemde yıkama ile biyodizel’den ayrıştırılır (13).

Başta da belirttiği gibi, transesterifikasyon reaksiyonu bir alkali veya asidik katalizör kullanılarak oda sıcaklıklarında gerçekleştirilebilir. Oda sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda, içerisinde aşırı metanol olan reaksiyonda %90-97 oranında bir değişim görülür. Geri kalan %3-10 mono-di-triglycerin ve serbest yağ asididir. Serbest yağ asidinin çoğunluğu sabuna ve suya dönüşür. Yağdaki serbest asitler mümkün olduğunca alınmalı ve bunun yerine bir alkol bileşime girmelidir. Transesterifikasyon reaksiyonu sırasında metil ester tabakası ile gliserin tabakası arasında ayrışmalar gözükür. Bu farklı tabakalardan metanol ve sabunun ayrıştırılması gereklidir (5).

2.1. Serbest Yağ Asidi Oranının ve Suyun Etkisi

Atık mutfak yağlarının içeriğinde bulunan yüksek oranda serbest yağ asidi ve su, transesterifikasyon reaksiyonunda her zaman negatif bir etkiye sahiptir. Reaksiyonda suyun varlığı, serbest yağ asidinin

Generally, the amounts of free fatty acid in waste cooking oils are excess 2% wt. Therefore, the level of free fatty acid should be kept below 0.5% by the preliminary reaction with acid-catalyzed reaction (sulfuric acid etc.)(12). Reed et al. describe one method for producing esters from waste cooking oils containing significant quantities of free fatty acids liberated during the cooking process. The significant difference compared to conventional transesterification is that additional caustic is neutralized prior to transesterification. These soaps separate from the biodiesel in final washing (13).

As mentioned earlier, transesterification can be carried out using an alkali-catalyzed or acid-catalyzed at room temperature. In above room temperature, in the reaction containing excessive methanol can be seen a conversion of 90-97%. The remaining 3-10% is glycerol, mono-di-triglycerides, and free fatty acids. Much of free fatty acids are converted to soap and water. The free fatty acid in the fat should be removed as much as possible by placing it in direct contact with methanol. The layer of oil where transesterification has taken place separates into a methyl ester layer and a glycerin layer. After such a treatment it is necessary to recover methanol and soap from both of these layers (5).

2.1. The Effect of Free Fatty Acids and Water

The presence higher level of free fatty acids and water in waste cooking oils has always negative effect on the reaction process. The presence water has a greater negative effect than that of the free fatty acids. Free fatty acids and

varlığından çok daha büyük negatif bir etki gösterir. Yağdaki serbest yağ asidi ve su, reaksiyonun sabunlaşmasına neden olur ve katalizörün etkinliğini azaltır. Ayrıca atık yağları nötrleştirmek için de katalizör kullanılması gerekmektedir. Bu etkenler atık mutfak yağlarının transesterifikasyon reaksiyonunda normal bir reaksiyondan çok daha fazla katalizör gereksinimine, daha uzun reaksiyon süresine ve elde edilen ürünün azalmasına yol açar (1, 7, 12).

2.2. Alkolün Etkisi

Genellikle transesterifikasyon reaksiyonunda metil, etil, propanol ve butanol gibi kısa zincirli alkoller kullanılır. Bu alkoller arasında kinetik ve reaksiyon sonu ürünler açısından bazı farklılıklar vardır. Freedman ve ark., soya yağının ester dönüşüm reaksiyonunda metanol, etanol ve butanol kullanarak alkollerin reaksiyona etkisini inceledi. 1 saatlik reaksiyonun sonunda yaklaşık %96-98 oranında soya metil esteri elde ettiler (14).

Canakci ve Van Gerpen (15), asidik katalizörlü reaksiyonlarda alkollerin etkisini incelemek için oda sıcaklığında metil alkollü sülfürik asit (%3) çözeltisi hazırladılar. Çözelti soya yağına 60°C, 45°C ve 25°C'de eklenerek, atmosferik basınçta hafif bir şekilde 48 ve 96 saat karıştırıldı. Bu çalışmanın sonucunda alkol tipinin asit katalizör reaksiyon üzerine etkisini çizelge 2'de gösterildiği gibi buldular.

water in oil causes saponification of reaction and reduces catalyst efficiency. In addition to these, catalyst is required to neutralize waste oils. These factors causes, more catalyst is required than a normal process, the production process to be longer and decreased yield (1, 7, 12).

2.2. The Effect of Alcohol

Generally, short chain alcohols such as methanol, ethanol, propanol, and butanol are employed in the transesterification reaction. These alcohols present few differences with respect to the kinetics and final yield of esters. Freedman et al. investigated the effect of using methanol, ethanol, and butanol in a process of transesterification of soybean oil. They are obtained yields from 96 to 98% after an hour of reaction (14).

Canakci and Van Gerpen (15), to investigate the effects of alcohols on acid-catalyzed transesterification, were prepared solution of sulfuric acid (3%) with methanol. The solution was added soybean oil at 60, 45 and 25°C, respectively. The mixture was blended slightly at atmospheric pressure for 48 and 96 hours. They founded the effect of alcohol type on acid-catalyzed reaction. The results of this study are shown table 2.

Table 2. The effect of alcohol type on conversion and specific gravity of ester (15)
Çizelge 2. Alkol tipinin ester dönüşümü ve yoğunluğu üzerine etkisi (15)

Alcohol Type/ Alkol Tipi	Boiling point/ Kaynama Noktası (°C)	Reaction temperature / Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Ester conversion / Ester Dönüşümü (%)	Specific gravity of biodiesel / Elde Edilen Esterin Yoğunluğu
Methanol / Metanol	65	60	87.8	0.8876
2-Propanol / 2-Propanol	82.4	75	92.9	0.8786
1-Butanol/ 1-Bütanol	117	110	92.1	0.8782
Ethanol/ Etanol	78.5	75	95.8	0.8814

Sıcaklık, alkol olarak butanol kullanılan reaksiyonda en yüksek seviyede olmasına rağmen, dönüşüm oranının beklenen seviyede olmadığını gözlediler. Bunu da alkollün dallanmış bir yapıya sahip olması şeklinde yorumladılar.

2.3. Katalizör Tipinin Etkisi

Transesterifikasyon reaksiyonu alkaliler, asitler veya enzimler tarafından katalize edilebilir. Genellikle asit katalizör olarak sülfürik, fosforik, hidroklorik ve organik sülfonik asitler; alkali katalizör olarak da NaOH, KOH, karbonatlar ve sodyum metoksit, sodyum etoksit, sodyum proksit gibi alk-oksitler kullanılır. Aynı zamanda lipitler de biyokatalizör olarak kullanılabilirler. Asit katalizörlü transesterifikasyon, alkali katalizörlüden çok daha yavaştır (1, 7).

Genelde rafine edilmiş ve ham yağlarda alkali katalizör kullanılırken, atık mutfak yağlarının transesterifikasyon

Although using butanol in reaction the temperature was highest level, ester conversion was not their expected level. They explained that this result obtained due to branched structure of alcohol.

2.3. The Effect of Catalyst Type

The transesterification reaction can be catalyzed by alkalis, acids, and or enzymes. Sulfuric, sulfonic, phosphorus and hydrochloric acids are usually used as acid catalysts; the alkali catalysts include NaOH, KOH, carbonates and alkoxides such as sodium methoxide, sodium ethoxide, and sodium propoxide. Lipases also can be used biocatalysts. Acid-catalyzed transesterification is much slower than alkali-catalyzed (1, 7).

In general, although the transesterifications of refined and crude oils use direct alkali-catalyzed, the transesterifications of waste cooking oils use preliminary

reaksiyonunda, asidik katalizörlü bir ön iyileştirme yapıldıktan sonra alkali katalizör kullanımı daha uygun görülmüştür. Alkali katalizörlü transesterifikasyon için gliseridler ve alkoller sudan arındırılmış olmalıdır. Çünkü su, reaksiyonu kısmi olarak değiştirerek sabunlaştırır. Katalizör sabun üretiminde harcanır ve katalitik verim azalır. Viskozite ve tortu oluşumunda artış olur, gliserolu ayırıştırmak zorlaşır.

Son zamanlarda, Kusdiana ve Saka (16), süper kritik metanol metoduyla, 350°C, 43 MPa, 240 s ve 1:42 molar oranlı reaksiyonla kanola yağını biyodizele dönüştürerek optimum verimi elde ettiklerini belirtmişlerdir. Reaksiyon sonuçları çizelge 3'de gösterilmektedir.

reaction with acid-catalyzed and then use alkali-catalyzed reaction. For an alkali-catalyzed transesterification, the glycerides and alcohol must be anhydrous. Because water makes the reaction partially change to saponification. The catalyst consumes in producing soap and reduces catalyst efficiency. The soap causes an increase in viscosity, formation of gels and makes the separation of glycerol difficult.

Recently, Kusdiana and Saka (16) explained the supercritical methanol method at 350°C, 43 MPa and 240 s with a molar ratio of 42. They also claimed to obtain the optimum efficiency for transesterification of rapeseed oil to biodiesel fuel. Results of this study is shown table 3.

Table 3. Comparison of the yields in alkaline-catalyzed, acid-catalyzed and supercritical methanol (16)
Çizelge 3. Alkali Katalizörlü, Asidik Katalizörlü ve Süper Kritik Metanollü Reaksiyonun Karşılaştırılması (16)

Raw material / Ham Madde	Free fatty acid content/ Serbest Yağ Asidi Oranı (wt%)	Water content / Su Oranı (wt%)	Yields of methyl esters /Metil Ester (Biyodizel) Oranı (wt%)		
			Alkaline- catalyzed / Alkali Katalizörlü	Acid-catalyzed/ Asidik Katalizörlü	Supercritical methanol / Süper Kritik Metanol
Rapeseed oil / Kanola yağı	2.0	0.02	97.0	98.4	98.5
Palm oil/ Palmiye yağı	5.3	2.1	94.4	97.8	98.9
Used frying oil/ Atık kızartma yağı	5.6	0.2	94.1	97.8	96.9
Waste palm oil / Atık Palmiye yağı	>20,0	>61.0	-	-	95.8

2.4. Molar Oranın Etkisi

Ester ürünlerini etkileyen en önemli parametrelerden birisi de alkol-trigliserid molar oranıdır. Stokiyometrik transesterifikasyon reaksiyonu, Şekil'1 de gösterildiği gibi, 1 mol gliserid ile 3 mol alkol reaksiyona girerek 3 mol yağ asidi esteri ile 1 mol gliserol oluşturur. Yüksek molar oranlı reaksiyonlarda çok daha kısa sürede daha yüksek oranda ester dönüşümü gerçekleşmektedir. Tomasevic ve Siler-Marinkovic (17), kızartma yağından biyodizel üretimi ile ilgili yaptıkları çalışmada molar oranın ve katalizörün ester dönüşümü üzerine etkisini incelediler. Katalizör olarak %1,5; %1; %0,5 kütle oranlarında NaOH ve KOH, 4,5:1, 6:1, 9:1 molar oranlarında 25°C'de ve 30 dak. süresince ester dönüşümünü incelediler. Bu çalışmanın sonucunda molar oranın reaksiyon üzerine etkisinin katalizörden çok daha fazla olduğu görülmüştür.

2.5. Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi

Transesterifikasyon reaksiyonu kullanılan alkol ve yağa bağlı olarak farklı sıcaklıklarda gerçekleşebilir. Genelde reaksiyon alkolün kaynama noktasına yakın bir sıcaklığa getirilir. Oda sıcaklığında da reaksiyon gerçekleşebilmektedir (1, 7, 8). Encinar ve ark., (14) sıcaklığın reaksiyon üzerine etkisini incelediler. Reaksiyonu %1 kütle oranında NaMeO, %15 oranda Metanol kullanarak, aynı reaksiyon süresinde ve sırasıyla 25, 40, 55 ve 60°C'de gerçekleştirdiler. Sonuçta ester dönüşümü sırasıyla %86, 90, 93, 94 oranında değişti. Elde edilen sonuç, alkolün kaynama noktası ile sınırlı olmakla birlikte, alkolün kaynama derecesi arttıkça dönüşüm

2.4. The Effect of Molar Ratio

One of the most important parameter affecting the yield of ester is the molar ratio of alcohol to triglyceride. As shown Fig. 1, the stoichiometric ratio for transesterification requires 3 moles of alcohol and 1 mole of glyceride to yield 3 moles of fatty acid ester and 1 mole of glycerol. Higher molar ratios result in greater ester conversion in a shorter time. Tomasevic and Siler-Marinkovic studied the effects of molar ratio and catalyst type on ester conversion (17). They used waste frying oils and observed ester conversion with molar ratio 4.5:1, 6:1 and 9:1, using as catalyst 1.5%; %1; %0.5 (by weight of oil) of NaOH and KOH at 25°C and for 30 min. In that study, it was concluded that molar ratio is much more effective than catalyst on the reaction.

2.5. The Effect of Reaction Temperature

Transesterification can occur at different temperatures depending on the oil and alcohol used. Generally, the reaction temperature near the boiling point of the alcohol is recommended. Nevertheless, the reaction may be carried out at room temperature (1, 7, 8). Encinar et al. (14) investigated the influence of temperature on the reaction. They carried out same reaction time using 1% wt NaMeO (as catalyst), concentration of 15% in methanol at 25, 40, 55, and 60°C, respectively. In the result of this study, the ester conversions became 86%, 90%, 93%, and 94%, respectively. The ester conversion limited with the boiling point of the alcohol. They found that ester conversion

oranında da bir artış olduğunu buldular.

2.6. Reaksiyon Süresinin Etkisi

Ester dönüşümü reaksiyon süresinin uzamasıyla artmaktadır. Canakci ve Van Gerpen (18), bir pilot ünite kurarak yüksek oranda serbest yağ asidi içeren yağların, biyodizel yakıtına dönüşümünde etki eden faktörleri inceledi. Oda sıcaklığında metil alkollü potasyum hidroksit (%1) çözeltisi hazırlayarak, 6:1 molar oranında ve 8 saatte transesterifikasyon reaksiyonu gerçekleştirerek gliserin oranındaki değişimi gözlediler. 8 saatlik test süresinin her saatinde karışımından numune alarak gliserin oranını belirlediler. Buldukları gliserinin zamanla değişimi oranı çizelge 4’de verilmiştir. Ester dönüşümü arttıkça gliserin oranını azaldığını tespit ettiler.

Table 4. The glycerin change during the transesterification (18)

Çizelge 4. Transesterifikasyon reaksiyonu süresince gliserin değişimi (18)

	Time (hours)/ Zaman (saat)								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Total Glycerin / Gliserin Oranı (%)	11.07	1.09	0.79	0.69	0.62	0.56	0.54	0.53	0.52

3. ATIK MUTFAK YAĞLARINDAN TÜRETİLEN BİYODİZELİN KARAKTERİSTİKLERİ

Biyodizelin bazı özellikleri ile 2 numaralı dizel yakıtı Çizelge 5’de karşılaştırılmıştır. Metil esterlerin karakteristik özellikleri genellikle 2 numaralı dizel yakıtına çok benzerdir. Alt ısı değerleri 2 numaralı dizel yakıtına göre daha düşüktür. Fakat setan sayısı ve alevlenme noktası daha yüksektir. Transesterifikasyon reaksiyonu ile viskozite değerleri dizel değerine çok yakın hale gelmektedir. Aynı şekilde yoğunluk değerleri de 2 numaralı dizel yakıtına yaklaşır. Bu da motorda herhangi bir değişiklik yapılmadan kullanılabilme yolunu açmaktadır (3, 19).

Table 5. Some properties of biodiesel were compared with petroleum diesel fuel (3, 19, 20)

Çizelge 5. Yağ asidi metil esterlerinin 2 numaralı dizel yakıtı ile karşılaştırılması (3, 19, 20)

	Methyl Esters (Biodiesel) Metil Esterler (Biyodizel)				No. 2 Diesel/ Dizel
	Rapeseed Oil/ Kolza Yağı	Waste Rapeseed Oil/ Atık Kolza Yağı	Corn Oil / Mısır Yağı	Waste Corn Oil / Atık Mısır Yağı	
Density /Yoğunluk (kg/m³)	875-900 (15°C)	895,3 (30°C)	815 (27°C)	883,9 (30°C)	0,830-0,840 (15°C)
Kinematics viscosity / Kinematik viskozite (cSt)	3,5-5,0 (40°C)	9,48 (30°C)	4,1 (27°C)	6,225 (30°C)	3,5 (40°C)
Lower Heating Value/ Alt ısı değer (MJ/kg)	32,8	36,7	-	42,3	45
Cetane Number/ Setan sayısı	49	53	41-43	63,9	40 min
Flash Point / Alevlenme Noktası (°C)	100	192	270-295	166	52

increased together with increasing boiling point of alcohol.

2.6. The Effect of Reaction Time

The conversion rate increases with reaction time. Canakci and Van Gerpen (18) constructed a pilot plant to produce biodiesel from oil with high free fatty acids. They prepared solution of potassium hydroxide (1% of oil by weight) with methanol at room temperature, 6:1 molar ratio and the mixture was agitated for 8 hours. They observed glycerin ratio change. Samples of the mixture were extracted at one hour intervals and the glycerin level was measured. Their results are shown in table 4. They found that ester conversion increased with decreasing glycerin ratio.

3. CHARACTERIZATION OF THE BIODIESEL DERIVED FROM WASTE COOKING OILS

Some properties of biodiesel are compared with petroleum diesel fuel in table 5. Characteristic properties of methyl esters are generally similar to those of petroleum diesel fuel. Heating value of methyl esters are lower compared to petroleum diesel fuel. But, its cetane number and flash point is higher than petroleum diesel fuel. Viscosities of methyl esters are became near petroleum diesel fuel by transesterification process. In the same way, its specific gravity approaches to petroleum diesel fuel. Thus, biodiesel can be used in diesel engines without any modification (3, 19).

Metil esterlerin kimyasal yapısı, yağ asidi alkil zincirinin uzunluğuna ve doymamışlık derecesine bağlıdır. Çizelge 6'da bazı metil esterler ile 2 numaralı dizel yakıtının analizi yapılmıştır.

The chemical structure of methyl esters is dependent upon the length and degree of unsaturation of the fatty acid alkyl chains. Table 6 presents data for some methyl esters and conventional diesel fuel.

Table 6. Elemental analysis of some methyl esters and number 2 diesel fuel (7, 19, 20)
Çizelge 6. Bazı metil esterler ile 2 numaralı dizel yakıtının elemansal analizi (7, 19, 20)

Elements/ Elemanlar	Soybean Oil Methyl Ester / Soya Yağı Metil Esteri	Waste Rapeseed Oil Methyl Ester/ Atık Kolza Yağı Metil Esteri	Corn Oil Methyl Ester/ Mısır Yağı Metil Esteri	Waste Corn Oil Methyl/ Ester Atık Mısır Yağı Metil Esteri	Number 2 Diesel/ Dizel
Carbon /Karbon (C)%	77.2	77.1	77	77.1	84-87
Hydrogen/ Hidrojen (H)%	11.9	13.8	12	11.9	16-33
Oxygen/ Oksijen (O)%	10.8	9	11	11	0
Sulfur /Sülfür (S)%	-	0.002	-	0.0013	0.05max

Metil esterlerin doymamışlık derecesine bağlı olarak Karbon/Hidrojen oranı 2 numaralı dizel yakıtına göre biraz daha farklıdır. Elemansal analizde en önemli fark biyodizelin %10-12 kütle oranındaki oksijen içeriğidir. Bu oran yakıtça zengin bölgedeki yanma olayında oksijen ihtiyacının sağlanmasına olanak vererek, partikül emisyonlarını azaltırken enerji yoğunluğunu da %10 oranında azaltır. Fakat nedeni pek açık olmamakla beraber NOx emisyonları %10 oranında arttığı görülmüştür. Literatürde bazı deneysel çalışmalarda partikül emisyonlarındaki bu azalış %70 kadar ulaşır. Karbondioksit (CO) emisyonları genelde partikül emisyonları ile ilişkilidir. CO emisyonlarında da 2 numaralı dizel yakıtına göre %40-45 kütle oranında bir azalma görülmüştür. Hidrokarbon (HC) emisyonlarında da %20-25 kütle oranında bir azalma olduğu görülmüştür. Dizel yakıtındaki sülfür yakıtın önemli problemlerindendir. Bilindiği gibi egzoz borusundaki sülfür oksit hidrojenle reaksiyona girerek sülfürik asidi oluşturur ve asit yağmurlarına sebep verir. Elemansal analiz incelediğinde biyodizelin hemen hemen hiç sülfür içermediği görülmektedir. Petrol kökenli yakıtlar %20-40 hacimsel oranında aromatik bileşiklerden oluşur. Bilindiği gibi aromatikler partikül emisyonlarını ve NOx emisyonlarını artırır. Biyodizel hiç aromatik bileşik içermez. Dizel yakıtı da hiç olefinik bağ içermez iken biyodizel ise önemli sayıda olefinik bağlardan oluşur (7, 18, 20, 21).

4. SONUÇ VE DEĞERLENDİRME

Atık mutfak yağlarının toplanarak biyodizel dönüşürülmesi ile bu yağların çevresel olmayan yollarla imhasının önlenmesi, atık bir enerji kaynağının tekrar hayata geçirilmesi ve dizel motorunda herhangi bir değişiklik gerçekleştirilmeden kullanılabilmesi gibi avantajlar, biyodizel üretiminin önünü açmıştır. Atık mutfak yağları yüksek oranda serbest yağ asidi ve su içerir. Bundan dolayı direk alkali katalizörlü reaksiyon kullanımı sabunlaşmaya neden olur ve katalizörün etkinliğini azaltır.

The Carbon/Hydrogen ratio depending upon the degree of unsaturation of methyl esters is slightly different from conventional diesel fuel. The most important difference between conventional diesel fuel and biodiesel is that biodiesel contains 10-12 wt % oxygen. The decrease in PM emissions is caused by the oxygen content of the biodiesel fuel, which provides oxygen to the fuel rich zone of combusting spray; however diminish energy density 10%. The causes of the increase in NOx emissions are not completely understood, biodiesel exhibits a roughly 10% increase in NOx emissions. In literature, PM emissions reduced 70% relative to petroleum diesel fuel in some experimental studies. Carbon monoxide (CO) emissions are generally correlated with PM emissions. CO, relative to petroleum diesel fuel, has reductions of 40 to 45%. Hydrocarbon (HC) emission has reductions of 20 to 25%. Sulfur in diesel fuel is an important problem. As known, sulfur oxide in the tailpipe reacts with hydrogen to form sulfuric acid and this event causes acid rain. As seen in elemental analysis, biodiesel has almost no sulfur. Petroleum derived diesel fuel consists of 20 to 40 % aromatic compound. Aromatics are known to increase emissions of particulate and NOx. Biodiesel contains non-aromatic compound. Whereas petroleum diesel fuel contains no olefinic bonds, biodiesel contains a significant number of these bonds (7, 18, 20, 21).

4. RESULT AND DISCUSSION

By collecting waste cooking oils and converting to biodiesel fuel provides important advantages such as hindering the destruction of these oils unsuitable manner with respect to environmental, recycling a waste energy resource and using in diesel engines without any modification. Waste cooking oils contain higher levels of free fatty acid and water. Therefore, direct using alkali-catalyzed reaction causes saponification of and reduces catalyst efficiency. Biodiesel can be produced using

Biyodizel bir çok farklı metot kullanarak üretilir. Bunlar içerisinde transesterifikasyon en çok kullanılan metottur. Atık bitkisel yağların analizi sonucunda, kullanılmamış bitkisel yağlar arasında önemli bir fark olmadığı görülmüştür. Bir çok durumda, ısıtma ve katı parçacıkları filtreleme, transesterifikasyona geçişte yeterlidir.

Avrupa ve Amerika'daki yakıt istasyonlarında motorine %20 oranında biyodizel katılması ile ülke enerji kaynağı büyük bir potansiyel elde etmiştir. Türkiye gibi ülkelerde biyodizelin dizel yakıtına katkı olarak kullanılması, düşünülmesi gereken bir gerçektir.

numerous methods. The most common method used is transesterification. The result of analysis of waste vegetable oils claims that between used and unused oils do not have an important difference. In most cases, heating and removal by filtration of solid particles suffice for subsequent transesterification.

By adding 20% biodiesel to petroleum diesel fuel in the United State and Europe has gained big a potential resource. Using biodiesel as additive to petroleum diesel fuel is a remarkable reality to be considered for the countries such as Turkey.

KAYNAKLAR/ REFERENCES

1. Fangrui, M. and Milford, A. H. "Biodiesel production: a review", *Bioresource Technology*, 70: 1-15 (1999).
2. Kann, J., Rang, H., and Kriis, J. "Advances in biodiesel fuel research", *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.*, 51 (2):75-117 (2002).
3. Kinast, A.J., "Production of biodiesels from multiple feedstocks and properties of biodiesels and biodiesel /diesel blends", *NREL Report*, Des Plaines, 1-47 (2001).
4. Dorado, M.P., Ballesteros, E., Arnal, J. M., Gomez, J. and Lopez Gimenez, F.J. "Testing waste olive methyl ester as a fuel in a diesel engine", *Energy and Fuels*, 17: 1560-1565 (2003).
5. Murayama, T., Fujiwara, Y. and Noto, T. "Evaluating waste vegetable oils as a diesel fuel", *Proc. Instn. Mech. Engrs., Part D*, 214: 141-148 (2000).
6. Yu, C.W., Bari, S. and Ameen, A. "A Comparison of combustion characteristics of waste cooking oil with diesel as fuel in a direct injection diesel engine", *Proc. Instn. Mech. Engrs., Part D*, 216: 237-243 (2002).
7. Graboski, M. S. and McCormick, R.L. "Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines". *Prog. Energy Combust. Sci.*, 24:125-164 (1998).
8. Fukuda H., Kondo A., and Noda H. "Review biodiesel fuel production by transesterification of oils", *Journal of Biosci. and Bioeng.*, 92(5): 405-416 (2001).
9. Mike Pelly, February, *Countryside and small stock journal*, 85 (1): 32-37 (2001).
10. Knothe, G., Dunn, R. and Bagby, M. "Biodiesel: The use of vegetable oils and their derivatives as alternative diesel fuels", *In ACS Symp. Ser. No. 666: Fuels and Chemicals from Biomass*, 172-208 (1997).
11. Leung, Dennis Y.C. *Development of a clean biodiesel fuel in Hong Kong using recycled oil*, *Kluwer Acad. Pub.*, 130: 277-282 (2001).
12. Zhang, Y., Dubé, M.A., McLean, D.D. and Kates, M. Biodiesel Production from Waste Cooking Oil: *I. Process Design and Technological Assessment Biosource Technology*, Vol. 89, Pages: 1-16 (2003).
13. Reed, T. B., Graboski, M.S. and Gaur, S. "Development and commercialization of oxygenated diesel fuels from waste vegetable oils", *Biomass and Bioenergy*, 3(2): 111-115 (1992).
14. Encinar, J.M., Gonzalez, J. F., Rodriguez, J. J. and Tejedor, A. "Biodiesel fuels from vegetable oils: Transesterification of *cyndara cardunculus* l. oils with ethanol", *Energy and Fuels*, 16: 443-450 (2001).
15. Canakci, M. and Van Gerpen, J. "Biodiesel production via acid catalysis", *Trans. of the ASAE*, 42(5): 1203-1210 (1999).
16. Kusdiana, D. and Saka, S. "Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment", *Bioresource Tech.*, 791: 289-295 (2003).
17. Tomasevic, A.V. and Siler-Marinkovic, S.S. "Methanolysis of used frying oil", *Fuel Proc. Tech.*, 80: 1-6 (2002).
18. Canakci, M. and Van Gerpen, J. "A Pilot plant to produce biodiesel from high free fatty acid feedstocks", *Trans. of the ASAE*, 46(4): 945-955 (2003).
19. Altın, R., Yücesu, H.S., "Mısır yağının alternatif yakıt olarak dizel motorlarında kullanımının motor performansına ve egzoz emisyonları etkilerinin deneysel incelenmesi", *6th Int. Comb. Symp. Pro.*, İstanbul, 409-422 (2000).

20. Yamane, K., Ueta, A. and Shimamoto, Y. "Influence of physical and chemical properties of biodiesel fuels on injection, combustion and exhaust emission characteristics in a direct injection compression ignition engine", ***Int. J. Eng. Research***, 2(4): 249-261 (2001).
21. Haas J.M., Scott, K.M., Alleman, T.L. and McCormick R.L. "Engine performance of biodiesel fuel prepared from soybean soapstock: A high quality renewable fuel produced from a waste feedstocks", ***Energy and Fuels***, 15: 1207-1212 (2001).

Received/ Geliş Tarihi: 26.01.2004 Accepted/Kabul Tarihi: 05.08.2004