

ÖZET

**YÜKSEK ASİTLİ YAĞLARDAN (HIGH FFA OILS&FATS), YAĞ
ASİTLERİNDEN (FATTY ACID), YAĞLARIN RAFİNASYON YAN
ÜRÜNÜ SÜLFÜRLÜ ASİTLİ YAĞLARDAN (ACIDOIL) EN14214
5 NORMUNDA BİYODİZEL (METİL ESTER) ÜRETİM YÖNTEMİ**

Bu buluş; yüksek asitli yağlardan (high FFA oils&fats) [5-100% FFA], yağ
asitlerinden (fatty acid), yağların rafinasyon yan ürünü sülfürlü asitli yağlardan
(acidoil) [5-100% FFA] EN14214 normunda biyodizel üretilmesini sağlayan bir
10 proses ile ilgilidir.

Buluşun amacı, yüksek asitli yağlardan (high FFA oils&fats) [5-100% FFA], yağ
asitlerinden (fatty acid), yağların rafinasyon yan ürünü sülfürlü asitli yağlardan
(acidoil) [5-100% FFA] EN14214 normunda biyodizel üretimi için daha düşük
15 maliyetli hammaddelerden yararlanılması ve çevresel/sağlık etkisi olan bu
ürünlerin tekrar ekonomiye kazandırılmasıdır.

İSTEMLER

1. Yüksek asitli yağlar, yağ asitleri ve yağların rafinasyon yan ürünü sülfürlü asitli yağları paslanmaz çelik, vakuma ve yüksek sıcaklığa uygun bir nötralizasyon reaktörüne alınması,
 - 5 – oksidasyon oluşmaması için yağın üzerine antioksidan eklenmesi,
 - yağların öncelikle baz ile nötralize edilmesi,
 - sonrasında katalizörsüz olarak, gliserin verilerek, yoğunlaştırma eşanjörlerinde temperli su altında nötralizasyon reaksiyonunun yapılması,
 - 10 – serbest yağ asidi (Free Fatty Acid-FFA) nötrlenene kadar reaksiyonun devam ettirilmesi,
 - sonrasında ürünün soğutularak vakumdan çıkarılması ve nötr yağ tankına gönderilmesi,
 - nötr yağın, metil estere dönüştürülmek üzere metilasyon (transesterifikasyon) reaktörüne alınması,
 - 15 – reaktöre metanol ve sodyum metilat çözeltisi ilave edilmesi,
 - metilasyon (transesterifikasyon) reaksiyonunun gerçekleştirilmesi,
 - reaksiyon sonunda reaksiyona girmeyen metanolün vakum altında rektifiye edilmesi,
 - 20 – rektifikasyon sonrası ürünün su ile yıkanması ve reaktör dekantasyona bırakılması,
 - dekantasyon sonrasında reaktörün altından ayrılan gliserin-sabun-su fazının alınması ve temiz halde metil ester elde edilmesi,
 - metil esterin içinde bulunan streyl glukozitleri almak üzere soğutulması,
 - 25 – separatörden geçirilerek klarifiye edilmesi ve metil ester tankına alınması,
 - metil estere antioksidan ilave edilmesi ve degaz edilerek safsızlıklardan arındırılması,
 - metil esterin distile edilmesi ve yoğunlaştırılması,
 - EN 14214 normuna uygun olarak distile metil ester elde edilerek azot altında, antioksidan ve CFPP katkısı ile muhafaza edilmesi adımları ile
 - 30

karakterize edilen yüksek asitli yağlar, yağ asitleri ve yağların rafinasyon yan ürünü sülfürlü asitli yağlarından EN14214 normunda biyodizel (metil ester) üretim yöntemi.

- 5 2. Nötralizasyon reaksiyonunun, antioksidan eklenen ve öncelikle baz ile nötralize edilen yağa sonrasında %1-30 aralığında gliserin verilerek katalizörsüz olarak 150-250°C aralığındaki sıcaklıkta, 30-60 devir/dk aralığındaki karıştırma hızında, reflux ve 2-300 mbar aralığındaki vakum altında, karıştırıcı yukarı yönlü durumda, 3-12 saat içinde, yoğunlaştırma eşanjörlerinde temperli su kullanılarak gerçekleştirildiği İstem 1'deki gibi yüksek asitli yağlar, yağ asitleri ve yağların rafinasyon yan ürünü sülfürlü asitli yağlarından EN14214 normunda biyodizel (metil ester) üretim yöntemi.
- 10
- 15 3. Metilasyon (transesterifikasyon) reaktörüne yağ miktarının ağırlıkça %10-40'ı arasında metanol ve 1-10% arasında sodyum metilat çözeltisi ilave edildiği İstem 1'deki gibi yüksek asitli yağlar, yağ asitleri ve yağların rafinasyon yan ürünü sülfürlü asitli yağlarından EN14214 normunda biyodizel (metil ester) üretim yöntemi.
- 20
4. Sodyum metilatın, katı NaOH'ın metanol içinde çözündürülmesi ile hazırlandığı İstem 1'deki gibi yüksek asitli yağlar, yağ asitleri ve yağların rafinasyon yan ürünü sülfürlü asitli yağlarından EN14214 normunda biyodizel (metil ester) üretim yöntemi.
- 25
5. Metilasyon (transesterifikasyon) reaksiyonunun, reaktör sıcaklığı 50-65°C aralığında, karıştırma devri 30-60 devir/dk aralığında, reflux ve 1 atm azot altında, karıştırıcı aşağı yönlü durumda, 0,5-2 saat tutularak gerçekleştirildiği İstem 1'deki gibi yüksek asitli yağlar, yağ asitleri ve yağların rafinasyon yan ürünü sülfürlü asitli yağlarından EN14214 normunda biyodizel (metil ester) üretim yöntemi.
- 30

- 5 6. Metilasyon (transesterifikasyon) reaksiyon sonucunda reaksiyona girmeyen metanolün rektifiye edilerek, sonrasında yıkama yapılarak, gliserin-sabun-su faz ayrımının yapıldığı, sonrasında içinde bulunan streyl glukozitleri almak üzere soğutulduğu, separasyon yapmak üzere separatörden geçirilerek 10000-15000G kuvveti altında klarifiye edildiği İstem 1'deki gibi yüksek asitli yağlar, yağ asitleri ve yağların rafinasyon yan ürünü sülfürlü asitli yağlarından EN14214 normunda biyodizel (metil ester) üretim yöntemi.
- 10 7. Metil esterin antioksidan ilave edilerek 100-175°C aralığında, 2-50 mbar vakum aralığında spreyleneip degaz edilerek safsızlıklardan arındırıldığı İstem 1'deki gibi yüksek asitli yağlar, yağ asitleri ve yağların rafinasyon yan ürünü sülfürlü asitli yağlarından EN14214 normunda biyodizel (metil ester) üretim yöntemi.
- 15 8. Metil esterin 200-260°C sıcaklık aralığında, 2-50 mbar vakum altında, paslanmaz çelik ekipman/boru tesisatlarında distile edildiği, yoğunlaştırıldığı İstem 1'deki gibi yüksek asitli yağlar, yağ asitleri ve yağların rafinasyon yan ürünü sülfürlü asitli yağlarından EN14214 normunda biyodizel (metil ester) üretim yöntemi.
- 20 9. Ürün olarak elde edilen distile metil esterin, azot altında, antioksidan ve CFPP katkısı ile muhafaza edildiği İstem 1'deki gibi yüksek asitli yağlar, yağ asitleri ve yağların rafinasyon yan ürünü sülfürlü asitli yağlarından EN14214 normunda biyodizel (metil ester) üretim yöntemi.
- 25 10. Ürün olarak elde edilen distile metil esterin yanı sıra yan ürün olarak elde edilen katran ürününe 60-90°C aralığında sabun parçalama prosesi uygulandığı, sonrasında adsorban ile filtre edilip filtrasyon sonrası elde edilen katranın enerjiye dönüştürülmesi amacıyla kullanıldığı İstem 1'deki gibi yüksek asitli yağlar, yağ asitleri ve yağların rafinasyon yan ürünü
- 30

12467.02

sülfürlü asitli yağlarından EN14214 normunda biyodizel (metil ester)
üretim yöntemi.

5

TARİFNAME

YÜKSEK ASİTLİ YAĞLARDAN (HIGH FFA OILS&FATS), YAĞ ASİTLERİNDEN (FATTY ACID), YAĞLARIN RAFİNASYON YAN ÜRÜNÜ SÜLFÜRLÜ ASİTLİ YAĞLARDAN (ACIDOIL) EN14214 5 NORMUNDA BİYODİZEL (METİL ESTER) ÜRETİM YÖNTEMİ

Teknik Alan

Bu buluş; yüksek asitli yağlardan (high FFA oils&fats) [5-100% FFA], yağ asitlerinden (fatty acid), yağların rafinasyon yan ürünü sülfürlü asitli yağlardan (acidoil) [5-100% FFA] EN14214 normunda biyodizel üretilmesini sağlayan bir proses ile ilgilidir.

Önceki Teknik

Biyodizel, uzun zincirli alkil (etil, metil) esterlere sahip bitkisel veya hayvansal yağ temelli dizel yakıtları ifade etmektedir. Bu yakıtların sentezlenmesi genellikle bitkisel ve hayvansal yağların, bir alkol ile kimyasal reaksiyona sokulması ile gerçekleştirilmektedir. Biyodizel yakıtlar, dizel motorlarda kullanılmak üzere yağların veya atık yağların değerlendirilmesine dayandırılmakta olup, tek başına kullanılabileceği gibi petrodizel ile farklı oranlarda karıştırılarak da kullanılabilmektedir. Yüksek kaynama noktası ve düşük buhar basıncına sahip biyodizel, petrodizele (64 °C) ve benzine (-45 °C) kıyasla çok yüksek bir tutuşma sıcaklığına (>130 °C) sahiptir.

Biyodizel genel olarak bir bitkisel veya hayvansal yağ kaynağının transesterifikasyonu ile üretilmektedir. Sıvı transesterifikasyonu ile ham yağın istenen esterlere dönüştürülmesini sağlanmaktadır. Mevcut uygulamada yağın serbest yağ asitleri ise sabuna (soapstock) dönüştürülerek prosten uzaklaştırılabilmektedir veya asidik bir katalizör varlığında (metanol varlığında ve biyodizel üretimi amacıyla) esterlenebilmektedirler. Esterlenme prosesi sonucu elde edilen biyodizel, bitkisel yağdan farklı olarak petrodizele benzer yanma özellikleri göstermekte hatta bu sebeple çoğu uygulamada bunun yerine

geçebilmektedir. Transesterifikasyona tabii olan biyodizel uzun zincirli yağ asitlerinin mono-alkil esterlerinin bir karışımını içermektedir. Genellikle, ucuz olması sebebiyle metanol kullanımı ile metil esterlerinin üretilmesi yaygındır.

- 5 Bitkisel ve hayvansal yağların, kullanım ölçeğinin belirlenmesinde dikkate alınan önemli bir kıstas yağın “Asitlik Derecesi” olup, asitlik derecesi 100 gram yağ içerisindeki “oleik asit” miktarını belirtmektedir. Oleik asit, bir yağ asidi olup, genellikle doğal yollarda hayvansal ve bitkisel yağlar içerisinde bulunmaktadır. Yağ asidi, doymuş veya doymamış olabilen ve uzun bir alifatik zincire sahip bir
- 10 karboksilik asittir. Yağlar, gliserin ve yağ asitlerinden oluşmaktadır. Serbest kalan yağ asidi miktarı az iken yağ gıda olarak kullanıma uygun iken bu miktar arttığında acılığı artmakta ve gıda dışındaki farklı alanlarda kullanılabilir.

- 15 Tekniğin bilinen durumunda biyodizel (metil ester) üretiminde düşük asitli yağlardan (ham yağlardan), kızartmalık atık yağlardan baz katalizör ile; yağ asitlerinden ise asit katalizör reaksiyonu sonrası baz katalizör yardımı ile üretimin yapıldığı görülmektedir.

- 20 Yüksek asitli yağlar, yağ asitleri ve yağların rafinasyon yan ürünü sülfürlü asitli yağlar fiyat olarak daha ekonomik olmakla birlikte, içeriğindeki yüksek serbest yağ asitleri, sülfür veya diğer birçok safsızlık oranlarının fazlalığından dolayı EN 14214 normunda metil ester reaksiyonu gerçekleştirilememekte ve üretim yapılamamaktadır.

- 25 Teknikte bilinen uygulamalardan TR2008/01480 sayılı Türk patent başvurusunda, biyodizel üretiminde kullanılmak üzere serbest yağ asidi içeren ham bitkisel yağlardan ve kızartma yağlarından asit gidermek için bir prosten bahsedilmektedir. Mevcut buluş, biyodizel üretiminde kullanılacak serbest yağ asidi yüksek bitkisel yağlardan veya kullanılmış kızartma yağlarından asit
- 30 gidermek için kullanılan bir proses ile ilgilidir. Bu proses yönteminde serbest yağ

asidi kısmı, yağın içinden alınarak tamamen fire olarak ayrılmakta ve tüm ürünün dönüşümünü sağlanamamaktadır.

5 Teknikte bilinen uygulamalardan WO2007113530 sayılı uluslararası patent başvurusunda, bir biyodizel üretim yönteminden bahsedilmektedir. Bu yöntem kapsamında, asidi az derecede yüksek olan ham yağların diğer asidi düşük ham yağlarla harmanlanarak sonrasında yağ asidi ayrılarak ürün nötrlemekte ve arkasından kalan ürün biyodizele çevirmektedir.

10 Teknikte bilinen uygulamalardan MY163535 sayılı Malezya patent başvurusunda, bir biyodizel hazırlama prosesinden bahsedilmektedir. Bu proses, asit katalizörü ile yapılan bir prosestir.

15 Teknikte bilinen uygulamalardan KR20170043906 sayılı Güney Kore patent başvurusunda, yüksek asit değerli yağ asitlerinin biyodizel yağı veya biyodizele dönüştürülmesi için bir yöntemden bahsedilmektedir. Bu proses, katalizör ile yapılan ve safsızlıkları olmayan ürünlerden yapılan bir prosestir.

20 Teknikte bilinen uygulamalardan MY156279 sayılı Malezya patent başvurusunda, yüksek serbest yağ asidi içeriğine sahip yağlardan biyodizel üretimi için geliştirilmiş bir yöntemden bahsedilmektedir. Bu proses, kalsine edilmiş bizmut vanadil fosfat katalizörü ile yapılan prosestir.

25 Teknikte bilinen uygulamalardan CN105647656 sayılı Çin patent başvurusunda, yüksek serbest yağ asitli kaynaklardan biyodizel ve gliserin üretim yönteminden bahsedilmektedir. Bu yöntem kapsamında, yağ asidi alkil esteri zengin akımın reaktif distilasyon olmak üzere distilasyon uygulanmaktadır. Bu proses safsızlığı yüksek ürünler için geliştirilmemiştir, yağ asitlerinin kullanıldığı bir üretim yöntemidir. Katran yan ürünü enerjiye dönüştürülmemektedir.

30

Teknikte bilinen uygulamalardan US2012255223 sayılı Birleşik Devletler patent başvurusunda, ucuz ve yüksek serbest yağ asitli içeren yağın biyodizele dönüştürülmesi için bir prosesten bahsedilmektedir. Bu proses, asit reçinesi katalizörü ile yapılan prostestir.

5

Teknikte bilinen uygulamalardan CN101020864 sayılı Çin patent başvurusunda, kademeli yüksek serbest yağ asidi içeren bitkisel yağının katalizlenmesi ile yağ asidi metil esterinin hazırlanmasından bahsedilmektedir. Bu proses, asit katalizörü ile yapılan prostestir.

10

Teknik alanda yüksek asitli yağlar, yağ asitleri ve yağların rafinasyon yan ürünü sülfürlü asitli yağlardan EN 14214 normunda biyodizel üretimi bulunmamaktadır.

Buluşun Kısa Açıklaması

15 Buluşun amacı, yüksek asitli yağlar, yağ asitleri ve yağların rafinasyon yan ürünü sülfürlü asitli yağlardan sülfür ve diğer safsızlık parametrelerini prosteste yöneterek daha düşük maliyetli hammaddelerden yararlanılarak EN14214 normunda biyodizel üretimidir.

20 Buluşun diğer amacı, çevresel ve sağlık etkisi olan sülfür ve diğer safsızlık oranı fazla olan yüksek asitli yağlar, yağ asitleri ve yağların rafinasyon yan ürünü sülfürlü asitli yağlarının tekrar ekonomiye kazandırılmasıdır.

Buluşun Ayrıntılı Açıklaması

25 Yüksek asitli yağlardan (high FFA oils&fats) [5-100% FFA], yağ asitlerinden (fatty acid), yağların rafinasyon yan ürünü sülfürlü asitli yağlardan (acidoil) [5-100% FFA] EN14214 normunda biyodizel üretimini sağlayan buluş konusu üretim yöntemi,

– Yüksek asitli yağlar, yağ asitleri ve yağların rafinasyon yan ürünü sülfürlü asitli yağlarının paslanmaz çelik, vakuma ve yüksek sıcaklığa uygun bir nötralizasyon reaktörüne alınması,

30

- oksidasyon oluşmaması için yağın üzerine antioksidan eklenmesi,
- yağların öncelikle baz ile nötralize edilmesi,
- sonrasında katalizörsüz olarak, gliserin verilerek, yoğunlaştırma eşanjörlerinde temperli su altında nötralizasyon reaksiyonunun yapılması,
- 5 – serbest yağ asidi (Free Fatty Acid-FFA) nötrlenene kadar reaksiyonun devam ettirilmesi,
- sonrasında ürünün soğutularak vakumdan çıkarılması ve nötr yağ tankına gönderilmesi,
- nötr yağın, metil estere dönüştürülmek üzere metilasyon
- 10 (transesterifikasyon) reaktörüne alınması,
- reaktöre metanol ve sodyum metilat çözeltisi ilave edilmesi,
- metilasyon (transesterifikasyon) reaksiyonunun gerçekleştirilmesi,
- reaksiyon sonunda reaksiyona girmeyen metanolün vakum altında rektifiye edilmesi,
- 15 – rektifikasyon sonrası ürünün su ile yıkanması ve reaktör dekantasyona bırakılması,
- dekantasyon sonrasında reaktörün altından ayrılan gliserin-sabun-su fazının alınması ve temiz halde metil ester elde edilmesi,
- metil esterin içinde bulunan streyl glukozitleri almak üzere soğutulması,
- 20 separatörden geçirilerek klarifiye edilmesi ve metil ester tankına alınması,
- metil estere antioksidan ilave edilmesi ve degaz edilerek safsızlıklardan arındırılması,
- metil esterin distile edilmesi ve yoğunlaştırılması ,
- EN 14214 normuna uygun olarak distile metil ester elde edilerek azot
- 25 altında, antioksidan ve CFPP katkısı ile muhafaza edilmesi adımlarından oluşmaktadır.
- Buluşun bir uygulamasında, distile metil esterin yanı sıra yan ürün olarak elde edilen katran sabun parçalama ve adsorban filtrasyon sonrasında
- 30 enerjiye dönüştürülmesi amacıyla kullanılmaktadır.

Buluş konusu yüksek asitli yağlar, yağ asitleri ve yağların rafinasyon yan ürünü sülfürlü asitli yağlarından EN14214 normunda biyodizel (metil ester) üretimi, temel olarak 3 ana işlem adımından oluşmaktadır; Nötralizasyon, Metilasyon, Distilasyon:

5 **1) Nötralizasyon**

Hammadde olarak yüksek asitli yağlar, yağ asitleri ve yağların rafinasyon yan ürünü sülfürlü asitli yağları kullanılmaktadır. Hammadde paslanmaz çelik, vakuma ve yüksek sıcaklığa uygun nötralizasyon reaktörüne alınmakta ve oksidasyon oluşmaması için yağlara antioksidan eklenmektedir. Hammadde, 10 öncelikle baz ile nötralize edilmekte ve ardından ağırlıkça %1-30 aralığında gliserin verilerek nötralizasyon reaksiyonu katalizörsüz olarak 150-250°C aralığındaki sıcaklıkta, 30-60 devir/dk aralığındaki karıştırma hızında, reflux ve 2-300 mbar aralığındaki vakum altında, karıştırıcı yukarı yönlü durumda, 3-12 saat içinde, yoğunlaştırma eşanjörlerinde temperli su kullanılarak yapılmaktadır. Serbest 15 Yağ Asidi (Free Fatty Acid-FFA) nötrlenene kadar reaksiyona devam edilmektedir. Sonrasında ürün soğutulur vakumdan çıkılmakta ve ürün nötr yağ tankına gönderilmektedir.

2) Metilasyon

Nötr yağ metil estere dönüştürülmek üzere metilasyon (transesterifikasyon) 20 reaktörüne alınmaktadır. Reaktöre yağ miktarının ağırlıkça %10-40'ı arasında metanol ve 1-10% arasında sodyum metilat çözeltisi ilave edilmektedir. Sodyum metilat çözeltisi hazır alınmakta veya katı NaOH'ın metanol içinde çözünmesi ile hazırlanmaktadır. Reaktör sıcaklığı 50-65°C aralığında, karıştırma devri 30-60 devir/dk aralığında, reflux ve 1 atm azot altında, karıştırıcı aşağı yönlü durumda, 25 0,5-2 saat tutularak metilasyon (transesterifikasyon) reaksiyonu gerçekleştirilmektedir. Reaksiyon sonunda reaksiyona girmeyen metanol vakum altında rektifiye edilmektedir. Rektifikasyon sonrası ürün su ile yıkanmaktadır ve reaktör dekantasyona bırakılmaktadır. Dekantasyon sonrasında reaktörün altından ayrılan gliserin-sabun-su fazı alınmaktadır ve temiz halde metil ester elde 30 edilmektedir. Metil ester, içinde bulunan streyl glukozitleri almak üzere soğutulur,

separasyon yapmak üzere separatörden geçirilerek 10000-15000G kuvveti altında klarifiye edilerek, metil ester tankına alınmaktadır.

3) Distilasyon

- Metil estere antioksidan ilave edilmektedir ve 100-175°C aralığında, 2-50 mbar
- 5 vakum aralığında spreylenerek degaz edilerek safsızlıklardan arındırılmaktadır. Metil ester, 200-260°C sıcaklık aralığında, 2-50 mbar vakum altında, paslanmaz çelik ekipman/boru tesisatlarında distile edilir ve yoğunlaştırılır. EN 14214 normuna uygun olarak distile metil ester elde edilmektedir. Distile metil ester azot altında, antioksidan ve CFPP katkısı ilavesi ile muhafaza edilmektedir. Distile
- 10 metil esterinin yanı sıra yan ürün olarak elde edilen katran 60-90°C aralığında sabun parçalama prosesi ve adsorban filtrasyonu sonrasında enerjiye dönüştürülerek kullanılır. Yağ asitlerinden üretilen metil esterler EN14214'e uyum göstermesi kaydı ile distilasyon yapılmadan da kullanılabilir.
- 15 Buluş konusu üretim yöntemi sayesinde yüksek asitli yağlar, yağ asitleri ve yağların rafinasyon yan ürünü sülfürlü asitli yağlarından EN14214 normunda biyodizel (metil ester) üretimi ile daha düşük maliyetli hammaddelerden yararlanılmakta ve çevresel etkisi olan bu ürünlerin tekrar ekonomiye kazandırılması sağlanmaktadır. Bu prosesten çıkan yan ürünler de enerjiye
- 20 dönüştürülmektedir.