

T.C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü

BİTKİSEL YAĞLARDAN BİYODİZEL ÜRETİMİ

CANAN KAYA

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

DİYARBAKIR

AĞUSTOS 2006

T.C
DİCLE UNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ
DİYARBAKIR

Canan KAYA tarafından yapılan "Bitkisel Yağlardan Biyodizel Üretimi" konulu bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir

Jüri Üyesinin

Ünvanı Adı Soyadı

Başkan: Prof. Dr. CANDAN HAMAMCI

Üye : Yrd. Doç. Dr. M. ZAHİR DÜZ

Üye : Yrd. Doç. Dr. FİKRET UYAR

Tez Savunma Sınavı Tarihi: 22/08/2006

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

02/10/2006


Prof. Dr. Necmettin PİRİNÇÇİOĞLU

ENSTİTÜ MÜDÜRÜ

(MÜHÜR)

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmalarım sırasında yakın ilgi ve desteğini gördüğüm, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, çalışmalarım için bana gerekli koşulları sağlayan Sayın Hocam Prof. Dr. Candan HAMAMCI'ya sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Deneysel çalışmalarım sırasında bana yardımcı olan Yrd. Doç. Dr. M. Zahir DÜZ ve Yrd. Doç. Dr. Sait ERDOĞAN' a teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmalarım sırasında bana gereken kolaylığı sağlayan D.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Dekanlığı'na teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
AMAÇ.....	v
ÖZET.....	vi
SUMMARY.....	vii
1. GİRİŞ.....	1
2. BİYODİZEL.....	3
2.1. Biyodizelin Olumlu ve Olumsuz Özellikleri	3
2.2. Biyodizelin Çevresel Özellikleri	5
2.3. Biyodizel Üretimi.....	7
2.4. Biyodizelin Depolama Kararlılığı.....	7
2.5. Dünyada Biyodizel.....	8
2.6. Biyodizelin Ekonomik Değeri.....	9
2.6.1. Ekonomik Değeri Etkileyen Faktörler.....	10
2.6.2. Biyodizelin Türkiye Ekonomisi İçin Getirileri.....	11
2.6.3. Biyodizelin Uluslararası Statüsü.....	12
2.6.4. Biyodizelin Uluslararası Uygulamaları.....	12
3. YAĞ BİTKİLERİNİN ÜLKEMİZDEKİ ÜRETİM POTANSİYELİ.....	14
3.1. Yağlı Tohumlu Bitkilerin Ülkemizdeki Durumu	16
3.1.1. Ayçiçeği Yağı.....	18
3.1.2. Pamuk Yağı.....	18
3.1.3. Yerfıstığı Yağı.....	19
3.1.4. Soya Yağı.....	20
3.1.5. Kanola Yağı	21
3.1.6. Aspir Yağı.....	21
3.1.7. Ketten Tohumu Yağı.....	22
3.1.8. Susam Yağı.....	23
3.1.9. Bıttım Yağı.....	24
3.1.10. Bitkisel Atık Yağlar.....	24
3.2. Bitkisel Yağların Kimyasal Özellikleri	25
3.2.1.Bitkisel Yağların Dizel Motoruna Etkileri.....	27

3.2.2. Bitkisel Yağların Dizel Motorlarında Kullanılabilirliği İyileştirme	
Yöntemleri.....	28
3.2.2.1. İnceltme.....	30
3.2.2.2. Mikroemülsiyon	30
3.2.2.3. Piroliz.....	30
3.2.2.4. Transesterifikasyon	31
3.2.2.4.1. Transesterifikasyon Kinetiği ve Mekanizması.....	32
3.2.2.4.2. Serbest Yağ Asidi ve Nemin Etkisi	34
3.2.2.4.3. Katalizörün Türü ve Değişimi.....	34
3.2.2.4.4. Alkolün Türü.....	36
3.2.2.4.5. Alkolün Yağa Molar Oranı.....	36
3.2.2.4.6. Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi.....	37
3.2.2.4.7. Reaksiyon Süresinin Etkisi.....	37
3.2.2.4.8. Karıştırma Şiddeti.....	38
3.2.2.4.9 Organik Çözücüler Etkisi.....	38
3.2.2.4.10. Değişik Koşullarda Transesterifikasyon.....	39
3.2.3. Bitkisel Yağların Olumlu ve Olumsuz Özellikleri.....	40
4. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	42
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	51
5.1. Numune Alma ve Hazırlama.....	52
5.2. Yağlı Tohumları Hazırlama.....	52
5.2.1. Temizleme.....	52
5.2.2. Kurutma.....	52
5.2.3. Tanecik Boyutu Hesaplama.....	52
5.3. Soklet Ekstraksiyonu ile Yağ Eldesi.....	53
5.4. Ham Yağların ve Bitkisel Atık Yağların Biyodizele Dönüştürülmesi.....	53
5.5. Viskozite Tayini.....	54
5.6. Yoğunluk.....	55
5.7. Setan Sayısı.....	56
5.8. Isıl Değer.....	56
5.9. Akış Özellikleri.....	57
5.10. Parlama Noktaı.....	57
5.11. Karbon ve Kükürt Tayini.....	58
5.12. Nötralleşme Sayısı.....	58

5.13. İyot Değeri Tayini.....	59
5.14. Anilin Noktası.....	59
ŞEKİL VE GRAFİKLER.....	61
SONUÇ VE TARTIŞMA.....	78
KAYNAKLAR	82
TABLolar DİZİNİ.....	88
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	89
RESİMLER DİZİNİ.....	90
ÖZGEÇMİŞ.....	91

AMAÇ

Dünya, fosil yakıtların azalması ve artan çevre problemleri yüzünden son yıllarda ciddi bir enerji kriziyle karşı karşıyadır. Fosil yakıtların gelişigüzel işlenmesi ve tüketimi petrol rezervlerinde ciddi bir azalmaya yol açmıştır. Bu sorunlarla karşı karşıya olan pek çok ülke enerji ve endüstriyel hammadde üretiminde yenilenebilir kaynaklara yönelmiştir. Ayrıca AB uygulamalarında 2010 yılında toplam enerjinin % 12'sinin yenilenebilir enerji kaynaklarından karşılanması bu kaynakların önemini daha da artırmıştır. Ülkemizde petrol kaynaklarının yetersiz olması ve sık sık yaşanan enerji krizleri alternatif enerji kaynaklarını zorunlu hale getirmektedir. Biyodizelin ülkemizde kullanılabilir hale getirilmesi gerek tarım gerek otomotiv sektörümüzü ekonomik olarak güçlendirecektir^{1,2}.

Bu çalışmada Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nde yetişebilen (pamuk, aspir, keten tohumu, soya, yerfıstığı, ayçiçeği, kanola, susam, bıtım) bitkilerden elde edilen bitkisel yağlardan ve atık yağlardan transesterifikasyon yöntemiyle kaliteli ve ekonomik biyodizel üretimi amaçlanmıştır. Transesterifikasyon; yağ asitlerinin bazik bir katalizör eşliğinde alkollerle esterleşme reaksiyonudur. Kimyasal bir yöntem olan transesterifikasyon yöntemi ile farklı bitkisel yağlardan, optimum koşulların tespiti için sıcaklık, reaktif seçimi, saflaştırma yöntemleri ve katalizör gibi parametreler incelenmiştir. Optimize edilen koşullarda biyodizel üretimi yapılmıştır. Elde edilen biyodizellerin, yoğunluk, viskozite, parlama noktası, akma noktası, kükürt setan sayısı, iyot değeri, ısıl değeri ve diğer uluslararası standartlarda yer alan analiz değerleri tespit edilerek karşılaştırılmıştır.^{3,4}.

ÖZET

Biyodizel fosil yakıt kaynaklarının azalmasından dolayı önemi ve yararı gittikçe artan alternatif bir yakıttır. Kimyasal olarak biyodizel yenilenebilir bitki ve hayvan yağlarından elde edilen uzun zincirli yağ asitlerinin monoalkil esterleridir. Biyodizel monohidrik bir alkolün ve yağın bir katalizör eşliğinde reaksiyona girme yöntemi olan transesterifikasyon yöntemi ile elde edilir. Transesterifikasyon yönteminde; reaksiyon koşulları, alkolün yağa molar oranı, alkolün türü, katalizörün türü ve miktarı, reaksiyon süresi ve sıcaklığı ve reaktantların saflığı önemlidir.

Bu çalışmada ham bitki yağlarından ve atık bitki yağlarından transesterifikasyon ile biyodizel elde edilmesi çalışıldı. Değişebilir en önemli optimum koşullarda (sıcaklık durumu, uygun reaktant ve uygun saflaştırma metodu), maksimum verimle yüksek kalitede biyodizel elde etmek için uygun bir metot seçildi. Sonuç olarak ham bitki yağlarının ve atık bitki yağlarının metil esterleri karakterize edildi. Elde edilen biyodizellerin dizel motorlardaki özellikleri; viskozluk, tutuşma sıcaklığı, bulutlanma noktası, akma noktası, yoğunluk, setan sayısı ve asit değerleri karakterize edildi.

SUMMARY

Biodiesel is gaining more and more importance as an alternative fuel due to the depleting fossil fuel resources. Chemically biodiesel is monoalkyl esters of long chain fatty acids derived from renewable feed stock like vegetable oils and animal fats. It is produced by transesterification in which, oil or fat is reacted with a monohydric alcohol in presence of a catalyst. The process of transesterification is affected by the mode of reaction condition, molar ratio of alcohol to oil, type of alcohol, type and amount of catalysts, reaction time and temperature and purity of reactants.

In this work the transformation process of crude vegetable oils and waste oil plants in order to obtain biodiesel by means of transesterification was studied. A suitable methodology was chosen for the optimisation of the most important variables (temperature conditions, reactants proportion and methods of purification), with the purpose of obtaining a high quality biodiesel with the maximum process yield. In conclusion waste oil plants methyl esters and crude vegetable oils methyl esters were characterised to test their properties as fuels in diesel engines, such as viscosity, flash point, cloud point, pour point, density, cetane number and acid value.

1. GİRİŞ

Dünya enerji ihtiyacının çoğu petrokimyasal kaynaklar, kömür, doğalgaz, hidroelektrik ve nükleer enerji ile sağlanmaktadır. Hidroelektrik ve nükleer enerji dışında tüm bu kaynaklar biticidir ve şimdiki kullanma oranıyla kısa zamanda tükenecektir. Dizel yakıtlar, gelişmekte olan bir ülkenin endüstriyel ekonomisinde önemli bir yere sahiptir. Endüstriyel ve tarımsal malların taşınmasında ve tarım sektöründeki dizel traktör ve pompa setlerinin çalıştırılmasında kullanılır. Ekonomik büyüme her zaman taşıma sektöründeki orantılı artışa eşlik eder. Endüstrileşmiş dünyadaki yüksek enerji talebi ve fosil yakıtların yaygın olarak kullanılmasından ileri gelen kirlilik sorunları, yenilenebilir ve çevreyi geleneksel kaynaklardan daha az etkileyen enerji kaynakları geliştirmeyi giderek daha zorunlu hale getirmektedir. Bu durum petrole dayalı yakıtlara alternatif olan kaynaklara olan ilgiyi teşvik etmiştir. Alternatif bir yakıt teknik olarak uygun, ekonomik olarak yarışabilir, çevre yönünden kabul edilebilir ve kolaylıkla bulunan bir yakıt olmalıdır. Fosil yakıtlara olası bir alternatif, bitki yağları ve ağaç kaynaklı yağ tohumları gibi bitki kökenli yağların kullanılmasıdır. Bu alternatif dizel yakıt biyodizel olarak adlandırılabilir. Bu yakıt biyolojik yönden parçalanabilir, zehirsizdir ve petrol dizeliyle karşılaştırıldığında düşük emisyon profiline sahiptir. Biyodizel kullanımı, tarım, ekonomik gelişme ve çevre açısından istenen dengeyi sağlayacaktır⁵.

Hayvansal yağlar ile soya, aspir, kanola, susam, yerfıstığı, pamuk, keten ve ayçiçeği gibi bitkisel ürünlerin yağlarından biyodizel yakıt üretiminde faydalanılır. Biyodizel saf olarak kullanılabilmesi gibi petrolden elde edilen dizel yakıtla karıştırılarak da kullanılabilir. Bitki yağlarının yakıt olarak kullanılabilmesini ilk olarak 1900'lü yılların başında Rudolph DIESEL yer fıstığı yağıyla dizel motoru çalıştırarak göstermiştir. Fakat petrol hazır bir sektör olduğu için yaygınlaşması ancak bazı özel olaylar sonucu kısıtlı olmuştur. II. Dünya Savaşı, 1970'lerdeki petrol darboğazı ve yeni dönemde çevre bilincinin artması yeni enerji kaynaklarına ilgiyi artırmıştır. Biyodizel ismi ilk olarak 1992 yılında Amerika Ulusal Soy Dizel Geliştirme Kuruluşu tarafından telaffuz edildi. Kimyasal olarak yenilenebilir yağ kaynağından türetilen uzun zincirli yağlı asitlerin mono alkol esterleri olarak tanımlanır. Yani biyolojik kaynaklardan elde edilen ester tabanlı bir tür oksijenli yakıttır ve sıkıştırılmalı (dizel) motorlarda kullanılabilir. Mazotla belli oranlarda karıştırılarak kullanılabilir. Bu oran; ekonomi, gaz emisyonu, yanma özelliği gibi birçok faktöre bağlıdır ve genelde % 20'lik

karışım kullanılır. Bakterilerle ayrışabilen, zehirsiz, sülfürsüz ve hoş kokuludur. Bitkisel yağların metil veya etil esteridir. Elde edilen bitkisel veya biyolojik yağlar alkolle (genelde metanol) karıştırılır ve sodyum hidroksitle tepkime hızlandırılır. Kimyasal reaksiyon sonunda bir ester ve gliserin oluşur. Ester yakıt olurken gliserinde değerli bir ürün olarak birçok sektörde kullanılır⁶.

Biyodizel, yağın bir kataliz varlığında bir monohidrik alkol ile reaksiyona girdirildiği transesterifikasyonla üretilir. Transesterifikasyon; yağ asitlerinin bazik bir katalizör eşliğinde alkollerle esterleşme reaksiyonudur. Transesterifikasyon işlemi, reaksiyon koşulları alkolün yağa molar oranı, alkol türü, katalizörün türü ve miktarı reaksiyon süresi ve sıcaklığı ve reaktiflerin saflığından etkilenir.

2. BİYODİZEL

Biyodizel, genellikle bitkisel yağlardan (kanola, aspir, soya, pamuk, ayçiçeği keten tohumu, yerfıstığı, bittim yağı) bunun yanı sıra 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. Tarihsel gelişimi kısaca Rudolf Diesel tarafından üretilen ilk dizel motor bitkisel yağ ile çalışıyordu. Daha önceleri de kandil yağı olarak kullanılıyordu. Ülkemizdeki ilk denemeleri Atatürk, Atatürk Orman Çiftliği'nde 5000 dekar tarımsal arazide tarla sürdürerek yaptırmış ve gerekli raporu devlet arşivlerine koymuştur.

1970'lerdeki petrol krizi ile birlikte Avrupa'da biyodizel araştırmalarına hız verilmiştir. Son yıllarda da baş gösteren küresel ısınma ve Kyoto protokolü gereği gelişmiş ülkelerde biyodizel önem kazanmıştır. Petrol fiyatlarının 60 dolar seviyesine çıkması yine biyodizel üreticilerine hız vermiştir. Petrolün 50-70 yıl sonra biteceği kuvvetli muhtemel olan bilimsel gerçektir. Gelecekte taşıt enerjisinin iki konuda gelişeceği öngörülmektedir. Hidrojen ve biyodizel. Hidrojen enerjisi yeni büyük yatırımlar ve araçlarda köklü değişiklikler gerektirir. Oysa biyodizel kısa vadede motorda hiçbir değişikliğe gereksinim duymayan, çevreci bir dizel araç yakıtıdır. Enerji sektöründe en popüler sektör olacaktır. Üretim grafiklerinin hızla yükselmesi de bunu desteklemektedir⁷.

Hammaddesi yağlı tohum bitkileri, atık bitkisel ve hayvansal yağlar olan biyodizel, dizele eşdeğer, dizel ile her oranda karıştırılarak veya saf halde, dizelin kullanıldığı her alanda kullanılabilen bir yakıttır.

2.1. Biyodizelin Olumlu ve Olumsuz Özellikleri

Dünyamızın enerji ihtiyacının yaklaşık % 70'ini karşılayan fosil kökenli yakıtların (petrol, doğalgaz ve kömür) stoklarının önümüzdeki 40-50 yıl içerisinde tükeneyeceği tahmin edilmektedir. Fosil kökenli yakıtların çevre üzerinde olumsuz etkileri bilinmektedir. Bunun karşılığında biyodizelin olumlu özellikleri;

- Alternatif bir enerji kaynağıdır.
- Evsel vb. kullanılmış yağların değerlendirilmesine olanak sağlamaktadır..

- Kükürt içermediğinden dolayı, biyodizel işletmelerde oksidasyon katalizörü kullanılabilir. Böylece zararlı emisyon değerleri daha da düşük seviyelere indirilebilir.
 - Petrol kökenli dizel ile her oranda tam olarak karışır ve onun kalitesini artırır.
 - Yan ürün olarak ticari amaçlı gliserin elde edilir.
 - Çevre dostudur ve çevreye zarar vermez, çünkü toksik etkisi yoktur ve biyolojik olarak doğada bozunabilir.
 - Petrol kökenli dizele göre daha yüksek tutuşma derecesine (110 °C) sahiptir. Bu da taşıma ve depolama sırasında kolaylık sağlar.
 - Zararlı gaz emisyonları bakımından fakirdir, çünkü çok az kükürt içermektedir. Ayrıca kurum miktarında % 50'ye varan azalmalar sağlar..
 - Biyodizelin diğer bir avantajı ise, soya fasulyesi bitkisinin toprağı temizleme ve havadaki karbondioksiti emmesidir. Bu özelliğı ve yakıt olarak kullanılması ile küresel ısınma açısından da yararlı bir yakıttır.
 - Kırsal kesimin sosyo-ekonomik yapısında iyileşme sağlar. Göçün önlenmesine katkıda bulunur
- Olumsuz özellikleri ise;

- Atomlaşmanın yeterince oluşmamasına neden olan enjektörler üzerindeki kok ve boru sesi oluşması ve hatta kapanmış delikler nedeniyle atomlaşmanın engellenmesi,
- Karbon birikmesi,
- Yağın etrafa yapışması,
- Bitki yağlarının bulaşması nedeniyle yağlama yağının kalınlaşması veya jelleşmesi,
- Yağlama sorunlarıdır².
- Taşıt motorlarının kullanım ömrünü azaltır; çünkü yağlanma derecesi yüksektir ve iyot sayısı oldukça düşüktür.
- Bitki yağlarının ve özellikle hayvan yağlarının kullanılmasının diğer dezavantajları yüksek viskozluk (Dizel yakıttan yaklaşık 11-17 kat daha yüksek), motorlarda yetersiz yanmadan ileri gelen birikmelere neden olan düşük uçuculuk ve uygun olmayan buharlaşma özellikleridir. Bu sorunlar, büyük trigliserit molekülü ve yüksek molekül ağırlığıyla ilişkilidir, yağa ve kullanım koşullarına göre motoru modifiye ederek halledilebilir. Modifiye edilmiş motorlar Almanya ve Malezya'da Elsbett tarafından, Almanya ve ABD'de Diesel Morten und Geraetebau GmbH (DMS) tarafından yapılmaktadır ve bu motorlar değişik bileşimli ve dereceli bitki yağlarıyla çalıştırıldıklarında iyi bir performans gösterirler⁸.

2.2. Biyodizelin Çevresel Özellikleri

Sera gazları içinde büyük bir pay sahibi olan CO₂ dünyanın en önemli çevre sorunu olan küresel ısınmaya neden olmaktadır ve yanma sonucu ortaya çıkan bir emisyonudur. Yine yanma sonucu açığa çıkan ve sera gazları arasında yer alan CO, SO_x ve NO_x emisyonları insan sağlığına da zararlıdır⁹.

Biyodizel tarımsal bitkilerden elde edilmesi nedeniyle, biyolojik karbon döngüsü içinde fotosentez ile CO₂'i dönüştürüp karbon döngüsünü hızlandırdığı için sera etkisini artırıcı yönde etki göstermez, yani biyodizel CO₂ emisyonları için doğal bir yutak olarak düşünülebilir. Ayrıca CO ve SO_x, emisyonlarının, partikül madde ve yanmamış hidrokarbonların (HC) daha az salındığı kanıtlanmıştır.

Biyodizelin NO_x emisyonları dizel yakıtı göre daha fazladır. Emisyon miktarı motorun biyodizel yakıtı uygunluğuna bağlı olarak değişir. NO_x emisyonlarının % 13 oranına kadar arttığı test edilmiştir. Bununla birlikte biyodizel kükürt içermez. Bu yüzden NO_x kontrol teknolojileri biyodizel yakıtı kullanan sistemlere uygulanabilir. Konvansiyonel dizel yakıtı kükürt içerdiği için NO_x kontrol teknolojilerine uygun değildir.

Ozon tabakasına olan olumsuz etkiler biyodizel kullanımında dizel yakıtı göre % 50 daha azdır. Asit yağmurlarına neden olan kükürt bileşenleri biyodizel yakıtlarda yok denecek kadar azdır.

Biyodizel yakıtların yanması sonucu ortaya çıkan CO (zehirli gaz) oranı dizel yakıtların yanması sonucu oluşan CO oranından % 50 daha azdır¹⁰.

Saf biyodizel (B100) ve % 20 oranında (B20) biyodizel kullanılması durumunda ortaya çıkabilecek emisyon değerlerinin dizel yakıtlarla karşılaştırmalı değerleri Tablo 2.1 de verilmektedir.

Tablo 2.1 Saf biyodizel (B100) ve % 20 oranında (B20) biyodizel kullanılması durumunda ortaya çıkabilecek emisyon değerlerinin dizel yakıtlarla karşılaştırmalı değerleri

	B100	B20
Yanmamış Hidrokarbonlar	-%93	-%30
Karbon Monoksit	-%50	-%20
Partikül Madde	-%0	-%22
nPAH (Nitratlı Maddeler)	-%90	-%50
Hidrokarbonların Ozon Tabakasına Etkisi	-%50	-%10
Sülfatlar	-%100	-%20
Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar-PAH (Kanserojen Maddeler)	-%80	-%13
NO _x (Azot Oksitler)	+%13	+%2

Tablo 2. 2.Dizel yakıtı için denemelerden elde edilen sonuçlar

	Dizel Yakıtı
HC (gr/km)	0,039
CO (gr/km)	0,163
NO _x (gr/km)	0,338
Partikül (gr/km)	0,270
CO ₂ (gr/km)	228,9
Yakıt tüketimi/100 km	8,64

Ayrıca, biyodizelin sudaki canlılara karşı herhangi bir toksik etkisi yoktur. Buna karşılık 1 litre ham petrol 1 milyon litre içme suyunun kirlenmesine neden olabilmektedir. Biyodizelin mevcut yakıt dağıtım zinciri vasıtasıyla tüketiciye ulaşabilir, kısa ve orta vadede

uygulamaya aktarılabilir. Büyük ölçekli yapısal yatırım gerektirmez, biyodizel üretiminin yaygınlaşması, kırsal kalkınmaya doğrudan yansiyabilir.

2.3. Biyodizel Üretimi

Biyodizel üretiminin çeşitli yöntemleri olmakla birlikte günümüzde en yaygın olarak kullanılan yöntem transesterifikasyon yöntemidir. Transesterifikasyon; yağ asitlerinin bazik bir katalizör eşliğinde alkollerle esterleşme reaksiyonudur. Tepkime sonucu biyodizel yanı sıra elde edilen gliserin biyodizel üretiminin ekonomisini belirleyen önemli bir yan üründür¹¹.

2.4. Biyodizelin Depolama Kararlılığı

Biyodizel kalitesinin ana kriterlerinden biri depolama kararlılığıdır. Bitki yağları türevleri hidrolitik ve oksidatif reaksiyonlardan dolayı özellikle bozunmaya eğilimlidir. Doymamışlık dereceleri bu türevleri termal ve/veya oksidatif polimerleşmeye maruz bırakarak yakıt sisteminde, özellikle enjeksiyon pompasında sorunlara yol açan çözünmez ürünlerin oluşmasına neden olur. Kolza tohumu yağından hazırlanan biyodizelin depolama kararlılığı Mattelbach ve Gangl tarafından araştırıldı. Biyodizellerin nötralleşme sayısı ve peroksit sayısı uzun vadeli depolama boyunca gözlemlendi¹².

Bondioli vd. 11 farklı biyodizel numunesi kullanarak uzun vadeli depolama çalışmasından elde edilen sonuçları sundu. Bu numuneler birkaç bitki çeşidinden farklı üretim teknolojileri kullanarak hazırlandı. Bu numunelerden bazıları antioksidant katkı maddeleri içeriyordu. Numuneler 200 lt. varillerde depolandı ve 15 değişik özelliğin analiziyle tüm depolama süresi boyunca periyodik olarak görüntülendi. Depolama sırasında bazı özellikler pek değişmezken diğer özellikler örneğin viskozite, peroksit değeri ve özellikle Rancimat İndüksiyon periyodu başlangıç maddesinin doğasına bağlı olarak değişiklik gösterdi. Benzer yanlış depolama koşullarında yapılan paralel bir test, biyodizel bileşiminde büyük değişikliklere neden olur ve biyodizel üretimi kurulum, depolama ve dağılım zinciri düzenlemek için bir rehber olarak kullanılabilir¹³.

2.5. Dünyada Biyodizel

1980'li yıllar ile birlikte özellikle Avrupa'nın çeşitli ülkelerinde küçük çapta da olsa biyodizel üretimine başlanmıştır. Başlangıçta biyodizel için belli bir norm olmaması ve üretimin şimdiki tekniklere göre ilkel sayılabilecek şekilde yapılması sonucunda pek o kadar da kaliteli olmayan biyodizel üretilmiştir. Daha sonra gelişen biyodizel teknolojisi ve biyodizele bir standart getirilmesi ile üstün kalitede biyodizel üretilmiştir. Günümüzde yapılan araştırmalar, incelemeler ve deneyler sonucunda biyodizel için Almanya'da **DIN 51606** ve A.B.D.'de soya bitkisinden elde edilen biyodizel için **ASTM**'nin normları mevcuttur. Bu normlara uygun üretilmiş biyodizel sorunsuz bir şekilde kullanılmaktadır. Şu an itibariyle, çoğu büyük ülkeler başta olmak üzere 36'yı aşkın ülkede biyodizel üretimi söz konusudur.

Almanya'da yıllık biyodizel üretimi 1.200.000 ton civarındadır ve hali hazırda % 100 biyodizel içeren araç yakıtı 1900'ü aşkın benzin istasyonunda kullanıcıların hizmetine sunulmuştur. Yapılan planlara göre 2005 yılında dizel ihtiyacının % 2,2 kadarı biyodizel ile karşılanacaktır. Bu oranın 2010 yılına kadar belirli oranlarda arttırılarak % 10 ve üstü seviyelere çıkarılması hedeflenmiştir. Almanya için geçerli norm DIN 51606 sayılı normdur. 1996 yılından itibaren piyasaya sürülen VW ve AUDI motorlu araçların hepsinde ve Mercedes kamyonlarında biyodizel kullanımı tamamiyle serbest bırakılmıştır. Taksi amaçlı kullanılan Mercedes otomobillerde kullanımı da serbesttir. Bunu müteakip diğer markalar da biyodizel kullanımını onaylamış ve serbest bırakmıştır.

Avusturya'da yıllık biyodizel üretimi 850.000 ton seviyelerine yaklaşmıştır. Biyodizelin petrol kaynaklı ile % 2 oranında karıştırılması devlet tarafından tavsiye edilmektedir. Ayrıca Avusturya ve Almanya'da biyodizel için fosil yakıt vergisi alınmamaktadır

Çek Cumhuriyeti'nde irili ufaklı işletmelerde toplam 200.000 ton/yıl civarında üretim söz konusudur. Benzin istasyonlarında % 30 biyodizel + % 70 motorin karışımı bionafta adı ile daha ucuza satışa sunulmaktadır.

Fransa'da ise biyodizel üretimi 600.000 ton/yıl üzerindedir. Benzin istasyonlarında % 5 biyodizel + % 95 motorin karışımı kullanıcıların hizmetine sunulmuştur. Bu % 5'lik kısım fosil yakıt vergisinden muaftır ve her yıl bu oran arttırılmaktadır.

İtalya'da 1999 yılına kadar 125.000 ton 7 yıl vergiden muaf bir kota bulunmaktaydı. Şu anda biyodizel üretim kapasitesinin ancak % 15'i değerlendiriliyor. Bu kotanın kalkmasıyla birlikte biyodizel üretiminin artacağı kesindir. Ayrıca, İtalyan hükümetinin 100.000'den fazla nüfuslu belediyelerinin kullandığı araçlarda alternatif enerji kaynaklı yakıtlarının kullanımı tavsiyesi bulunmaktadır.

A.B.D.'de özellikle soya bitkisinin yağından biyodizel üretimi söz konusudur. ASTM kuruluşunun normlarına uygun biyodizel araçlarda yakıt olarak sorunsuz bir şekilde kullanılabilir. Yapılan planlara göre 2010 yılında enerji ihtiyacının % 30'u alternatif enerji kaynaklarından karşılanacaktır.

Belçika'da ise yıllık olarak biyodizel üretimi 400.000 ton civarındadır. Danimarka'da 30.000 ton/yıl kapasiteli, İspanya'da ise 50.000 ton/yıl kapasiteli birer işletme plan aşamasındadır.

Ülkemizde petrol kaynaklarının yetersiz olması ve sık sık yaşanan enerji krizleri, alternatif enerji kaynaklarını zorunlu hale getirmektedir. Biyodizelin ülkemizde kullanılabilir hale getirilmesi gerek tarım gerek otomotiv sektörümüzü ekonomik olarak güçlendirecektir. Bunlar göz önüne alınarak, bu konuda bilinçli politikalar oluşturulmalı ve biyodizel üretimi devreye sokulmalıdır.

2.6. Biyodizelin Ekonomik Değeri

Biyodizel üretim maliyeti yüksek olan bir yakıttır. Yağlı bitki tohumundan üretim yapan tesislerde biyodizel maliyetindeki en büyük pay tohumuna aittir. Atık yağ hammadde olarak kullanan işletmelerde üretim maliyeti göreceli olarak daha azdır.

Üretim maliyetini düşüren unsurlar üretim sırasında elde edilen yan ürünlerin (küspe ve gliserin) değerlendirilmesidir. Özellikle gliserin biyodizel üretim maliyetini belirleyen ve tesisin mali faydasını direkt etkileyen bir yan üründür. Ayrıca saflaştırma sırasında elde edilen gübrenin de ekonomik değeri vardır. Biyodizel birim üretim maliyetinde belirleyici bir faktör

yan ürün olarak elde edilen gliserinin ekonomik olarak değerlendirilmesidir. Yan ürün olarak elde edilen gliserin sabun ve kozmetik sanayinde değerlendirilebildiği gibi saflaştırılarak ilaç sektöründe de kullanılabilir. Gliserin bir trihidroksi alkoldür. Sabun endüstrisinde sıvı ve katı yağların sabunlaşması sonucu oluşur.

Gıda, kozmetik, ilaç, tütüncülük ve bu gibi sanayilerde ayrıca patlayıcı madde sanayisinde nitrogliserin imalatında kullanılır. Biyodizel üretimi sırasında üretim miktarının % 20'sine yakın oranlarda yaklaşık % 60 saflığında gliserin yan ürün olarak alınmaktadır.

Üretim maliyetini düşüren unsurlar üretim sırasında elde edilen yan ürünlerin (küspe ve gliserin) değerlendirilmesidir. Özellikle gliserin biyodizel üretim maliyetini belirleyen ve tesisin mali faydasını direkt etkileyen bir yan üründür. Gliserinin saflaştırılarak pazarlanması kar marjını çok büyük oranlarda artırır. Ayrıca saflaştırma sırasında elde edilen gübrenin de ekonomik değeri vardır¹⁴.

2.6.1. Ekonomik Değeri Etkileyen Faktörler

Biyodizel pazarını etkileyen en önemli faktör biyodizel üretim maliyetinin yüksek olmasıdır. Gelişmiş ülkelerin pek çoğunda vergi indirimleriyle kullanımı ve üretimi teşvik edilen biyodizel çevre bilinci gelişmiş ülkelerde teşviksiz de kullanılabilir. Amerika'nın bazı eyaletlerinde fiyatının dizele göre pahalı olmasına rağmen bilinçli tüketici tarafından kullanılmaktadır.

Ancak Türkiye gelişmekte olan bir ülkedir ve ekonomik sorunlarını çözmemiş bir ülkedir. Bu nedenle Türkiye'de biyodizel ancak dizel yakıtından daha düşük fiyata satılması durumunda yakıt piyasasında kendine yer bulabilir ve kullanımı yaygınlaşabilir. Bunun yanı sıra ısıl performansının dizel yakıta nazaran daha düşük olması nedeniyle tüketici haklarının korunarak biyodizel birim fiyatının dizel birim fiyatına nazaran en az % 8,2 oranında daha düşük olarak satılması gereklidir. Bu oranının üzerindeki değerler biyodizel kullanımı teşvik eden değerlerdir.

2.6.2. Biyodizelin Türkiye Ekonomisi İçin Getirileri

Petrol Dizeli

Kendi öz kaynaklarımızdan elde ettiğimiz petrol dizeli ülkemiz ihtiyacının yok denebilecek kadar küçük bir kısmını karşılamaktadır ve petrol ürünleri üzerindeki verginin yüksek olması sebebiyle üretim maliyetleri her geçen gün artmaktadır.

Bununla birlikte:

- Ülkemiz petrolde ithalat bağımlısıdır.
- Çevresel etki açısından telafisi çok yüksek maliyetlere varan zararlara neden olmaktadır. Tüm gelişmiş ülkelerde petrol dizelinin doğurduğu negatif etkilerin giderilmesi için çalışmalar sürmekte bunun için de büyük bütçeler ayrılmaktadır.
- Petroldeki sahtecilik ve kaçakçılık devlete milyarlarca dolar zarar vermektedir.
- Çiftçiye ucuz mazot sunulması petrol ithalatçısı konumunda olan ülkemiz açısından son derece zordur. Gerek petrol üzerindeki vergiler, gerekse petrol dizelinin ağırlıklı olarak ticari araçlarda ve enerji elde etmek amacıyla sanayi tesislerinde kullanılmasından dolayı yalnızca çiftçiye ucuz mazot verilmesinin çifte standarda neden olacağı gerekçesiyle ticari araç sahipleri ve sanayi tesislerinin de aynı istekte bulunmalarına bir sebep teşkil edecektir.

Biyodizel

- Üretiminin tamamen yerli olması sebebiyle ithal bağımlılığı ortadan kalkacaktır. Bu enerji aynı zamanda yenilenebilir ve stratejik bir enerji kaynağıdır.
- Biyodizelin maliyeti mazota oranla yüksektir. Ancak çevresel ve tarımsal avantajları nedeniyle tüm dünyada vergilerden muaf ve teşvik edilen bir ürün konumundadır. Ayrıca tüm katma değer ülkede kalacak ve istihdam, gelir ve tüketim faktörlerindeki çarpan etkisi her katmanda kendini gösterecektir.
- Devletin gelir kaybına uğrayacağı düşüncesi yanlıştır. Yurtiçinde yapılan her yatırım istihdam, iş ve vergi demektir. Bununla birlikte, en ucuz ürünün temin edilebilen ürün olduğu unutulmamalıdır.

— Biyodizel temiz ve homojen bir yakıttır. Çevre kirliliğinin önlenmesi için gelecekte oluşturulacak bütçeler şimdiden temiz enerji kullanımı ile minimuma indirilecektir. Ayrıca, ülkemizin ekosistemini korumak insanlık görevidir.

— Biyodizel temelde mazota rakip değil alternatiftir. Ülkemizde mazot tüketimi yıllık 15.000.000 ton civarındadır. Bu tüketim miktarının % 10-20 arası bir miktar biyodizel olarak üretilebilir. Üretilen ürünler katkı olarak kullanıldığı zaman mevcut dizel yakıtların kalitesini Avrupa normlarına taşıyacaktır. Fiyat ve nitelik açısından oldukça farklı bir ürün olan biyodizel mazot sahteciliği ve kaçakçılığının önüne geçerek devletimizi kayıptan kurtaracaktır.

Biyodizel sera etkisini artırmaz, egzozlardan atılan duman ve kurumu % 70'ten fazla bir oranda azaltır, araçlarda motor ömrünü uzatır, vurunutuyu önler ve aracın sessiz çalışmasını sağlar. Üretim tesisinin bertaraf özelliği ise, atıkların değerlendirilip çevreyi kirletmeden ekonomik değer kazandırılmasını sağlar¹⁵.

2.6.3. Biyodizelin Uluslararası Statüsü

1980'lerin ikinci yarısından itibaren hem A.B.D. hem de diğer Batı Avrupa ülkeleri araştırmalarında artış olmuştur. İdoha, Misseuri ve Graz Üniversiteleri de dahil olmak üzere pek çok kapsamlı araştırmalar ve testler yapmıştır. Almanya'da 1000'nin üzerinde biyodizel dolum istasyonu vardır. İsviçre'de tarım alanında kullanılan traktörler biyodizel ile çalışmaktadır. Biyodizel İtalya'da ev ısıtmasında ve dizel yakıtına yağlama katkısı olarak kullanılmaktadır¹⁶.

2.6.4. Biyodizelin Uluslararası Uygulamaları

A.B.D.'de biyodizelin, en az 34 eyaletteki üniversitede, hükümet acenteleri, özel enstitüler, taşımacılık şirketleri ve bireyler tarafından uygulamaları yapılmaktadır. A.B.D.'de son zamanlarda yapılan biyodizel test ve uygulamalardan dikkat çeken birkaç tanesi şunlardır;

1) "Sunrider" isimli tekne % 100 biyodizel yakıtı kullanarak 1996 yılında dünyanın çevresini dolaştı.

2) Lincoln'ün "Soybean Bus" otobüsleri Nebraska'da soya yağından yapılan % 25 biyodizel yakıtı kullanmıştır.

4) Fort Mc Coy askeri üssünde 4 kamyon % 20 biyodizel ile 50.000 milden fazla yol yapmıştır.

5) Veggere kamyonu, A.B.D.'lilerin kullanılmış kızartma yağından yaptığı biyodizeli kullanarak 160.000 km yol yapmıştır.

Biyodizel için Avusturya'da ÖN C 1190 Standardı, Almanya ve diğer Avrupa ülkelerinde DIN E 51 606 Standardı kullanılmakta olup, Amerika Birleşik Devletleri'nde ASTM (American Society of Testing Materials) tarafından standart özellikleri belirlenmektedir. Biyodizel standart özellikler karşılaştırmalı olarak Tablo2.3'de verilmiştir.

Tablo 2.3. Biyodizel standartları

Biyodizel	Birim	Avusturya Standardı C1190 Feb. 91 1)	DIN 51606 Eylül 1997	U.S. Kalite Spesifikasyonu NBB/ASTM	Avrupa Standardı EN 14214
Yoğunluk, 15°C'de	g/cm ³	0.86 - 0.90	0.875 - 0.90	/	0.86 - 0.90
Viskozite, 40°C'de	mm ² /s	6.5 - 9.0(20°C)	3.5 - 5.0	1.9 - 6.0	3.5 - 5.0
Parlama noktası	°C (°F)	min. 55 (131)	min. 110 (230)	min. 100 (212)	min. 120 (248)
Toplam Kükürt	mg/kg	max. 200	max. 100	max. 500	max. 10.0
Setan Sayısı	-	min. 48	min. 49	min. 40	min. 51
Toplam askıda madde	mg/kg	/	max. 20	/	max. 24
Nötralizasyon değeri	mg	max. 1	max. 0.5	max. 0.8	max. 0.50
Metanol içeriği	% ağırlıkça	max. 0.30	max. 0.3	max. 0.2	max. 0.20
Ester içeriği	% ağırlıkça	/	/	/	min 96.5
Monogliseridler	% ağırlıkça	/	max. 0.8	/	max. 0.80
Digliseridler	% ağırlıkça	/	max. 0.4	/	max. 0.20
Serbest gliserol	% ağırlıkça	max. 0.03	max. 0.02	max. 0.02	max. 0.02
Toplam gliserol	% ağırlıkça	max. 0.25	max. 0.25	max. 0.24	max. 0.25
İyot sayısı		/	max. 115	/	max. 120

3. YAĞ BİTKİLERİNİN ÜLKEMİZDEKİ ÜRETİM POTANSİYELİ

Ülkemizde yağlı bitkilerin tarımı ayçiçeği üzerine yoğunlaşmıştır. Buna alternatif olarak kanola bitkisine gerekli önem acilen verilmelidir. Kanola bitkisi yüksek verim, yağ kalitesi, yüksek yağ oranı, tarım kolaylığı ve küspesi açısından önemlidir. Bunun yanı sıra ekimi, hasadı, toprak ve iklim isteği açısından profesyonellik gerektirmektedir. Türkiye’de sulu tarımdan başkası olumsuz netice vermektedir. Yani sulu araziler için uygun olduğu için diğer sulu tarım bitkileri ile rekabeti biraz sıkıntılıdır kanola Eylül ayında kışlık, Nisan ayında yazlık olarak yetiştirilir. Aspir bitkisi biyodizel kalitesi çok iyi olup, kıraç ve verimsiz arazilerin tek bitkisidir. Kıraç araziye sahip geniş ve verimsiz arazilerde mutlak ürün verebilmekte olup kurak hava şartlarına dayanabilen enteresan bitkidir. Biyodizel kalitesi çok iyi olan bu bitkinin üzerine acilen gidilmelidir. Pamuk yağda ülkemiz için önemli bir biyodizel ham maddesi olup orta kalitededir. Biyodizel deyince akla ilk olarak yaz biyodizeli ve kış biyodizeli gelmelidir. Yaz biyodizeli palmye, pamuk; kış biyodizeli ise mutlaka kanola ve aspir bitkilerinden elde edilmelidir.

Bitkisel yağlar ülkemizde halen yemeklik yağ olarak tüketildiğinden ekiliş ve üretim miktarları bu alana cevap verebilecek düzeydedir. Bitkisel yağların motor yakıtı olarak kullanılabilir duruma gelmesiyle, bu alandaki üretimin artırılma olanağı vardır.

Yağ bitkileri üretim alanlarının artırılmasında Güneydoğu Anadolu Projesi (GAP) illeri büyük bir potansiyel oluşturmaktadır. İlgili kuruluşlarca saptanan GAP master planında öngörülen ürün deseninde soya için % 10, yerfıstığı, ayçiçeği ve susam içinde % 5’lik bir pay ayrılmıştır. Bilindiği gibi yağ bitkilerinden istenen verim potansiyelinin sağlanması tamamı ile sulamaya bağlı olduğundan GAP projesinin bir an önce tamamlanması ülkemiz ekonomisi bakımından önem taşımaktadır. Yağ bitkileri yetiştiriciliğinin sulamaya bağlı olması, kuru tarım alanlarında yetiştirilebilen diğer tarla bitkilerine göre uzun yıllara dönük üretim ve tüketim projeksiyonlarının hesaplanmasında zorluklar çıkarmaktadır. Devletin sulanabilir tarım alanlarının artırılması için öngördüğü ileriye dönük sulama projelerinde, çeşitli nedenlerle ortaya çıkan gecikmeler yağ bitkileri için hedeflenen değerlerin gerçekleşmemesinde önemli etken olabilmektedir. Ayrıca GAP’nin faaliyete geçmesiyle 1.7 milyon hektar alan sulanır hale gelecektir. GAP bölgesinde yetiştirilecek bitkiler içerisinde

yağ bitkileri yönünden de önemli bir potansiyel olacaktır. Ülkemizde yağ bitkilerinin ekiliş alanları, üretim verimleri ve üretim miktarları Tablo 3.1.'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Yağ bitkilerinin ekiliş alanları, yağ oranları, üretim verimleri ve miktarları
(Anonim 2000)⁴

Yağ bitkisinin adı	Ekiliş alanı (ha)	Yağ oranı (%)	Üretim verimi (kg/ha)	Üretim miktarı (ton)
Yer fıstığı	28 000	35-55	2679	75 000
Soya	24 000	13-25	2750	66 000
Kanola	187	40-45	1765	330
Aspir	50	9-28	1000	50
Ayçiçeği	595 000	40-50	1597	950 000
Keten tohumu	385	30-40	590	227
Susam	51 000	45-59	549	28 000
Haşhaş	55 000	44-50	570	899 117
Pamuk tohumu	731 362	16-24	1798	1 314 660
Mısır	518 000	17-18	4434	2 297 000
Kenevir tohumu	536		103	55
Türkiye Toplamı	2 003 520		-	5 630 439

Türkiye'nin ekilebilen nadasa bırakılan ve toplam arazi varlığı yıllara göre Tablo 3.2.'de verilmiştir. Tabloda verilen verilere göre toplam ekilebilecek arazi varlığının yaklaşık % 15-% 20'si nadas nedeniyle üretim dışı bırakılmaktadır. Bir başka anlatımla arazi varlığının % 15-20'si iki yılda bir değerlendirilmektedir. İleri tarım tekniklerinin uygulandığı ülkelerde, tarım tekniklerinin bir arada uygulanması ile nadastan vazgeçilmektedir. Bu tekniklerden biri de ekim nöbetidir. Ülkemizde de bu alanda yapılacak araştırmalarla diğer tarım tekniklerinin yanında yağ bitkilerinin ekim olanakları artırılarak nadas alanları azaltılabilir.

Tablo 3.2. Türkiye'nin ekilebilen, nadasa bırakılan ve toplam arazi varlığı (ha)

	1990	1995	1998	1999
Ekilen alan	18,868,000	18,464,000	18,751,000	18,448,000
Nadasa bırakılan alan	5,324,000	5,124,000	4,905,000	4,900,000
Toplam alan	24,192,000	23,588,000	23,348,000	23,656,000

3.1. Yağlı Tohumlu Bitkilerinin Ülkemizdeki Durumu

Devlet İstatistik Enstitüsü (DİE) verilerine göre; yağlı tohumlara ayrılan alan toplam ekim alanında 1995/96 yılından itibaren bir azalış trendi izlemektedir. 1995/96 yılında 1.537 milyon hektar olan toplam ekim alanı 1996/97 yılında 1.462 ve 1997/98 yılında da 1.433 milyon hektar olarak bir gerileme göstermiştir. Bu gerileme haşhaş dışındaki diğer tüm yağlı tohumlarda belirgin olarak gözlenmiştir. Yağlı tohum üretim değerlerine baktığımızda 1995/96 yılında toplam yağlı tohum üretimi 2.392 milyon ton iken 1996/97 yılında pamuk, ayçiçeği, soya fasulyesi, haşhaş ve aspir üretimlerindeki azalışa bağlı olarak 2.205 milyon tona gerilemiştir.

1997/98 yılında ise yeniden 2.238 milyon tona ulaşmıştır. Aslında 1997/98 yılında pamuk, soya fasulyesi, susam ve aspir üretimlerinde yine bir düşüş yaşanırken, özellikle ayçiçeğindeki verim artışına bağlı olarak toplam yağlı tohum üretim miktarında da bir önceki yıla göre % 1.5 düzeyinde bir artış oluşmuştur. Tablo 3.3.'de ülkemizde üretilen önemli yağlı tohumlu bitkilerin ekiliş ve üretim değerleri ile verim potansiyelleri verilmiştir^{17,18,19}.

Tablo 3.3. Türkiye Yağlı Tohumlu Bitkilerin Ekiliş, Üretim ve Verim Değerleri

A: Ekim alanı (1000Ha) B:Üretim (1000ton) C: Verim(kg/ha)

ÜRÜN		1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998
Ayçiçeği	A	715	565	608	597	586	585	575	560	545
	B	860	800	950	815	740	900	780	900	860
	C	1203	1417	1564	1367	1263	1538	1357	1617	1578
Pamuk(çiğit)	A	641	599	637	568	581	757	744	722	731
	B	1702	1510	1536	1561	1638	2224	2083	2105	2093
	C	2654	2523	2409	2749	2817	2938	2800	2917	2864
Kolza	A	2	0.5	0.5	0.005	0.006	0.007	0.002	0.01	0.11
	B	2	1	1	0.009	0.001	0.009	0.005	0.001	0.3
	C	1041	2008	200	1800	1667	1286	2500	1000	2632
Aspir	A	0.1	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.08	0.07	0.07
	B	0.1	0.1	0.1	0.1	0.009	0.1	0.07	0.06	0.07
	C	849	863	798	897	900	933	914	878	1029
Susam	A	85	94	83	80	85	73	74	68	60
	B	39	43	34	30	34	30	30	28	26
	C	460	457	411	375	400	411	405	412	433
Soya	A	74	50	46	27	29	312	21	19	22
	B	162	110	46	27	29	31	21	19	22
	C	2189	2222	2065	2355	2414	2419	2439	2105	2227
Yerfıstığı	A	24	26	29	30	30	29	34	32	35
	B	63	60	67	70	70	70	80	82	90
	C	2630	2317	2326	2333	2233	2414	2353	2563	2571
Haşhaş	A	9	27	16	7	25	60	12	30	45
	B	5	22	7	3	14	28	5	11	20
	C	571	834	430	436	553	470	448	369	444

Kaynak: TÜGEM, Yağlı Tohumlu Bitkiler Danışma Kurulu I. Toplantı Raporu

3.1.1. Ayçiçek Yağı

Ayçiçeği yağı *Helianthus annuus* bitkisinin tohumlarından elde edilir. Ayçiçeği tohumları % 22-36 arasında yağ içeriğine sahiptir. Dünyada geniş bir tüketim alanı bulan bu yağ, bitkisel yağlar içerisinde ikinci sırada tüketim alanı bulmuştur. Yağ kabuğu soyulan tohumlardan hidrolik veya vidalı preslerle presleme veya çözücü ekstraksiyonu ile elde edilir. Ham ayçiçeği yağı, açık kehribar rengindedir²⁰. Ayçiçeği genellikle kuru koşullarda yetiştirilmektedir. Ancak yağışlarla alınan su miktarı yeterli değilse verim alınması için sulama gereklidir. Kurak koşullarda sulama ile % 100'e varan bir verim artışı sağlanabilmektedir.



Resim 3.1. Ayçiçeği bitkisi

3.1.2. Pamuk Yağı

Ham pamuk tohum yağı esas olarak *Gossypium hirsutum* (Amerikan) veya *Gossypium barbadense*'nin (Mısır) tohumlarından elde edilmektedir. Ham yağ; sert, özel aroma ve kokuya sahip olup, ekstraksiyon esnasında renk maddelerinin yağa önemli düzeyde geçmesinden dolayı da koyu ve kırmızımsı-kahverengi bir renge sahiptir. Bütün tohum % 15-24, tohum çekirdeği ise % 30-38 yağ içerir. Pamuk tohum yağı presleme ile elde edilebildiği gibi esas olarak çözücü ekstraksiyonu ile elde edilmektedir. Çözücü ekstraksiyonu metodlarının kullanım alanı gittikçe artmaktadır²⁰. Pamuk tarımında en önemli iklim faktörlerinin başında sıcaklık, gün ışığı, yağış ve oransal nem gelmektedir. Yıllık ortalama sıcaklığın 19 °C , yaz ayları sıcaklığı ise 25 °C olması gerekir. Sıcaklık tarak oluşmasından önce 20 °C, çiçeklenme döneminde 25 °C, kozaların gelişme döneminde ise 30-32 °C

olmalıdır. Hasat döneminde kozaların iyi açılabilmesi için sıcaklığın azalması (15 °C 'ye kadar) istenir.

Pamuk bitkisinin su ihtiyacı 400 ila 600 mm³'dür. Pamuk yetiştirilen ülkelerde yıllık yağış miktarı genellikle yetersiz olduğundan, pamuk bitkisinin iyi gelişmesi için gereken su miktarı sulama yoluyla verilmelidir.

Türkiye sahip olduğu uygun ekolojik koşullar nedeniyle önemli bir pamuk üreticisi ülkedir. Ülkemizde yaklaşık 750 bin hektar alanda pamuk tarımı yapılmakta ve yılda 850 bin ton lif (2,1 milyon ton kütlü) pamuk üretilmektedir. Buna karşılık Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nde sulama olanaklarının artmasıyla birlikte pamuk ekim alanları sürekli genişlemektedir. Bu gelişmeye paralel olarak bölgenin Türkiye toplam üretimindeki payı % 40'a yükselmiştir.



Resim 3.2.Pamuk Bitkisi

3.1.3. Yer Fıstığı Yağı

Arachis hypogaea bitkisinin çekirdeklerinden elde edilir. Bu çekirdekler % 45-55 yağ içeriğine sahiptir. Bu bitkinin yağı donuk sarı renkte olup, kendine özgü koku ve aromaya sahiptir²⁰.

Biyodizel üretiminde de kullanılan yerfıstığı bir baklagil bitkisi olup, havanın serbest azotunu toprağa bağlar ve kendisinden sonra ekilecek bitkiye azot ve organik maddece zengin bir toprak bırakır. Bir çapa bitkisi olan yerfıstığının yetişmesi süresince toprak çapalandığı için yabancı otlar temizlenmekte ve toprak havalanmaktadır. Bu nedenle de, iyi bir ekim nöbeti bitkisidir.

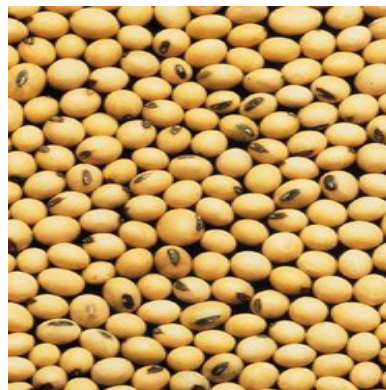
Ürünün yağının çıkarılmasından sonra geriye kalan küspesi, çok değerli bir yem katkı maddesidir. Yer fıstığı küspesinde, yaklaşık % 45 ham protein, % 24 azotsuz öz maddeler ve % 5.5 madensel maddeler bulunmaktadır. Bu yönüyle fıstık küspesi hayvancılıkta önemli yer tutmaktadır.



Resim 3.3. Yer Fıstığı Bitkisi

3.1.4. Soya Yağı

Soya fasulyesi yağı, Soja max bitkisi baklasının tohumlarından (ortalama yağ içeriği % 20, kuru madde de) elde edilmektedir. Dünyada tüketilen önemli bitkisel yağlar içerisinde yer almaktadır. Ham yağ presleme veya çözücü ekstraksiyonu metotlarıyla elde edilmektedir. Ham soya yağı açık kahverengi renge sahiptir²⁰. Soya, kısa gün bitkisidir. Genel olarak yetiştirme süresince 24-36 °C sıcaklık toplamına ihtiyaç duyar. Toprak sıcaklığı 8-9 °C olan yerler soya için idealdir.



Resim 3.4.Soya Bitkisi

3.1.5. Kanola Yağı

Kanola yağı *Brassicca napus* ve *compestris* bitkilerinin tohumlarından elde edilir. Tohumların yağ içeriği % 22-55 arasında olup, ortalama % 40'tur. Kanola sert iklimlerde yetişebilmesi nedeniyle, üretim alanı bakımından önemli bir avantaja sahiptir. Ham kanola yağı koyu sarı renge sahiptir²⁰.

Kolza'da erusik asit ve glukosinolat ihtiva etmeyen çeşitler araştırmalar sonucu geliştirilmiştir. Bu çeşitler ilk önce Kanada'da ıslah edilmesi nedeniyle kanola adı verilmiştir. Ülkemizde bitkisel yağ açığını kapatmak amacıyla kanola tarımının yaygınlaşması için çalışmalar yapılmaktadır. Bu bitkinin tohumları %45-60 yağ içeriğine sahiptir. Bu bitkinin yağı koyu sarı renktedir. Ham kanola yağı çözücü ekstraksiyonu ile elde edilmektedir.



3.1.6. Aspir Yağı

Aspir yağı, *Carthamus tinctorius* bitkisinin tohumlarından elde edilen bir yağdır. Bitki tohumları % 25-37 yağ içeriğine sahiptir. Yağ, tohumların preslenmesi veya çözücü ekstraksiyonu ile elde edilir²⁰.

Aspir, genellikle 80-100 cm arasında boylanabilen, dikenli ve dikensiz formları olan, dikenli formların dikensizlere göre daha fazla yağ içerdiği, sarı, beyaz, krem, kırmızı ve turuncu gibi değişik renklerde çiçeklere sahip, tohumları beyaz, kahverengi ve üzerinde koyu çizgiler bulunan beyaz taneler şeklinde olan, dallanan ve her dalın ucunda içerisinde tohumları bulunan küçük tablalar oluşturan, yaklaşık 2.5-3.0 m derinlere gidebilen bir kazık kök sistemine sahip, tohumlarında % 30-45 arasında yağ bulunan, küspesi hayvan yemi olarak

kullanılabilen, kuraklığa dayanıklı, ortalama 110-140 gün arasında yetişebilen tek yıllık bir uzun gün yağ bitkisidir.



Resim 3.6. Aspir Bitkisi

3.1.7. Keten Tohumu

Keten tohumu yağı *Linium usitatissimum* bitkisinin tohumlarından (yağ içeriği, kuru madde de % 35-45)elde edilir. Ham yağ presleme veya solvent ekstraksiyonu ile elde edilmektedir. Ham keten tohumu yağı karanlık kehribar renginde ve keskin özel bir kokudadır²⁰.



Resim 3.7. Keten Bitkisi

3.1.8. Susam Yağı

Susam yağı sesamum indicum bitkisinin tohumlarından genellikle presleme ile elde edilir. Susam bilinen ilk yağ bitkilerinden birisidir. Bu tohumun yağ içeriği % 40-54 civarındadır. Ham susam yağı açık sarı renklidir. Susam yağı soklet ekstraksiyonu ve soğukta perkolasyon yöntemiyle (geleneksel yöntem) ile elde edilebilir²⁰.

Susam sıcaklığı seven bir bitkidir. 90-120 günlük gelişme devresinde aylık sıcaklık ortalamasının 20 °C'nin altına düşmemesi ve tohumların çimlenmesi esnasında toprak sıcaklığının en az 12-15 °C olması gereklidir. Susam toprak isteği bakımından fazla seçici olmamakla birlikte kumlu-killi, allüviyal hafif topraklarda iyi yetişir. Orta ağır, humuslu topraklarda da iyi gelişmesine karşın fazla killi ve kireçli topraklarda iyi gelişemez.

Susamın çimlenme gücü yüksek, ancak tohumları küçük olduğu için çıkış gücü zayıftır. Bu nedenle, susam tohumlarının ekimi için iyi bir toprak hazırlığı ve dolayısıyla tohum yatağı gerekmektedir.



Resim 3.8.Susam Bitkisi

3.1.9. Bıttım yağı

Bıttım bitkisi *Pistacia terebinthus* bitkisinin tohumlarından elde edilir. Bitki tohumları % 45-60 yağ içeriğine sahiptir. Ham bıttım yağı yeşilimsi sarı renklidir. Bıttım yağı çözücü ekstraksiyonu ile elde edilebilir



Resim 3.9. Bıttım Bitkisi

3.1.10. Bitkisel Atık Yağlar

Restoran ve evsel atık yağları yağ asidi esterlerine dönüştürmek suretiyle alternatif bir dizel yakıtı olarak dizel motorlarında kullanımı hem insan sağlığı hem de çevresel açıdan önemli bir avantaja sahiptir. 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^{21,22}.

Bitkisel ve hayvansal yağlardan (atık yağlar dahil) Batı Avrupa'da 44 (9 adeti İtalya'da), Doğu Avrupa'da 29 (17 adeti Çek Cumhuriyeti'nde) Kuzey Amerika'da ise 8 adet biyodizel üretim tesisi bulunmaktadır²³.

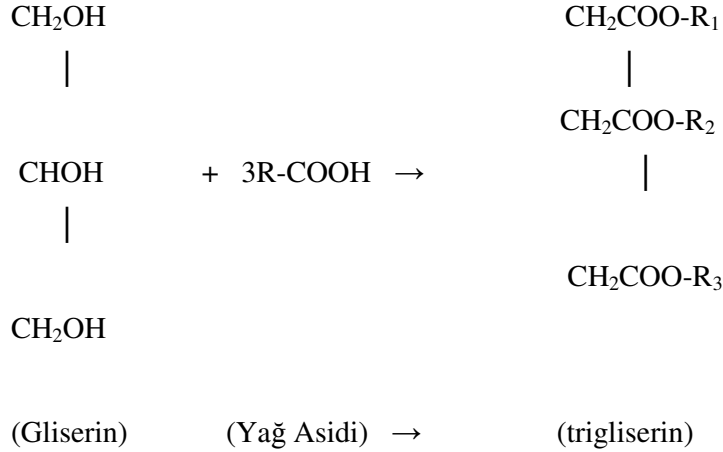
Tablo 3.4. Çeşitli Ülkede Kurulu Biyodizel Tesisleri
Çevre Orman Bakanlığı Ankara-2004

Ülkeler	Tesis Sayısı	Toplam Kapasitesi (1000 ton)	Kullanılmış Bitkisel Yağ
Avusturya	11	56,2-60	Kullanılıyor
Belçika	3	241	
Kanada	1		
Çekoslovakya	17	42.5-45	Kullanılıyor
Danimarka	3	32	
Fransa	7	38.1	
Almanya	8	207	
Macaristan	17	18.8	
İrlanda	9	5	Kullanılıyor
İtalya	9	779	Ayçiçeği yağı
Nikaragua	1		Jatropha
Slovakya	10	50.5-51.5	
İspanya	1	0.5	
İsveç	3	75	
İsviçre	1	2	
İngiltere	1		
A.B.D	40	190	Kullanılıyor
Yugoslavya	2	5	

3.2. Bitkisel yağların kimyasal özellikleri

Kimyasal olarak yağlar, tek bir gliserol molekülüne ester bağlı üç uzun zincirli trigliserit molekülünden oluşur. Bu yağ asitleri, karbon zinciri uzunluğu, bu zincirlerdeki çift bağların sayısı, yönlenmesi ve konumuna göre farklılık gösterir. Bu nedenle biyodizel ya küçük alkollerle transesterifikasyon yada yağ asitlerinin esterleşmesiyle sentezlenen, uzun zincirli yağ asitlerinin alkil esterleri anlamına gelir.

Bitkisel yağlar, yağ asitlerinin (R-COOH), 3 değerli bir alkol olan gliserinle yapmış olduğu esterlerdir. Gliserin molekülündeki 3 alkol grubunun yağ asitleri ile esterleşmesi durumunda ise trigliserit elde edilir. Trigliseritler normal yağların % 95'ini oluştururlar².



Şekil 3.1. Trigliseridin Açık Formülü

Gliserinin 3 karbon atomunun da aynı yağ asidi ile esterleşmesine basit trigliserid, farklı yağ asitleri ile esterleşmesine ise karışık trigliserit adı verilir. Trigliseritteki doymamış yağ asitlerinin cinsi ve miktarı, bitkisel yağın özelliklerini oluşturur. Doymamış yağ asiti moleküllerinin karbon atomları arasında bulunun çift bağ sayısı, bir ya da daha fazla olabilmektedir. Yağ asitleri, içerdikleri karbon atomu sayısına bağlı olarak, uzunluğu farklı zincirler oluşturur. Bitkisel yağlarda en çok bulunan yağ asitlerine örnek olarak ;16 karbonlu palmitik ile 18 karbonlu stearik, oleik, linoleik ve risinoleik asitleri gösterilebilir. Bunlardan palmitik asitin çift bağ sayısı olmayıp doymuştur. Oleik ve risinoleik yağ asitleri bir çift bağa, diğerleri iki çift bağa sahiptir²⁴.

Tablo 3.5. Bazı Yağ Asitlerinin Karbon ve çift Bağ Sayıları

Yağ asidi	Karbon sayısı	Çift bağ sayısı
Miristik Asit	14	0
Palmitik Asit	16	0
Sitearik Asit	18	0
Arasidik Asit	20	0
Behenik Asit	22	0
Lignoserik Asit	24	0
Oleik Asit	18	1
Risinoleik Asit	18	1
Erusik Asit	22	1
Linoleik Asit	18	2
Linolenik Asit	18	3

3.2.1. Bitkisel Yağların Dizel Motoruna Etkileri

Yapılan araştırmalarda, birçok bitkisel yağın farklı güç ve tipteki dizel motoru üzerine etkileri incelenmiştir. Bu araştırmalardan elde edilen veriler aşağıdaki gibi özetlenebilir:

Genel olarak, bitkisel yağların motor performansını önemli oranda etkilemediği ancak motorun dizel yakıtı ile olan performansını karşılamak için bitkisel yağ tüketiminin arttığı görülmektedir. Motorun ilk hareketi özellikle düşük sıcaklıkta zorlaşmaktadır.

Bitkisel yağların, dizel motorlarındaki en önemli etkisi, piston, sekman yuvası, silindir kapağı, süpaplara, süpap klavuzları ve enjektör memesi gibi elemanlarda karbon birikintisine neden olmasıdır. Özellikle rölanti ya da düşük yüklemelerde karbonlaşma hızı artmaktadır. Karbon birikintisinin, özellikle enjektörlerde, süpap yuvalarında olumsuz etki yarattığı görülmektedir. Enjektörlerde biriken karbon, yakıtın püskürtülmesini ve atomizasyonu kötüleştirmekte ve yanmanın kalitesini olumsuz yönde etkilemektedir. Çeşitli yöntemlerle

viskoziteleri azaltılan bitkisel yağların, dizel motorunda yakılmaları sırasında yağlama yağına etkileri farklı olmaktadır. İnceltme ile elde edilen karışımın yağlama yağı tüketimi biraz azalttığı gözlenirken, piroliz ve mikroemülsiyon haline getirme yöntemleri ile elde edilen yağın, yağlama yağını biraz incelterek viskozitesini azalttığı belirlenmiştir¹⁴.

Biyodizelin herhangi bir olumsuz toksik etkisi yoktur. Biyodizel için ağızdan alınmada öldürücü doz 17,4 g biyodizel/kg vücut ağırlığı şeklindedir. Sofra tuzu için bu değer 1,75 g tuz/kg vücut ağırlığı olup, tuz biyodizelden 10 kat daha fazla öldürücü etkiye sahiptir.

Biyodizel yakıt sisteminin lastikten yapılmış kısımlarına zarar verdiği için motor üreticileri biyodizel kullanımına garanti vermede tereddüt etmektedirler. Biyodizel içindeki alkol lastik parçalara zarar vermektedir. Eğer bir dizel motor % 100 biyodizel ile 160.000 km üzerinde kullanılırsa, yakıt sistemindeki lastik hortumları ve sistemindeki diğer contaları sentetik eşdeğeri (violan veya fluoroelastomer) ile değiştirmede yarar vardır. Oksigenatal dayanabilen (metanol, etanol) bütün sentetik hortumlar ve contalar biyodizel ile kullanıma uygundur.

Avrupa'da imal edilen pek çok dizel motorun yakıt sistemlerine sentetik hortum veya contalar kullanıldığı için garanti belgeleri biyodizel kullanımını kapsar.

Setan sayısı, yanma özelliklerinin göstergesidir. Setan sayısı yanmanın ne kadar kolay oluştuğunu ve yanmanın düzgünlüğünü ölçer. Setan sayısı arttıkça yanma daha iyi olur. Setan sayısı; yanma kararlılık sürülebilirlik, gürültü ve CO ve HC emisyonları gibi bir çok motor performans parametresini etkiler. Biyodizelin setan sayısının klasik dizel yakıtından yüksek olması yanma veriminin yüksek olmasını sağlar²⁵.

Biyodizeli oluşturan C16-C18 metil esterleri doğada kolayca ve hızla parçalanarak bozunur, 10.000 mg/l'ye kadar herhangi bir olumsuz mikrobiyolojik etki göstermezler. Suyu bıraktığında biyodizelin 28 günde % 95'i, motorinin ise % 40'ı bozunabilmektedir.

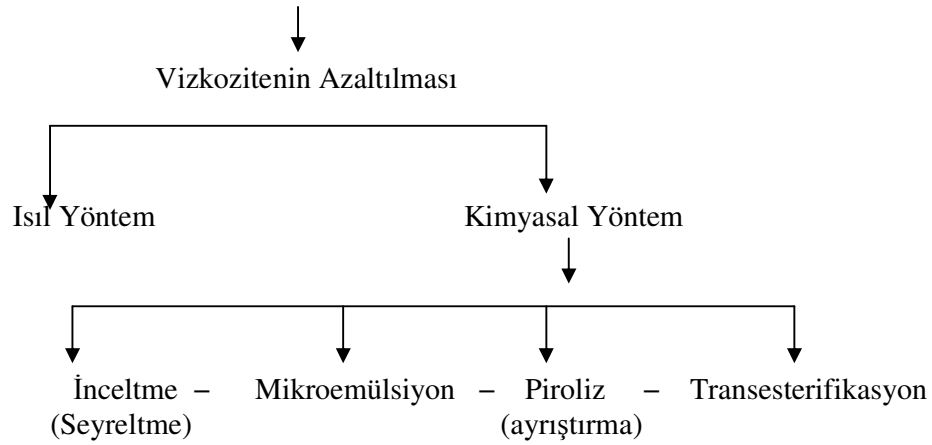
3.2.2. Bitkisel Yağların Dizel Motorlarında Kullanılabilirliğini İyileştirme Yöntemleri

Bitki yağları genellikle serbest yağ asitleri, fosfolipitler, steroller, su, koku vericiler ve diğer safsızlıklar içerir. Bundan dolayı yağ doğrudan yakıt olarak kullanılamaz. Bu sorunları

aşmak için yağ, transesterifikasyon (yeniden esterleşme), piroliz, mikroemülsiyon ve inceltme işlemleriyle kimyasal olarak modifiye edilir. Bunlar arasında transesterifikasyon, bitki yağlarından temiz ve çevreye zarar vermeyen yakıt üretiminde önemli bir adımdır.

Biyodizel, sıkıştırılmalı yanma motorlarında kullanılmak üzere bitki yağı ve hayvansal yağlar gibi yenilebilir gıda türlerinden elde edilen uzun zincirli yağ asitlerinin mono alkil esterleridir. Klasik yakıtların yerine kullanılabileceği düşünülen biyodizel genellikle metanol ile transesterifikasyon ile bitki yağlarındaki trigliseritlerden hazırlanabilen yağ asidi metil esterlerinden oluşmuştur. Oluşan biyodizel, ana özellikleri yönüyle klasik dizel yakıtına oldukça benzerdir.

Bitkisel Yağların Yakıt Özelliklerinin İyileştirme Yöntemleri



Şekil 3.2. Bitkisel yağların yakıt özelliklerinin iyileştirilmesi²⁶

Isıl yöntemde, yakıt olarak kullanılacak olan bitkisel yağların, ön ısıtma ile sıcaklığının yükseltilmesi, viskozitenin azaltılması amaçlanmaktadır. Ancak, bu yöntemin hareketli bir araç motorunda uygulama zorluğu vardır.

Kimyasal yöntem ise dört alt gruba ayrılmaktadır. Bunlar; inceltme, mikroemülsiyon oluşturma, piroliz ve transesterifikasyon'dur. Bu yöntemler aşağıda kısaca açıklanmıştır.

3.2.2.1. İnceltme

Bitkisel yağların belirli oranda dizel yakıtı ile karıştırılarak inceltilmesi işlemidir. Ziewski ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, hacim olarak % 25 ayçiçeği yağı - % 75 dizel yakıtından oluşan karışımın 40 °C 'deki viskozitesi 4.88 mm²/s olarak bulunmuştur. ASTM standartlarında dizel yakıtı için belirlenen üst sınır değeri 40°C için 4.0 mm²/s'dir. Bu nedenle hacim olarak % 25 ayçiçeği yağı - % 75 dizel yakıtı karışımının direkt enjeksiyonlu dizel motorlarında kullanılamayacağı belirlenmiştir.

% 75 dizel yakıtı-% 25 yüksek oleik asitli aspir yağı karışımının viskozitesi 40 °C'de 4.92 mm²/s olarak tespit edilmiştir. Bu karışımın 200 saatlik Motor üreticileri Birliği (EMA) testinde başarılı olduğu belirtilmiştir. Aspir yağının daha az doymamışlık içermesi bu karışımı, ayçiçeği yağıyla oluşturulan karışıma üstün kılmaktadır²⁷.

Bu yöndeki bir başka çalışmada kolza yağı ağırlıkça % 10 oranında dizel yakıtına katılmış ve bu yağın dizel yakıtı özelliklerinde önemli değişmelere yol açmadığı gözlenmiştir. Bu karışım ile dizel motorlarında yapılan laboratuvar çalışmalarından olumlu sonuç alınmış, ayrıca egzoz gazında bazı iyileşmelerin olduğu belirtilmiştir.

3.2.2.2. Mikroemülsiyon oluşturma

Bitkisel yağların viskozitesini düşürmek için, metanol veya etanol gibi kısa zincirli alkollerle mikroemülsiyon oluşturulmaktadır. Böylece viskozite değeri düşmektedir. Mikroemülsiyon, normalde karışmayan iki sıvı ile bir veya daha fazla amfifilin biraraya gelmesiyle oluşur. Bu yöntemle petrolden tamamen bağımsız alternatif dizel yakıtları meydana getirmek mümkün olabilmektedir.

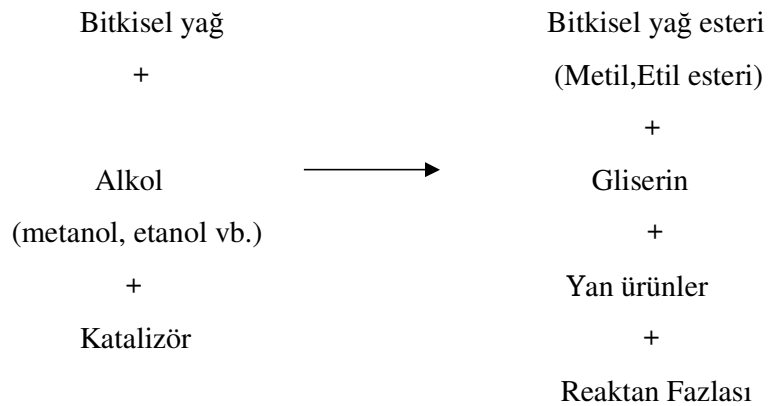
3.2.2.3. Piroliz

Piroliz veya kriting kimyasal bağların daha küçük moleküller oluşturmak üzere kırılması işlemidir. Bitkisel yağların piroliz ürünlerini elde etmek için iki yöntem vardır. Bunlardan biri, bitkisel yağı ısı etkisiyle kapalı bir kaptan parçalamak, diğeri ise standart ASTM distilasyonu ile ısı parçalanma etkisinde tutmaktır. Bu ikinci yöntem ile yapılan bir

çalışmada, soya yağından elde edilen distilatının saf bitkisel yağa göre, dizel yakıtına daha yakın özellikler taşıdığı gözlenmiştir.

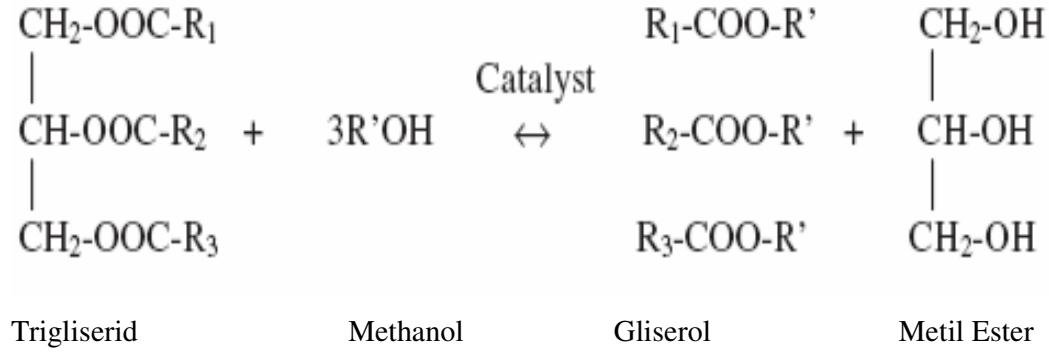
3.2.2.4. Transesterifikasyon

Bitkisel yağların dizel yakıt alternatifi olarak uygunlaştırılmasında izlenen en önemli kimyasal yöntem transesterifikasyon veya diğer adıyla alkoliz reaksiyonudur. Transesterifikasyon, bir bitkisel yağın küçük molekül ağırlıklı bir alkolle asit veya baz katalizörlüğünde gliserin ve yağ asidi esteri oluşturmak üzere reaksiyona girmesidir²⁸. Bitkisel yağlarla transesterifikasyon uygulanması Şekil 3.3.verilmiştir.



Şekil 3.3. Bitkisel Yağın Transesterifikasyonu

Bu işlemde metanol kullanılmışsa buna metanoliz denir. Trigliseritin metanolizi Şekil 3.4’de gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Trigliseritin metanolizi

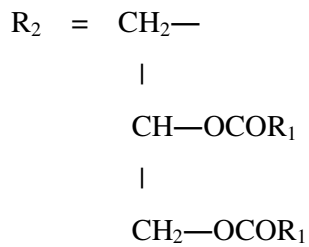
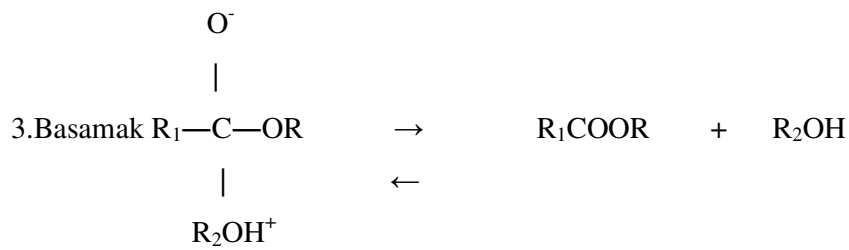
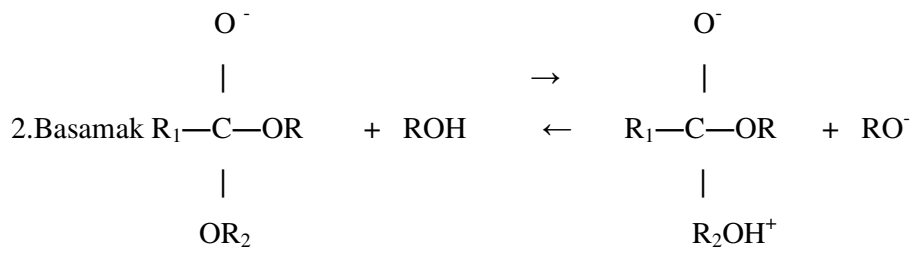
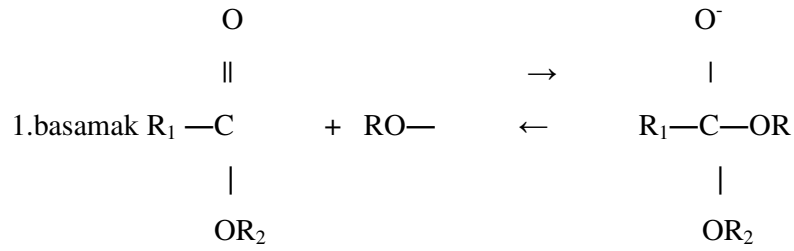
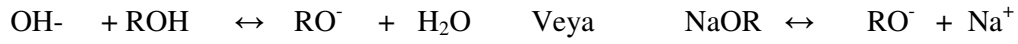
Transesterifikasyon, geri dönüşlü reaksiyonlardan biridir ve reaktiflerin karıştırılmasıyla ilerlemeye başlar. Bununla beraber, bir katalizörün (güçlü bir asit veya baz) varlığı dönüşümü hızlandırır.

3.2.2.4.1. Transesterifikasyon Kinetiği ve Mekanizması

Trigliseritlerin transesterifikasyonu yağ asidi alkil esterleri ve gliserol üretir. Gliserol tabakası reaksiyon kabının altına yerleşir. Digliseritler ve monogliseritler bu işlemde ara üründür. Transesterifikasyon mekanizması şekil 3.5’de gösterilmiştir.

Basamaklı reaksiyonlar geri dönüşlüdür ve dengeyi ester oluşumuna doğru kaydırmak için alkolün aşırısı alınır. Aşırı alkol varlığında ileri doğru olan reaksiyon yalancı birinci derecedendir ve geri reaksiyonun ikinci dereceden olduğu bulunmuştur. Alkali ile katalizlendiğinde transesterifikasyonun daha hızlı olduğu gözlenmiştir.

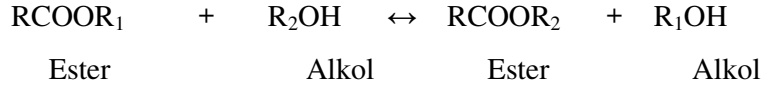
Alkali katalizli transesterifikasyonun mekanizması Şekil 3.5’de gösterilmiştir. Birinci basamakta alkoksit iyonu, trigliserit molekülünün karbonil karbonuna hücum ederek tetrahedral bir ara ürünün oluşmasına neden olur. Bu ara ürünün bir alkol ile reaksiyonu ikinci basamakta alkoksit iyonu oluşturur. Son basamakta tetrahedral araürünün yeniden düzenlenmesi ester ve digliserit meydana getirir⁵.



$\text{R}_1 =$ Yağ asidinin karbon zinciri

$\text{R} =$ Alkolün alkil grupları

Şekil 3.5 Baz Katalizli Transesterifikasyonun Mekanizması



Transesterifikasyon Brownsted asitler ile tercihen sülfonik ve sülfürik asitler ile katalizlenebilir. Bu katalizörler çok yüksek verimle alkil ester oluştururlar, ancak bu reaksiyonlar yavaştır, dönüşümü tamamlamak için 100 °C'den daha yüksek sıcaklık ve 3 saatten daha çok zaman gerektirir.

Soya fasulyesi yağının metanolizi % 1'lik H₂SO₄ varlığında alkol/yağ molar oranı 30:1 olmak üzere çalışıldı.65°C sıcaklıkta dönüşümün 20 saatte tamamlandığı gözlenirken aynı miktarda katalizör ve alkol kullanılarak 117°C'deki bütanoliz ve 78°C'deki etanoliz sırasıyla 3 ve 18 saatte tamamlandı.⁵

Transesterifikasyon işlemi, reaksiyon koşullarına bağlı olarak değişik faktörlerden etkilenir. Bu faktörlerin etkileri aşağıda açıklanmıştır⁵.

3.2.2.4.2. Serbest Yağ Asidi ve Nemin Etkisi

Serbest yağ asidi ve nem içeriği bitki yağının transesterifikasyon reaksiyonunun uygulanabilirliğini belirlemede anahtar parametrelerdir. Baz katalizli reaksiyonunun bitmesi için %3'ten az serbest yağ asidi (FFA) değeri gereklidir. Yağın asitliği arttıkça Dönüşüm verimi düşer. Hem aşırı hem de yetersiz katalizör miktarı; sabun oluşmasına yol açabilir⁵.

Bitki yağlarının içeriğinde bulunan yüksek oranda serbest yağ asidi ve su, transesterifikasyon reaksiyonunda her zaman negatif bir etkiye sahiptir. Reaksiyonda suyun varlığı, serbest yağ asidinin varlığından çok daha büyük bir etki gösterir. Yağdaki serbest yağ asidi ve su, reaksiyonun sabunlaşmasına neden olur ve katalizörün etkinliğini azaltır²¹.

3.2.2.4.3. Katalizörün Türü ve Derişimi

Transesterifikasyon reaksiyonu alkaliler, asitler, veya enzimler tarafından katalize edilebilir. Genellikle asit katalizörler olarak sülfürik, fosforik, hidroklorik ve organik sülfonik asitler; alkali katalizör olarak da NaOH, KOH, karbonatlar ve sodyum metoksit, sodyum etoksit, sodyum peroksit gibi alkoksitler kullanılır. Aynı zamanda lipitler de biyokatalizör

olarak kullanılabilirler. Asit katalizörlü transesterifikasyon, alkali katalizörlüden çok daha yavaştır⁵.

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

Son zamanlarda, Kusdiana ve Saka (16), süper kritik metanol metoduyla, 350°C, Mpa, 240 s ve 1:42 molar oranlı reaksiyonla kanola yağını biyodizele dönüştürerek optimum verimi elde ettiklerini belirtmişlerdir. Reaksiyon sonuçları Tablo 3.6'da verilmiştir²¹.

Ham Madde	Serbest yağ asidi oranı(wt%)	Su oranı (wt%)	Alkali katalizörlü Metil ester oranı(wt%)	Asidik katalizörlü Metil ester oranı(wt%)	Süper Kritik metanol Metil ester oranı(wt%)
Kanola yağı	2.0	0.02	97.0	98.4	98.5
Palmiye yağı	5.3	2.1	94.4	97.8	98.9
Atık kızartma yağı	5.6	0.2	94.1	97.8	96.9
Atık palmiye yağı	>20.0	>61.0	-	-	95.8

Tablo 3.6. Alkali katalizörlü, Asidik katalizörlü ve süper kritik metanollü reaksiyonun karşılaştırılması

Sığır yağının metanolizinde, NaOH, NaOMe katalizörleriyle çalışıldı. Bu iki katalizör karşılaştırıldığında NaOH ve NaOMe katalizörlerinin maksimum aktiviteleri sırasıyla sığır yağının kütlece % 0.3 ve % 0.5 e ulaştılar. Sodyum metoksit başlıca sodyum tuzları olmak üzere bir çok yan ürünün oluşmasına neden olmaktadır. Ayrıca bu katalizör için çok kaliteli yağ gereklidir.

3.2.2.4.4. Alkolün Türü

Genellikle transesterifikasyon reaksiyonunda metil, etil, propanol ve bütanol 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 methanol, ethanol ve bütanol kullanarak alkollerin reaksiyona etkisini inceledi. 1 saatlik reaksiyonun sonunda yaklaşık % 96-98 oranında soya metil esteri elde ettiler.

Canakci ve Van Gerpen asidik katalizörlü reaksiyonlarla alkollerin etkisini incelemek için oda sıcaklığında metil alkollü sülfürik asit (% 3) çözeltisi hazırladılar. Çözelti soya yağına 60,45 °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. Tablo3.7 .de gösterildiği gibi buldular²¹.

Alkolün Tipi	Kaynama Noktası	Reaksiyon sıcaklığı(C)	Ester Dönüşümü(%)	Elde edilen esterin Yoğunluğu
Metanol	65	60	87.8	0.8876
2-Propanol	82.4	75	92.9	0.8786
1-Bütanol	117	110	92.1	0.8782
Etanol	78.5	75	95.8	0.8814

Tablo3.7. Alkol tipinin ester Dönüşümü ve Yoğunluğu Üzerine Etkisi

3.2.2.4.5. Alkolün Yağa Molar Oranı

Ester ürünlerini etkileyen en önemli parametlerden birisi de alkol – trigliserid molar oranıdır. Stokiyometrik transesterifikasyon reaksiyonu, 1 mol gliserid ile 3 mol alkol

reaksiyona girerek 3 mol yağ asidi ile 1 mol gliserol oluşturur. Yüksek molar oranlı reaksiyonlarda çok daha kısa sürede daha yüksek oranda ester dönüşümü gerçekleşmektedir. Tomosevic ve Siler-Marinkovic kızartma yağından biyodizel üretimi ile ilgili yaptıkları çalışmada molar oranın ve katalizörün ester dönüşümü üzerine etkisini incelediler. Katalizör olarak % 1,5; %1; % 0,5 kütleli 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 görülmüştür²¹.

3.2.2.4.6. 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. Encinar ve ark sıcaklığın reaksiyon üzerine etkisini incelediler. Reaksiyonu %1 kütleli oranda 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 oranında da bir artış olduğunu buldular²¹.

3.2.2.4.7. Reaksiyon Süresinin Etkisi

Ester dönüşümü reaksiyon süresinin uzamasıyla artmaktadır. Canakci ve Van Gerpen, bir plot ünite kurarak yüksek oranda serbest yağ asidi içeren yağların, biodiesel 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 tablo14.6. da verilmiştir. Ester dönüşümü arttıkça gliserin oranının azaldığını tespit ettiler²¹.

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

Tablo 3.8. Transesterifikasyon reaksiyonu süresince gliserin değişimi

3.2.2.4.8. Karıştırma Şiddeti

Transesterifikasyon reaksiyonunda karıştırma önemlidir. Çünkü yağlar, sodyum hidroksit metanol çözeltisiyle karışmaz. İki faz karıştırıldığında ve reaksiyon başlatıldığında artık karıştırmaya gerek yoktu. Başlangıçta sığır yağının transesterifikasyonu üzerine karıştırmanın etkisi Ma vd. tarafından çalışıldı. Karıştırılmadan reaksiyon olmadı ve reaktördeki karıştırılan erimiş sığır yağına NaOH- MeOH eklendiğinde karıştırma hızı önemsizdi. Metil esterlerin verimini belirlemede reaksiyon süresi kontrol edici faktördü. Bu durum karıştırma hızının karıştırma ihtiyacının üç katını aştığını gösteriyor²¹.

3.2.2.4.9. Organik Çözümler Kullanmanın Etkisi

Soya yağının 40°C deki (metanol –yağ mol oranı) metoksit baz katalizli metanoliz metil ester oluşumunun 30°C deki bütanolizden daha yavaş olduğunu gösteriyor. Bu durum metanolizin sadece metanol fazında meydana geldiği iki fazlı reaksiyonun sonucu olarak yorumlanır. Metanoldeki düşük yağ derişimi reaksiyon hızının yavaş olması bir başlatma periyoduna neden olur. Ara ürün mono ve digliseritler tercihen metanol içinde kalıp reaksiyona girerler. Böylece ikinci derece kinetikten sapmanın nedeni belirlenmiş olur. Hidroksit iyonu katalizli metanoliz içinde aynı açıklama geçerlidir.

Reaksiyonu tek bir fazda yürütmek için tetrahidrofur, 1,4 dioksan ve dietiler gibi çözümler test edildi. Diğer çözümler vardysa da ilk çalışma tetrahidrofur ile yapıldı.6:1 metanol-yağ oranında metanolün her hacmi için 1.25 hacim tetrahidrofur eklenmesi metanoliz hızının çok arttığı ve bütanoliz kadar hızlı olduğu yağ dominant faz sistemi oluşturur. Özellikle THF seçildi; çünkü 67 °C olan kaynama noktası metanolün kaynama

noktasından sadece iki derece daha yüksektir. Bu nedenle reaksiyonun sonunda reaksiyona girmeyen metanol ve THF kko-destile edilip geri dönüştürülebilir.

THF kullanarak soya yağının transesterifikasyonu değişik sodyum hidrosit derişimlerinde metanol ile yürütüldü.1 dakika sonra % 1,1, 1.3, 1.4 ve 2.0 lık sodyum hidroksitin ester içeriği sırasıyla % 82.5, 85, 87 ve 96.2 idi. Sonuçlar gösteriyor ki hidroksit derişiminin ağırlıkça % 1.3 e kadar artırılabilir ve bu durum 15 dakika sonra %95 lik metil ester oluşturur. Benzer şekilde % 1 lik NaOH katalizörüyle 0.87 hacim oranıyla THF/MeOH kullanılarak Hindistan cevizi yağının esterleşmesinde 1 dakikada dönüşüm % 99 du.

Yağ asitleri ve trigliseritlerin bir karışımının esterleşmesi için tek-fazlı bir işlem yapıldı. Bu işlem, metanol ve etenolden seçilen bir alkolde yağ asitleri ve trigliseritin tek fazlı bir çözeltisini oluşturmadan meydana gelir. Bu alkolün trigliserite oranı 15:1-35:1 idi. Bu çözelti ayrıca tek faz oluşturacak bir miktarda bir ko-çözücü içeriyor. Birinci adımda yağ asidinin esterleşmesi için bir asit katalizör eklenir. Bir süre sonra asit katalizör nötralleşir ve trigliseritlerin transesterifikasyonu için bir baz katalizör eklenir. Bir süre sonra esterler çözüldüden ayrılır.

Doğal olarak oluşan yağlarda ve bitki ve hayvanlardan elde edilen yağlarda bulunan yağ asidi gliseritlerinin metanolizi ve etanolizi için daha ileri bir işlem araştırıldı. Bu işlem tek fazlı bir reaksiyon karışımı oluşturmak için bir ko-çözücü eklenerek metanol veya etanol içindeki yağı çözümlü hale getirmeden oluşuyor. Bu işlemler atmosfer sıcaklığında, atmosferik basınçta ve karıştırılmadan genellikle 20 dakikadan daha az zamanda hızla ilerledi. Ko-çözücü yağı metanolde çözümlü hale getirerek ve böylece reaktiflerin temasını artırarak reaksiyon hızını artırır. Bu işlem ile elde edilen düşük alkil yağ asidi monoesterleri biyo yakıt olarak kullanılabilir ve dizel yakıtın yerine veya katkı maddesi olarak kullanılabilir⁵.

3.2.2.4.10. Değişik Koşullarda Transesterifikasyon

Palmya yağı, organik bir çözücünde 70°C de sodyum metoksit katalizörlüğünde sürekli olarak transmetilendir. Toluenin palmya yağına optimum oranı 1:1 dir.(Hacimce).Metanolün yağa mol oranı 13:1 olduğunda transmetilasyon 60 saniyede % 96 tamamlandı. Metanolün yağa düşük mol oranında (9:1 ve 5.8:1) palmya yağı metil ester verimi sırasıyla %84 ve 58 di.Benzen, transmetilasyon için iyi bir çözücüydü,ancak palmya yağı metil esteri verimi toluenden biraz daha azdı.Tetrahidrofuran,transmetilasyonu hızlandırmadı.

Hareketsizleştirilmiş lipaz ile akışlı süperkritik karbon dioksit içinde trigliseritlerin doğrudan metanolizi yapıldı. Reaksiyon sistemi, substrat eklenmesi için iki şırınga pompasından oluşuyor. Mısır yağı karbondioksite 4ml/dak'lık bir hızla pompalandı ve metanol \geq %98 yağ asidi metil esteri vermek üzere 5ml/dak da pompalandı. Soya parçalarının doğrudan metanolizi de benzer bir verimle FAME verir. Bu birleşik ekstraksiyon 17.2MPa ve 50°C te yapıldı.

Süperkritik metanoldeki kolza tohumu yağının transesterifikasyon reaksiyonu katalizör kullanılmadan yapıldı. 350 °C ve 400 °C ye ön ısıtılan takım türü reaksiyon kabında 45-65 m Pa basınçta ve kolza tohumu yağının metanole mol oranı 1:42 olan bir deney yapıldı. Sonuç olarak 350 °C'ye ön ısıtma yapılarak metanolün 450 saniye süperkritik işlemin kolza tohumu yağını metil esterlerine dönüştürmek için yeterli olduğu ve her ne kadar hazırlanan metil esterler temel olarak bazik bir katalizörle yapılan yaygın yöntemle elde edilenlerin aynısıysa da hazırlanan metil esterlerin veriminin bazik katalizörle yapılan esterlerin veriminden daha yüksek olduğu gösterildi. Ayrıca katalizör kullanılmadığından bu yeni süperkritik metanol işleminin daha kısa reaksiyon süresi ve daha basit saflaştırma prosedürü gerektirdiği bulundu⁵.

Ticari olarak satılan ham yağlar önemli miktarda serbest yağ asitleri içerir. Klasik ticari işlem ile biyodizel üretilmesinin transesterifikasyon reaksiyonlarında bu serbest yağ asitlerinin alkali katalizör ile reaksiyona girip sabunlaşmış ürünlerin saflaştırılması gerekir. Ayrıca üretim süreci uzundur ve maliyeti pahalıdır⁵.

3.2.3. Bitkisel Yağların Olumlu ve Olumsuz Özellikleri

Yapılan araştırmalarda bitkisel yağların olumlu ve olumsuz özellikleri incelendiğinde, bitkisel yağların durumu şöyle özetlenebilir..

—Yağ bitkileri üretilen alanın %10'undan elde edilen bitkisel yağın yakıt olarak enerjisi, geriye kalan %90'lık alanın üretim faaliyetlerinde kullanılacak enerjiyi karşılayabilecek düzeydedir.

—Bitkisel yağlar yenilebilir enerji kaynaklarındandır.

—Ön yanma odalı dizel motorlarında fazla değişiklik yapılmadan hemen kullanabilmektir

—Bitkisel yağlar iyi karışım oluşturabilme yeteneğine sahiptir.

—Bitkisel yağ kullanılan motorlarda özellikle düşük sıcaklıklarda ilk hareket zorluğu çekilir.

—Motor elemanlarında Biriken karbon artıkları, motorun çalışmasını olumsuz yönde etkiler.

—Viskozitenin düşürülmesi için yakıt üzerinde bazı işlemlerin yapılması gerekir.

—Yağlama yağında incelme görülür.

—Segman yapışmasına neden olabilir.

—Yakıt filtresi tıkanmasının önlenmesi için yakıtın önceden filtre edilmesi ve sakızlaşmanın önlenmesi gerekir.

—Düşük ısı değeri nedeniyle, aynı gücün elde edilmesi için özgül yakıt tüketimi yükselmektedir.

—Uzun süreli depolamada, yağlar kimyasal tepkimeye girerek asit oluştururlar.

Ülkemizde petrol kaynaklarının yetersiz olması diğer yandan yaşanan enerji krizleri, alternatif enerji kaynaklarını gündeme getirmektedir. GAP projesi ile her yıl 150.000 hektar alanın sulu tarıma açılarak, toplam 1.7 milyon hektar alanın sulanması planlanmaktadır. Bu büyük projenin sadece yağlı tohum üretiminde %73 gibi oldukça büyük bir artışa neden olacağı tahmin edilmektedir²⁹.

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Goering ve ark (1982) bitkisel yağ oranları yüksek olan 11 yağ bitkisi yağının kimyasal ve yakıt özelliklerini belirlemişlerdir. Bitkisel yağlara, dizel yakıtı için uygun olan ASTM testleri uygulamışlar, bu testler sonucunda bitkisel yağların yakıt özellikleri ile ilgili problemlerini ortaya çıkarmışlardır. Yağ örneklerini kimyasal olarak analiz etmişler ve belirli yakıt özellikleri ile kimyasal bileşimleri arasında bir bağ kurmuşlardır.

Yağların yüksek setan oranı, uzun indüksiyon periyodu, düşük viskozite, düşük donma noktası ve düşük akma noktasının değerlendirilmesi sonucunda; Goering ve ark mısır, kolza, susam, pamuk tohumu ve soya yağlarının bu özelliklere göre en iyi kombinasyona sahip olduğunu göstermişlerdir³⁰.

Peterson ve ark (1983), dizel yakıtı ile bitkisel yağların farklı oranlardaki karışımlarının fiziksel özelliklerini ve viskozite-sıcaklık ilişkilerini çalışmışlardır. Kısa süreli çalışmalarda motor karakteristik değerlerini, uzun süreli çalışmalarında ise yakıtın motora olan olumsuz etkilerini incelemişlerdir. Çalışmalarında aşağıdaki sonuçları elde etmişlerdir:

- Silindir için fiziksel ve kimyasal problemlerin başında bitkisel yağların yüksek viskozite ve polimerizasyon eğiliminin geldiğini,
- Viskoziteyi azaltmak için ön ısıtma yönteminin başarılı olmadığını,
- Bitkisel yağlarla yapılan kısa süreli çalışmalarda motor performanslarında güç ve yakıt tüketiminin dizel yakıtına göre eşit bulunduğunu,
- Değişen devir sayılarında ve maksimum güçte, kısa süreli çalışmalarda motor arızalarına rastlanmadığını,
- Linoleik aspir yağının kullanımında yapışkanlık, korozyon ve gömlek üzerinde anormal sonuçlar vermediğini tespit etmişlerdir³¹.

Zubik ve arkadaşları (1984), Case 188 D marka, 4 silindirli, 4 zamanlı, hava soğutmalı bir diesel motorunda %20/80 AY/No 2-D karışımı ve AME kullanarak egzoz emisyon değerlerini belirlemeye çalışmıştır. Egzoz emisyon değeri sürekli akışta kontrol edilmiş, 1800 d/d'da CO ve NOx değerleri her üç yakıt için birbirlerine yakın olduğu, normal çalışma şartlarında HC değeri No 2-D ile en düşük olduğu, bununla birlikte hafif yüklerde de No 2-D'nin HC emisyon değeri diğer iki yakıtta göre daha düşük olduğu belirtilmektedir³².

Mazed (1984), yaptığı araştırmada No 2-D, fıstık yağı(FY), SY(soya yağı) ve PY(pamuk yağı)'nı tek silindirli iki ayrı dizel motorunda 3000 d/d'da motor gücü No 2-D ile 2,98, FY ile 2,86, SY ile 2,98 ve PY ile 2,98 kW, Deutz FIL511W motoru ile 2500 d/d 'da motor gücü No 2-D ile 8,43, FY ile 8,0, SY ile 8,24 ve PY ile 8,16 kW olarak belirlenmiştir. Lister LT1 motorunda FY ile elde edilen güç diğer üç yakıttan düşük ve üç yakıt ile elde edilen güç birbirine denk, Deutz FIL511W motoru ile en yüksek güç No 2-D ile elde edilmiş, BY'ların ürettikleri güçlerin bundan daha düşük olduğu belirtilmektedir. Teknik verim Lister LT1 motorunda No 2-D ile 26,5, FY ile 23,9,SY ile 23,93 ve PY ile 28,73, FY ile 27,52, SY ile 28,03 ve PY ile 28,04 olarak belirlenmiştir. Her iki motor ile yapılan testlerde de BY'ların termik verimi No 2-D termik verimden daha düşük, özgül yakıt tüketiminin No 2-D özgül yakıt tüketiminden daha yüksek olduğu belirtilmiştir³³.

Gürtuna ve ark.(1989), bitkisel yağların dizel yakıtına alternatif olarak kullanılma yöntemlerini ve Türkiye açısından alternatif yakıt olarak önemini incelemiştir.

Bitkisel yağların olumsuz özelliklerini aşağıdaki gibi sıralamışlardır;

—Viskozitelerinin yüksekliğinin kullarındaki en büyük engel olduğu, yüksek viskozitenin enjeksiyon sırasında damlacık boyutunu büyüttüğü bunun da yanmayı engellediği,

—Yanmanın tam olmayışı yanma odasında karbon birikmelerine, yanmamış yakıtın yağlama yağına karışmasına ve böylece yağın seyrelmesine neden olduğunu,

—Yanma odasında biriken yakıtın enjektör üzerinde koklaşma oluşturduğunu,

—Bitkisel yağların doymamışlık derecelerine göre, motorun yağlama yağında farklı oranlarda polimerleşerek yağın viskozitesini artırdığını, bunun da motorda arızalara yol açtığını,

—Bitkisel yağların düşük sıcaklıklarda katılaşma eğilimi gösterdiğini, bunun giderilmesi içinde dizel yakıtı ile karıştırma veya ön ısıtma uygulamak gerektiğini bildirmişlerdir³⁴.

Körbitz (1990), Avustralya'da üretilen bitkisel yağların dizel yakıtı yerine kullanım olanaklarını incelemiştir. Çalışmasında; biyodizelin, dizel yakıtından daha çok çevre dostu olduğunu, emisyon değerlerinin dizel yakıtına benzer, hatta bazı değerlerinin daha iyi olduğunu bildirmiştir.

Ayrıca, özel araçlar, kamyonlar ve kamu araçlarında da benzer denemelerin yapıldığını ve şimdiye kadar hiçbir sorunla karşılaşılmadığını belirtmiştir.¹⁴

Erdoğan (1991), bitkisel yağların yakıt olarak kullanım olanakları üzerinde durmuştur. Bitkisel yağların dizel motorlarında doğrudan yakıt olarak kullanılmadığını, problemlerin çıktığını ve kullanılabilmesinin yöntemlerini belirterek, bu yöntemler sonucunda bitkisel yağların dizel motoruna olan olumlu ve olumsuz etkilerini araştırmıştır³⁵.

Scharmer (1991), dizel yakıtına alternatif olarak, bitkisel yağ metil esteri (biyodizel) ve özel motorlar için doğal dizel üretim yöntemlerini sunmuştur. Araştırmacı aynı zamanda biyodizel in ekonomik analizini yaparak, kanola yağı metil esterinin (RME) madeni yağ vergisi kapsamına girmediğinden, dünya bitkisel yağ piyasasına 0.8 DM/L fiyatından verilebilebileceğini ve bu fiyatla 1.16 DM/L olan dizel yakıtına rakip olabileceğini belirtmiştir.

Ayrıca araştırmacının bildirdiğine göre, Mercedes firması da alternatif dizel yakıtı olarak, bitkisel yağ metil esterinin kullanımı konusunda yaptığı çalışmalarda; kolza yağı metil esteri ile yapılan çalışmada 4 silindirli, 63 kW gücünde bir motor, ve palmye yağı metil esteri ile yapılan çalışmada ise 6 silindirli 96 kW gücünde motor kullanıldığını belirtmiştir.

Denemelerin değerlendirilmesi aşağıdaki gibi özetlenmiştir;

—Bitkisel yağ metil esterinin geleneksel dizel motorda herhangi bir değişiklik yapılmadan kullanılabilceği,

—Bitkisel yağ esterinin saf veya karışım halinde dizel motorda kullanılabilceği,

—Bitkisel yağ esterinin zehirsiz, biyolojik olarak tamamen işlenebilir ve kullanımının tehlikesiz olduğu,

—Bitkisel yağ metil esterinin yakıt tüketimlerinin dizel yakıtı tüketimine yakın olduğu,

—Yakıtın ısınması ve akışı için araçta ek önlemlerin gerekmediği,

—CO emisyonunun pratikte değişmediği, NO_x emisyonunun biraz yükseldiği ve bu yükselmenin, motorda yapılacak basit bir püskürtme ayarı ile engellenebileceği,

—Açığa çıkan gazda SO₂, kurşun ve halojenlerin bulunmadığı, ayrıca is ve karbon açısından dizel yakıtından çok daha iyi olduğu bildirilmiştir³⁶.

Schrottmaier (1993), biyodizelin'in Avusturya tarımında yeni bir ürün olarak ele alınması gerekliliği üzerinde durmuştur. Çalışmasında yağlı tohumların ekiminin teşvikinden dolayı, biodiesel üretiminin başlatılabilmesinin öncelikle politik bir karar olduğunu belirtmiştir. Özellikle, kanoladan biyodizel üretimi ile Avrupa'da finanse edilemeyecek derecede fazla olan tahıl üretimini azaltabileceği ve Avrupa tarımında boş bırakılmasına karşı

bir alternatif olabileceği üzerinde durmuştur. Bunun politik bir karar olarak, teknik ve işletme açısından gerekli bütün şartları da sağlayabileceğini belirtmiştir³⁷.

Höck 1994, Almanya Devlet Denetleme Kuruluşu (SVGS) ve Bavyera Eyaletinin Gıda, Tarım ve Orman Bakanlığı tarafından finanse edilen çalışmasında, bitkisel yağların yakıt olarak kullanım olanaklarını arştırmıştır. Araştırmasında, yakıt olarak rafine kanola yağı, kanola yağı metil esteri ve diesel yakıtı olmak üzere üç farklı yakıt kullanılmıştır. Çalışmalarda SVGS'nin 55 adet traktör ve iş makinesi ile 7 adet motorlu taşıt olmak üzere bütün arazi araçları kullanılmıştır. Traktörler toplam olarak 35 000 çalışma saatine ve diğer araçlar da 500 000 km'ye ulaşmışlardır. Çalışmalarda meydana gelen arızaları aşağıdaki gibi bildirmiştir.

- Bazı araçların yakıt boruları ve rekorlarında arıza ortaya çıktığı,
- Çuhadan oluşan yakıt filtresinin bozulduğu, bunun sonucunda bir enjektörün arızalandığı,
- Traktörlerin yağlama yağında incelme görüldüğü
- Bir yakıt pompasında tıkanma olduğu,
- Eski motorlarda, özellikle boşta çalışırken beyaz duman çıktığı,
- Yakıt filtresinde tortulaşma meydana geldiği,
- Traktör sürücüleri tarafından egzoz gazının kokusu hoş bulunmadığı ve bunun özellikle soğuk motorlarda daha belirgin olduğu belirtilmiştir.
- Kolza yağından üretilen farklı yakıtlardan elde edilen sonuçlar ise;
- Motorun saf bitkisel yağ kullanımına uygun olmadığı,
- Yakıtların kış aylarında'da kullanılabileceği kış aylarında motorun ilk çalışmasının sorun çıkarmadığı,
- Büyük ölçüde motor üzerinde teknik bir değişim olmadan RME (Kanola yağı metil esteri) kullanılabileceği
- Kolza ve kolza metil esteri kullanımı sonucu atmosferdeki CO₂ oranının azaltılmasının mümkün olacağı,
- Bitkisel yağların esas avantajının, yağların biyolojik olarak çözünebilir olduğu özellikle gemilerde, koruma altındaki su bölgelerinde, endüstri bölgelerinde veya benzer şekilde hassas bölgelerde kullanılması daha da anlamlı ve kaçınılmaz olacağı sonucuna varmışlardır³⁸.

Alibaş ve Ulusoy (1995), bitkisel yağların dizel motorlarında yakıt olarak kullanım olanaklarını ve yöntemlerini araştırmışlardır. Sonuç olarak, motorda değişiklik yapmadan %25 bitkisel yağ + %75 dizel yakıt karışımının doğrudan kullanılabileceğini ortaya koymuşlardır. Türkiye'nin petrol kaynaklarının sınırlı olması ve GAP projesiyle toplam 1.7 milyon hektar alanın sulu tarıma açılması durumunda, yağlı tohum üretiminde %73'lük bir artış olabileceğini belirlemişlerdir³⁹.

Rick ve Reisewitz (1995) , 1990-91 yıllarında RGH Hannover firması ve FENDT traktör fabrikası, biyodizelin tarım traktörlerinde kullanımı konusunda denemeler yapmışlardır. Bu denemeler, Nidesachsen Tarım Bakanlığı'nın desteğiyle gerçekleşmiştir. Denemelerde farklı yapıda 40 adet traktör kullanılmıştır.

Sonuç olarak, araştırmacılar biyodizel kullanımı konusunda elde ettikleri ortak sonuçları aşağıdaki gibi sıralamışlardır.

—Maksimum %5'lik bir verim kaybının, ancak aşırı yük gibi özel durumlarda belirlenebildiğini,

—Yakıt filtrelerinde veya yakıt pompalarında herhangi bir probleme rastlanmadığını, ayrıca motor üzerinde teknik bir değişim olmadan biyodizelin kullanılabilceğini,

—Biyodizelin kış aylarında da kullanılabilceğini, kış aylarında motorun ilk çalışmasının sorun çıkarmadığını,

—Kanola ve kanola metil esteri kullanımı sonucu atmosferdeki CO₂ oranının azaltılmasının mümkün olabileceğini,

—Biyodizelin emisyonlarının zararsız olduğunu ve toprakta hızlı bir şekilde indirgendığını, ayrıca dolun sırasında depodan zehirli gaz açığa çıkmadığı, Biyodizelin iyi bir yağlama yeteneğine sahip olduğunu ve böylece yüksek derecede motor aşınması oluşturmadığını, Biyodizelin yanması sonucunda çevreye atılan zararlı gazların, dizel yakıtına göre; % 15 daha az CO, % 27 daha az HC, sadece % 5 daha fazla NOx, % 22 daha az is ve % 10 daha düşük ısı değeri, buna karşın ortalama yakıt tüketiminin yaklaşık olarak dizelden % 3 daha fazla olduğu sonuçlarını elde etmişlerdir⁴⁰.

Alibaş ve ark. (1993), konvensiyonel dizel yakıtı yerine, yenilenebilir enerji kaynağı durumundaki bitkisel yağların dizel yakıtı olarak kullanılabilme olanakları üzerinde durmuşlardır.

Değişik literatür bilgilerinden yararlanarak çeşitli bitkisel yağlarla yapılan araştırma sonuçlarını, karşılaştırmalı olarak vermişlerdir. Makalede bitkisel yağların dizel motorların, yakıt sistemlerinde yapılacak küçük değişikliklerle kullanılabilceği belirtilmiştir. Bitkisel yağların alternatif yakıt olarak kullanımındaki en önemli problemin, viskozite yüksekliği olduğu belirtilmiştir. Viskozite yüksekliğinin, yakıt sistemlerinde tıkanmalara ve yanma kalitesinin bozulmasına, yanma odasında karbon birikintilerine neden olduğu vurgulanmıştır. Ham yağlardaki bu olumsuz özelliğin, yağ esterleriyle ve dizel yakıtı ile belirli oranlarda karıştırılarak azaltılabileceği belirtilmiştir. Bu olumsuz özelliğin tamamen giderilmesi durumunda, dizel yakıtına alternatif yenilebilir bir enerji kaynağı kazanılmış olacağı üzerinde durulmuştur⁴¹.

Bertram (1993), boş bırakılan tarlalarda koza ekiminin gerekliliği üzerinde durmuştur. Özellikle Alman çiftçiler birliğinin boş bırakılan tarlalarda kolza tohumu ekimi için özel bir strateji oluşturarak girişimlerde bulunduğunu ve bunun içinde 1993 yılında 50000 hektarlık alana kolza ekildiğini ve elde edilen tohumların işlenerek biyodizele dönüştürüldüğünü aktarmaktadır⁴².

Çolak (1994), bitkisel yağların ve kolza yağının dizel motorlarında yakıt olarak kullanma olanaklarını incelemişlerdir. Sonuçta kolza yağının olumlu ve olumsuz özelliklerini şöyle ortaya koymuşlardır.

—Kolza yağının yenilenebilir bir enerji kaynağı olduğu,

—Kolza yağının yanması sırasında oluşan karbondioksitin, bitkilerin fotosentezi ile dengelenebileceği

—Kolza yağının diğer yakıtlarla karışabilme yeteneğine sahip olduğunu,

—Motor elemanlarında biriken karbon artıklarının, motorun çalışmasına olumsuz yönde etkilemediği,

—Viskozitenin düşürülebilmesi için ek işlem gerektirdiği,

—Düşük ısı değerinden dolayı özgül yakıt tüketiminin daha yüksek olduğu vurgulanmıştır⁴³.

Wolfensberger (1994), İsviçre’de bitkisel yakıtların kullanım olanaklarını araştırmış ve çeşitli araçlar (traktörler ve şehir içi otobüsleri) üzerinde yapılan denemeler sonucunda, kolza yağı metil esteri (RME)’nin günümüzde problemsiz, eksiksiz ve çok büyük boyutlarda kullanımı olan tek alternatif yakıt olduğunu tespit etmiştir⁴⁴.

Erdoğan ve Onurbaş (1994) tek silindirli ve direkt püskürtmeli bir dizel motorunda, bazı bitkisel yağların dizel yakıtı ile olan karışımlarını çalışmalarında kullanmışlardır. Yakıt olarak dizel yakıtı,% 25 rafine bitkisel yağ ve %100 bitkisel yağ kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan bitkisel yağlar ayçiçeği, pamuk ve mısır yağlarıdır.

Denemelerde, motora ilk hareketin verilmesinde zorlukla karşılaşılmadığını, karışımlardaki bitkisel yağ oranı arttıkça güçte azalma ve yakıt tüketiminde artış meydana geldiğini bildirmişlerdir. Saf bitkisel yağlarla yapılan çalışmalarda özellikle düşük devirlerde, devir sayısının sık değişimine rastlamış, ayrıca soğutma sistemi ve yağlama sisteminin yetersiz kaldığını saptamışlardır⁴⁵.

Maierhofer (1995), tarım arazilerin boş bırakılması yerine, burada üretilen kolza yağının dizel motorlarında yakıt olarak yararlanılmasını gündeme getirmiştir. Yenilebilir enerji kaynaklarının çevreye daha az zararlı olduğunu belirtmiş, dizel motorlarının açığa çıkardığı gazların önemli ölçüde azaltılması, kolza yağının kullanılmasıyla mümkün olabileceği vurgulamıştır.

Bu amaçla, 13 aşamalı bir çalışmayla, kamyon ve otobüs motorlarının açığa çıkardığı gazları test etmiştir. Yakıt olarak dizel, kolza yağı ve kolza metil esteri kullanmıştır. Ölçümler, dizel kullanımında zaten düşük olan HC ve CO emisyonlarının kolza metil esteri ile (% 31) daha da azaltıldığını, kolza yağında kükürt ve aromaların olmadığını, böylece dizel motorunda daha iyi bir yanma gerçekleştirdiğini göstermektedir. Bunun sonucu olarak kolza yağının sadece tarım için değil, çevre için de yararlı olduğu belirtilmiştir⁴⁶.

Demirsoy ve Kındıroğlu (1997), dizele alternatif yakıt olarak bitkisel yağların, dizel yakıtı ile belirli oranlardaki karışımların bir dizel motorda, yakıt olarak kullanılabilme olanakları üzerinde durmuşlardır. Çalışmalarında karışım olarak; % 85 dizel + % 15 ayçiçek yağı, % 80 dizel +% 20 ayçiçek yağı, % 85 dizel +% 15 pamuk yağı, % 80 dizel +% 20 pamuk yağı, % 85 dizel + %15 soya yağı, %80 dizel + % 20 soya yağı ve % 100 dizel yakıtı

kullanmıştır. Motor devrine bağılı olarak motorun gücü üzerinde yaptıkları olumlu ve olumsuz etkileri, yakıt tüketimindeki etkileri, son olarak da egzoz çıkışındaki siyahlık derecesini incelemiştir.

Sonuç olarak; % 85 dizel + % 15 pamuk yağı karışımının yapılan denemelerde % 100 dizel yakıtına göre ve diğer tüm alternatif yakıt karışımlarına göre daha olumlu sonuçlar verdiğini ancak özgül yakıt tüketimindeki artışın dikkate değer olduğunu tespit etmişlerdir. Çalışmada olumsuz olan diğer bir nokta ise, yanma odasında karbon birikintilerinin olmasıdır. Bunun bitkisel yağlardan kaynaklandığı vurgulanmış ve ham yağlardaki bu olumsuzluğun yağ esterleri ile belirli oranda azaltılabileceği belirtilmiştir⁴⁷.

İlkılıç ve ark (1997), nötr ayçiçeği yağının motor yakıtı olarak kullanılabilme olanaklarını araştırmışlardır. Bu amaçla bir dizel motorunda önce dizel yakıtı, sonra ayçiçeği yağı kullanılarak egzoz gazı sıcaklığı, egzoz emisyonları, motor gücü ve yakıt tüketimi değerlerini ölçmüşlerdir.

Yapılan çalışmalarda, motor gücünde düşüş gözlenmediğini, ayçiçeği yağı ile kısa süreli çalışmalarda dizel yakıtı ile karşılaştırılabilir derecede olumlu olduğunu bildirmişlerdir. Fakat uzun süreli çalışmalarda yağlama yağında bazı problemler oluştuğunu ve yakıttan dolayı püskürtmede dağılımın normal olmadığını tespit etmişlerdir. Dizel yakıtına göre ayçiçeği yağının CO ve partikül emisyonların miktarında artış olduğunu, ayrıca ayçiçeği yağının yakıt olarak kullanımı sonucu meme ucunda karbon birikintileri görüldüğünü, bunun da yanma kalitesini etkilediğini vurgulamışlardır. Bu problemlerin ortaya çıkmasına yağın viskozitesinin neden olduğu, bunu gidermek için yağın ısıtılarak kullanılması gerektiğini belirtmişlerdir⁴⁸.

Özaktaş (1998), bitkisel yağlardan zeytin yağı, mısır yağı, soya yağı ve ayçiçek yağını, dizel yakıtı ile hacimsel olarak 20/80 oranlarında karıştırarak, seyreltme yolu ile viskoziteyi düşürmüş ve karışım yakıtları dört zamanlı, altı silindri bir dizel motorunda yakıt olarak kullanmıştır.

Sonuç olarak, karışım yakıtların yoğunluklarının yüksek olması özgül yakıt tüketimlerinin artmasına neden olmuş ve böylece ısıl değerlerinin düşük olmasına rağmen güçte azalma olmamıştır. Ayrıca is emisyonlarında azalmalar meydana geldiği görülmüştür.

Böylece motor yapısında herhangi bir değişiklik yapılmaksızın motorine katılacak bitkisel yağ ile is emisyonlarının azaltılabileceği sonucuna varılmıřtır⁴⁹.

Aydın ve Keskin (2000), pamuk yağı metil esterinin motorin ile belirli oranlardaki (30/70, 50/50, 70/30) karışımlarını tek silindirli bir dizel motorunda test etmişlerdir. Yüksek motor hızlarında pamuk yağı metil esterinin dizel yakıtı ile motorda benzer moment değerleri gösterdiği, yüksek ve düşük motor devirlerinde güç değerlerinin dizel yakıtı değerlerine yakın olduğu ve özgül yakıt tüketiminin de dizel yakıtına göre daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre, pamuk yağı metil esteri /dizel yakıtı karışımlarının dizel motorlarda dizel yakıtına alternatif olarak kullanılabileceğini ve bu karışımları alternatif yakıt olarak kullanan araçların egzoz emisyon testinden başarılı bir şekilde geçeceğini belirtmiřlerdir⁵⁰.

Saka ve kursana yağ ile metanolü katalizörsüz olarak reaksiyona sokmanın mümkün olduğunu iddia etmişlerdir. Bu işlem suyla yıkama ihtiyacını ortadan kaldırır. Ama 300-350 °C sıcaklık ve metanol: yağ mol oranının 42.1 olması gerekir. Reaksiyon sadece 120 saniyede biterken son ürünün saflığı tamamen belirlenmelidir ve önemli miktarda metil olmayan ester bileşikleri oluşması mümkündür⁵¹.

Dasari vd. reaksiyon hızlarını katalizörsüz olarak 120-180 °C de ölçtüler. Diğer araştırmacılar reaksiyon kinetiği sonuçlarını tekrarlamamanın zor olduğunu belirttiler, bunu reaksiyon kaplarının yüzeylerindeki katalitik etkilere dayandırdılar ve bu etkilerin yüksek sıcaklıklarda artacağını bildirdiler. Reaktörün yüzey alanının hacme oranındaki azalış nedeniyle yüzey reaksiyonlarının etkilerini dikkate almama, reaktörleri ölçme sırasında zorluklara yol açabilir⁵².

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Materyal

Çalışmada kullanılan yağlı tohumlu bitkiler (aspir, kanola, susam, keten tohumu, ayçiçeği, yerfıstığı, soya, pamuk, bittim) Dicle Üniversitesi Ziraat Fakültesinden alındı..Atık yağlar Dicle Üniversitesi Yemekhanesinden temin edildi.

Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler (Analitik Saflıkta)

1. n-hegzan
2. NaOH
3. Metanol
4. Anilin
5. KOH
6. HCl
7. Fenol Ftalein
8. Ba(OH)₂
9. Nişasta
10. Kloroform(CHCl₃)
11. Asetik Asit
12. Brom
13. Potasyum İyodür

Deneylerde Kullanılan Cihazlar

1. Blender
2. Elektro-mag soxhelet yağ tayin cihazı
3. Evaporate Water Bath Re 100 B
4. Koehler K23377 - 00000 Kinematic Viscosity Bath
5. Metler-Toledo yoğunlu ölçer cihazı,
6. Eltra Cs500 Carbon Sulfur Determinator,
7. Tanaka APM-6T-A Flash Point
8. IKA Calorimeter System C 2000 basic C 2000 control kalorimetre,
9. Sanyo Medikal Freezer derin dondurucu,
10. Gec-Avery hassas terazi
11. Chiltern Hotplate Hp-31E ısıtıcı

12. Kronometre

13.Santrifüj Cihazı

Metot: Bu araştırmada, 1)Numune alma ve hazırlama, 2)Numuneleri ekstraksiyona hazırlama,3)yağların analizleri,4)Yağlardan biyodizel üretimi 5) Biyodizelleri analiz etme şeklinde beş aşamada gerçekleştirildi.

5.1. Numune Alma ve Hazırlama

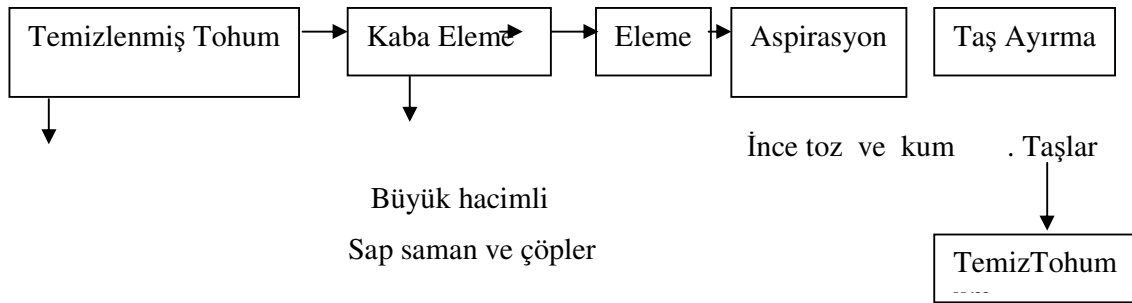
Dicle Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarla Bitkileri Bölümünden alınan bitkiler örnek alma yöntemine uygun olarak alındı. Alınan örnekler cam kaplarda ağzı kapatılarak saklandı. Laboratuvar çalışmalarını için numunelerin temizleme, kurutma ve öğütme işlemleri yapıldı.

5.2. Yağlı Tohumların Hazırlanması

Alınan bitki tohumlarından maksimum verimle yağ elde etmek için ekstraksiyon işleminden önce tohumların hazırlanması işlemi yapıldı. Bu hazırlık aşamaları tohumların temizlenmesi, kurutulması, öğütülmesi ve tanecik boyutu hesaplanması işlemlerini kapsar.

5.2.1. Temizleme

Alınan bitki tohumlarından maksimum verim elde etmek için yağlı tohumlar yaprak, sap, yabancı tohum, kum, toz gibi yabancı meteryallerden uzaklaştırıldı. Bu işlem aşağıdaki şekilde şematize edilebilir.;



Şekil 5.1.Yağlı tohumlardan yağın ekstraksiyonu öncesi tohumun temizlenmesi

5.2.2. Kurutma

Yüksek nem içeriği yağlı tohumlarda küf oluşturur. Alınan numuneler temizleme aşamasından sonra 105,00 °C etüvde 2 saat kurutma işleminden geçirildi.

5.2.3. Tohumların Öğütülmesi

Yağlı tohumlardan yağın çıkarılması mekanik ekspresyon ve çözücüler vasıtasıyla gerçekleştirilmektedir. Çalışmamızda tohumların öğütülmesi işlemi yapıldı. Bu işlem yağlı tohumdan yağın ekstraksiyonunu kolaylaştırmakta, çözücüyle yağın ekstraksiyonu sırasında difüzyon ve çıkış mesafesini azaltmaktadır.

5.2.4. Tanecik Boyutu Hesaplama

Farklı boyutlardaki elekler kullanılarak tanecik boyutu 60-120 mesh olarak bulundu.

5.3. Soklet Ekstraksiyonu

Yağlı tohumlu bitkilerden yağın eldesin de en etkili metotlardan biri çözücü bileşiklerle yağın ekstraksiyonudur. Bu metot ile yağ veriminde artış sağlanmaktadır. Yağlı tohumlardan yağın ekstraksiyonunda çözücü seçimi önemlidir. Yağların ekstraksiyonunda kullanılan çözücülerin bazı özelliklere sahip olması gerekir. Bunlar;

-Kimyasal olarak saf olacak, kaynama noktası yüksek olmayacak, donma noktası 0 C altında olacak.

-Spesifik ısı ve buharlaşma ısı düşük olacak

-Yağı kolayca çözecek, diğer bileşenleri çözmeyecek, iyi nüfuz edecek,

-Ekonomik olacak. Çalışmada çözücü olarak kaynama noktası 63.3-68,9 °C olan n-hekzan kullanıldı. Yağlı tohumlu bitkiler ekstraksiyona hazırlandıktan sonra 20 g kadar duyarlı olarak tartıldı. Soxhlet cihazında n-hekzan ile 5 saat ekstrakte edildi. Ekstraksiyondan sonra n-hekzan damıtılarak geri kazanıldı. Soxhlet balonunda kalan yağ 100-105 °C de etüvde sabit tartıma kadar kurutuldu ve desikatörde soğutulduktan sonra tartıldı. Bulunan yağ ağırlığı örnek ağırlığı yardımıyla yüzde yağ miktarı olarak hesaplandı.

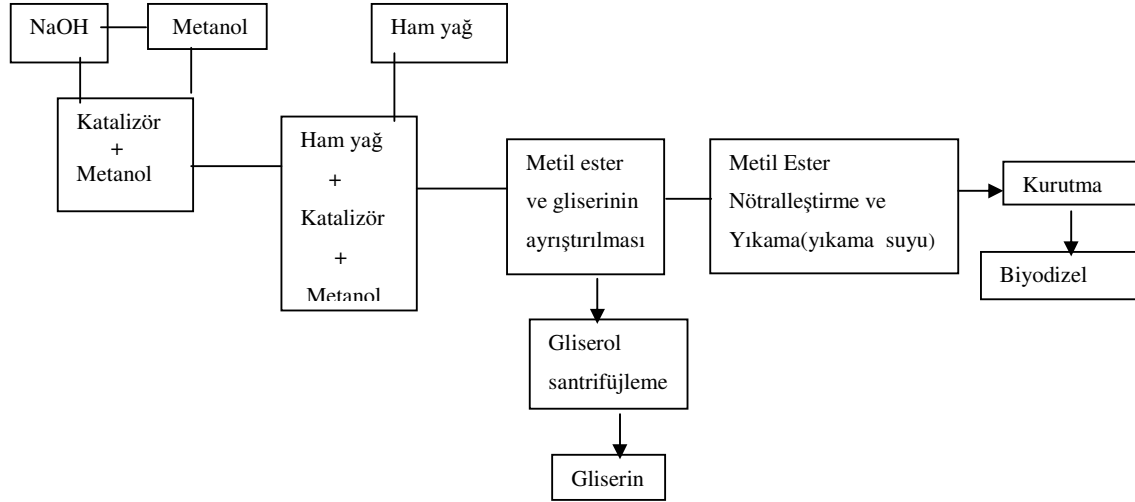
$$\%Yağ = \frac{Yağ(g)}{Örnek (g)} \times 100$$

5.4. Ham Yağların ve Bitkisel Atık Yağların Biyodizele Dönüştürülmesi

Ham yağları ve atık yağları biyodizele dönüştürmek için transesterifikasyon yöntemi seçildi. Daha yüksek verim almak için bitkisel yağ alkol molar oranı 1:3 yerine 1:6 olarak alındı. 300 g bitki yağı, 60 g CH₃OH (yaklaşık olarak 1:6 molar oran) ve 1.5 g NaOH (Bittum yağı için sodyum metoksit kullanıldı) 60-70°C'de, geri soğutucu altında karıştırıldı. Reaksiyon kabının altında gliserin tabakası oluşunca (yaklaşık 2-2,5 saat sonra) karışım

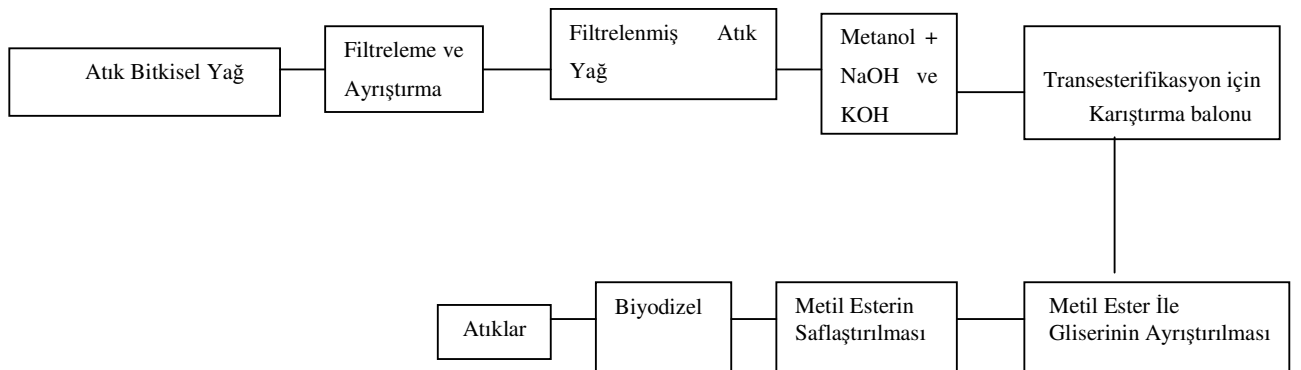
ayırma hunisine kondu. Bir gece bekleddikten sonra iki faz elde edildi. Altteki faz gliserin olarak alınıp santrifüjlendi, üstteki faz ise (metil ester fazı) sıcak su ile nötralleşene kadar yıkanıp, vakumlu desikatörde kurutuldu.

Şekil 5.2. Biyodizel üretiminin işlem akışı



Atık yağları biyodizel dönüşürmek için transesterifikasyon işleminden önce yabancı maddelerden uzaklaştırmak için filtreleme işlemi yapıldı.. Ayrıca atık yağlarda hem NaOH hemde KOH katalizörleri ayrı ayrı çalışılarak katalizörün etkisi incelendi.

Şekil 5. 3. Atık Yağlarda Biyodizel Üretim Akışı



5.5. Viskozite

Viskozite akış halinde olan bir sıvının akmaya karşı gösterdiği direnç olarak tanımlanır. Viskozite birimi, $\text{Kuvvet} \times \text{Zaman}/(\text{Mesafe})^2$ yada $\text{Kütle}/\text{Zaman} \times \text{Mesafe}$ dir. Kinematik viskozitenin tayininde prensip, kısaca, nümunenin sabit bir sıcaklıkta düşey bir boru içerisinde akıtılması ve boru üzerinde işaretlenmiş belirli bir mesafeyi geçmesi için geçen zamanın ölçülmesinden ibarettir.

Yakıt besleme sisteminde yakıtın akıcılığı çok önemlidir. Yakıtın silindirler içinde atomizasyonu yanma performansı açısından çok önemlidir. Yüksek viskozite yakıtın fakir atomizasyonuna, kötü yanmaya, enjektörlerin tıkanmasına, segmanlarda karbon birikmesine sebep olur. Yüksek viskozite yüksek pompalama basıncı gerektirir. Enjektörlerin püskürtülmesini azaltır. Biyodizelin viskozitesi yaklaşık $3.5-6 \text{ mm}^2/\text{sn}$ kadardır. Hidrokarbonların zincir uzunluğu arttıkça viskozite artar, çifte bağ sayısı arttıkça viskozite azalır. Biyodizelin safsızlığı ve oksidasyon ürünleri viskoziteyi artırır. Elde edilen yağların, atık yağların ve biyodizellerin kinematik viskoziteleri Koehler K23377 - 00000 Kinematic Viscosity Bath cihazıyla $40,00 \text{ }^\circ\text{C}$ de ölçüldü. Akış süreleri kronometreyle tespit edildi. Akış sürelerinden viskozlukları hesaplandı.

Viskozite = c.t

C:Viskozimetre sabiti(Her viskozimetre borusunun üzerinde yazılıdır)

t:Akış zamanı(saniye)

bağıntısıyla hesaplandı



Resim 5.1 Digital Constant Temperature Kinematic Viscosity Bath

5.6. Yoğunluk:

Biyodizelin yoğunluğu ($860-900 \text{ kg/m}^3$, 15°C , EN1424) fosil dizel yakıtına göre daha yüksektir ($820-845 \text{ kg/m}^3$, EN 590). Yoğunluk yakıt sarfiyatına ve yanma ısısına etki eder. Hidrokarbon zinciri uzadıkça yoğunluk azalır, çifte bağ sayısı arttıkça yoğunluk artar. Elde edilen yağların, atık yağların ve biyodizellerin özgül ağırlıkları Metler -Toledo yoğunluk ölçer cihazı ile tayin edildi.

5.7. Setan sayısı

Dizel yakıtlarının tutuşma özelliğini belirtir. Yüksek setan sayısı tutuşma gecikmesi süresini azaltır. Uzun düz zincirli doymuş hidrokarbonların setan sayısı yüksektir. Kendi kendine tutuşma sıcaklığı yüksek olan yakıtlar dizel vuruntusuna daha fazla eğilimlidir. Setan sayısı, yanma kararlılık, sürülebilirlik ve CO, HC emisyonları gibi motor performans parametrelerini etkiler. Setan sayısı hidrokarbonların uzunluğu arttıkça artar, çifte bağ sayısı arttıkça azalır. Orta veya uzun zincirli doymuş hidrokarbonların setan sayıları yüksektir Soya ve ayçiçeği yağının doymamışlığı yüksek olup setan sayıları düşüktür. Oksidasyon sonucu oluşan peroksitler setan sayısını artırır. Biyodizelin setan sayısının klasik dizel yakıtından yüksek olması yanma veriminin yüksek olmasını sağlar. Biyodizellerin setan sayısı anilin noktası yardımıyla hesaplandı.

$$\text{A.P.I.Derecesi}=141.5/d-131.5$$

$$\text{Setan sayısı}=\text{API Gravite } (15.6^\circ\text{C}) \times \text{Anilin Noktası}/100$$

formülüne göre hesap edildi.

5.8. Isıl Değer (yanma ısısı)

Yakıtın birim kütlesi/hacmi başına alınan enerji miktarını belirler. Ağırlık sınırlaması olan araçlar için bu değer çok önemlidir. Doymuş hidrokarbonların zincir uzunluğu arttıkça ısı değer artar. Doymamışlık arttıkça (hidrojen sayısı azaldıkça) ısı değer azalır.

Biyodizelin ısı değeri oksijen içeriğinden dolayı (yaklaşık %11) fosil dizel yakıtına göre daha düşüktür.(Kanola (%13 kütleli, %8 hacimsel-biyodizelin yoğunluğu yüksek) Aynı motor çalışma şartları altında biyodizelin güç ve torku daha düşüktür. Enjeksiyon hacmi artarsa aynı motor performansı elde edilebilir. Ancak yakıt sarfiyatı artar. Yağların ve biyodizellerin ısı değerleri IKA Calorimeter System kalorimetre cihazıyla tayin edildi.



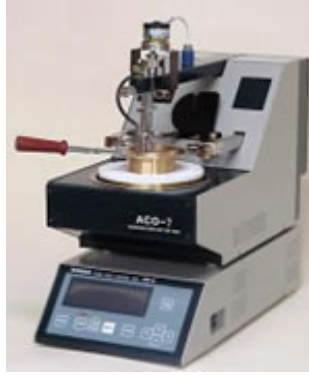
Resim 5.2. C 2000 basic version

5.9. Akış Özellikleri:

Bulutlanma-Soğuk Filtre Tıkanma- Akma Noktası (CP, CFPP, PP) yakıtın soğukta akış özelliğini belirtir. Düşük sıcaklıkta yakıt kalınlaşabilir ve uygun bir şekilde akmayarak yakıt yollarının ve enjektörlerin performansını etkiler. Akma noktası, biyodizelin hareket edebildiği en düşük sıcaklıktır. Doymuş hidrokarbonların CP, CFPP, PP değerleri yüksektir. Yüksek sıcaklıklarda kristalize olurlar. Hayvansal ve kızartma yağlarının doymuş hidrokarbon sayısı fazladır. Soğuk akış özelliği iyi olmayan yakıt kullanımı motorun yakıt besleme elemanlarına hasar verir. Ayrıca motorda ilk hareket problemleri oluşur. Yağlar ve biyodizeller ağzı kapalı, içine termometre daldırılmış tüplere konuldu. Sanyo Medikal Freezer marka derin dondurucuda donduruldu. İlk harekete geçtiği sıcaklık ile bulutumsu görünümün başladığı sıcaklık tespit edildi.

5.10. Parlama Noktası

Bir yakıtın parlama noktası bir aleve veya kıvılcıma maruz kaldığında yandığı sıcaklıktır. Yakıtların taşınma ve depolanmasında çok önemlidir. Yakıtın hava ile tutuşabilir bir karışım oluşturabilme eğilimini gösterir. Yüksek uçucu bileşenlerin gösterir. Biyodizelin en önemli avantajlarından biri parlama noktasının yüksek olmasıdır. Yaklaşık 200oC civarındadır. Dizelin ise 70°C civarındadır. Bu da taşıma ve depolamaya olumlu etkide bulunur. Yağların ve biyodizellerin parlama noktası Tanaka Flash Point cihazıyla belirlendi.



Resim 5.3.Tanaka Flash Point

5.11. Karbon ve Kükürt Tayini

Dizel yakıtındaki kükürt yakıtın önemli problemlerindendir. Bilindiği gibi egzoz borusundaki sülfür oksit hidrojenle reaksiyona girerek sülfürik asidi oluşturur ve asit yağmurlarına sebep verir. Yağların ve biyodizellerin yapısındaki karbon, kükürt miktarı Carbon Sulfur cihazıyla belirlendi ve sonuçlar incelendiğinde yağların ve biyodizellerin hemen hemen hiç kükürt içermediği görülmektedir.

5.12. Nötralleşme Sayısı

Serbest yağ asitleri veya biyodizel üretiminde kullanılan asitlerin varlığını ve termal etkiler nedeniyle oluşan biyodizellerin kalitesini belirtir. Kuvvetli asit indisi 1g numunede bulunan kuvvetli asitleri nötraliz etmek için lazım olan mg.KOH miktarına eşdeğer alkali miktarıdır.

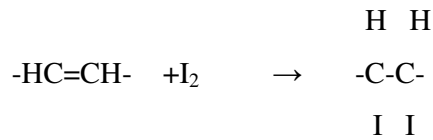
Bu işlem için yaklaşık 0.5 g Biyodizel tartıldı ve 50ml alkol-eter çözeltisinde çözüldü. Çözünme işlemi tamamlandıktan sonra fenolftalein indikatörlüğünde 0.1 N KOH çözeltisi ile titre edildi. Kullanılan KOH hacmine V_1 dendi.

Başka bir erlende 50ml alkol-eter çözeltisi benzer koşullarda 0.1 N ayarlı KOH çözeltisi ile titre edildi. Kullanılan KOH hacmine V_2 dendi Örnek ağırlına w g,KOH in normalitesi N ve milimol ağırlığı 56.11 olarak alınırsa asit değeri A_x ,

$$A_x = \frac{V_1 - V_2}{w} \times 56.11 \times N \text{ bağıntısıyla hesaplandı.}$$

5.13. İyot Sayısı Hesaplanması

Yağ asitlerinin bazıları doymamış (olefinik) hidrokarbolardan oluşur. Herhangi bir yağdaki doymamış hidrokarbon oranı yağın ergime noktasını doğrudan etkiler. Ergime noktası doymuşluk oranı ile artar. Genel olarak, verilen bir yağdaki doymamışlık oranı iyot ile tepkimeye sokularak bulunur. Bu durumda her bir $-HC=CH-$ çift bağı için bir mol iyot kullanılmış olur.



Yaklaşık 0.2 gram olarak tartılmış biyodizeller 10ml CHCl_3 (kloroform) içinde çözüldü ve üzerine 25ml iyot-bromür IBr (Bu çözelti 500ml asetik asit,4ml brom ve 2.3 g iyotun karıştırılmasıyla hazırlandı), çözeltisi eklendi. Çözelti karışımı karanlık bir yerde 3-4 dakika bekletildi. Karışıma bekleme süresi sonunda 100ml saf su ve 20ml %10 luk KI çözeltisi eklenerek iyice karıştırıldı. Karışım içinde $\text{I}^- + \text{IBr} \rightarrow \text{I}_2 + \text{Br}^-$ tepkimesi olur. Çözeltideki fazla iyot ayarlı tiyosülfat ile nişasta indikatörlüğünde titre edildi. Kullanılan tiyosülfat hacmine V_1 dendi.

İçinde biyodizel bulunmayan ve öteki maddeleri (çözücü ve ayraçlar) içeren verilen miktardaki ikinci bir çözelti hazırlandı ve bu tiyosülfat ile titre edildi. Bu titrasyona kalibrasyon titrasyonu denir. Burada harcanan tiyosülfat çözeltisinin hacmine V_2 dendi.

Analiz için alınan yağ ağırlığı w , tiyosülfat çözeltisinin normalitesi N ise iyot değeri I_x

$$I_x = 12.69x(V_2 - V_1/w) \times N$$

bağıntısıyla hesaplandı.

5.14. Anilin Noktası

Anilin, petrol ürünü olan akaryakıtları, bileşimindeki parafin sınıfına ait doymuş hidrokarbonlar, naftenler, olefin ve aromatik yapıdaki bileşiklerle, farklı sıcaklıklarda farklı

karışma özelliği gösterir. Bu özellikten faydalanılarak bir akaryakıt numunesinin anilin noktasını tayin etmekle bu akaryakıtın bileşimi hakkında bir fikir edinilebilir.

Bu deneyler uygulanırken deney tüpü kullanıldı. Deney tüpleri iyice yıkandı ve 105 °C etüvde kurutuldu. İçine termometre ve karıştırıcı yerleştirilen hava ceketli deney tüpleri içine pipetle 10ml anilin ve 10ml kurutulmuş numune konuldu. Numune hava kabarcıkları oluşturulmamasına dikkat edilerek kuvvetlice karıştırıldı ve sıcaklığı dakikada 2-3 °C artacak şekilde numune ile anilin faz farkı iyice kayboluncaya kadar, hava ceketini doğrudan doğruya ısıtıldı. Karışımın tamamının aniden bulanıklaştığı sıcaklık anilin noktası olarak kaydedildi.

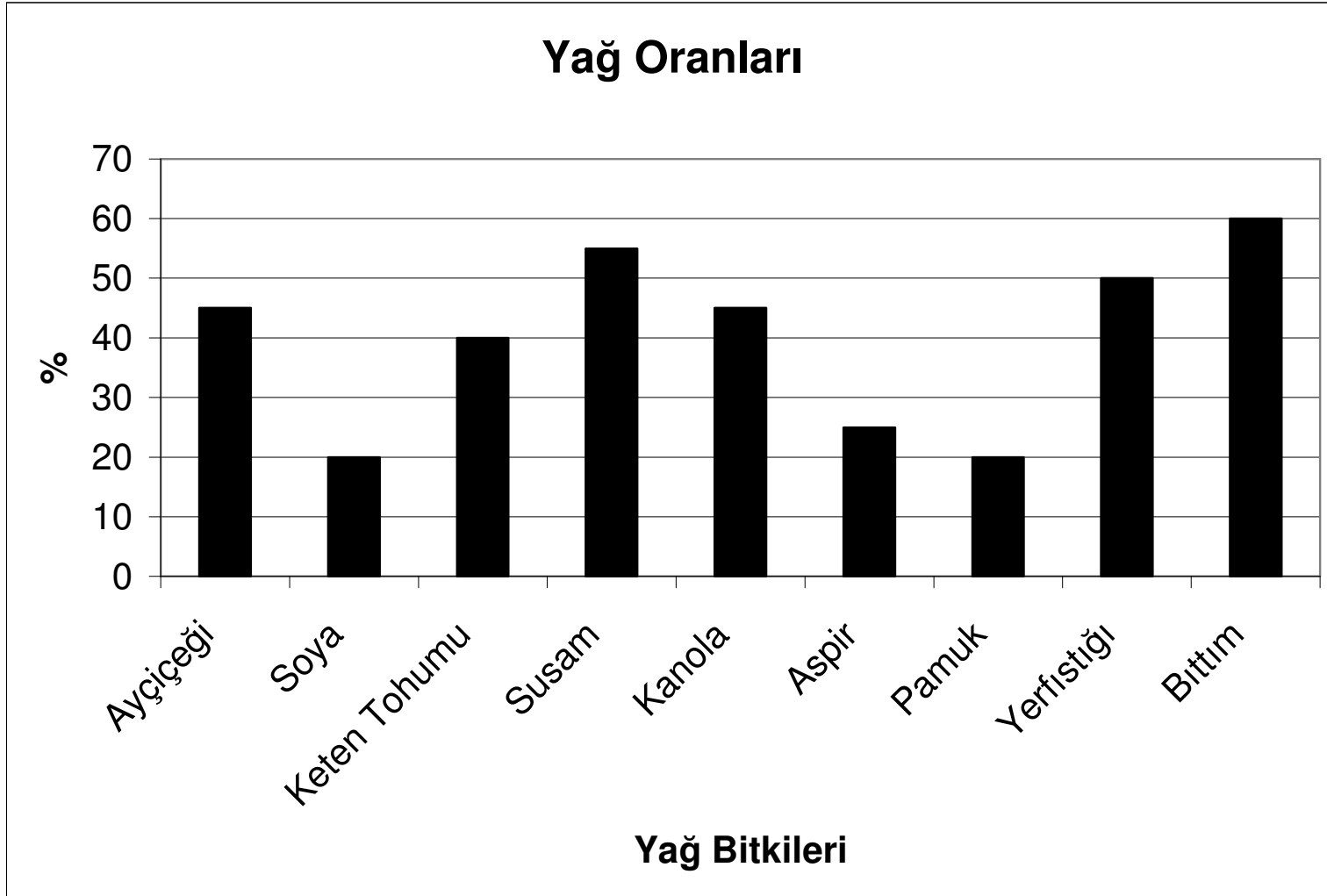
ŞEKİL VE GRAFİKLER

Yağ Bitkileri	Yağ Oranları (%)	% C	ppm S	Kinematik Viskozite (40°C) (mm ² /s)	Isıl Değer (MJ/kg)	Yoğunluk (15°C)	Parlama Noktası (°C)	İyot Sayısı	Akma Noktası (°C)	Bulutlanma Noktası (°C)	pH
Ayçiçeği	45	53.9418	<100	31.52	39.827	0.9060	262	118.28	- 18	- 7	4.360
Soya	20	71.2397	<100	28.08	40.115	0.9050	242	138.93	- 18	-4	5.196
Keten Tohumu	40	67.2569	<100	26.61	39.552	0.9180	226	114.31	<-30	-6	5.224
Susam	55	68.9628	<100	25.78	39.445	0.8990	245	82.45	- 10	1	5.768
Kanola	45	72.3939	<100	31.23	40.123	0.9030	234	127.56	<-30	-14	4.321
Aspir	25	67.2242	<100	28.33	39.772	0.9050	226	97.40	-14	-2	4.030
Pamuk	20	72.7005	<100	27.02	39.173	0.8830	218	121.87	-17	-1	5.296
Yerfıstığı	50	70.002	<100	22.72	39.964	0.8880	198	123.22	-6	0	5.488
Bıttım	60	66.0080	<100	29.53	40.0062	0.894	227	152.70	-4	0	4.784
Bitkisel Atık Yağlar	-	71.3506	<100	31.29	40.254	0.9170	252	105.96	-9	-3	4.310

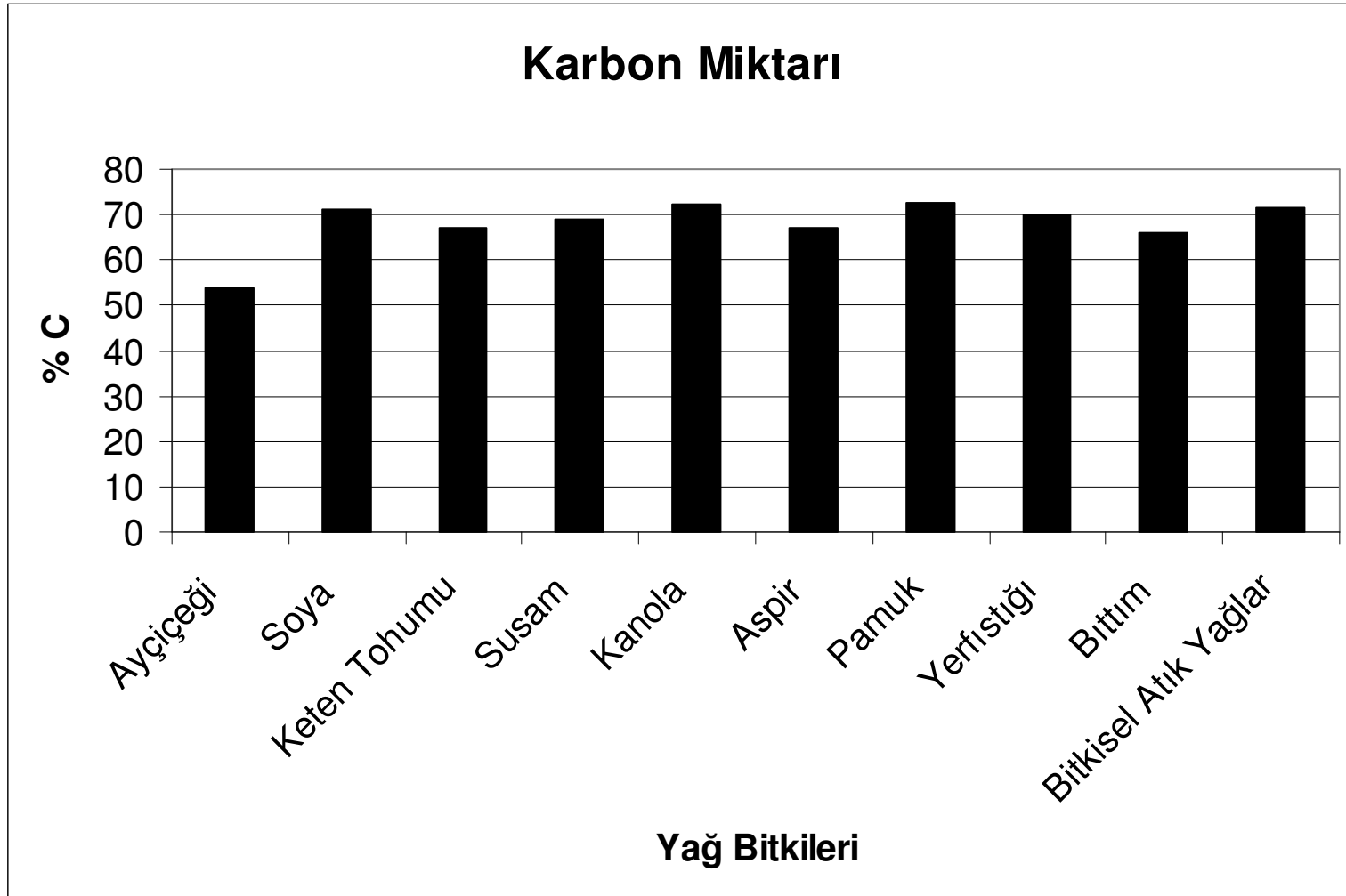
Tablo 5.1. Yağların Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Biyodizeller	% C	%S ppm	Kinematik Viskozite (40°C)	Isıl Değer (MJ/kg)	Yoğunluk (15°C)	Parlama Noktası (°C)	İyot Sayısı	Nötrali- zasyon Değeri	Akma Noktası (°C)	Bulut- lanma Noktası (°C)	Anilin Noktası (°C)	Setan Sayısı	Ester Verimi (%)	pH
Ayçiçek	62.5053	<100	4.6	39.655	0.8740	171	90.77	0.26	-19	-6	154	46.80	81	8.702
Soya	66.3616	<100	4.2	40.534	0.8633	174	89.90	0.39	-20	-9	149	46.98	87	8.546
Keten Tohumu	70.6597	<100	4.35	39.954	0.8842	136	72.61	0.36	<-30	-11	159	45.41	84	7.357
Susam	62.1477	<100	4.2	40.395	0.8672	170	80.32	0.3	-14	-6	161	50.48	69	8.803
Kanola	63.1036	<100	3.95	39.874	0.8652	208	80.29	0.45	<-30	-13	175	56.07	96	8.806
Aspir	59.6279	<100	3.9	40.258	0.8703	187	91.18	0.38	-24	-5	171	53.14	89	8.928
Pamuk	60.4996	<100	3.63	40.196	0.8558	127	115.75	0.41	-20	-9	156	52.05	91	8.826
Yerfıstığı	62.0602	<100	4.42	40.099	0.8485	166	67.45	0.28	-8	0	152	53.59	79	7.802
BıttımNaOMe	47.008	<100	1.3	22.445	0.8184	-	93.04	0.21	-2	0	-	-	40	8.346
Atık YağlarKOH	59.8186	<100	4.2	39.930	0.8855	162	92.40	0.54	-9	-5	165	46.67	93	8.488
Atık Yağlar NaOH	61.5290	<100	4.3	40.051	0.8855	164	94.68	0.54	-9	-5	167	47.24	95	8.506
Dizel	-	%<0,5	2.5-3.5	42.7	0.82-0.86	>55	-	-	-33	-16	-	49-55	-	-

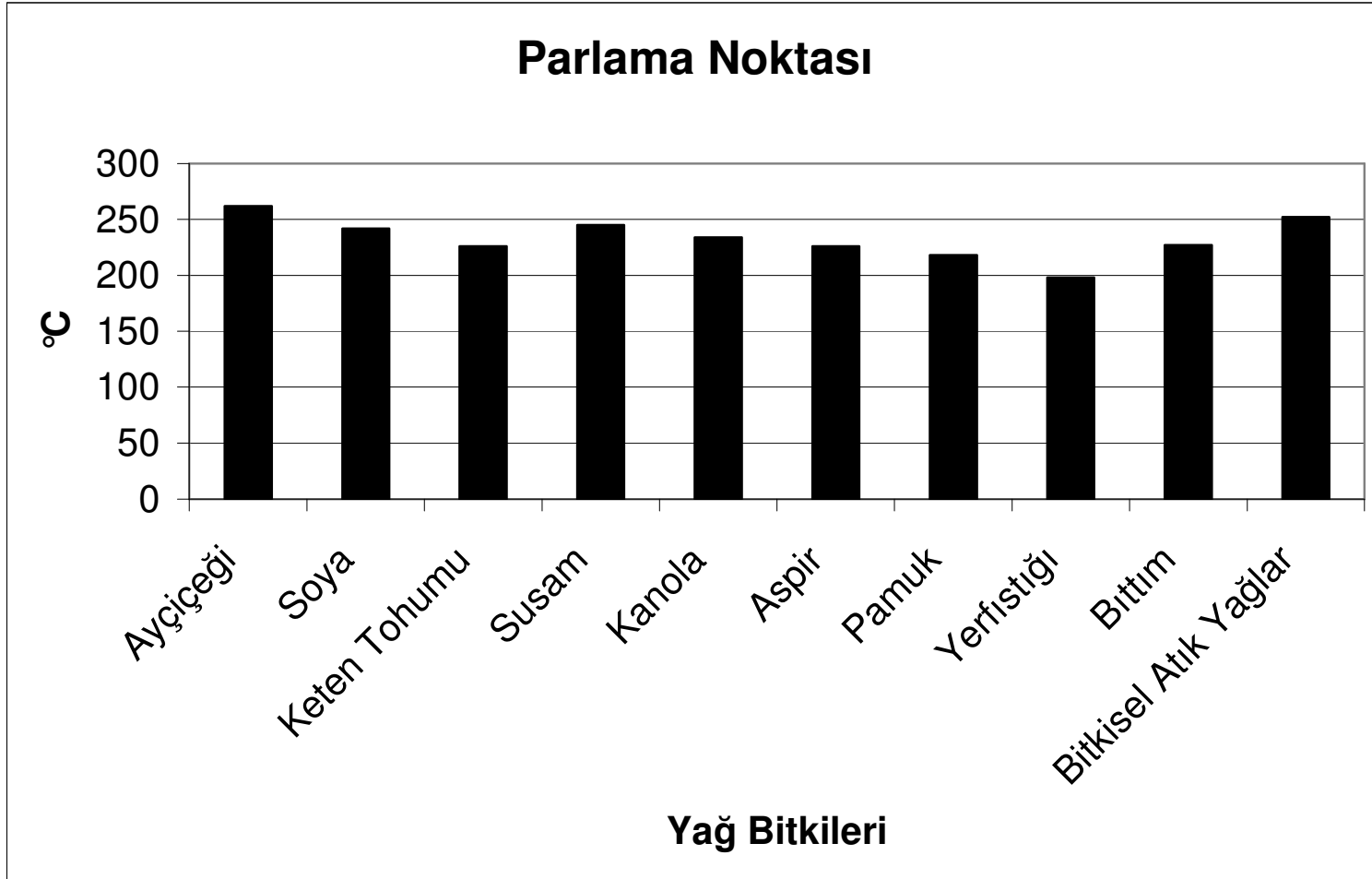
Tablo 5.2. Biyodizellerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri



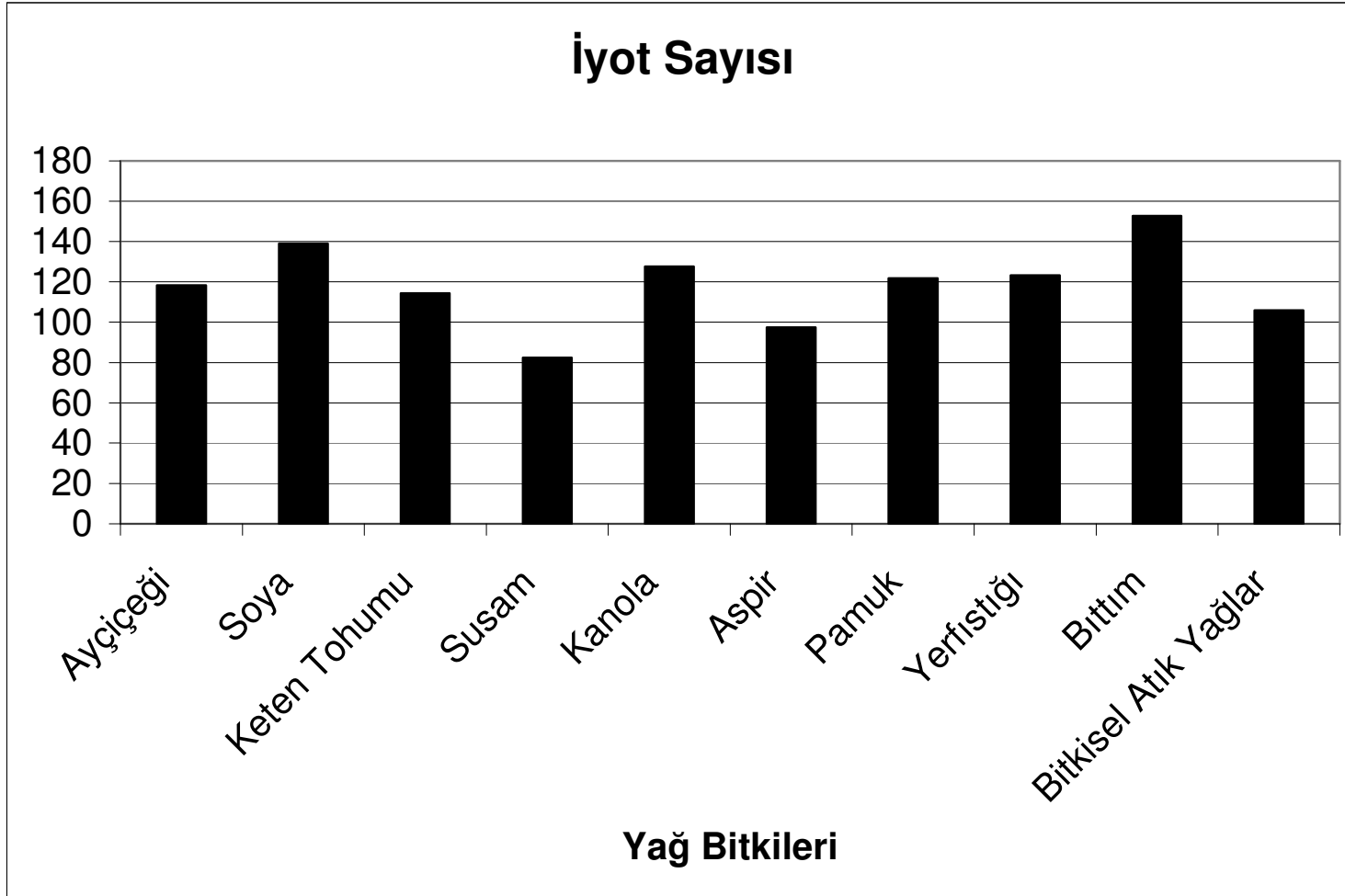
Şekil 5.4.Yağ Bitkilerinin Yüzde Yağ Oranları



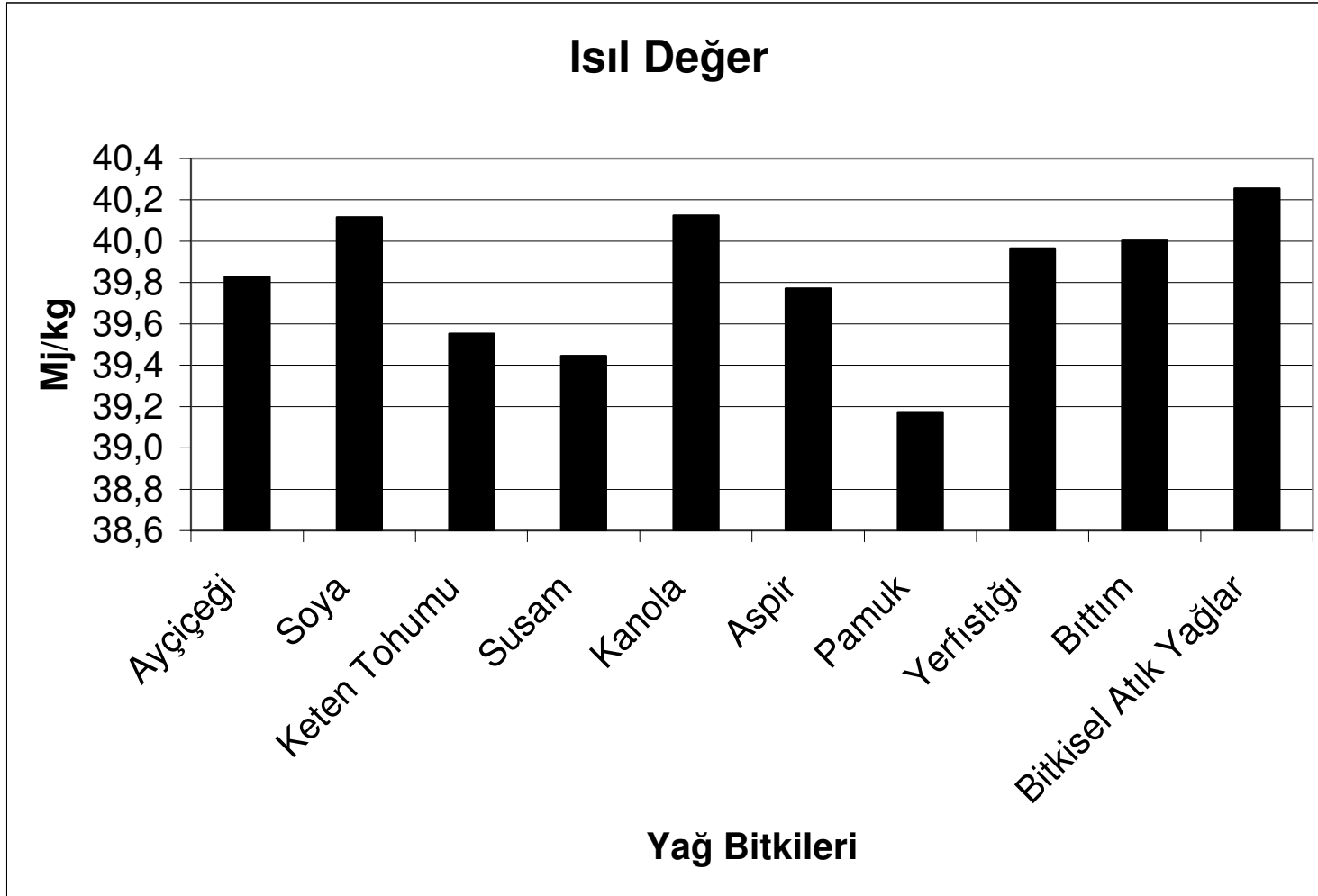
Şekil 5.5 Yağların % C Miktarı



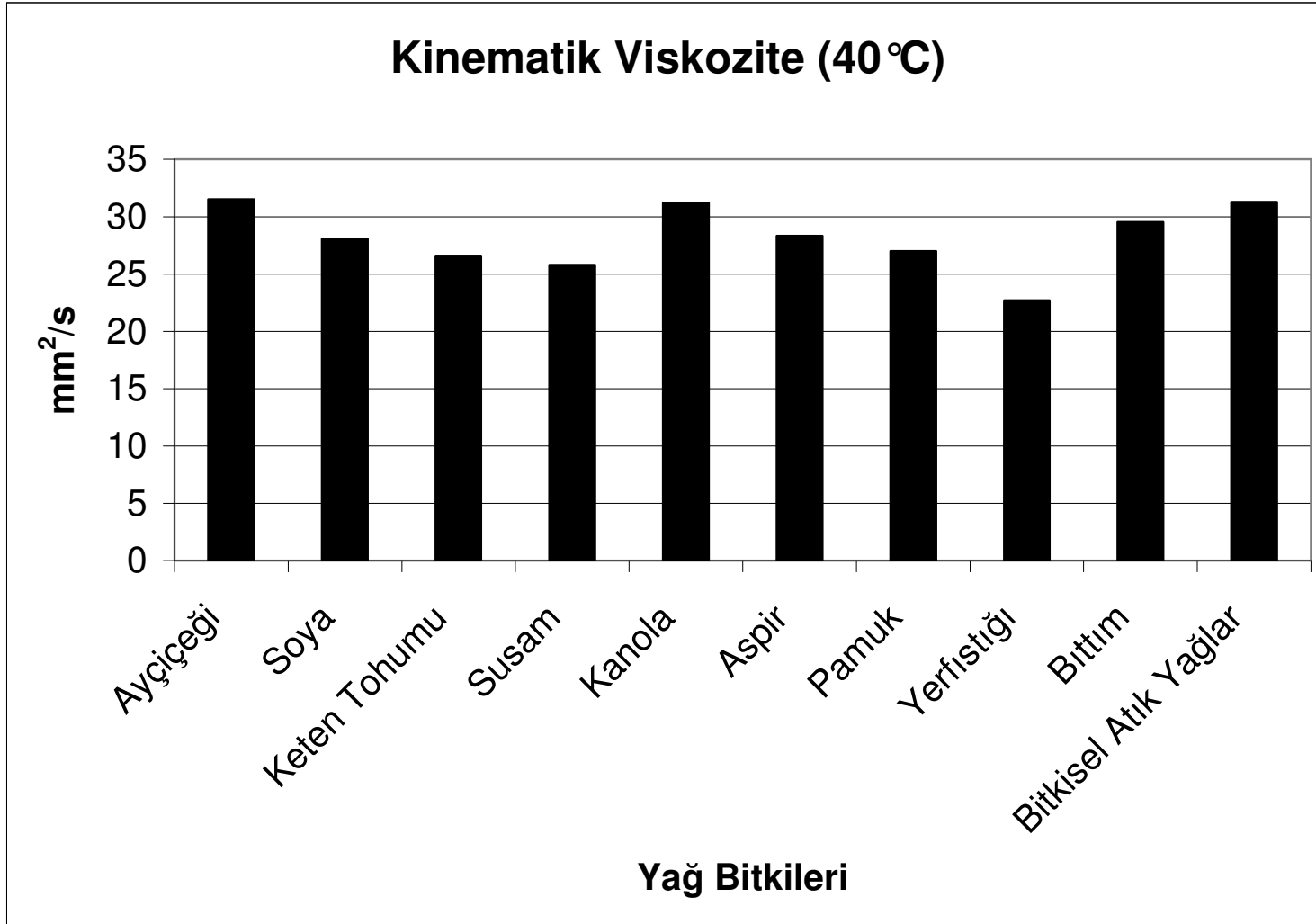
Şekil 5.6. Yağların Parlama Noktası



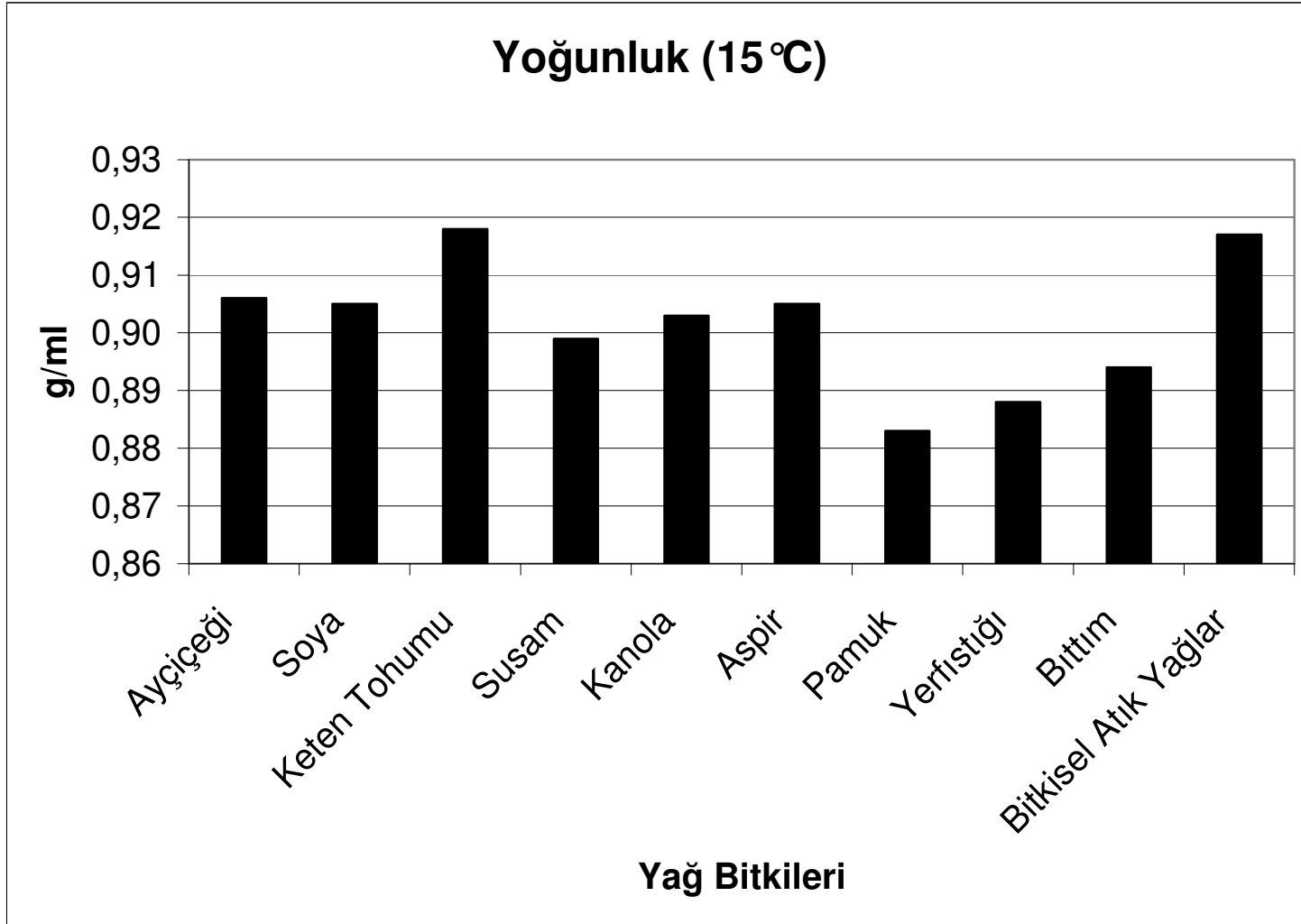
Şekil5.7. Yağların İyot Sayısı



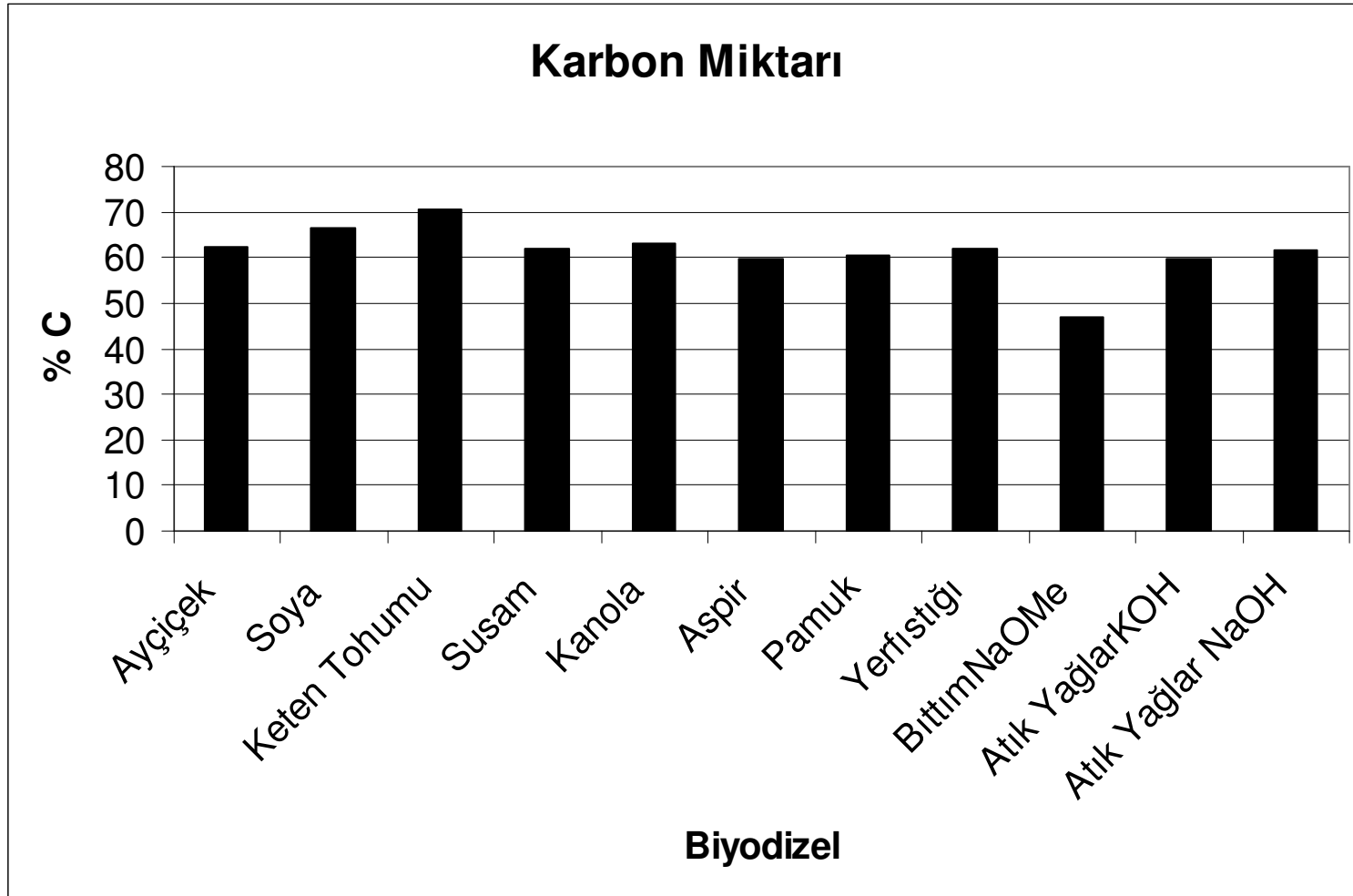
Şekil 5.8. Yağların Isıl Değerleri



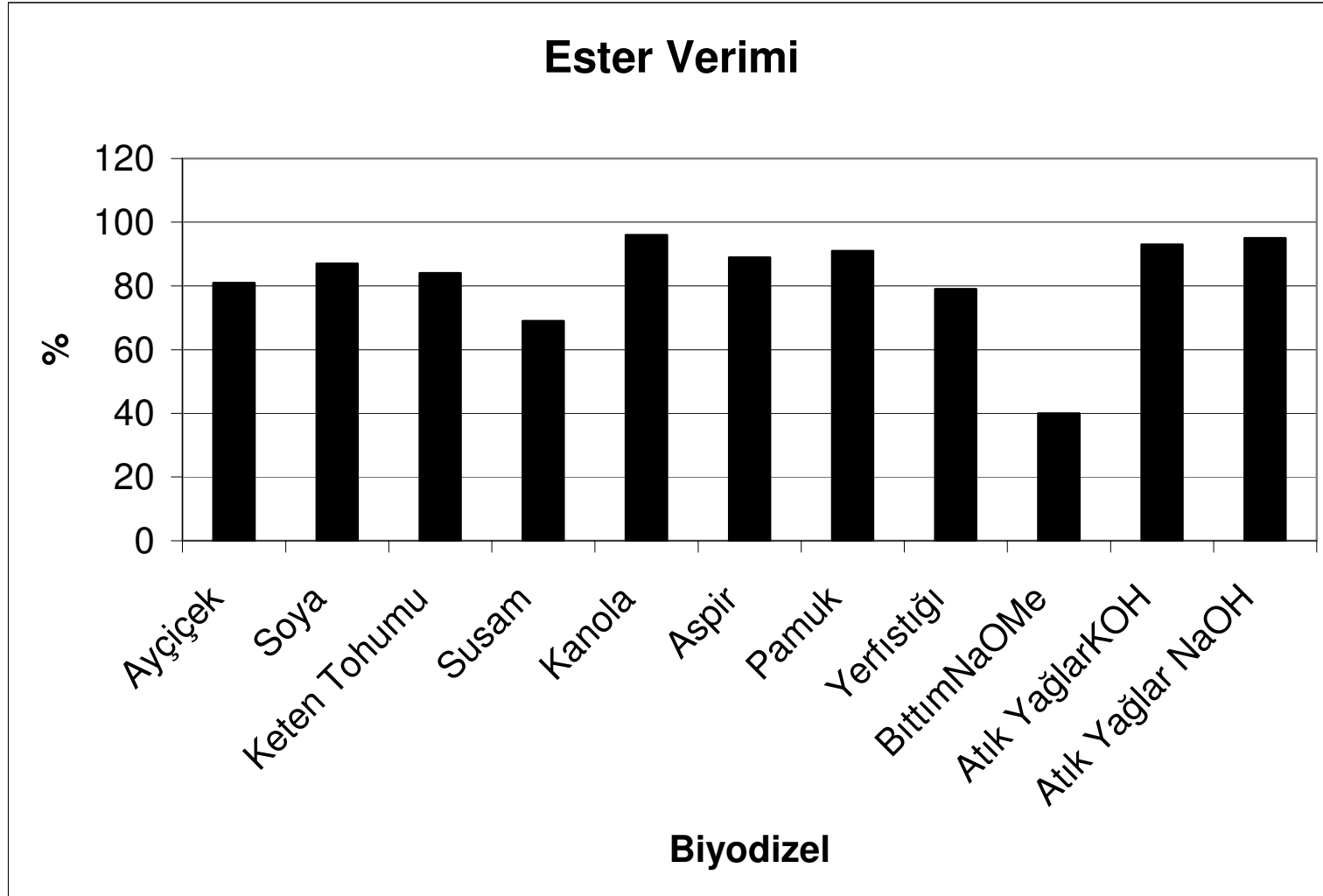
Şekil 5.9. Yağların Kinematik Viskoziteleri



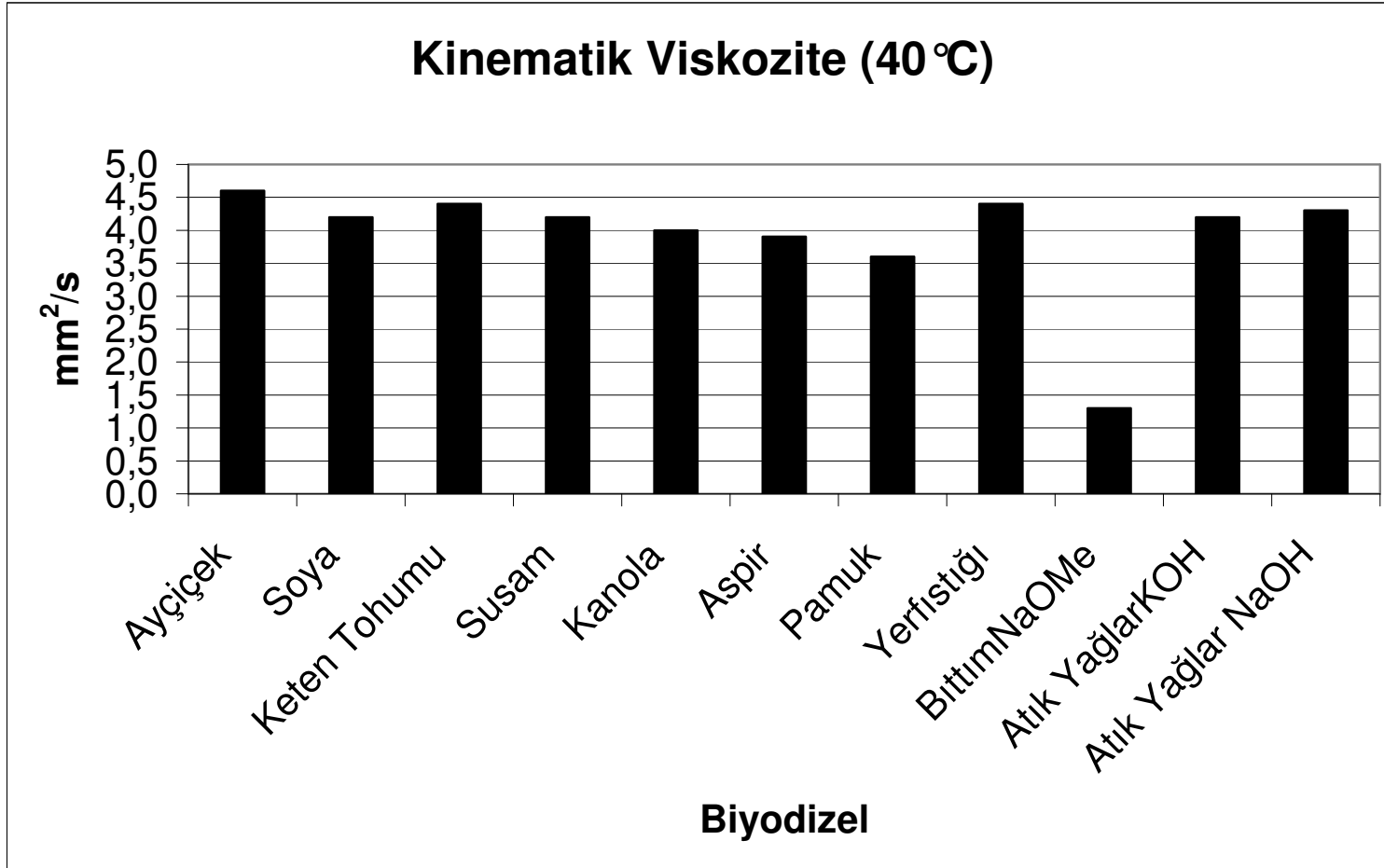
Şekil 5.10. Yağların Yoğunlukları



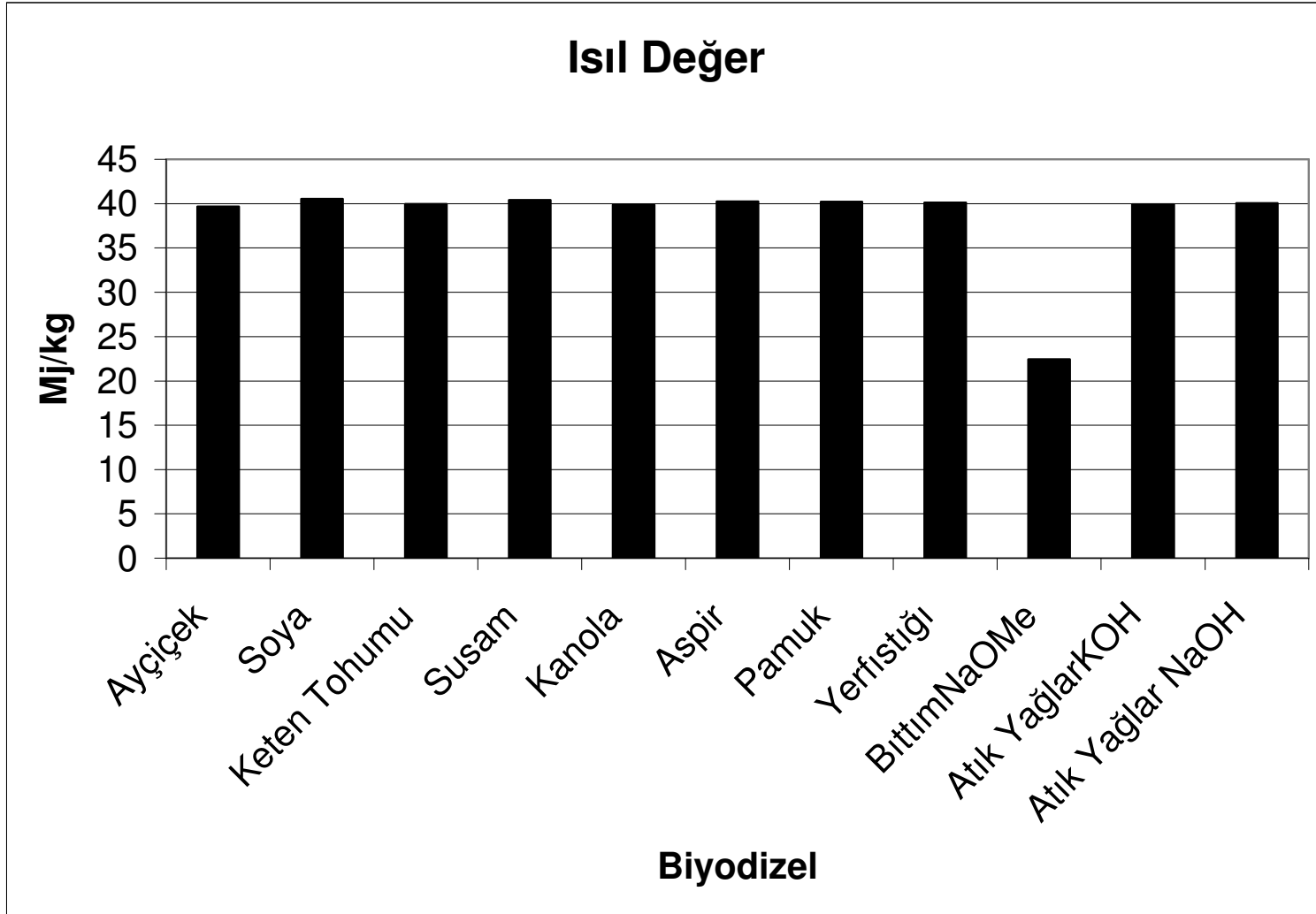
Şekil 5.11. Biyodizellerin %C miktarı



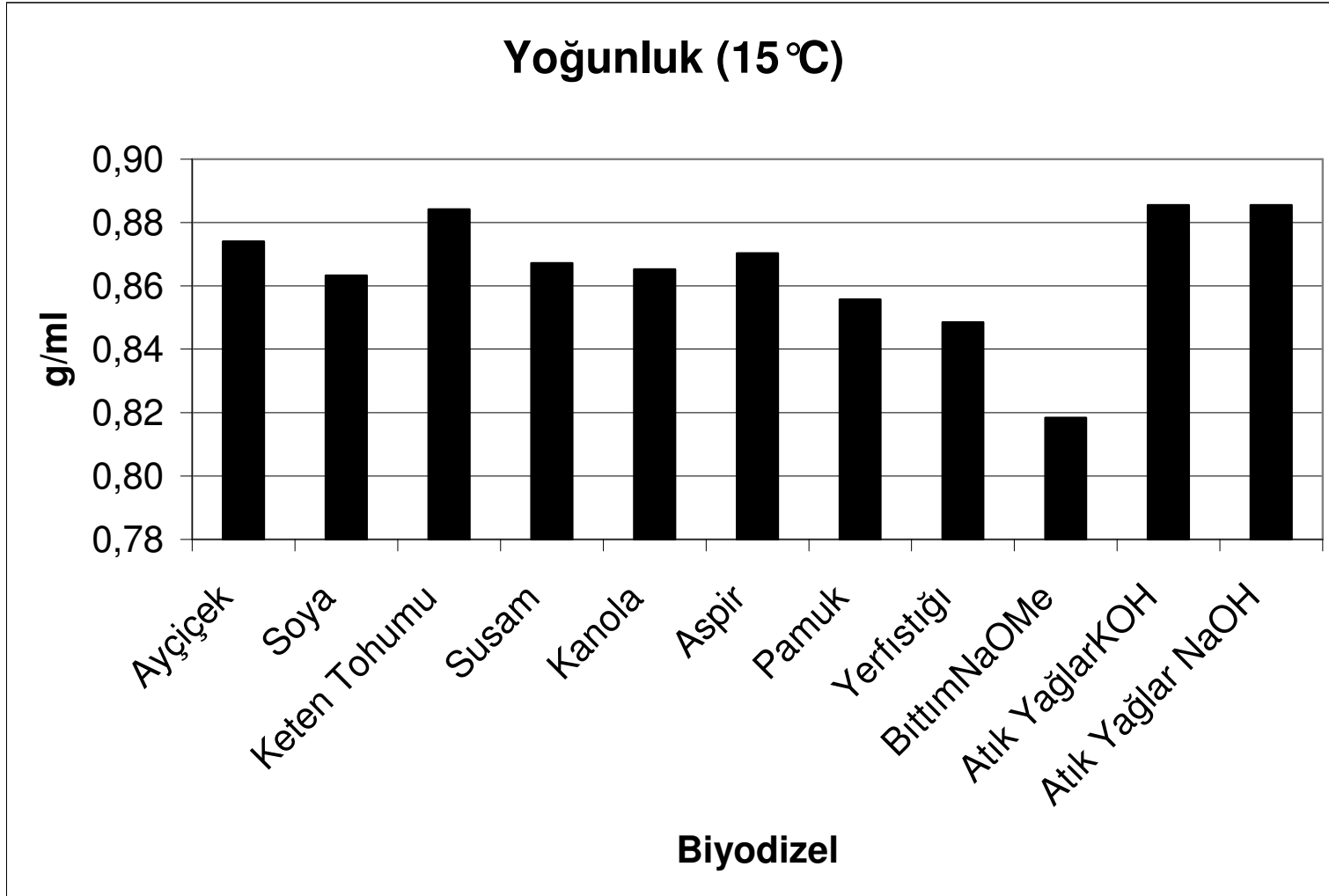
Şekil 5.12. Yağların Ester Verimleri



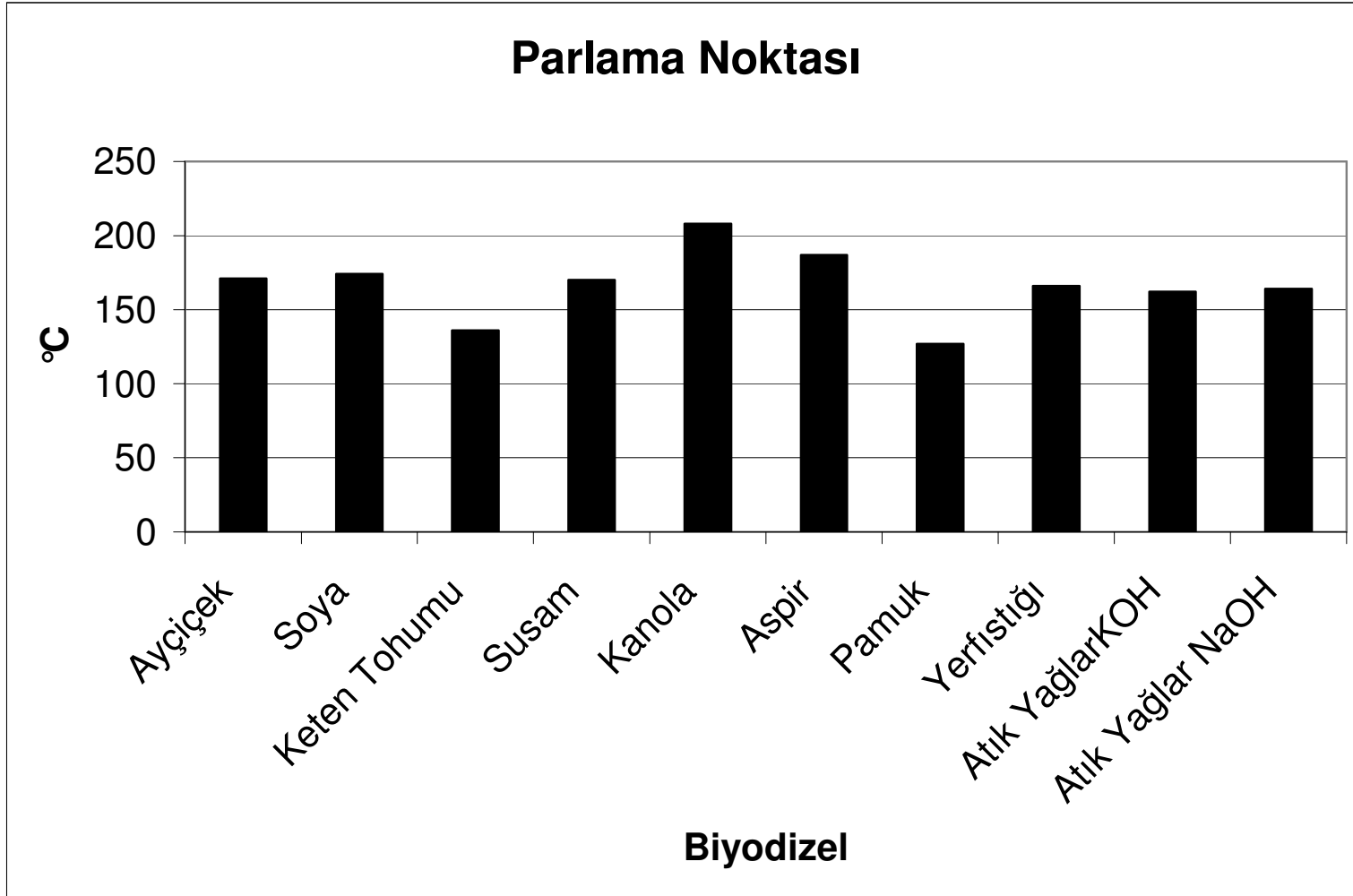
Şekil 5.13. Biyodizellerin Kinematik Viskoziteleri



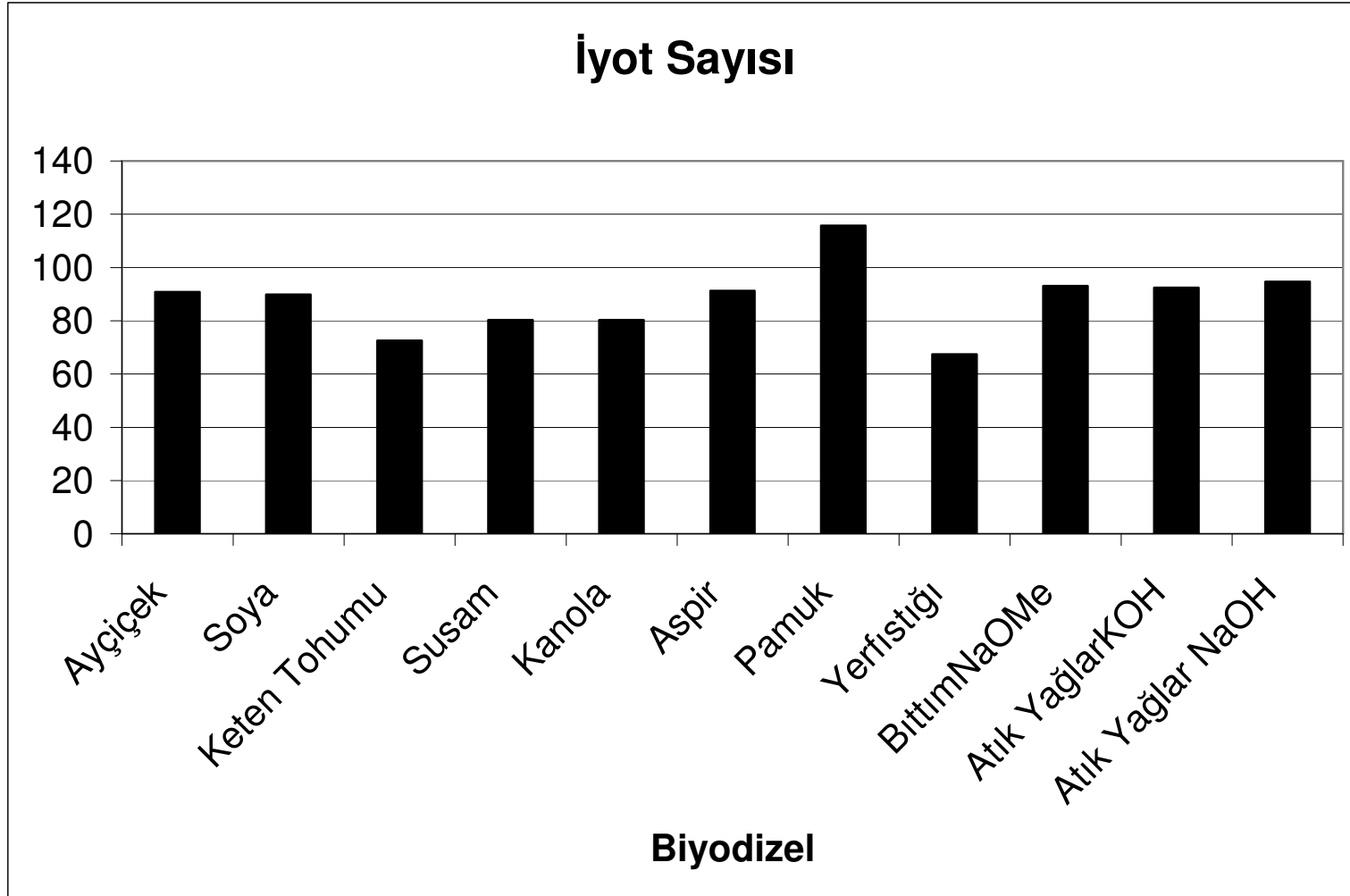
Şekil 5.14. Biyodizellerin Isıl Değerleri



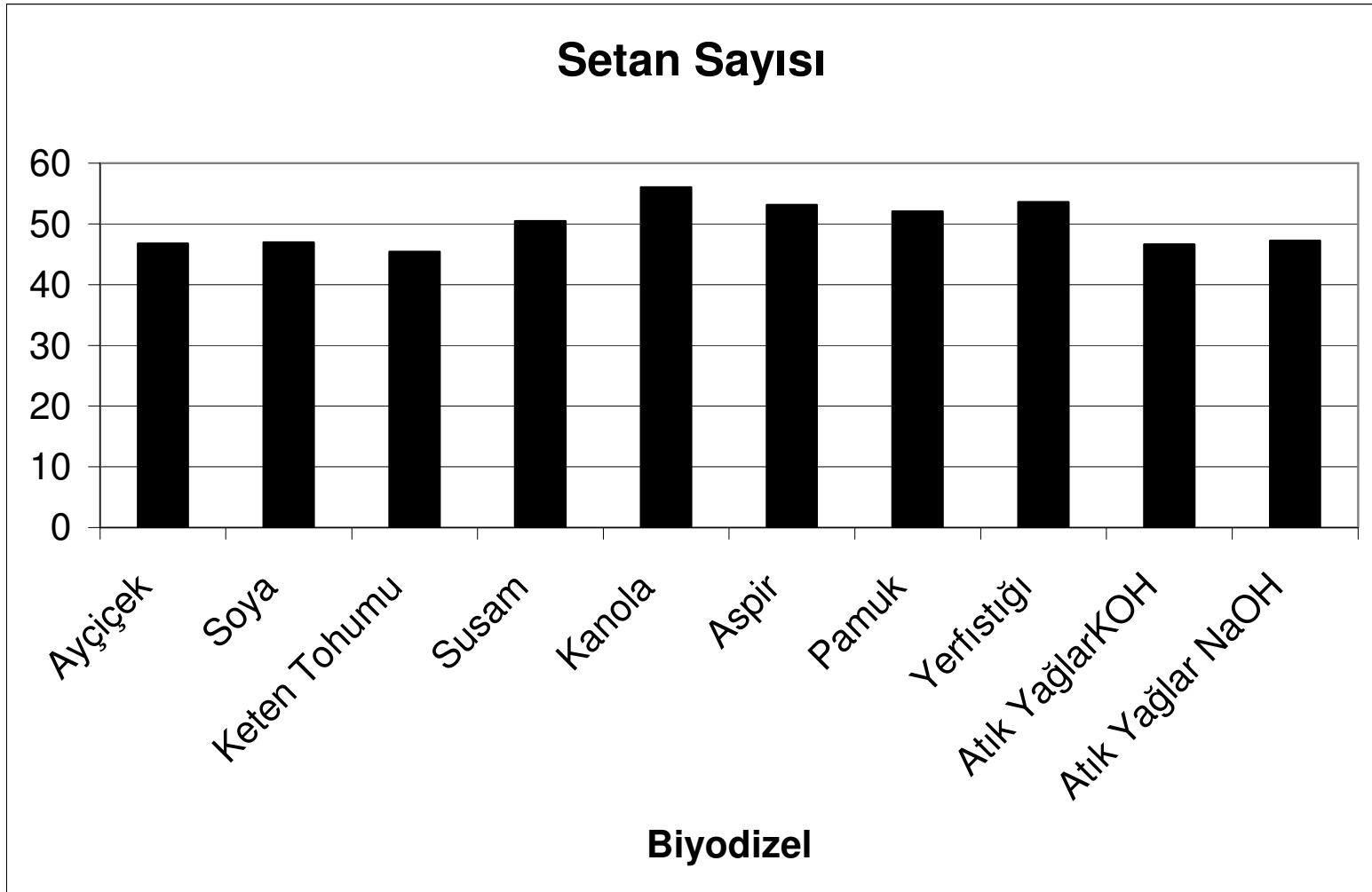
Şekil 5.15. Biyodizellerin Yoğunlukları



Şekil 5.16. Biyodizellerin Parlama Noktaları



Şekil 5.17. Biyodizellerin İyot Sayısı



Şekil5.18.Biyodizellerin Setan Sayısı

SONUÇ VE TARTIŞMA

Soklet ekstraksiyonu sonucu çalışmada kullanılan bitkilerden elde edilen yağ oranlarını küçükten büyüğe doğru sıralarsak soya < pamuk < aspir < keten tohumu < kanola < ayçiçeği < yer fıstığı < susam < bittim olarak bulundu.

Elde edilen yağların; % C miktarı incelendiğinde ve küçükten büyüğe bir sıralama yaptığımızda ayçiçeği < bittim < aspir < keten tohumu < susam < yer fıstığı < soya < bitkisel atık yağlar < bittim olarak bulundu.

Biyodizellerin parlama noktası dizel ile karşılaştırıldığında oldukça yüksektir, bu da biyodizellerin taşıma ve depolanmasında avantaj sağlamaktadır. Parlama noktası incelendiğinde ve küçükten büyüğe bir sıralama yapıldığında yer fıstığı < pamuk < keten tohumu < aspir < bittim < kanola < soya < susam < bitkisel atık yağlar < ayçiçeği olarak bulundu.

Yağların iyot sayısı incelendiğinde ve küçükten büyüğe bir sıralama yaptığımızda susam < aspir < bitkisel atık yağlar < keten tohumu < ayçiçeği < pamuk çiğidi < yer fıstığı < kanola < soya < bittim olarak bulundu.

Yağların ısı değerleri incelendiğinde ve bir sıralama yaptığımızda pamuk < susam < keten tohumu < aspir < ayçiçeği < yer fıstığı < bittim < soya < bitkisel atık yağlar olarak bulundu.

Yağların kinematik viskoziteleri incelendiğinde ve bir sıralama yapıldığında yer fıstığı < susam < keten tohumu < pamuk çiğidi < soya < bittim < kanola < bitkisel atık yağlar < ayçiçeği olarak bulundu.

Yağların yoğunlukları incelendiğinde pamuk < yer fıstığı < bittim < susam < kanola < aspir = soya < ayçiçeği < bitkisel atık yağlar < keten tohumu olarak bulundu.

Transesterifikasyon veya alkoliz, su yerine alkolün kullanılması dışında hidrolize benzeyen bir işlemde bir esterdeki alkolün başka bir alkol ile yer değiştirmesidir. Bu işlem yüksek viskoziteli trigliseritleri indirgemek için yaygın olarak kullanılır. Çalışmada ham

yağlardan ve atık yağlardan biyodizel elde etmek için alkol olarak metanol kullanıldı. Alkolün yağa molar oranı 6:1 olarak alındı. Sıcaklık 60-70 °C olarak alındı Katalizör olarak NaOH, KOH, NaOMe kullanıldı.

Katalizörün etkisi ve konsantrasyonu trigliseritlerin transesterifikasyonu için kullanılan katalizörler alkali, asit, enzim ve heterojen katalizörler olarak sınıflanır. Bunlar arasında sodyum hidroksit, sodyum metoksit, potasyum hidroksit, potasyum metoksit gibi alkali katalizörler en etkilidir. Çalışmamızda katalizör olarak sodyum hidroksit, potasyum hidroksit ve sodyum metoksit kullanıldı ve sodyum hidroksitin etkili olduğu görüldü. Katalizörün miktarı yağın % 0.5 i olarak çalışıldı.

Alkolün yağa molar oranı ester verimini etkileyen en önemli değişkenlerden biri alkolün trigliserite molar oranıdır. Transesterleşmenin stokiometrik oranı 3 mol yağ asidi alkil esteri ve bir mol gliserol vermek üzere 3 mol alkol ve bir mol trigliserit gerektirir. Bununla beraber transesterleşme bir denge reaksiyonudur ve reaksiyonu sağa kaydırma için aşırı alkol gereklidir. Çalışmamızda estere maksimum dönüşüm için 6:1 molar oranı kullanıldı ve en yüksek estere dönüşüm kanola bitkisinde bulundu.

Karıştırma şiddeti transesterleşme reaksiyonunda karıştırma önemlidir. Çünkü yağlar, sodyum hidroksit- metanol çözeltisiyle karışmaz iki faz karıştırıldığında ve reaksiyon başlatıldığında karıştırmaya gerek yoktur. Çalışmamızda alkol ve katalizör reaksiyon başlamadan önce iyice karıştırılıp yağın bulunduğu reaksiyon kabına koyuldu.

Deneyler sonucunda ham bitki yağlarının ve atık yağların transesterifikasyon işlemi ile metil esterlerine dönüşümü incelendiğinde ve ester verimi karşılaştırıldığında; bıtım < susam < yer fıstığı < ayçiçeği < keten tohumu < soya < aspir < bitkisel atık yağ (KOH) < bitkisel atık yağ (NaOH) < kanola olarak bulundu.

Metil esterlerin % C miktarları karşılaştırıldığında; bıtım < aspir < bitkisel atık yağ (KOH) < pamuk < bitkisel atık yağ (NaOH) < yer fıstığı < susam < ayçiçeği < kanola < soya < keten tıhumu olarak bulundu.

Metil esterlerin parlama noktası karakterize edildiğinde; pamuk < keten tohumu < bitkisel atık yağ (KOH) < bitkisel atık yağ (NaOH) < yer fıstığı < susam < ayçiçeği < soya < aspir < kanola olarak bulundu.

Metil esterlerin iyo sayıları karşılaştırıldığında; yer fıstığı < keten tohumu < kanola < susam < soya < ayçiçeği < aspir < bitkisel atık yağ (KOH) < bitkisel atık yağ (NaOH) < pamuk olarak bulundu.

Metil esterlerin ısı değerleri karşılaştırıldığında; bittim < ayçiçeği < kanola < bitkisel atık yağlar (KOH) < keten tohumu < bitkisel atık yağlar (NaOH) < yer fıstığı < pamuk < aspir < susam < soya olarak bulundu.

Metil esterlerin kinematik viskoziteleri karşılaştırıldığında; bittim < pamuk < aspir < kanola < soya = susam = bitkisel atık yağ (NaOH) < bitkisel atık yağ (KOH) < keten tohumu < yer fıstığı < ayçiçeği olarak bulundu.

Metil esterlerin yoğunlukları karşılaştırıldığında; bittim < yer fıstığı < pamuk < soya < kanola < susam < aspir < ayçiçeği < keten tohumu < bitkisel atık yağ (KOH) = bitkisel atık yağ (NaOH) olarak bulundu.

Setan sayısı, yanma özelliklerinin göstergesidir. Setan sayısı yanmanın ne kadar kolay oluştuğunu ve yanma verimini ölçer. Setan sayısı arttıkça yanma özellikleri daha iyi olur. Metil esterlerin setan sayıları karşılaştırıldığında; keten tohumu < bitkisel atık yağ (KOH) < ayçiçeği < soya < bitkisel atık yağ (NaOH) < susam < pamuk < aspir < yer fıstığı < kanola olarak bulundu.

Akma noktası, yağ numunesinin hala hareket edebildiği en düşük sıcaklıktır..Metil esterlerin akma noktaları incelendiğinde; bittim < yer fıstığı < bitkisel atık yağlar (NaOH) = bitkisel atık yağlar (KOH) < susam < ayçiçek < soya < = pamuk < aspir < kanola ve keten tohumu olarak bulundu.

Yapılan araştırmamızda biyodizel önemli yeni alternatif bir yakıt olduğu düşüncesiyle birçok bitki yağı ve atık yağlardan yola çıkarak biyodizel elde edildi. Transesterleşme çalışmalarının çoğunu kanola, soya, ayçiçeği, aspir, susam, keten tohumu,

pamuk, yerfıstığı, bıtım, gibi yenilebilir ve atık yağlar üzerinde, metanol ve katalizör olarak NaOH/KOH NaOMe kullanılarak biyodizel elde edildi. Esterleşme işlemleri ile ham yağların özelliklerinde iyileşmeler görüldü, viskozitelerinin azaldığı, ısıl değerlerinde bir miktar artış olduğu ve yoğunluklarının azaldığı tespit edildi. Bu özellikleri ile yağ asidi metil esterleri dizelerle yakın özellikler göstermiştir.

Biyodizel, herhangi bir yasal destek olmaksızın geleneksel yakıtlara göre belirgin bir fiyat üstünlüğü sağlamamasına rağmen ortaya çıkardığı yeni sektörler, dolaylı yararlar ve petrol ithalatında oluşturduğu azalmalar nedeniyle ülke ekonomisine önemli katkılarda bulunabilecektir. Biyodizel'in ülkemizde üretilmesi ve kullanılması ile enerji tarımı ve yerli enerji üretimi gerçekleştirilerek, gerek istihdam olanakları gerekse milli gelire katkısından dolayı Türk ekonomisinde canlılık sağlanacak, kırsal kesimde sosyo-ekonomik yapının gelişimine katkıda bulunulacak, fosil yakıtlara göre daha az emisyonu sahip olmaları nedeniyle de çevre korunmuş olacaktır. Bugüne kadar yeterince değerlendirilmeyen tarımsal enerji kaynaklarının gerek ülkenin öz kaynakları olması ve enerji ithalat bağımlılığını azaltması, gerekse çevrenin korunması, istihdam ve yerli teknoloji oluşturmaya katkı sağlaması nedeniyle ulusal bir politika oluşturularak desteklenmesine gereksinim vardır. Ayrıca, Türkiye'nin AB'ye aday statüsü taşıması AB'nin politikalarına uyum çerçevesinde bu doğrultuda hareket etmesini gerektirecek bir diğer etkidir. Ayrıca ülkemizde hemen her türlü yağ bitkisi yetişebilmektedir. Yağlı tohum üretiminin istenen düzeyde artırılmaması, kapsamlı ve planlı bir çalışma yapılmamasından kaynaklanmaktadır.

Son yıllarda birçok dünya ülkesinde bitkisel yağlardan transesterifikasyon reaksiyonu (alkoliz) ile elde edilen biyodizel'in üretimi ve yakıt olarak kullanılması yaygınlaşmaktadır. Biyodizel yakıtının sahip olduğu özellikler bakımından dizel motorunda kullanımının son derece uygun olduğu yapılan araştırmada görülmektedir.

KAYNAKLAR

1. Barnwal B.K. and Sharma M.P., Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India ,Renewable and Sustainable Energy Reviews.Vol.9, pp.363-378, 2005.
2. G. Antolin, F. V. Tinaut, Y. Briceno, V. Castano, C. Perez, A. I. Ramirez., Optimisation of biodiesel production by sunflower oil transesterification Bioresource Technology Vol 83(2002) 111-114
3. M. A. Dube, A. Y. Tremblay, J. Liu, Biodiesel production using a membrane reactor Bioresource Technology Vol xxx(2006) xxx-xxx
4. Nestor U. Soriano Jr, Veronica P.Migo, Masotoshi Matsumura, Ozonized vegetable oil as pour point depressant for neat biodiesel Fuel Vol 85(2006)25-31
5. Meher L.C., Sagar D.V. and Naik S.N., Technical aspects of biodiesel production by transesterification-a review, Renewable and Sustainable Energy Reviews.Vol.10, pp.248-268, 2006
6. Biodiesel production and processing Fuel Processing Technology Vol 86(2005) 1057-1058
7. Hideki Fukuda, Akihiko Kondo, And Hideo Noda., Biodiesel fuel production by transesterification of oils Journal of Bioscience and Bioengineering Vol 92 No.5,405-416,2001
8. Raymond R.Tan, Avlin B.Culaba, Michael R. I.Purvis., Carbon balance implications of coconut biodiesel utilization in the Philippine automotive transport sector Biomass and Bioenergy Vol 26(2004) 579-585
9. Çetinkaya M., Ulusoy Y., Tekin Y., Karaosmanoğlu F., Engine and winter road test performances of used cooking oil originated biodiesel Energy conversion and management Vol 46(2005)1279-1291

- 10.H.Noureddini, X.Gao, R. S. Philkana Immobilized *Pseudomonas cepacia* lipase for biodiesel fuel production from soybean oil *Bioresource Technology* Vol 96(2005)769-777
- 11.Sukuhar Puhan, N. Vedaraman, Boppana V.B.Ram, G Sankarnarayanan, K Jeychandran, Mahua oil(*Madhuca Indica* Seed Oil) methyl ester as biodeisel-preparation and emission characteristics *Biomass and Bioenergy* Vol 28(2005)87-93
- 12.Wei Du, Yuanyuan Xu, Dehua Liu, Jing Zeng, Comparative study on lipase catalyzed transformation of soybean oil for biodiesel production with different acyl acceptors, *Journal of Molecular Catalysis B:Enzymatic* Vol 30(2004)125-129
13. Meher L.C., Sagar D.V. and Naik S.N., Technical aspects of biodiesel production by transesterification-a review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*.Vol.10, pp.248-268, 2006
- 14.Y. Zhang, M.A. Dube,D.D. Mclean, M. Kates, Biodiesel production from waste cooking oil:2.Economic assessment and sensitivity analysis *Bioresource Technology* Vol 90(2003)229-240
- 15.N.Usta, E.Öztürk, Ö.Can, E.S.Conkur, S.Nas, A.H.Çon, A.Ç.Çan, M.Topcu, Combustion of biodiesel fuel produced from hazelnut soapstock/waste sunflower oil mixture in a diesel engine *Energy Conversion and Management* Vol 46(2005)741-755
- 16.Karaosmanoğlu,F.,2002,Türkiye çevre dostu-yenilebilir bir Yakıt adayı:Biyo motorin, ekojenerasyon dünyası-Kojenerasyon Dergisi,ICCI2002 Özel Sayısı,10,50-56
- 17.Çolak A., 1994, Bitkisel Yağların ve Kolza Yağının Diesel Motorlarda Yakıt Olarak Kullanım Olanakları Ankara Üniv. Tarım Makinaları Anabilim Dalı Proje Çalışması s,27 Ankara.
- 18.Ulusoy Y.,K.Alibaş,1999. Using various Vegetable Oil as Alternative fuel in Diesel Engine.7th International Congress on Agricultural Mechanization and Energy 26-27 May, Adana, 99-ee-069, p.326-330

19. Anonim, 2000.Türkiye İstatistik Yıllığı T.C. Başbakanlık Devlet İstatistikleri Ens.Yıllığı Ankara
- 20.Nas.S , Gökalp.H.Y., Ünsal.M., Bitkisel Yağ Teknolojisi
21. Çanakçı; M. Özsezen N. Evaluating waste cooking oils as alternative diesel fuel G.U.Journal of Science 18(1):81-912005
- 22.Çanakçı M., The potential of restaurant waste lipids as biodiesel feedstocks Bioresource Technology Vol xxx(2005)xxx-xxx
- 23.Öztürk. M. Kullanılmış Bitkisel ve Hayvansal Yağlar çevre Orman Bakanlığı Ankara-2004
- 24.Anjana Srivastava, Ram Prasad, Triglycerides-based diesel fuels Vol 4(200)111-133
- 25.Gerhard Knothe, Andrew C.,Matheaus, Thomas W.,Ryan III Cetane numbers of branched add straight-chain fatty esters determined in an ignition quality tester, Fuel Vol 82(2003) 971-975
- 26.Ziejewski, M., Kaufman, K.R.,Tupa, R.C.1984 Laboratory Endurance Testing of a 25/75 Sunflower oil –diesel fuel blend treated with fuel additives .Society of Otomotive of Engineers,U.S.A. Paper No:840236
27. Gürtuna. I A.,F.Karaosmanoğlu, H.A.Aksoy, 1989. Bitkisel Yağların Diesel Yakıt Alternatifi Olarak Kullanımı. Isı Bilimi ve Tekniği 7.Ulusal Kongresi, Ege Üniv. İzmir.s.191-196
- 28.A.S.Ramadhas, S. Jayaraj, C. Muraleedharan, Biodiesel production from high FFA rubber seed oil, Fuel Vol 84(2005)335-340
- 29.J.M.Marchetti, V.U.Miguel , A.F..Errazzu, Possible methods for biodiesel production Renewable and Sustainable Energy Reviews

30.Georingc.E.,A.W.Schwab,M.J.Daugherty,E.H.Pryde,A.J.Hekin,1982.fiel Properties of Eleven Vegatable Oils, Transaction of the ASAE,P.1472-1477.usa.

31.Peterson C.L.,Wagner,D.L.Auid,1983.Vegatable Oil Substitutes for Diesel Fuel.Transactions of the ASAE, vol.26(2)USA,p.322-332.

32.Zubik J.,S.C. Sorenson, C.E. Georing, 1984.Diesel engine combustion of Sunfloweroil Fuels. Transaction of the ASAE, USA: p.1252-1256.

33.Mazed,M.A., ‘‘Testof Vegatable Oil as Fuel in Direct and Indirect Injection Diesel Engine’’ , Ph.d.Thesis, Oklahoma State University,1984.

34.Körbitz W,1990. Bio-Diesel aus Raps: Österreich Startet in die Zukunft.raps, 8.Jg.(49.192-195

35.Erdoğan D., 1991. Bitkisel yağların Diesel Motorlarında Yakıt Olarak Kullanılması. T.Mek. 13. Ulusal Kongresi 25-27 eylül 1991,Konya, s.30-37.

36.Scharmer K, 1991.Kraftstoffe aus Pflanzenöl für Dieselmotoren.Raps,9.Jg.(4)

37.Scrottmaier J.1993.Biodiesel-ein neues produkt de Österreichischen Landwirtschaft.Raps,11.Jg.(3)

38.Höck R.,1994.Erprobung von Biodiesel und Ölen aus Rapsöl in de Praxis.Raps,12.jg.(4). 175-177

39.Alibaş A.,Y.Ulusoy,1995.Bitkisel Yağların Diesel Motorlarında Yakıt Olarak Kullanım Olanakları. T.mek.16.Ulusal Kongresi 5-7 Eylül 1995, Bursa s.147-157

40.Rick M.,A.Reisewitz.,1995.Der Einsatz von Biodiesel.Raps, 13.jg.(3).124-125

41.Alibaş A., V.Eyüboğlu, S.Kayık, 1993. Bitkisel Yağların Motor Yakıtı Olarak Kullanılabilme Olanakları. Mühendis ve Makina Dergisi. Cilt:34 Sayı :398.s.19-27

- 42.Bertram H.,J.,1993.Biodiesel –Produktioneine Viel-versprechende alternative. Raps, 11.Jg.(4).152-155.
- 43.Çolak A.,1994, Bitkisel Yağların ve Kolza Yağının Dizel Motorlarında Yakıt Olarak Kullanım Olanakları Ankara Üniv. Tarım makinaları Anabilim Dalı Proje çalışması s,27 Ankara
44. Wolfensberger U.,1994. Hat Biodiesel in der Schweiz Eine Chance.Raps, 12.Jg.(1).12-14.
- 45.Erdoğan D., A.Onurbaş,1994. Küçük Güçlü Bir Diesel Motorunun Yakıt Olarak Kullanılan Bazı Bitkisel Yağlarda Ölçülen Performans Değerleri Ankara Üniv.Yıllığı Cilt.44, Ankara,s:1-16
- 46.Maierhofer H., 1995. Rapsdiesel und Kataysator Machen den Dieselmotor erst Richig Sauber.Raps, 13.Jg.(1).26-27
- 47.Demirsoy M.,K.Kındıroğlu, 1997 Diesel Motorlarında Alternatif Yakıt Olarak Değişik Yağların Kullanılması , 1.Uluslararası Katılımlı Otomotiv Teknolojisi Kongresi, s: 107-115,Adana.
- 48.İlkılıç C., H.Bayındır, C.ÖNER,1997, Diesel Motorlarda Alternatif Yakıt Olarak ayçiçeği Yağının Kullanılması, 1.Uluslararası Katılımlı Otomotiv Teknolojisi Kongresi,Adana s: 116-123.
- 49.Özaktaş T., 1998 Diesel Motorlarında Dört Çeşit Bitkisel Yağ Kullanılması,Mühendis ve Makine dergisi, Cilt:39, Sayı: 465, s:41-44
- 50.Aydın,A.ve Keskin,A.2000.Dizel motorlarda motorin, Bitkisel Yağlar ve Alkol Karışımlarının Performans ve Emisyona Etkilerinin Araştırılması.Yanma ve Hava Kirliliği Kontrolü 5.Ulusal Sempozyumu, 19-21 Haziran, Elazığ, 149-158.
- 51.Kudsiana D. Saka S.Methly Esterification of free Fatty acids of Rapeseed Oil as Treated in Supercritical Methanol.JChem EngJpn 2001:34(3):373-87

52.Kolsarıcı,Ö.,Gür,M.A.,Kaya.,M.D.,İşler,N.ve Başalma,D.2005.Yağlı tohumlu bitkiler üretimi. 4.Türkiye Zirarat Mühendisliği Teknik kongresi 1.Cilt3-7 Ocak, Ankara, 41-62.

TABLolar DİZİNİ

Tablo 2.1 Saf biyodizel (B100) ve %20 oranında (B20) biyodizel kullanılması durumunda ortaya çıkabilecek emisyon değerlerinin dizel yakıtlarla karşılaştırmalı değerleri verilmektedir.....	6
Tablo 2. 2. Dizel yakıtı için denemelerden elde edilen sonuçlar	6
Tablo 2. 3 .Biyodizel standartları.....	13
Tablo 3.1. Yağ bitkilerinin ekiliş alanları, yağ oranları, (Anonim).....	15
Tablo 3.2. Türkiye nin ekilebilen, nadasa bırakılan ve toplam arazi varlığı(ha).....	16
Tablo 3.3. Ülkemizde Üretilen Önemli Yağlı Tohumlu Bitkilerin Ekiliş ve Üretim Değerleri ile Verim Potansiyelleri verilmiştir	17
Tablo 3.4. Çeşitli Ülkede Kurulu Biyodizel Tesisleri.....	25
Tablo 3.5. Bazı Yağ Asitlerinin Karbon ve çift Bağ Sayıları.....	27
(Kaufman ve ark.1986)	
Tablo 3.6. Alkali katalizörlü, Asidik katalizörlü ve süper kritik metanollü reaksiyonun karşılaştırılması	36
Tablo 3.7. Alkol tipinin ester Dönüşümü ve Yoğunluğu Üzerine Etkisi.....	37
Tablo 3.8. Transesterifikasyon reaksiyonu süresince gliserin değişimi	38
Tablo 5.1. Yağların Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	61
Tablo 5.2. Biyodizellerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	62

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1. Trigliseridin Açık Formülü(Goering ve Ark 1982,Peterson 1986).....	26
Şekil 3.2. Bitkisel yağların yakıt özelliklerinin iyileştirilmesi (ziejewski ve kaufman 1984).	29
Şekil 3.3. (Bitkisel Yağın Transesterifikasyonu (Işığığürtuna ve ark1989)	31
Şekil 3.4. Trigliseritin metanolizi	32
Şekil 3.5 Baz Katalizli Transesterifikasyonun Mekanizması.....	33
Şekil 5.1.Yağlı tohumlardan yağın ekstraksiyonu öncesi tohumun temizlenmesi.....	52
Şekil 5.2. Biyodizel Üretiminin İşlem Akışı	54
Şekil 5. 3. Atık Yağlarda Biyodizel Üretim Akışı.....	54
Şekil 5.4.Yağ Bitkilerinin Yüzde Yağ Oranları.....	63
Şekil 5.5 Yağların % C Miktarı.....	64
Şekil 5.6.Yağların Parlama Noktası.....	65
Şekil5.7. Yağların İyot Sayısı.....	66
Şekil 5.8. Yağların Isıl Değerleri	67
Şekil 5.9. Yağların Kinematik Viskoziteleri.....	68
Şekil 5.10. Yağların Yoğunlukları.....	69
Şekil 5.11. Biyodizellerin %C miktarı.....	70
Şekil 5.12.Metil Esterlerin Ester Verimi.....	71
Şekil 5.13. Biyodizellerin Kinematik Viskoziteleri.....	72
Şekil 5.14. Biyodizellerin Isıl Değerleri.....	73
Şekil 5.145 Biyodizellerin Yoğunlukları.....	74
Şekil 5.16. Biyodizellerin Parlama Noktaları.....	75
Şekil 5.17. Biyodizellerin İyot Sayısı.....	76
Şekil5.18.Biyodizellerin Setan Sayısı.....	77

RESİM LİSTESİ

Resim 3.1. Ayçiçeği bitkisi.....	18
Resim 3.2. Pamuk bitkisi.....	19
Resim.3.3 Soya bitkisi.....	20
Resim 3.4 Kanola Bitkisi.....	20
Resim 3.5. Aspir Bitkisi.....	21
Resim 3.6.Aspir Bitkisi.....	22
Resim 3.7. Ketan Tohumu.....	22
Resim3.8. Susam Bitkisi.....	23
Resim 3.9. Bittım Bitkisi.....	24
Resim 5.1 Digital Constant Temperature Kinematic Viscosity Bath.....	57
Resim 5.2. C 2000 basic version.....	57
Resim 5.3.Tanaka Flash Point.....	58

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Canan KAYA

Doğum Yeri : Kastamonu

Doğum Yılı : 22.06.1979

Eğitim

İlköğretim : 1985-1993, Kazım Karabekir İlköğretim Okulu, DİYARBAKIR

Lise : 1993-1996, Yunus Emre Lisesi, DİYARBAKIR

Lisans:1998-2002, Dicle Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü,
DİYARBAKIR

Yüksek Lisans2004-Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü,
DİYARBAKIR

Yabancı Dil : İngilizce

—