



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ÇEŞİTLİ BİTKİSEL YAĞLARDAN BİYODİZEL
ÜRETİMİNDE KATALİZÖR VE ALKOL MİKTARI
ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

Kimya Müh. Nezaket YURDAARMAĞAN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temel İşlemler ve Termodinamik

Danışman

Yrd. Doç. Dr. İ. Metin HASDEMİR

Haziran, 2009

İSTANBUL



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ÇEŞİTLİ BİTKİSEL YAĞLARDAN BİYODİZEL
ÜRETİMİNDE KATALİZÖR VE ALKOL MİKTARI
ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

Kimya Müh. Nezaket YURDAARMAĞAN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temel İşlemler ve Termodinamik

Danışman

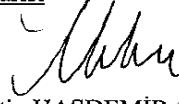
Yrd. Doç. .Dr. İ. Metin HASDEMİR

Haziran, 2009

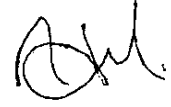
İSTANBUL

Bu çalışma 17/07/2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Temel İşlemler ve Termodinamik programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

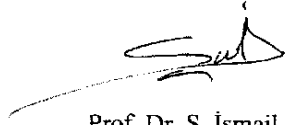
Tez Jürisi



İ. Metin HASDEMİR (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Umur DRAMUR
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Ş. İsmail KIRBAŞLAR
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Doç. Dr. Mehmet BİLGİN
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Doç. Dr. Cemal ÖZEROĞLU
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim sırasında ve tez çalışmalarım boyunca gösterdiği her türlü destek ve yardımlarından dolayı çok değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Metin HASDEMİR `e en içten dileklerle teşekkür ederim.

Sayın Prof. Dr. İsmail BOZ `a bu teze başladığım andan itibaren hem geniş bilgi birikimini paylaştığı hem de çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemediği için teşekkürü bir borç bilirim.

Analiz çalışmalarım sırasında büyük ölçüde destek veren, Doç. Dr. Mehmet BİLGİN `e, Yrd. Doç. Dr. Lütfullah SEVGİLİ `ye, Araş. Gör. Selim AŞÇI `ya, Araş. Gör. Aslı GAMSIZKAN `a ve tüm Temel İşlemler Ve Termodinamik Anabilim Dalı üyelerine teşekkür ederim.

Proses ve Reaktör Tasarımı Anabilim Dalı üyelerinden başta Prof. Dr. Muzaffer YAŞAR `a, Araş. Gör. Solmaz AKMAZ `a ve Araş. Gör. Tuğrul ALBAYRAK `a desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Eğitimimin temellerini atan, hayatım boyunca bana maddi ve manevi destekte bulunan aileme, tez çalışmam boyunca bana hem evinin kapılarını açan hem de her türlü sıkıntılarımı paylaşan arkadaşım Tuba KARACA `ya, emeği geçen adını saymadığım herkese teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	I
İÇİNDEKİLER	II
ŞEKİL LİSTESİ	VI
TABLO LİSTESİ	VII
ÖZET	VIII
SUMMARY	IX
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR	3
2.1. DÜNYANIN ve TÜRKİYE’NİN ENERJİ KAPASİTELERİ.....	3
2.2. BİYODİZEL.....	6
2.2.1. Biyodizelin Tarihçesi.....	6
2.2.2. Biyodizel Uygulamaları.....	7
2.2.3. Türkiye’deki Gelişmeler.....	8
2.2.4. Biyodizel Nedir?.....	10
2.2.4.1. Seyreltme yöntemi.....	12
2.2.4.2. Mikroemülsiyon oluşturma yöntemi.....	12
2.2.4.3. Piroliz.....	12
2.2.4.4. Transesterifikasyon yöntemi.....	12
2.2.5. Biyodizel Üretim Sistemi.....	15
2.2.5.1. Alkol ve katalizörün karıştırılması.....	15
2.2.5.2. Reaksiyon.....	15
2.2.5.3. Ayırma.....	16
2.2.5.4. Alkolün uzaklaştırılması.....	16
2.2.5.5. Gliserin Nötralizasyonu.....	16
2.2.5.6. Metil ester yıkama işlemi.....	16
2.2.6. Biyodizelin Teknik Özellikleri.....	16
2.2.6.1. Yoğunluk.....	17
2.2.6.2. Parlama noktası.....	17
2.2.6.3. Kalori değeri.....	17
2.2.6.4. Kinematik viskozite.....	17

2.2.6.5. Soğukta akış özelliği.....	17
2.2.6.6. Setan sayısı.....	17
2.2.6.7. Oksidasyon kararlılığı.....	18
2.2.6.8. Karbon atığı.....	18
2.2.6.9. İyot sayısı.....	18
2.2.6.10. Kükürt içeriği.....	18
2.2.6.11. Su içeriği.....	18
2.2.6.12. Soğukta filtre tıkanması.....	18
2.2.7. Biyodizelin Emisyon Değeri.....	19
2.2.8. Biyodizelin Malzemelerle Uyuşabilirliği.....	20
2.2.9. Biyodizelin Biyolojik Yok Edilebilirliği.....	20
2.2.10. Biyodizelin Depolanması ve Taşınması.....	21
2.2.11. Biyodizelin Avantajları.....	22
2.2.12. Biyodizelin Dezavantajları.....	22
2.3. BİYODİZEL ÜRETİMİNDE ALKOL VE KATALİZÖR ORANININ ETKİLERİNİN İNCELENMESİ İLE İLGİLİ KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	23
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	27
3.1. KİMYASAL MADDELER.....	27
3.2. DENEYSEL YÖNTEMLER.....	27
3.2.1. Biyodizelin Elde Edilmesi Yöntemi.....	27
3.2.2. Oluşan Biyodizelin ve Gliserinin Ayrılması Yöntemi.....	28
3.2.3. Elde Edilen Biyodizeli Yıkama Yöntemi.....	29
3.2.4. Üretilen Biyodizelin Kalite Kontrolü İçin Basit Bir Yöntem (Jan Warnqvist's Conversion Test).....	29
3.2.5. Destilasyonla Fazla Metanolun Uzaklaştırılması Yöntemi.....	30
3.3. ANALİZ YÖNTEMLERİ.....	31
3.3.1. Biyodizelin Fiziksel Kalite Kriteri.....	31
3.3.1.1. Kırılma indisi.....	31
3.3.1.2. pH.....	31
3.3.1.3. Yoğunluk.....	31
3.3.1.4. Kinematik viskozite.....	31
3.3.1.5. Alevlenme noktası.....	31

3.3.1.6. Su tayini.....	32
3.3.2. Biyodizelin Kimyasal Kalite Kriteri.....	32
3.3.2.1. Ester içeriği.....	32
3.3.2.2. Kükürt içeriği.....	32
3.3.2.3. Serbest yağ asidi tayini.....	33
3.3.2.4. Sabunlaşma sayısı.....	33
3.4. KULLANILAN CİHAZLAR.....	34
3.4.1. Gas Chromatograph – Mass Spectrometer.....	34
3.4.2. Anton Paar RXA170 Dijital Abbemat.....	34
3.4.3. Anton Paar DMA4500 Density Meter.....	34
3.4.4. pH Metre.....	34
3.4.5. Viskometre.....	34
3.4.6. Alevlenme Noktası Test Cihazı.....	34
3.4.7. Metter Toledo DL38 Karl Fischer Titrator.....	35
3.4.8. Kükürt Ölçüm Cihazı.....	35
3.4.9. Manyetik Karıştırıcı Isıtıcı.....	35
3.4.10. Hassas Terazî.....	35
4. BULGULAR.....	36
4.1. BİYODİZEL ELDE EDİLMESİNE AİT DENEMELER.....	36
4.2 FAZLA ALKOLÜN UZAKLAŞTIRILMASINA AİT DENEMELER.....	37
4.3 HAZIRLANAN BİYODİZEL NUMUNELERİNE UYGULANAN ANALİZ SONUÇLARI.....	38
4.3.1. Serbest Yağ Asidi Testi Analiz Sonuçları.....	38
4.3.2. Sabunlaşma Sayısı Analiz Sonuçları.....	38
4.3.3. Yoğunluk Analizi Sonuçları.....	39
4.3.4. PH Analizi Sonuçları.....	41
4.3.5. Kırılma İndisi Test Sonuçları.....	42
4.3.6. Kinematik Viskozite Analiz Sonuçları.....	43
4.3.7. Alevlenme Noktası Analiz Sonuçları.....	44
4.3.8. Su İçeriği – Kulometrik Karl Fischer Analiz Sonuçları.....	44
4.3.9. Kükürt Analizinin Sonuçları.....	45

4.3.10. GC – MS Analiz Sonuçları.....	45
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	58
KAYNAKLAR.....	61
ÖZGEÇMİŞ.....	66

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	: AB biyodizel üretim kapasiteleri (2005).....	8
Şekil 2.2	: Transesterifikasyon Reaksiyonu.....	13
Şekil 3.1	: Reaksiyon düzeneği.....	28
Şekil 3.2	: Fazların ayrılması.....	29
Şekil 3.3	: Metanolu uzaklaştırmak için distilasyon düzeneği.....	30
Şekil 4.1	: Biyodizel örneklerinin yoğunluklarının grafik incelemesi.....	41
Şekil 4.2	: A 1/10 örneğine ait kromatogram ve piklerin alanları.....	47
Şekil 4.3	: DA 1/10 örneğine ait kromatogram ve piklerin alanları.....	48
Şekil 4.4	: DM 1/6 örneğine ait kromatogram ve piklerin alanları.....	49
Şekil 4.5	: DM 1/10 örneğine ait kromatogram ve piklerin alanları.....	50
Şekil 4.6	: K 1/6 örneğine ait kromatogram ve piklerin alanları.....	51
Şekil 4.7	: K 1/10 örneğine ait kromatogram ve piklerin alanları.....	52
Şekil 4.8	: DK 1/3 örneğine ait kromatogram ve piklerin alanları.....	53
Şekil 4.9	: DK 1/10 örneğine ait kromatogram ve piklerin alanları.....	54

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1	: Dünyada Fosil Kaynakların Kullanılabilme Süreleri.....	3
Tablo 2.2	: Türkiye'nin Birincil Enerji Kaynakları Rezervleri.....	5
Tablo 4.1	: Elde edilen biyodizel örneklerinin yoğunluk ölçümleri ve birim çevrilmesi.....	40
Tablo 4.2	: Biyodizel örneklerinin pH değerleri.....	42
Tablo 4.3	: Biyodizel örnekleri kırılma indisleri ve ortalama değerleri... ..	43
Tablo 4.4	: Kinematik viskozite analizinin sonuçları.....	44
Tablo 4.5	: Karl-Fischer Kulometrik Titrasyon metodu test sonuçları.....	45
Tablo 4.6	: A 1/10 için GC analizinden elde edilen veriler.....	46
Tablo 4.7	: DA 1/10 için GC analizinden elde edilen veriler.....	48
Tablo 4.8	: DM 1/6 için GC analizinden elde edilen veriler.....	49
Tablo 4.9	: DM 1/10 için GC analizinden elde edilen veriler.....	50
Tablo 4.10	: K 1/6 için GC analizinden elde edilen veriler.....	51
Tablo 4.11	: K/10 için GC analizinden elde edilen veriler.....	52
Tablo 4.12	: DK 1/3 için GC analizinden elde edilen veriler.....	53
Tablo 4.13	: DK 1/10 için GC analizinden elde edilen veriler.....	54
Tablo 5.1	: Biyodizelin bazı özelliklerinin standart değerleri.....	58

ÖZET

ÇEŞİTLİ BİTKİSEL YAĞLARDAN BİYODİZEL ÜRETİMİNDE KATALİZÖR VE ALKOL MİKTARI ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Dizel yakıtları birçok alanda kullanılmakta ve ülke ekonomisinde önemli bir yer teşkil etmektedir. Petrolün her geçen gün azalması, petrol krizleri ve çevre bilincinin artması ile yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ilgi artmıştır. Biyodizel, bitkisel ve hayvansal yağlar gibi yenilenebilir kaynaklardan üretilen alternatif bir yakıttır. Kimyasal olarak ise, uzun zincirli yağ asidi mono alkil esteri olarak tanımlanabilir. Biyodizel toksin olmayan, doğada kolay bozulabilir, çevreci bir yakıttır.

Bu çalışmada, biyodizel olarak kullanılabilen metil esterler; ayçiçek yağı, mısırözü yağı ve kanola yağından elde edilmiştir. Laboratuvar şartlarından iç ester değişim yöntemi kullanılarak katalizör ve alkol miktarının reaksiyon üzerine etkisi araştırılmıştır. Biyodizel üretimi için en uygun katalizörün en yüksek dönüşmeyi sağlayacak metanol ve yağ asidi miktarının tespit edilmesi amaçlanmıştır. Yağ asitlerinin esterifikasyonu ile biyodizel üretilmiş, gaz kromatografi cihazında analizleri yapılmıştır.

Biyodizel üretiminde kullanılan alkoller arasında düşük maliyeti ve fiziksel-kimyasal avantajlarından dolayı (polar ve en kısa zincirli alkol) en sık tercih edileni metanoldur. Trigliseridlerle kolayca reaksiyona girebilir ve katalizör metanol içinde kolayca çözünür. Kullanılan alkol çeşidi, hem transesterifikasyonu ve hem de elde edilen biyodizel yakıtının özelliklerini etkilediğinden, oldukça önemlidir. Çünkü üretilen biyodizel yapısında kullanılan alkolün bağlarını da içerir. Her bir yağ çeşidi için 1/3, 1/6 ve 1/10 yağ/alkol molar oranında transesterifikasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiştir.

Katalizör olarak ise; asit ve enzim katalizörlere oranla daha hızlı olmaları, reaksiyonda oda sıcaklığının yeterli olması, daha az katalizör kullanımıyla reaksiyonun gerçekleştirilebilmesi, korozif olmamaları gibi nedenlerden dolayı bazik katalizörler (KOH, NaOH, NaOCH₃ vb) tercih edilmiştir.

Elde edilen esterlerin dönüşüm oranları, kinematik viskoziteleri, yoğunlukları, asit numaraları, alevlenme noktaları, pH değerleri, kırılma indisi, sabunlaşma sayısı, su içeriği, serbest yağ asidi miktarı ve kükürt içerikleri incelenmiştir. Grafikleri çizilip yorumlanmış ve karşılaştırmalar yapılarak en iyi sonuçlara hangi şartlarda varıldığına karar verilmiştir.

Bu projenin amacı, atık yağ gibi kaynakları kullanarak elde edilen yağ asitlerinin metil alkol ile esterifikasyonunu, değişik sıvı ve katı katalizörlerle incelemek, uygun katalizör, reaksiyon koşullarını tayin etmek, elde edilecek esterlerin biyodizel ve endüstriyel yağların üretiminde kullanılabileceğini göstermektir. Bu yöntemle sanayi atıklarının veya evsel yağ atıklarının ekonomiye katkısını oluşturmaktır.

SUMMARY

AN INVESTIGATION OF THE EFFECTS OF CATALYST AND ALCOHOL AMOUNTS ON THE PRODUCTION OF BIODIESEL FROM VARIOUS VEGETABLE OILS

Diesel fuels are used in many areas and take an important place in country's economy. Decreasing of all day by day, petroleum crises and increasing the environmental consciousness cause to the interest in renewable energy sources. Biodiesel, which can be produced from edible source such as vegetable oils or animal fats, is an alternative fuel. Chemically, it can be defined as long-chain fatty acid mono alkyl ester. Biodiesel is non-toxic, biodegradable, environmental friendly fuel.

In this study, methyl esters used as biodiesel were obtained from various vegetable oils such as sunflower oil, corn oil and canola oil. Under laboratory conditions, the effects of catalyst amount and alcohol molar ratio on the reaction were investigated by using transesterification method. For biodiesel production will provide the most suitable catalyst to convert methanol and the highest amount of fatty acid is intended to detect. Of fatty acids and biodiesel produced esterification, gas chromatography analysis was made device.

Between the alcohols, which are using in production of biodiesel, methanol is more frequently chosen because of low cost and physical-chemical advantages. It can easily reaction with triglycerid and also catalyst can dissolve in methanol. Type of alcohol used, and also obtained transesterification and effects the properties of biodiesel fuels, it is very important. Alcohol used in biodiesel is produced because of the structure also includes links. For each type of oils, 1/3, 1/6 and 1/10 oil/alcohol molar ratio was carried out in reaction transesterification.

As the catalyst, acids and enzymes to catalyze the rate to be faster, react in the room temperature is satisfactory, with less use of catalytic reaction can be performed, such as not to be corrosive because of base catalyst (KOH, NaOH, NaOCH₃ etc.) is preferred.

Obtained from the ester conversion ratio, kinematic viscosities, densities, acid numbers, flash point, pH value, refractive index, saponification number, water content, free fatty acid quantity and sulfur content was examined, and make comparisons to the best result, under which conditions there is, was decided.

The purpose of this project, resources such as waste oils obtained by using fatty acid methyl alcohol with the esterification, with various liquid and solid catalysts to examine the appropriate catalyst, reaction conditions to be designated, the ester will be obtained and industrial oil for biodiesel production is to be used. With this method of industrial waste or municipal waste oil is to create a contribution to the economy.

1.GİRİŞ

Dünya petrol rezervlerinin hızla azalması ve petrol fiyatlarının yükselmesi dizel yakıtına alternatif olacak yeni ve çevreci yakıtların araştırılmasını zorunlu hale getirmiştir[1]. Bu açıdan, özellikle tarımsal potansiyeli yüksek olan ülkelerde bitkisel yağlar ön plana çıkmıştır. Bir tarım ülkesi olan ülkemizde bitkisel yağların yakıt olarak kullanımının mümkün hale getirilmesi, petrol krizi altında zorlanan ülkemiz için büyük bir potansiyel oluşturmaktadır[2].

Bitkisel yağların yakıt olarak kullanılabilmelerini sağlamak amacı ile iki yönde çalışmalara ağırlık verilmiştir. Bu çalışmalardan biri, bitkisel yağların yakıt özelliklerinin iyileştirilmesi, diğeri ise motor aksamının değiştirilmesidir. Yakıt özelliklerinin iyileştirilmesi konusunda çalışmaların ağırlığını bitkisel yağların viskozitelerinin azaltılması oluşturmaktadır. Bitkisel yağların viskozitelerinin azaltılmasında, ısıl ve kimyasal olmak üzere iki yöntem uygulanmaktadır. Isıl yöntemde, yakıt olarak kullanılacak olan bitkisel yağların, ön ısıtma ile sıcaklığının yükseltilmesi, viskozitenin azaltılması amaçlanmaktadır. Kimyasal yöntem ise dört alt gruba ayrılmaktadır. Bunlar; seyreltme, mikro emülsiyon oluşturma, piroliz ve iç ester değişimidir (transesterifikasyon)[3].

Bu yöntemlerden en çok kullanılanı transesterifikasyon yöntemidir. Transesterifikasyon, bir trigliserid molekülünün bir alkol ve katalizör eşliğinde reaksiyona girerek, gliserin ve yağ esterleri üretmesi sürecidir. Biyodizel olarak adlandırılan mono esterler, bitkisel veya hayvansal yağların transesterifikasyonu ile üretilir[3]. Üretim teknolojisinde zorluk bulunmamaktadır. Üretimdeki en önemli nokta biyodizelin saflık derecesidir.

Bitkisel yağ esterlerinin üretimi esnasında kullanılacak olan yağların ve alkollerin seçimi, üretim yapılacak ülkenin bitkisel yağ üretim potansiyeline göre yapılmalıdır. Üretim potansiyeli olmayan bitkisel yağlar üzerinde yapılan çalışmaların ülke ekonomisine yönelik katkısının olması beklenemez. Amerika'da soya ve kanola,

Avrupa'da kolza bitkisi biyodizel yakıtı üretiminde temel hammadde olarak kullanılmaktadır[4,5]. Ülkemizde ise ayçiçeği üretimi Trakya, Marmara, İç Anadolu ve Ege Bölgelerinde yaygın olarak yapılmaktadır [6]. Ülkemiz petrol kaynaklarına sahip olmayabilir; fakat biyodizel üretiminde hammadde olarak kullanılan bitkisel yağların yetiştirilmesine uygun topraklara sahiptir[7]. Bu nedenle, yaptığımız çalışmada ülkemizde üretilen ayçiçeği yağı, mısır yağı ve kanola yağı kullanılarak metil esterler üretilmiş ve alkol molar oranı ile katalizör miktarının reaksiyon üzerine etkisi incelenmiştir. Araştırmanın ilk safhasında; bitkisel yağlar ile alkol ve katalizörlerden farklı reaksiyon parametreleri kullanılarak deneyler yapılmıştır. Daha sonra bu deneylerden elde edilen ürünlerin, gerek ASTM standartlarına gerekse de TS EN 14214 standartlarına uygun olup olmadıklarını belirlemek için standartlarda verilen yakıt özellikleri saptanmış ve olması gereken değerlerle karşılaştırılmıştır.

2.GENEL KISIMLAR

2.1 DÜNYANIN ve TÜRKİYE' NİN ENERJİ KAPASİTELERİ

Enerji insanoğlunun ihtiyaçlarını karşılamada gereksinim duyduğu en önemli olgudur ve ekonomik kalkınmanın bir lokomotifidir. Neredeyse bütün toplumların enerji sorunuyla karşı karşıya kalması göz önüne alındığında, enerji konusu önemli bir yer tutmaktadır. Dünya enerji gereksiniminin %80 'i kömür, petrol ve doğalgaz gibi fosil kaynaklı yakıtlarla karşılanmaktadır. Fosil yakıtların dünyada bilinen rezerv dağılımları, petrol eşdeğeri olarak, %68 petrol, %18 kömür ve %14 doğalgaz olarak bilinmektedir. Yapılan araştırmalara göre; petrolün 41, doğalgazın 62 ve kömürün önümüzdeki 218 yıl içinde tükeneceği belirtilmiştir[8].

Tablo 2.1 : Dünyada Fosil Kaynakların Kullanılabilme Süreleri[8]

BÖLGELER	PETROL	DOĞALGAZ	KÖMÜR
Kuzey Amerika	14	11	239
Orta ve Güney Amerika	38	66	474
Avrupa	8	18	161
Eski SSCB Ülkeleri	24	82	>500
Ortadoğu	87	>100	175
Afrika	28	98	268
Asya ve Okyanusya	16	40	164
Toplam Dünya	41	62	218

Bununla birlikte, fosil yakıtların neden olduğu çevre kirliliği göz ardı edilemez durumdadır. Bu yakıtların yanma sonucu çevreye yaydıkları emisyonlar, çevre kirliliğinin yanı sıra birçok olumsuzluk meydana getirmektedir. Yapılan çalışmalara göre enerji kaynaklarının kullanımında değişiklik yapılmazsa, küresel çapta enerji açığı ve kirliliğin 2030 yılına kadar %50 artacağı uyarısında bulunulmuştur[9]. Enerji talebi konusunda yapılan tahminler incelendiğinde 2020 yılındaki enerji talebinin bugünkü enerji talebine göre %65, 2050 yılında ki enerji talebinin ise %250 oranında daha fazla olacağı görülmektedir. Endüstrileşmiş OECD (Organisation For Economic Cooperation and Development) ülkelerindeki birincil enerji tüketim payının, nüfusun artmamasıyla ve uygun enerji politikalarının uygulanmasıyla % 54'ten %42'ye gerilemesi beklenmektedir (2005 yılı itibariyle). Diğer gelişmekte olan ve nüfusu daha fazla olan ülkelerin üretim payının aynı süreçte %46'dan %58'e ilerleyeceği öngörülmektedir. 1995-2020 yılları arasında OECD ülkelerinin ve gelişmekte olan diğer ülkeler arasında ters orantılı bir nüfus ve enerji tüketimi ilişkisi vardır. Türkiye'nin de içinde bulunduğu gelişmekte olan ülkelerin hızla endüstrileşmesi için daha fazla enerji üretmeleri gerekmektedir. OECD ülkelerinin yüksek enerji üretmek için gerekli tüm teknolojilere de sahip olmaları, gelişmekte olan ülkeleri gelecekteki enerji üretimlerini sağlamak için kendilerine bağımlı kılacaktır.

Bu koşullar altında Türkiye ve benzeri ülkelerin kendi enerji politikalarını ve bunlara bağlı olarak enerji teknolojilerini geliştirme zorunluluğu ortaya çıkmıştır. Ülkemizin sosyal ve ekonomik açıdan gelişmesini engelleyen en önemli nedenlerden biri de enerji üretim-tüketim açığıdır. Türkiye kullandığı enerjinin %61'ini ithal etmekte, %29,4'ünü yerli kaynaklardan sağlamaktadır (Türkiye Birincil Enerji Kaynakları Rezervleri Tablo 1.2' de gösterilmiştir.). Bu değer 2020 yılında %20 olacağı düşünülmektedir[10].

Buraya kadar sunulan verilerden anlaşılacağı gibi gerek dünya gerekse Türkiye için yenilenebilir enerji kaynaklarına dayalı yeni enerji teknolojilerinin önemi ortaya çıkmaktadır. Çevre dostu ya da yeşil enerji kaynakları olarak adlandırdığımız enerji kaynakları geleceğin enerji kaynakları olarak ortaya çıkmaktadır. Çevre koruma ölçütleri içerisinde ve bunlarla gelen yaptırımlar, günümüzde ulusal sınırları aşmakta ve

uluslararası bir boyut kazanmaktadır. Bu nedenle uluslararası çözümlere etkin katılım sağlanmalı, yenilenebilir, çevre dostu enerji kaynakları desteklenmeli ve geliştirilmelidir[11].

Tablo 2.2 : Türkiye'nin Birincil Enerji Kaynakları Rezervleri[10]

KAYNAKLAR	Görünür	Olası	Mümkün	Toplam
Taşkömürü (milyon ton)	428	456	245	1126
Linyit(milyon ton)	7339	626	110	8075
Asfaltit(milyon ton)	45	29	8	82
Bitümler(milyon ton)	555	1086	-	1641
Hidrolik(GWh/Yıl)	123040	-	-	125000
Ham Petrol (milyon ton)	43,1	-	-	43,1
Doğalgaz (milyar m³)	8,8	-	-	8,8
Nükleer kaynaklar (ton)	9129	-	-	9129
Uranyum	380000	-	-	380000
Toryum				
Jeotermal (MW/Yıl)				
Elektrik	200	-	4300	4500
Termal	2250	-	28850	31100
Güneş(MTEP)				
Elektrik	-	-	-	8,8
Isı	-	-	-	26,4

Günümüzde, Brezilya, ABD, Hindistan ve AB başta olmak üzere birçok ülkede kullanımı giderek artan, hatta zorunlu hale gelen, benzin ve dizel yakıtına alternatif

“Biyoyakıtlar” olarak adlandırılan etanol ve biyodizel önemli bir yere sahiptir. Bitkisel ve hayvansal kökenli tüm maddeler “Biyokütle Enerji Kaynağı”, bu kaynaklardan üretilen enerji ise “Biyokütle Enerjisi” olarak tanımlanmaktadır[12].

Alternatif dizel yakıtı olarak bitkisel yağlar önemli bir yer tutmaktadır. Alternatif yakıtlara ilgi 1973 petrol krizi ardından artış göstermiş, 90’lı yıllarda ise uygulama ve araştırmalar yoğunluk kazanarak günümüze kadar ulaşmıştır[5].

2.2 BİYODİZEL

2.2.1 Biyodizelin Tarihçesi

Bitkisel yağların motor yakıtı olarak kullanılması aslında çok eskiye dayanmaktadır. İlk olarak dizel motorunun mucidi Rudolp Diesel, 1898’de düzenlenen Paris’teki Dünya Sergisinde fıstık yağı ile çalıştırdığı dizel motorunu sergilemiştir. R. Diesel 1911’de *“Bitkisel yağların motor yakıtı olarak kullanımının ülkelerin tarımının gelişiminin ciddi bir katkısı olacağını”* ifade etmiş ve 1912’de *“Bitkisel yağların motorlarda kullanımı günümüzde önemsiz görünebilir, ancak bitkisel yağlar zamanla petrol ve kömür katranı kadar önem kazanacak”* demiştir[13].

Petrol endüstrisinin gelişmesiyle birlikte ve petrol ürünlerinden elde edilen yakıtın maliyetinin daha az olması, bitkisel yağlara olan ilgiyi azaltmıştır. Bu dönemde 2 numaralı dizel yakıtı ön plana çıkmış ve dizel motorlarında bu yakıtta göre değişiklik yapılmıştır. Bitkisel yağlar 1920’lerin sonuna kadar kullanılmıştır.

Biyodizel II. Dünya Savaşı’ndan önce Güney Afrika’da ağır taşıtların gücünü arttırmak için kullanılmıştır. 1970’li yıllarda yaşanan petrol krizlerinin sonucunda alternatif yakıtlar üzerine yapılan araştırmalar artmıştır. Bitkisel yağlarla yapılan birçok çalışma, bitkisel yağların kısa süreli ve acil durumlarda kullanılabileceğini göstermiştir. Bununla birlikte, petrol pazarının desteklenmesiyle biyodizel bir alternatif yakıt statüsüne indirgenmiştir[14].

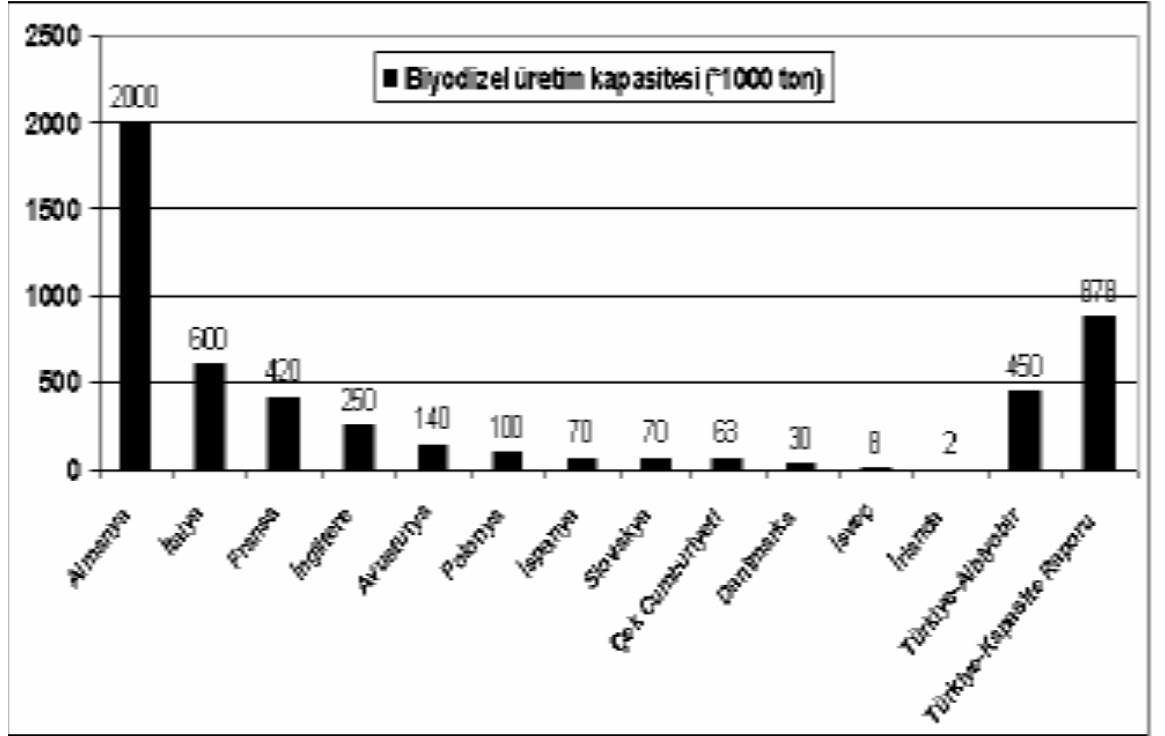
2.2.2 Biyodizel Uygulamaları

1988 yılında bir çifti kooperatifi Avusturya’da 500 ton/yıl kapasiteye sahip ilk biyodizel üretim tesisini kurdu. Bu tesisin ardından, ilk endüstriyel boyutta üretim yapan 100 000 ton/yıl kapasiteye sahip olan tesis yine Avusturya’da kuruldu. İtalya’nın Livorno şehrinde kurulan 80 000 ton/yıl kapasiteli tesis ve halen dünyada en büyük kapasiteli üretim yapan Fransa’nın Rounen şehrinde kurulan 120 000 ton/yıl kapasiteli tesislerin yanında Almanya ve İsveç başta olmak üzere Avrupa’nın birçok ülkesinde biyodizel üretim tesisleri kurulmaya başlandı. Çek Cumhuriyeti oluşturduğu üretim programını bitirerek 16 tesisle dünyada en çok tesise sahip olan ülke konumuna ulaştı. Uluslararası Enerji Ajansı tarafından organize edilen ve “Avusturya Biyoyakıtlar Enstitüsü” tarafından bitirilen 1998 tarihli raporda, dünyada 21 ülkenin biyodizel üretimi yaptığı belirlenmiştir. Biyodizel endüstrisinin oluşmasını sağlayan Avrupa ülkelerinin yanında son yıllarda ABD’de büyük gelişmeler olmaktadır. Griffin Industries firması tarafından Kentucky’da kurulan dünyanın en modern tesisi, MFS Biyodizel Tesisi, bu oluşumda önemli bir yere sahiptir. 1999 yılı sonrasında Avrupa Komisyonu’nun endüstriyel tarım ürünlerinin ekiminde yağlı tohumların payını %10 arttırması biyodizel üreticileri için ışık olmuştur. Bu yeniliğin bir sonucu Almanya’da da gözlenmektedir. Bugün 90000ton/yıl olan biyodizel üretiminin bu karar sonucunda, çoğunluğu eski Doğu Almanya’da olmak üzere 2003 yılı sonunda 1000000 ton/yıl değerine ulaşmıştır[15].

Biyodizel bugün dünyada yaklaşık 28 ülkede kullanılmaktadır. 21 ülkede toplam 85 e yakın biyodizel tesisi bulunmaktadır. Bunlardan 11’i İtalya’da olmak üzere Batı Avrupa’da 45 tesis, 16’sı Çek Cumhuriyeti’nde olmak üzere Doğu Avrupa’da 29 tesisle bulunmaktadır. Almanya’nın 1000000 ton/yıl, Fransa’nın 500000 ton/yıl, İtalya’nın 420 000 ton/yıl ve diğer AB ülkelerinin üretimiyle Avrupa’da toplam 2 200 000 ton/yıl biyodizel üretimi yapılmaktadır. Bunları takiben ABD’de 7 tesisle 126 000ton/yıl biyodizel üretimi, Malezya ’da 500 000ton/yıl biyodizel üretimi yapılmaktadır[13].

AB biyodizel toplam üretim kapasitesi 2005/2006 yılları içinde 3 700 000 ton dur. (ortalama verim 1.4 t/ha kabul edilirse 3 milyon 700 bin ton yaklaşık 2.6 milyon ha alana tekabül etmektedir). Bu hızlı büyümeden dolayı AB Ülkeleri 2005 yılından başlayarak fosil yakıtlara belirli oranlarda biyoyakıtın katılmasını yasal zorunluluk

haline getirilmiştir[10]. Sektörün katılımının gelişmesi doğrultusunda şu oranları benimsemiştir: 2005 yılında % 2.00 biyodizel, 2006 yılında %2.75, 2007 yılında %3.50, 2008 yılında % 4.25, 2009 yılında % 5.00, 2010 yılında % 5.75 oranlarını benimsemiştir[2].



Şekil 2.1: AB biyodizel üretim kapasiteleri(2005)[10]

2.2.3 Türkiye'deki Gelişmeler

Ülkemizde petrol kaynaklarının yetersiz olması diğer yandan yaşanan enerji krizleri, alternatif enerji kaynaklarını gündeme getirmektedir. GAP 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 edilmektedir.

Özellikle kolza, soya yağı ve pamuk yağının maliyetinin diğer yağlara göre düşük olması nedeniyle bu bitkiler ülkemizde yeniden yetiştirilmeye başlanmıştır. Bu

bitkilerden elde edilen yağların henüz yeterince kullanılmaması çiftçimizi zor durumda bırakmakta ve bu bitkilerin üretiminde azalmaya gidilmektedir. Bu konuda üretilecek politikalar çerçevesinde Avrupa Birliğinde uygulanmakta olan sübvans mekanizması işletilirse, çiftçilerin yağ bitkileri üretimine teşviki sağlanacaktır[16].

Türkiye biyodizel üretimini gerçekleştirebilecek teknolojiye ve yakıtın kullanımına kolaylıkla uyum sağlayabilir. Çeşitli kapasitelerde biyodizel üretim tesisleri öncelikle kırsal kesimlerde konumlandırılarak, tarım makinelerinin, kamyonların yakıt olarak kullanımı özendirilebilir. Ayrıca egzoz kirliliğinin yoğun olduğu büyük şehirlerde toplu taşımacılıkta biyodizel kullanımı yararlı olacaktır.

Türkiye’de üretilen biyodizelin %70’lik bir kısmı yurt dışında ithal edilen palm ve türevlerinden elde edilmektedir. Oysa biyodizel üretimi için en uygun bitkiler olan aspir (safflower) ve kolza-00 (kanola-raps) ülkemiz şartlarında rahatlıkla yetiştirilebilecek ve verim alınabilecek bitkiler olarak görülmektedir.

Ülkemiz sıvı yağ açığının kapatılmasında da önemli yağ bitkileri olarak öne çıkmaktadırlar. Bunun yanında pamuk, ayçiçeği yağları yıllardır üretilmekte ve kullanılmaktadır. Biyodizel üretimi mümkün olduğunca yerli kaynaklara dayandırılmalıdır. Biyodizel üreten ülkelere bakıldığında yağ açığı değil birçoğunun fazlası dahi olabilmektedir. Petrolden kaçarken yağa tutulmamamız gerekmektedir[10].

Yapılan açıklamalara göre, biyodizelin yasadışı yollardan akaryakıt piyasasına satıldığı belirlenmiştir. Yasadışı satışla birlikte alınamayan Özel Tüketim Vergisi (ÖTV) yüzünden, Türkiye yılda yaklaşık 400 milyon YTL vergi kaybına uğramaktadır[17]. Türkiye’de 2005 yılı sonunda 450 ile 878 bin ton arasında değişen miktarlarda biyodizel üretim kapasitesine ulaşılmıştır ve gelecek yıllarda bu üretimin artması istenmektedir. Ülkemizde biyodizel üretimi için herhangi bir engel yoktur. Fakat satılması için, Enerji Piyasası Düzenleme Kurulu 05.01.2006 tarih ve 630/26 sayılı kararı ile biyodizel üreticilerine “işleme lisansı” alma zorunluluğu getirmiştir[18]. Bunun en büyük nedenleri arasında Türkiye’de üretilen biyodizellerin standartlara uymaması gösterilmektedir. Çünkü standartlara uymayan yakıt motor parçalarına, yakıt pompasına v.b parçalara zarar verecektir. Lisans koşulu ile birlikte, biyodizel üreticisi üretmiş olduğu yakıtı satamayacak, sadece lisans sahibi firmalara teslim edeceklerdir. Biyodizel

dizel yakıtına kıyasla pahalı olmasına rağmen, vergiden muaf tutulduğu takdirde daha ucuz olacaktır. Ancak TBMM'de kabul edilen kanun ile biyodizel litre başında 0,6498 YTL Özel Tüketim Vergisi (ÖTV) getirilmesi biyodizelin maliyetini arttıracaktır[10].

Kasım 2005 itibariyle Türkiye'de yıllık biyodizel üretimi, Gebze, Adana, İzmir, Bursa, Polatlı, Şanlıurfa, Tarsus, Kırıkkale, Ankara bölgelerinde 50.000 tonu aşmış ve üretici sayısı 87'ye ulaşmıştır. Yeni tesislerle birlikte ve Enerji Verimliliği Kanunu'nun yürürlüğe girmesi ile yıllık üretim miktarının 200 bin tonun üzerine çıkabileceği tahmin edilmektedir[2].

Şu anki konumu ile Türkiye F. Almanya'dan sonra AB ülkeleri içinde 2. büyük biyodizel üretici ülke konumuna gelmiştir. Türkiye'de sadece ham yağlardan biyodizel üretimi yapılmaktadır. Yılda ülkemizde tüketilen yağ miktarı 1.5 milyon ton olup bunun sadece % 0.3-0.5 arasında bir atık yağ miktarı toplanabilmektedir. Bunun yıllık değeri 5 milyon litre olmaktadır. Bundan elde edilecek biyodizel miktarı ise 4.5 milyon litredir. Bunun ülke ekonomisine getireceği katkı 4.5 milyon € olmaktadır (Kasım 2005 biyodizel satışı = 1 €/lt). Atık yağın toplanması ve bunların yakıt olarak değerlendirilmesi konusunda birkaç firma dışında yeterli çaba yoktur[10].

Biyodizel ülkemizde kullanılabilir hale getirilmesinin gerek tarım gerekse otomotiv sektörünün ekonomik olarak güçlenmesi sonucunu doğuracağı göz önüne alınarak, bu konuda bilinçli politikalar oluşturulması ve uygulamaya sokulması gereklidir.

2.2.4 Biyodizel Nedir?

Biyokütle biyolojik kökenli fosil olmayan organik madde kütesidir. Ana bileşenleri karbonhidrat bileşikleri olan bitkisel veya hayvansal kökenli tüm doğal maddeler biyokütle enerji kaynağı, bu kaynaklardan elde edilen enerji ise biyokütle enerjisi olarak tanımlanır.

1. Katı Biyokütle kaynakları:

(Saman, Sap, Enerji Bitkileri, Kenaf, Miscanthus)

2. Sıvı Biyokütle kaynakları:

Yağ bitkileri (aspir, kolza 00 [kanola], soya, pamuk, ayçiçeği vb) [BİYODİZEL] kolza-Piroliz (katıdan sıvı yakıt eldesi)

3. Gaz Biyokütle Kaynakları:

Hayvansal atık ve gazlaştırma[10]

Günümüzde sıvı biyoyakıtların en yaygın olanları biyoetanol ve biyodizeldir. Biyodizel; dizel motorlarda kullanım için bitkisel, hayvansal ve bunların atık yağlarından üretilen biyolojik kökenli bir alternatif yakıttır. Bitkisel veya hayvansal yağların bir alkol ve katalizör ile reaksiyona sokulmasıyla üretilir. Fiziksel ve kimyasal özellikleri bakımından petrol kökenli dizel yakıtlarıyla benzerlik göstermektedir.

Biyodizel, dizel motorlarında saf olarak kullanıldığı gibi petrol kökenli dizel yakıtlarıyla da karıştırılarak kullanılabilir. Saf olarak biyodizel kullanıldığında B100 olarak isimlendirilirken, %20 biyodizel ve %80 dizel yakıtı içeren bir karışım B20 olarak isimlendirilir. Biyodizel modifiye edilmemiş tüm dizel motorlarda verimli bir şekilde kullanılabilir. Diğer alternatif yakıtlarda çalışanlar için motoru dönüştürmeye gerek yoktur. Yakıt/hava karışımını ateşlemek için bir kıvılcım kullanan benzinli motorların tersine dizel motorlarda sıkıştırılmış sıcak havayı ateşlemek için yakıt yanma odasına püskürtülür ve açığa çıkan yanma enerjisi mekanik veya diğer enerji türlerine dönüştürülür[19].

Bitkisel yağlarla yapılan birçok çalışma, bitkisel yağların kısa süreli ve acil durumlarda kullanılabilmesini göstermiştir. Çünkü bitkisel yağlar uzun kullanım süresinde enjektörlerde birikintiler, piston segmanlarının yapışması, motor yağında seyrelme gibi birçok motor problemine sebep olmuştur. Bu nedenle, bitkisel yağların yakıt özelliklerinin iyileştirilmesi gerekmektedir[14]. Bitkisel yağların yakıt özelliklerinin iyileştirilmesi ile ilgili yapılan çalışmalar, öncelikle yağların viskozitelerini azaltmaya yöneliktir. Bitkisel yağların viskozitelerinin azaltılmasında, ısıl ve kimyasal yöntem

olmak üzere iki yöntem uygulanmaktadır. Bu özellikleri değiştirmek için en çok kullanılan dört yöntem şunlardır: seyreltme, mikroemülsiyon oluşturma, piroliz, transesterifikasyon yöntemleri çoğunlukla kullanılan yöntemlerdir.

2.2.4.1.Seyreltme yöntemi

Bitkisel yağlar belli oranlarda dizel yakıtı ile karıştırılarak seyreltilmekte, böylece viskozite değeri belli oranlarda düşürülmektedir. Seyreltme yöntemi uygulamalarında en çok tercih edilen bitkisel yağlara örnek olarak, ayçiçeği yağı, soya yağı, aspir yağı, kolza yağı, yer fıstığı yağı, kullanılmış kızartma atık yağları sayılabilir.

2.2.4.2.Mikroemülsiyon oluşturma yöntemi

Metanol veya etanol gibi kısa zincirli alkollerle bitkisel yağın mikroemülsiyon haline getirilme işlemidir. Böylece viskozite değeri düşmektedir. Bu yöntemin sakıncası, alkollerin setan sayılarının düşük olması nedeniyle emülsiyonun setan sayısının düşük olması ve düşük sıcaklıklarda karışımın ayrışma eğilimi göstermesidir.

2.2.4.3.Piroliz

Piroliz hava veya azot varlığında termal enerji uygulanması sonucu ortaya çıkan kimyasal değişim olarak tanımlanır. Günümüze kadar yapılan çalışmalar; sıcaklığın elde edilen ürün üzerindeki etkisi, katalizör kullanımı, çoğunlukla metalik tuzlar, hidrokarbon kökenli dizel yakıtında bulunanlara benzer parafin ve olefin elde etmek, termal ayrışma ürünlerinin tamamlanması gibi konuları içermektedir.

Trigliseridlerin termal ayrışma ürünleri alkanlar, alkenler, alkadienler, aromatikler ve karboksilik asitler gibi bileşik sınıflarını içermektedirler. Farklı bitkisel yağların termal ayrışma ürünleri birbirlerinden çok farklıdır. Trigliseridler farklı moleküllerden oluştuğu için termal ayrışma mekanizmaları da komplekstir[20].

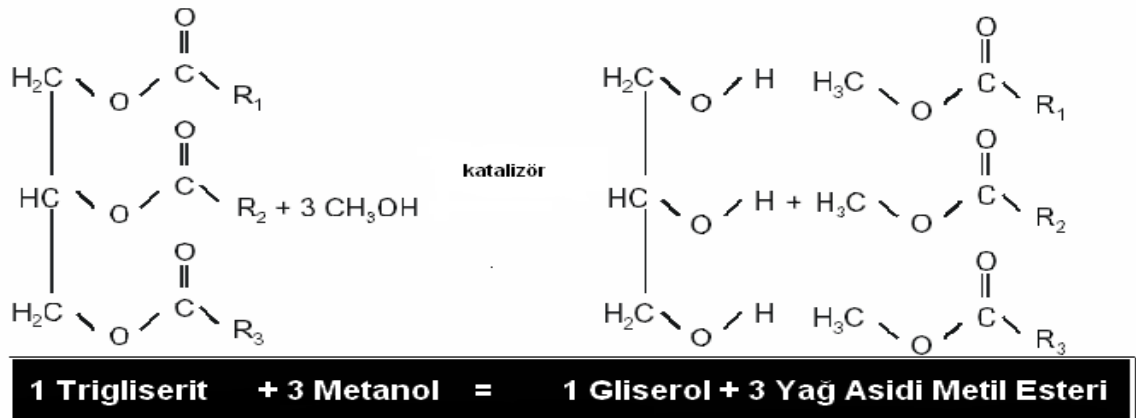
2.2.4.4.Transesterifikasyon yöntemi

Bitkisel yağlar, bir katalizör vasıtasıyla alkolle reaksiyona sokularak yeniden esterleştirilmesi işlemidir. Bu yöntem viskoziteyi azaltmada en etkili yöntemdir. Fakat esterleştirme kimyası zordur.

Bitkisel yağlardan transesterifikasyon reaksiyonu (alkoliz) ile biyodizel elde edilmektedir. Transesterifikasyon reaksiyonunda yağ, mono hidrik bir alkolle (etanol, metanol), katalizör (asidik, bazik katalizörler ile enzimler) varlığında ana ürün olarak yağ asidi esterleri ve gliserin vererek esterleşir. Ayrıca esterleşme reaksiyonunda yan

ürün olarak diglisericidiler ve monoglisericidler, reaktan fazlası ve serbest yağ asitleri oluşur. Biyodizel üretiminde bitkisel yağ olarak kolza, ayçiçeği, soya ve kullanılmış kızartma yağları, alkol olarak metanol, katalizör olarak alkali katalizörler (sodyum veya potasyum hidroksit) tercih edilmektedir. Hayvansal yağlar da biyodizel üretiminde kullanılabilir. Üretim teknolojisinde zorluk bulunmamaktadır. Üretimdeki en önemli nokta biyodizelin saflık derecesidir. Bu nedenle rafinasyon aşaması önem kazanmaktadır. Biyodizel %99 değeri üzerinde saf üretilmelidir[21].

Yağ asitlerin doğrudan esterifikasyonu yöntemi ile yağ asitleri, alkolle asidik karakterli homojen veya heterojen katalizör etkisiyle yağ asidi esterlerine dönüşmekte ve biyodizel yanında su da açığa çıkmaktadır[22]. Su, yağ asidi esterlerine nazaran daha fazla uçucu olduğundan reaktörden herhangi bir yöntemle uzaklaştırıldığında oldukça yüksek miktarda dönüşmeler elde etmek bu yöntemle mümkün olabilmektedir[23].



Şekil 2.2. Transesterifikasyon Reaksiyonu

Biyodizelin transesterifikasyon ile üretilmesinde yaygın olarak yağların metanol ve etanol ile bazik katalizör varlığında reaksiyonuna sokulması tercih edilir. Çünkü baz katalizör kullanıldığı zaman, reaksiyon asit katalizör kullanmaya oranla çok daha kolay ve ekonomik olarak gerçekleşebilir. Baz katalizör kullanılan durumlarda kullanılacak yağın, temiz, kuru ve serbest asit oranının düşük olmasına dikkat edilmelidir. Reaksiyonda en çok kullanılan bazik katalizörler NaOH ve KOH'in metanol veya etanoldaki çözeltisidir. NaOH veya KOH'in (toplam kütlenin %0,5-1' i kadar) metanoldeki çözeltisi reaksiyonu çok iyi katalizlediği için ve ayrıca kullanılan katalizör

miktarı çok az olduğundan bu reaksiyonda oluşan su, transesterleşme reaksiyonunda olumsuz bir etki yapmaz. Ancak ortamdaki su miktarı artarsa veya ortamdaki tüm katalizörü derhal sabunlaştıracak kadar serbest asit varsa, transesterleşme ile yarışma halinde olan sabunlaşma reaksiyonu hâkim hale gelir ve tüm katalizör sabun haline geçer. Bu durumda reaksiyon hızında azalma ve bunun sonucunda da yetersiz transesterleşme olur. Bunun sonucunda ortamda oluşacak olan mono ve digliseridler kuvvetli emülsiyon oluşmasına sebep olurlar ve safsızlıkların yıkanarak uzaklaştırılması zorlaşır. Sonuçta ürün kalitesi ve verimi olumsuz etkilenir[24].

Asidik katalizörler ise hammaddenin yağ değil yağ asitleri olduğu durumlarda kullanılmaktadırlar. Bu durumda gerçekleşecek olan doğrudan esterleştirme reaksiyonlarının yüksek enerji gereksiniminin olması ve yağ asitlerinin yağlara oranla daha pahalı olması nedeniyle asit katalizörün kullanımı sonucu elde edilen biyodizelin birim maliyet fiyatı daha yüksek olur. Ayrıca reaksiyonda kullanılan kuvvetli asit nedeniyle korozyon kaçınılmazdır ve bu nedenle pahalı ekipmanlara gerek vardır. Bu yöntem ancak ucuz yağ asidi kaynakları bulunması durumunda geçerli olabilir[25].

Biyodizel olarak daha çok metil esterleri kullanılır. Bunun sebeplerinden biri NaOH ve özellikle KOH'in metanolde daha kolay çözülmesi diğeri ise etanolun higroskopik oluşu nedeniyle tamamen susuz olarak üretilmesini zorluğudur. Bu nedenlerle metil esterlerin üretilmesi daha kolay olmaktadır[25,26].

Yüceer (2003) in yaptığı açıklamada; transesterleşme reaksiyonu oda sıcaklığından 80 °C' ye kadar sıcaklıklarda yapılabilir. Optimum sıcaklık ve alkol miktarı, kullanılan yağ ve işlem koşullarına göre değişebilir. Reaksiyon sonunda oluşan bir miktar sabun içeren gliserinin gravite farkından yararlanılarak alt fazda toplanması beklenilir ve kolaylıkla biyodizelden ayrılabilir. Üst fazı oluşturan yağ asidi esteri (metanol kullanıldığında YAME-yağ asidi metil esteri-) bol su ile yıkanarak sabun ve diğer safsızlıklardan temizlenir ve kurtulur, bilgileri verilmektedir[24].

Transesterifikasyon prosesi, reaksiyon koşullarına bağlı olarak çeşitli faktörlerden etkilenebilir. Bunlardan biri serbest yağ asitleri ve nemin etkileridir. Serbest yağ asidi

ve nem içeriği, bitkisel yağ transesterifikasyonu prosesinin uygulanabilirliğine karar verme açısından anahtar bir parametredir. Bazla katalizlenen bir reaksiyonunun tamamlanabilmesi için serbest yağ asidi miktarının %1'den fazla olmaması gerekir. Yağ asidi ne kadar fazla olursa dönüşümün verimi o kadar düşük olur[27]. Büyük miktarda serbest asidi içeren trigliseridlerin transesterifikasyonunda baz katalizörlerin negatif etkisi araştırılmıştır. Serbest yağ asitleri reaksiyon için ilave edilen bazik katalizörlerle reaksiyona girer ve sabunlaşmaya yol açar. Bunun bir sonucu olarak katalizörün bir kısmı nötralize olur ve bu nedenle transesterifikasyon için yeterli miktarda kalmaz. Bu yüksek serbest yağ asidi içeren yağlar, kendisiyle karışmayan bazik gliserin fazıyla işlemde geçirilir. Serbest yağ asitleri mono alkoller şeklinde gliserin fazına geçerek nötralize edilmiş olur. Serbest yağ asidi alkil esterlerinin oluşumu bazların katalizlediği bir trigliserid transesterifikasyonuna bağlıdır. Trigliseridlerin transesterifikasyonu sırasında oluşan bazik gliserin fazı, yağların serbest yağ asitlerinin giderilmesi işlemde kullanılır. Bu proses için gerekli minimum katalizör miktarı işlenecek yağın 1000 gr.ına, asit değerine ve yağın ortalama molar kütesine bağlı olarak hesaplanır. Ayrıca transesterifikasyonda kullanılacak olan yağın su içeriği, sabun oluşumuna ve esterleşmenin tamamlanmasına neden olacağı için, %1'den fazla olmamalıdır[28].

Transesterifikasyon, büyük miktarda alkol fazlasının reaksiyonu sağ tarafa götüreceği bir denge reaksiyonudur. Maksimum ester dönüşümünün sağlanması için 1/6 gibi bir molar oran kullanılmalıdır. Molar oranın metil esterlerin asit, peroksit, sabunlaşma ve iyot değerleri üzerinde hiçbir etkisi yoktur. Bununla birlikte yüksek alkol oranı gliserinin ayrılmasını engeller, çünkü çözünürlükte bir artış meydana gelir. Gliserin çözeltide kaldığı zaman, dengenin sola yani esterin azaldığı yöne gitmesine sebep olur[29].

2.2.5 Biyodizel Üretim Sistemi

Biyodizel üretiminde aşağıdaki işlemler takip edilmektedir:

2.2.5.1. Alkol ve Katalizörün Karıştırılması

Katalizör tipik olarak sodyum hidroksit veya potasyum hidroksittir. Katalizör standart bir karıştırıcı ve mikser kullanılarak alkol içerisinde çözünür.

2.2.5.2.Reaksiyon

Alkol/katalizör karışımı kapalı reaksiyon kabı içerisine doldurulur ve bitkisel veya hayvansal yağ ilave edilir. Daha sonra alkol kaybını önlemek amacı ile sistem tamamen atmosfere kapatılır. Reaksiyon karışımı, reaksiyonu hızlandırmak amacı ile belli bir sıcaklıkta tutulur ve reaksiyon gerçekleşir. Önerilen reaksiyon süresi 1 ile 8 saat arasında değişmektedir. Hayvansal veya bitkisel yağların kendi esterlerine tamamen dönüştürülmesinden emin olunmasını sağlamak için normal olarak fazla alkol konulur.

2.2.5.3.Ayırma

Reaksiyon tamamlandıktan sonra iki ana ürün gliserin ve biyodizeldir. Her biri reaksiyonda kullanılan miktardan arta kalan önemli miktarda metanol içerir. Gerek görülürse bazen reaksiyon karışımı bu basamakta nötralize edilir. Gliserin fazının yoğunluğu, biyodizel fazınınkinden çok daha fazla olduğundan bu iki faz gravite ile ayrılabilir ve gliserin fazı çöktürme kabının dibinden kolayca çekilebilir. Bazı durumlarda bu iki malzemeyi daha hızlı ayırmak amacıyla santrifüj kullanılır.

2.2.5.4.Alkolün Uzaklaştırılması

Gliserin ve biyodizel fazları ayrıldıktan sonra her bir fazdaki fazla alkol bir flaş buharlaştırma veya destilasyon prosesi ile uzaklaştırılır. Geri kazanılan alkol akımı içerisinde su birikimi olmadığından emin olunmalıdır.

2.2.5.5.Gliserin Nötralizasyonu

Gliserin yan ürünü, kullanılmış katalizör ve bir asit ile nötralize edilmiş sabunlar içerir ve ham gliserin olarak depolanmak üzere depolamaya gönderilir. Bazı durumlarda bu fazın geri kazanılması sırasında oluşan tuz, gübre olarak kullanılmak üzere geri kazanılır. Pek çok durumda tuz gliserin içerisinde bırakılır. Su ve alkol, ham gliserin olarak satışa hazır olan %80-88 saflıkta gliserin elde etmek amacıyla uzaklaştırılır. Daha sofistike işlemlerde gliserin %99 veya daha yüksek saflığa kadar distillenir ve kozmetik veya ilaç sektörüne satılır.

2.2.5.6.Metil Ester Yıkama İşlemi

Gliserinden ayrıldıktan sonra biyodizel bazen kalıntı katalizör ve sabunları uzaklaştırmak amacı ile ılık su ile yavaşça yıkanır, suyu uzaklaştırılır ve depolamaya gönderilir[30].

2.2.6 Biyodizelin Teknik Özellikleri

Yakıtların özelliklerini dört ana grupta toplamak mümkündür[31]. Bunlar:

Soğukta akış özellikleri:

- Soğukta filtre tıkanma noktası
- Bulutlanma
- Akma noktası, vb.

Motor performansı ile ilgili özellikler

- Yoğunluk
- Viskozite
- Setan sayısı, vb.

Korozyona ait özellikler

- Su miktarı
- Asit değeri, vb.

Stabilite

- Oksidasyon sayısı
- İyot sayısı vb.

2.2.6.1 Yoğunluk

Bitkisel yağların yoğunluğu, genellikle yağ çeşidine göre değişmesine rağmen 15°C'de 880-920 kg/m³ gelmektedir. Bu belirleme DIN EN ISO 3675 veya DIN EN ISO 12185 e göre yapılmaktadır. Elde edilen biyodizelin yoğunluğu ise yağa göre düşmekte ve 880-900 kg/m³ motorinin seviyesine inebilmektedir[31].

2.2.6.2.Parlama Noktası

Parlama noktası, yakıtların risk sınıflamasında çok önemlidir. Taşıma ve depolanma için parlama noktasının yüksek olması istenir. Dizel yakıtının parlama noktası 74°C olmasına rağmen; bitkisel yağların parlama noktası 300°C'den yukarıda, Biyodizelin parlama noktası ise 120-220°C civarındadır[31].

2.2.6.3.Kalori Değeri

Kalori değeri motorun optimum çalışması için önemlidir ve yakıt kalitesi kriteridir. Genellikle biyodizelin kalori değeri 35 Mj/kg.dan daha büyüktür[31].

2.2.6.4.Kinematik Viskozite

Kinematik viskozite yoğunluğa benzer şekilde doğal bir özelliktir ve biyodizelin karakteristik özelliğidir. Yüksek viskozite yakıtın fakir atomizasyonuna, kötü yanmaya, enjektörlerin tıkanmasına, segmanlarda karbon birikmesine ve yağlama yağının bozulmasına sebep olmaktadır. Yüksek viskozite pompalanabilmeyi ve enjektörlerin püskürtmesini azaltır. Viskozite sıcaklığa bağlıdır. Biyodizelin viskozite değeri 40°C'de 3,5-6 mm²/s arasında değişmektedir[31].

2.2.6.5.Soğukta Akış Özelliği

Biyodizel motorinden daha yüksek akma noktasına sahiptir. Bu durum yakıtların soğukta kullanımında problem çıkarmaktadır. Dizel yakıtı için soğukta filtre tıkanması veya akma noktası dizel yakıtına benzer şekilde tayin edilebilmektedir[31].

2.2.6.6. *Setan Sayısı*

Yakıtın kendiliğinden tutuşabilirliğinin bir ölçüsüdür. Biyodizelin setan sayısı elde edildiği ham maddeye bağlı olarak EN14214 standardında min 51'dir. Motor performansı ve egzoz gazı emisyonları ile yayılan gürültü seviyesi için önemli bir karakteristik özelliktir. Setan sayısının ölçülmesi özel motorlar (sıkıştırılma oranı değiştirilebilir motor) yardımı ile olmaktadır[31].

2.2.6.7. *Oksidasyon kararlılığı*

Biyodizelin kimyasal yapısı itibari ile oksidasyon kararlılığı fosil dizel yakıtına göre çok daha düşüktür. Özellikle çoklu doymamış yağ asitleri oksidasyon kararlılığı açısından düşüktür (ayçiçeği-Linoleik ve linolenik asit fazla). Doymuş yağ asitlerinin oksidasyon kararlılığı yüksektir (palm yağı). Oksidasyon stabilitesi ham yağın tokoferol ve karoten (antioksidan) içeriğine de bağlıdır. Antioksidan katkıları kullanılır[31].

2.2.6.8. *Karbon Artığı*

Karbon artığı enjektör deliklerinden veya yanma odasında karbon birikmesine sebep olmaktadır. Denemeler; biyodizelin pratikte yok denecek kadar az karbon artığı bıraktığı ve maksimum değerın kütleinin %0,4'ü olduğunu göstermiştir[31].

2.2.6.9. *İyot Sayısı*

Yağın toplam doymamışlığın bir ölçüsüdür. Yüksek iyot sayılı yakıtlar enjektör deliklerinde tıkanmalara veya yanma odasında polimerleşmeye ve hasara sebep olabilmektedir[31]. Biyodizelin max iyot sayısı standardı 120'dir.

2.2.6.10. *Kükürt İçeriği*

Bitkisel yağların kullanılması durumunda dizel yakıtıyla karıştırıldığı zaman kükürt miktarlarında azalma olduğu görülür. Yakıtta yağlayıcılık özelliği kazandıran kükürt oranının uygulamaya konulan yeni emisyon standartlarında 10 ppm'den de aşağıya çekilmesinin hedeflenmesi, motorine biyodizelin katılmasını zorunlu hale getirmektedir[31].

2.2.6.11. *Su İçeriği*

Bitkisel yağlar temelde su içermezler. Ancak bitkisel yağların üretimi ve depolanması esnasında su karışabilmektedir. Yakıtların belli oranda su içermeleri motor için bir

dezavantaj değildir. Su/yakıt emülsiyon oranının uygun olması durumunda yanma sıcaklığını ve NOx emisyonlarını azaltabilir. Ancak yüksek basınçlı enjeksiyon sistemlerinde su yakıttan ayrılarak enjektör sisteminde bölgesel çürümelere sebep olabilir. Bitkisel yağlar için belirlenen maksimum değer kütleinin % 0,075'i geçmemelidir[31].

2.2.6.12. Soğukta Filtre Tıkanması

Dizel motor yakıtları için yapılan önemli testlerden birisi, soğukta filtre tıkanma noktasıdır. Bu özellik bilhassa soğuk şartlarda dizel motorlar için hayati önem taşımaktadır. Bu özellik standart yöntemlerle belirlenmektedir. Soğukta filtre tıkanma noktası maksimum olarak 15 Nisan-30 Eylül arasında 0°C, 1 Ekim-15 Kasım arasında -10°C, 16 Kasım-28 Şubat arasında -20°C, 1 Mart-14 Nisan arası -10°C olarak verilmektedir[31].

2.2.7. Biyodizelin Emisyon Değerleri

Egzoz emisyonları sera etkisi (CO₂) duman formu (HC, CD, PM, SO_x, NO_x) ve toksik PAH(Poli Aromatik Hidrokarbon), nPAH(nitratlaşmış PAH) özelliklerine göre gruplandırılmaktadır. Biyodizelin emisyon değerleri, Petro dizelle mukayese edildiğinde şu sonuçlar görülür:

- Karbondioksit(CO₂) emisyonu %80 daha azdır
- Kükürt dioksit(SO_x) emisyonu %100 daha azdır,
- Hidrokarbon(HC) %36.73 daha azdır,
- Karbon monoksit(CO) emisyonu % 46,23 daha azdır,
- Partikül madde (PM) % 68 daha azdır,
- Azot oksit emisyonu (NO_x) aracın yaşına ve motorun devir sayısına bağlı olarak %10-18 artar,
- Toksik değer gösteren PAH % 80, nPAH ise % 90 daha azdır[31].

Biyodizel kullanımı, atmosferdeki CO₂ emisyonunu arttırmaz. Nitekim yapılan araştırmalar, kolza tohumunun ekiminden petrol istasyonlarına biyodizelin teslimine kadar tüm aşamaların dikkate alınması durumunda, dizel motorunda yanan biyodizelin her bir kg.'ının 3 kg CO₂ tükettiğini ortaya koymuştur.

Fosil kökenli yakıt kullanımının yol açtığı aşırı CO₂ emisyonunun değeri, çevre açısından büyük bir risk oluşturduğu kabul edilmektedir. Nitekim KYOTO protokolü halen yıllık 402 milyon ton olan CO₂ emisyonunun 2010 yılında, yıllık 250 milyon tona düşürülmesini öngörmektedir. Bunun için de biyodizel kullanımının tüm dünyada yaygınlaştırılması desteklenmelidir.

Halen dünyada 200 milyon civarında dizel motoru bulunduğu, buna her yıl 20 milyon yeni motorun eklendiği düşünülürse, bu motorlarda biyodizel kullanımının ne derece önemli olduğu anlaşılır.

Biyodizelin emisyon değerlerinin olumlu olması yanında, özellikle parlama noktasının yüksekliğinden kaynaklanan “Tehlikeli Madde” olmama özelliği de, çevre açısından önemlidir. Avrupa Birliğinin ilgili normlarına göre, biyodizel “Tehlikeli Madde” kapsamında yer almamaktadır. Hatta Petro dizelin tankerlerle istasyonlara taşınması esnasında, tehlike riskini azaltmak için içerisine belli oranda Biyodizel karıştırılması istenmektedir. Ayrıca deniz taşımacılığında biyodizel kullanımı denizdeki canlı hayatını korumak açısından önemlidir[32].

2.2.8. Biyodizelin Malzemelerle Uyuşabilirliği

Biyodizel orta dereceli bir çözücüdür. Boyanmış yüzeylerle temas ettiğinde bazı boyaları çözebilmektedir. Emniyet açısından kazara döküldüğü yerden silinmelidir. Biyodizelin çözücü özelliğinden dolayı daha önceden dizel yakıtından kaynaklanan sediment ve tortuları çözerek yakıt filtresinin hatta enjektörlerin tıkanması gibi problemlerle karşılaşılabilir. Bu yüzden biyodizel yakıt deposuna konulmadan önce bakımı yapılarak, içi temizlenmelidir.

Pirinç, bronz, bakır, kurşun, kalay ve çinko dizel yakıtı ve biyodizel ile okside olabilir ve tortulaşma meydana getirebilir. Bakır borular, pirinç regülâtörler ve bakır rekorlarda kurşun ve çinko kaplamalardan kaçınılmalıdır. Yakıt veya rekorlar renk değiştirmeye meyleder ve tortu meydana gelerek filtreye ulaşır. Zarar görmüş parçalar çelik veya alüminyum olanı ile değiştirilir. Uygun yakıt deposu malzemesi alüminyum, çelik, fluorinat, polietilen, fluorinatlı poliprolen ve teflon olmalıdır[13].

2.2.9.Biyodizelin Biyolojik Yok Edilebilirliği

Yapılan biyolojik yok olma testlerinde petrol esaslı dizel yakıtının 28 günde %30'unun ayrışmasına karşın biyodizelin % 95-98'inin biyolojik olarak ayrışabildiği tespit edilmiştir. Özellikle Avrupa Ülkelerinde hassas tarım arazilerinde, deniz kenarlarında ve orman arazilerinde biyodizelin kullanımı mecbur hale getirilmiştir[33].

Biyodizel biyolojik olarak yok edilebilir ve zehirli değildir. Biyodizelin % 100 biyolojik ayrışımı şekere benzer, tuzdan ise daha az toksik etkiye sahiptir[9]. Araştırmalar biyodizelin biyolojik ayrışabilirliğinin, Petro dizelden 4 kat daha fazla olduğunu göstermektedir. 3 haftalık bir sürede % 98 oranında ayrışma görülmektedir. Bu özellik, biyodizelin deniz taşımacılığı ile orman ve milli park gibi özellik arz eden alanlarda kullanımını gerekli kılmaktadır[31].

2.2.10.Biyodizelin Depolanması ve Taşınması

Biyodizel taşıma ve depolama açısından da güvenlidir. Ancak biyodizelin kara yolundaki asfaltı yumuşatma ve eritme etkisi vardır. Bu nedenle depolara ve tanklara biyodizel doldurulurken dikkatli olunmalıdır. Petro dizelin taşınması sırasında güvenliğini arttırmak amacıyla içerisine belli oranlarda biyodizel karıştırılması uygulamaları yapılmaktadır[34].

Biyodizelin depolanmasında herhangi bir sorunla karşılaşılmaz. Biyodizelin soğuk iklim şartlarında depolama kurallarına uymak şartıyla en az altı ay süreyle depolanabilir. Depolama için Petro dizelin depolandığı tanklar ve ortamlar kullanılabilir. Depolama yapmadan önce, depolama tankında eğer su varsa bu uzaklaştırılmalıdır. Ayrıca depolama tankındaki bakır, pirinç ve bronz malzemeler çelik ya da alüminyum olanlarla değiştirilmelidir. Uzun süreli depolanmış biyodizelin, kullanımından önce pH'sı test edilmeli ve 7 ile 10 sınırları arasında olmasına dikkat edilmelidir. Yine aynı şekilde uzun süre beklemiş biyodizelin kullanımından önce özgül ağırlığının 0,9'u aşmadığı belirlenmelidir. Biyodizel tankları mümkünse tamamen dolu tutulmalıdır. Bunu yapmaktaki amaç, biyodizel ile havanın temasını en aza indirmektir[35]. Eğer biyodizel nemli ve ılık iklimde depolanacak ise biyodizel depo tanklarına katkı maddesi ilave etmek gereklidir. Biyosit olarak adlandırılan ve sıvı formda bir zehir olan bu

madde, depo içerisindeki mikro organizmaları yok etmede kullanılır, yakıt tankının içerisine ilave edilecek biyosit miktarı 50-60 gr.dır. Dökülen bu miktar depo 3 defa boşalana kadar etkisini sürdürür. Eğer dizel motor iki haftadan daha uzun bir süre kullanılmayacak ise depo yakıtla doldurulur ve depo içerisine yine 50-60 gr biyosit veya biyostat konulur. Bakteri gelişimini engelleyen biyostat özellikle, ılık ve nemli bölgelerde bakteri gelişimini mümkün mertebe engellemek için yakıt içerisine periyodik olarak ilave edilmelidir[36].

2.2.11.Biyodizelin Avantajları

- 1) Çevre dostu bir yakıttır.
- 2) Zehirli değildir. Ayrıca, biyodizelin sudaki canlılara karşı herhangi bir toksik etkisi yoktur. Buna karşılık 1 litre ham petrol 1 milyon litre içme suyunun kirlenmesine neden olabilmektedir.
- 3) Yandıkları zaman petrol yanıcılarından daha az zehirli atık çıkarırlar.
- 4) Yenilenebilir enerji kaynağıdır[33].
- 5) Petro-dizellere oranla daha yüksek (flash point) alevlenme noktasına sahip oldukları için Mesleki Sağlık ve Güvenlik Kuruluşu tarafından yanıcı olmayan sıvı olarak belirtilmiştir. Taşıma durumunda güvenlik ve sağlık açısından petro-dizellere oranla daha güvenlidirler.
- 6) Daha az yanıcı olması özelliğiyle, biyodizel kullanan araçlar kaza durumunda daha az tehlike arz etmektedirler.
- 7) Dizel araçlara hiç bir modifiye yapmadan kullanılabilen tek yakıttır.
- 8) Tamamen saf olarak veya petro-dizel karışımı yapılarak kullanılabilir[34].
- 9) Biyodizelin ağırlığının ortalama olarak %10'nu oksijen teşkil etmekte olup kükürt oranı %0'dır.Bu durumda yanma sonucu %80 daha az karbondioksit ve %100 daha az kükürt üretmektedir. Böylelikle asit yağmurlarına sebep olan sera etkisi biyodizel kullanımıyla azaltılabilmektedir[31].
- 10) Petrol fiyatlarındaki artıştan etkilenmez.

- 11) Yerli ürünler kullanıldığı takdirde ülke ekonomisine katkı sağlamaktadır.
- 12) Biyodizel petro-dizelin depolandığı her yerde rahatlıkla depolanabilir. Normal dizel satışında kullanılan depolar, pompalar, tank ve taşıma araçları biyodizel için de kullanılabilir[34].
- 13) Kırsal kesimin sosyo-ekonomik yapısında iyileşme sağlar. Göçün önlenmesine katkıda bulunur.
- 14) İş imkânları yaratır, yan sanayinin gelişimini sağlar[6].

2.2.12. Biyodizelin Dezavantajları

- 1) Isıl değeri petro dizele göre biraz daha düşüktür. Bu durum motorlardaki yanma sonucunda bir miktar güç düşmesine neden olur[13].
- 2) Soğuk hava şartlarından petro dizele göre daha çabuk etkilenir. Bu durum biyodizelin soğuk iklim bölgelerinde kullanımını sınırlandırıcı bir faktördür. Yüksek miktarda doymuş yağ asidi içeren biyodizeller, kış aylarında yakıt filtresinin ve yakıt hattı borularının tıkanmasına sebep olabilir[37].
- 3) Azot oksit emisyonları petro dizele göre biraz daha yüksektir. Ancak bu sorun yanma sıcaklığını azaltarak aşılabılır[32].

2.3 BİYODİZEL ÜRETİMİNDE ALKOL VE KATALİZÖR ORANININ ETKİLERİNİN İNCELENMESİ İLE İLGİLİ KAYNAK ARAŞTIRMASI

Tez çalışması ile ilgili olarak yapılan kaynak araştırmasında; biyodizel üretimi için en uygun katalizör ve miktarının belirlenmesi, en yüksek dönüşmeyi sağlayacak alkol oranının tespit edilmesine dair çalışmaların bulunup bulunmadığı incelenmiştir.

Kocaeli Üniversitesi Alternatif Yakıtlar Araştırma-Geliştirme ve Uygulama Birimi ve Teknik Eğitim Fakültesi, Otomotiv Anabilim Dalı'nda Hüseyin ŞANLI ve Mustafa ÇANAKÇI tarafından biyodizel üretiminde farklı alkol kullanımının yakıtın soğuk akış özelliklerine etkisi incelenmiştir. Yapılan araştırmalar sonunda, gerek üretim sırasındaki işlemlerle ve gerekse üretildikten sonra katkı maddesi kullanımıyla soğuk akış özelliklerinin iyileştirilmesi gerektiği açıklanmıştır[7].

Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden Nalân ÖZBAY, Nuray OKTAR ve N.Alper TAPAN tarafından atık yağlardaki serbest yağ asitlerinin heterojen katalizörlerle esterifikasyonu ile ilgili yapılan çalışma 21. Ulusal Kimya Kongresinde de sunulmuştur[38].

Demir tarafından Uludağ Üniversitesi TÜBİTAK test ve analiz laboratuvarlarında yapılan bir çalışmada biyodizel üretiminde kalite kontrol ele alınmıştır. Biyodizelin dizel motorlarda sorunsuz kullanımından emin olmak için yapılması gereken işlemleri konu alan bu çalışmada alkol-katalizör oranıyla ilgili; fazla alkolün alevlenme noktasının düşmesine sebep olacağı fazla katalizörün motorda aşınmalara sebep olacağı ifade edilmiştir[39].

Çelik, Ünalı ve Taşyürek tarafından ele alınan, Enerji Bitkileri ve Yeşil Yakıtlar Sempozyumunda(2006) sunulan biyodizelin yakıt özelliklerinin iyileştirilmesi üzerine yapılan bir araştırmada; biyodizel kalitesini etkileyen işlemlerden biri olan yıkama esnasında kullanılan suyun özelliği ve yıkama yöntemi ele alınmıştır. Destile suyla deiyonize suyun kullanımı karşılaştırılan bu araştırmada iyi filtre edilmiş bir deiyonize suyun biyodizel özelliklerini iyileştirildiği görülmüştür[40].

Keskinler ve GYTE Biyodizel Ar-Ge grubu tarafından yapılan biyodizel üretim prosesleri konulu bir çalışmada; homojen kataliz metodu altında ön esterifikasyonda 11:1 alkol yağ molar oranı, 65-70°C sıcaklıkta ve 3saat, sonrasında transesterifikasyonla 30:1 molar oran, 65°C sıcaklıkla 50saatlik bir proses asit katalizörlerle (H₂SO₄, alifatik ve aromatik sülfonik asitler ve Lewis asitleri) ön görülmüştür. Ancak bu proses gerek zaman bakımından gerekse de fazla miktarda alkol kullanılması bakımından uygun olmayacaktır. Dolayısıyla bazik homojen kataliz prosesleri şematik olarak ele alınmıştır. Lurgi, CD Prosesi, BIOX, NOBA prosesi bunlardan bazılarıdır[15].

Keskinler tarafından yapılan dünyada biyodizel ve biyodizel teknolojileri konulu bir çalışmada; dünyanın biyodizel üretim kapasitesi ve biyodizel üretim yöntemleri ele alınmıştır. Lurgi, Crown, BASF, BIOX ve NOBA gibi büyük kapasiteli üretim teknolojileri anlatılmıştır[15].

Dizge ve arkadaşları tarafından yapılan tez çalışmasında mikro poroz polimerik enzim reaktörleri kullanılarak ayçiçeği yağından biyodizel üretimi yapılmıştır. Lipozyme ayçiçeği yağından biyodizel üretiminde kullanılmak üzere immobilize edilmiştir ve %76 biyodizel dönüşümü gözlenmiştir[41].

İTÜ Kimya-Metalürji Fakültesi TÜRKEY tarafından yapılan, biyodizel üretimindeki mevcut durum, sorunlar ve öneriler çalıştayında; 6/1 metanol/yağ oranı, NaOH, KOH, NaOCH₃, KOCH₃ gibi alkali katalizörlerle ve katalizör miktarı yağın %0.5-1'i olacak şekilde, ortam sıcaklığında 4-8 saat veya 60°C'de 1-2 saat transesterleşme reaksiyonu ile biyodizel üretiminin yapılmasının uygun olduğu belirtilmiştir[42].

Acaroğlu tarafından yapılan çalışmada, AB ve Türkiye'de biyodizel potansiyeli ve kapasitesi, biyodizelin yasal mevzuatları ve biyodizel üretiminin geleceği konu edinilmiştir[10].

ODTÜ-Petrol Araştırma Merkezi, biyodizel analiz laboratuvarlarında Kavdır tarafından yürütülen araştırmada, otomotiv yakıtları olarak yağ asidi metil esterlerinin dizel motorlarında kullanmak için gereken özellikler, bununla ilgili deney yöntemleri ve ısıtma yakıtı olarak yağ asidi metil esterlerinin kullanımı için gerekenler ve deney yöntemleri incelenmiştir. Elde edilen bulgularla biyodizel ile dizel katkı karşılaştırılmıştır[43].

McCrary ve arkadaşları, ince tabaka kromatografisiyle biyodizel içindeki gliserolu tespit etmeye çalışmışlardır. Matlab programı kullanılarak yapılan bu analizde, değişik büyüklükteki noktaların oluşturduğu alanlardan örnekteki gliserol miktarını açıkça göstermektedir[44].

Kawashima ve arkadaşlarının, biyodizel üretimi için heterojen baz katalizörleri geliştirmek amacıyla yaptıkları çalışmada, bitkisel yağın metanolle transesterifikasyonu için metal oksit katalizörlerinin hazırlanan 13 çeşidiyle denemeler yapılmıştır. Ca ile hazırlanan katalizörler bu reaksiyon için yüksek bazlıkta ve katalitik aktivitede bulunmuştur. Batch tipi reaksiyonla 60°C'de, 1:6 yağ-metanol molar oranında 10saat boyunca yürütülen reaksiyonda %79 ila %92 metil ester dönüşümü gözlenmiştir[45].

Kim ve arkadaşları tarafından, Kawashima'nın yaptığı çalışmaya benzer şekilde transesterifikasyonla biyodizel üretiminde heterojen baz katalizörlerle çalışılmıştır. Ancak burada önce kullanılacak heterojen baz katalizörün adaptasyonu için optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Optimize edilmiş reaksiyon şartlarında kullanılan heterojen baz katalizör, homojen NaOH katalizörü ile aynı sonuçları vermiştir[46].

Gwi-Taek Jeong ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, hayvansal yağlardan ester üretiminde yüzeysel method kullanılarak transesterifikasyon için optimum şartlar belirlenmiştir. Buna göre %98.6'lık bir biyodizel dönüşümü için optimum şartlar; alkol: yağ oranı 7.5:1, katalizör miktarı %1.26, reaksiyon sıcaklığı 65°C ve süresi 20dk olarak tespit edilmiştir[47].

Anton A. Kiss ve grubu tarafından, biyodizel üretimi için katı asit katalizörler hakkında bir araştırma yapılmıştır. Bu çalışmada, Dodekanoik asidin, 2-etilheksanol, 1-propanol ve metanol ile zeolit, iyon değiştiriciler ve metal oksitler gibi çeşitli asit katalizörlerle 130°C-180°C arasındaki sıcaklıklarda transesterifikasyonu gerçekleştirilmiştir. En iyi sonuçlar sülfatlanmış zirkonyum ile bulunmuştur[48].

Alpgiray ve Gürhan tarafından hazırlanan bir tez çalışmasında da sadece kanola yağından üretilen biyodizelin dizel motorunun performansına ve emisyon karakteristiklerine etkileri araştırılmıştır[49].(Ankara Üniversitesi)

Tomasevic 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 kütle oranlarında NaOH ve KOH, 4,5:1, 6:1, 9:1 molar oranlarında 25°C'de ve 30 dak. süresince ester dönüşümünü incelediler. Bu çalışmanın sonucunda molar oranın reaksiyon üzerine etkisinin katalizörden çok daha fazla olduğu görülmüştür[50].

Yukarıda belirtilen çalışmalardan da görüldüğü gibi, biyodizel ile ilgili çeşitli alanlarda çalışmalar yapılmıştır. Özellikle bu konuya üniversitelerin göstermiş olduğu ilgi

ortadadır. Ancak gerek üniversitemizde bu konuyla ilgili bir çalışma yapılmamış olması gerekse de değişik yağ çeşitleriyle biyodizel üretiminde hem alkol hem katalizör miktarının etkileriyle ilgili kapsamlı bir çalışma olmaması sebebiyle bu konuyu araştırma konusu olarak seçtik.

3.MALZEME VE YÖNTEM

3.1 KİMYASAL MADDELER

Deneyleerde kullanılan kimyasalların çoğu İ.Ü. Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünün kendi bünyesinden karşılanmıştır.

Biyodizel üretimi esnasında kullanılan metanol Carlo Erba Reagent firması tarafından 412383 koduyla laboratuvar için ürettiği bir kimyasaldır. Katalizör olarak kullanılan NaOH yine Merck firması ürünüdür.

Deneyleerde kullanılan yağlar ise ayçiçeği yağı, mısırözü yağı ve kanola yağı olup marketlerden temin edilmiştir.

Sabunlaşma sayısı deneyi için; Merck ürünü KOH alınıp 0.5N'lik çözeltisi kullanıldı, indikatör olarak fenolftaleyn ve titrasyon için de yine Merck ürünü HCL asidin 0.5N'lik çözeltisi kullanıldı.

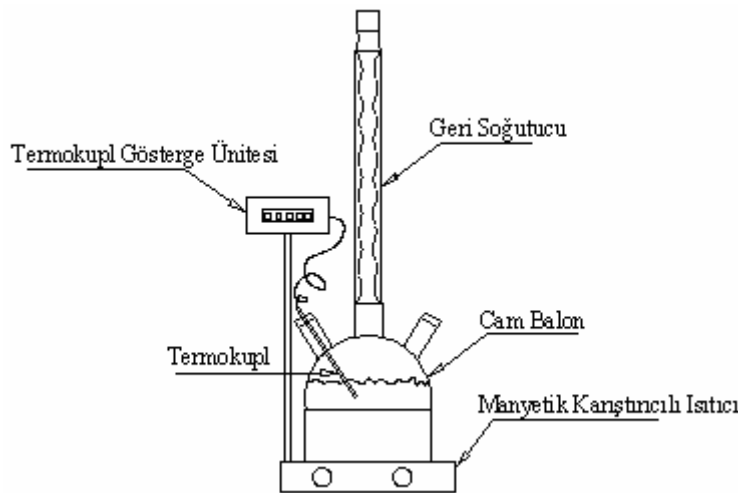
Serbest yağ asidi tayini için; Merck dietil eter ve etil alkol yanında titrasyon için KOH'in 0.1N'lik çözeltisi ve %1'lik fenolftaleyn indikatörü kullanılmıştır.

Denemelerin tümünde kullanılan su destile sudur.

3.2.DENEYSEL YÖNTEMLER

3.2.1.Biyodizelin Elde Edilmesi Yöntemi

Bitkisel yağ metil esteri elde edilmesinde iç ester değişimi kimyasal yöntemi kullanılmıştır. Kullanılan yağın, alkolün ve katalizörün tartılması hassas terazide yapılmıştır. Tartılan metil alkol ve katalizör (NaOH) cam behere konduktan sonra, manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda yaklaşık 30°C'a kadar ısıtılmıştır. Katalizör olarak kullanılan NaOH alkol içinde tamamen çözüldüğü zaman beher ısıtıcı üzerinden alınmış ve üç boyunlu cam balon içerisine tartılan bitkisel yağın üzerine ilave edilmiştir. Cam balon, manyetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerine konularak, reaksiyon esnasında kontrolü sağlamak için termokupl ve cam geri soğutucu bağlantıları yapılmıştır. Şekil 3.1'de düzenek görülmektedir. İstenilen sıcaklığa kadar ısıtılan bitkisel yağ içine daha önceden hazırlanmış olan alkol + katalizör karışımı ilave edilerek reaksiyon başlatılmıştır. Karışım 60±1 °C de yaklaşık 2 saat süresince karıştırılmıştır[4].



Şekil 3.1. Reaksiyon Düzenegi

3.2.2. Oluşan Biyodizel ve Gliserinin Ayrılması Yöntemi

Reaksiyon süresi dolduktan sonra manyetik karıştırıcı ısıtıcı kapatılmıştır. Karışım sıcaklığının yüksek olmasından dolayı geri soğutucu cam balondan çıkartılmamış ve karışım soğutulmuştur. Karışımın soğumasından sonra Şekil 3.2’de görülen cam balondaki karışım ayırma hunisine alınmıştır. Biyodizel+gliserin karışımı çizgi halinde belirginleşinceye kadar beklenmiştir. Bir kısım reaksiyonlarda ise ayrıştırma sonunda reaksiyona girmemiş olan bitkisel yağların ara faz oluşturduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 3.2. Fazların Ayrılması

Ayrırma işlemi gerçekleştirildikten sonra ayırma hunisinde altta biriken gliserin, ayırma hunisi musluğu yardımı ile saklama kabına boşaltılmıştır. Bu işlem sonunda ayırma hunisi içinde kalan kısım biyodizeldir[4].

3.2.3. Elde Edilen Biyodizeli Yıkama Yöntemi

Bitkisel yağlardan elde edilen biyodizel içerisinde kalan yağ asitleri, reaksiyona girmeyen alkol, katalizör madde ve ayrıştırma esnasında kalma ihtimali söz konusu olan gliserinin bünyeden uzaklaştırılması için yıkama işlemi yapılması gerekmektedir. Bunun için saf su ile yıkama işlemi tercih edilmiştir[24]. Ayırma hunisinin içine saf su eklenerek ayırma hunisinin kapağı kapatılmış ve ayırma hunisi aşağı yukarı sallanarak biyodizel yıkanmıştır. Spora asılan ayırma hunisinde, yoğunluğu biyodizele göre fazla olan saf su alt fazda toplanmıştır. Biyodizel ise ayırma hunisinin üst kısmında birikmiştir. Alt kısımda biriken saf su ayırma hunisi musluğu yardımı ile kaba boşaltılmıştır. Bu işlem 4 defa tekrarlanmıştır. Bu işlemlerin sonunda ayırma hunisinde kalan biyodizel 12 ila 24 saat arası dinlenmeye bırakılmıştır. Yakıtın dinlenmesi

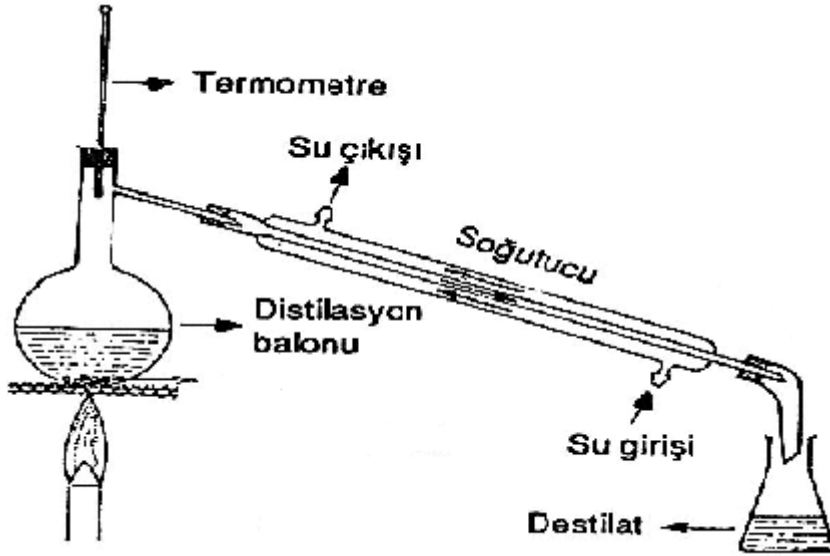
sonunda ayırma hunisinin alt kısmında, yakıt içinde kalan saf su ve gliserin zerrecikleri birikmiştir. Daha sonra bunlar ayırma hunisinden boşaltılmıştır. Ayırma hunisinde kalan karışım biyodizeldir[4].

3.2.4. Üretilen Biyodizelin Kalite Kontrolü İçin Basit Bir Yöntem (Jan Warnqvist's Conversion Test)

Biyodizel standardı (uluslararası ATSM standardı) için basit bir test olan ve ABD’de Jan Warnqvist’s Conversion Test adı verilen bu yöntemde iyice yıkanmış kuru bir kavanoza 27ml metanol koyuldu (oda sıcaklığında). Tam olarak 3ml üretmiş olduğumuz biyodizel metanolün içine koyulur ve saat yönünde 10sn karıştırılır. Eğer biyodizel bu test sonucunda metanol içinde tamamen çözülmüş ve kavanoz içinde hiçbir yağ tabakasına rastlamıyorsa uluslararası ATSM ye göre biyodizel üretilmiş demektir[51].

3.2.5. Destilasyonla Fazla Metanolün Uzaklaştırılması Yöntemi

Metanol ve bazik katalizör gliserol içinde çözündükleri için biyodizelin ayrılması sırasında uzaklaştırılabilir. Ancak uzaklaştırılmayan metanol alevlenme noktasının düşmesine neden olur[39]. Nitekim ilk numunelerle yapılan analizlerin sonuçlarında bu sorunla karşılaşılmıştır. Dolayısıyla üretim prosesine destilasyonla fazla metanolü uzaklaştırma işlemini de kattık. Şekil 3.3.’te basit bir destilasyon düzeneği gösterilmiştir. Ancak yüksek sıcaklıktan dolayı bazı yağ asitleri birleşerek daha uzun zincirler meydana getirir. Bu da jelleşmeye sebep olur. Bazı örneklerde destilasyon sonrasında jelleşmeler görülmüştür.



Şekil 3.3. Metanolü Uzaklaştırılmak için Destilasyon Düzeneği

3.3 ANALİZ YÖNTEMLERİ

3.3.1 Biyodizelin Fiziksel Kalite Kriteri

3.3.1.1. Kırılma İndisi

Biyodizelin kırılma indisi analizleri 2 şekilde yapılmıştır. İlk olarak refraktometreyle ölçümler yapıldı. 20°C'de yapılan ölçümlerde kırılma indisleri virgülden sonra 4. haneye kadar okundu. Numunelerin kırılma indisi 2. olarak Anton Paar RXA170 Dijital Abbemat by Dr. Kerncehn cihazında ölçülmüştür. Herbir numunenin 2 kere ölçümü yapıлып ortalamaları alınmıştır. Kırılma indisi ölçümünde dikkat edilmesi gereken husus yağ asitleri ve esterlerinin zincir uzunluğu arttıkça kırılma indislerinin yükseldiğidir.

3.3.1.2. pH

pH metre ile yapılan ölçümlerde her örneğin pH'ı 2 kere ölçülüp ortalama değerleri alınmıştır. Biyodizelin pH'nın olması gereken aralığı 7-10 arasında olup, sonuçlar bu değerle karşılaştırılıp yorumlanmıştır.

3.3.2.3. Yoğunluk

Yoğunluk, biyodizel için önemli parametrelerden birisidir. Yoğunluğun yüksek çıkması, prosten gliserinin yeterince uzaklaştırılmadığının göstergesidir[39]. 15°C'de yapılan

ölçümlerde her numunenin 2 kere ölçümü yapıp bu değerlerin ortalaması alınmıştır. EN ISO 3675 ve ASTM D 6751 standartlarının belirlediği 860-900 kg/m³ aralığına uygun olup olmadığı tespit edilmiştir.

3.3.1.4. Kinematik Viskozite

Bitkisel yağların yüksek viskoziteye sahip olmaları, enjektörlerde tıkanmalardan başlayıp yetersiz püskürtme ve silindir içinde kurumlaşmayla sonuçlanan bir dizi probleme neden olabilmektedir[13]. Viskozitenin yüksek çıkması; transesterifikasyon işleminin başarıyla tamamlanamadığının bir göstergesidir[39]. Analizleri 40°C'de ve distile edilmiş örnekler üzerinden yaptık ve elde edilen sonuçların ASTM D 6751'e göre 1.9-6 mm²/s, EN 14214'e göre 3.5-6 mm²/s standart değerleriyle karşılaştırarak uyumlu olup olmadığına bakıldı.

3.3.1.5. Alevlenme Noktası

Biyodizelin motorin karşısındaki başlıca üstün özelliklerinden birisi de parlama noktasının yüksek olmasıdır. Bu özellik biyodizelin depolama, taşıma kolaylığı ve güvenliğini beraberinde getirmektedir[13]. Destile edilmemiş numunelerle yapılan ilk analizler de oldukça düşük alevlenme noktaları bulunmuştur. Bu da uzaklaştırılmamış fazla metanol olduğunun göstergesidir. Örneklerin destilasyona uğradıktan sonra alevlenme noktası analizine bakıldığında ise neticenin değiştiği ve standartlara uygun hale geldiği tespit edildi. (ASTM D 6751 min 130°C, EN 14214 min 120°C , pr EN ISO 3679 >110°C)

3.3.1.6. Su Tayini

Su biyodizel içinde ya çözülmüş halde ya da asılı damlacıklar halinde bulunur. Biyodizel su içermemelidir. Suyun varlığı enjeksiyon sistemindeki parçaların korozyonuna neden olur. Ayrıca su biyodizelde mikrobiyolojik gelişmelere katkı sağlar. Bu da biyodizelin asitlenmesine ve çamur oluşumuna neden olur[39]. Dolayısıyla biyodizel içindeki su miktarı ASTM D 6751'e göre %vol. max. 0.05, pr EN 14214'e göre mg/kg max. 500)

3.3.2. Biyodizelin Kimyasal Kalite Kriterleri

3.3.2.1. Ester İçeriği

Elde edilen biyodizel örneklerinin ne kadar yüksek kalitede olduklarını, toplam gliserin miktarını ve mevcut trigliseridlerin yüzde kaçının metil esterlere dönüştüğünü anlamının en iyi yolu gaz kromatografisi kullanmaktır[52]. Biyodizelin ester içeriği üretildiği bitkisel yağa göre değişmektedir. Bazı yağlardan elde edilen biyodizelde doymamış esterler yüksek oranda iken, bazılarında ise düşüktür[39]. C₁₄-C₂₄ arasındaki yağ asidi esterleri ölçülür. Bu bağlamda EN 14103 test metodu standartına göre ester içeriği min %96.5'tir[53]. Cihazın fırın sıcaklığı 100°C'den başlatılıp 210°C'ye kadar çıkartıldı ve vakumda çalışmalar yapıldı. Herbir numune için oven time 17dk. Denemelerde solvent olarak ilk olarak aseton kullanıldı ancak verimli sonuçlar elde edilemedi. Daha sonra solvent olarak metanol kullanıldı, 1 damla (ortalama 4mg) örnek 50ml lik balon jöjede çizgiye kadar metanolla seyreltildi. Bu şekilde hazırlanan tüm örnekler daha sonra küçük tüplere enjekte edilerek analizleri yapıldı.

3.3.2.2. Kükürt İçeriği

Bitkisel yağda kükürt beklenmez ancak hayvansal yağda deri ve tüylerden kaynaklanan kükürt bulunabilir[39]. Denemelerimizde de yok denecek kadar az kükürt içeriğinin çıkmasından dolayı bütün numunelere bu deneyi yapmadık. Kükürt içeriği, ASTM D 6751 %mass max. 0.05, pr EN ISO 20846 mg/kg max. 10 olarak verilmiştir.

3.3.2.3. Serbest Yağ Asidi Tayini

Yağlarda bağlı olmayan yağ asitleri toplamı oleik asit yüzdesi olarak belirtilir. Yağlardaki asitlik durumu, asit yüzdesi olarak belirtildiği gibi 1 g yağın nötrleştirilmesi için gerekli olan KOH in mg olarak ağırlığı şeklinde de belirtilir. Buna asit sayısı denir. Titrasyonla NaOH miktarı, ne kadar fazla ise asitlik miktarı o kadar fazladır. Yüksek oranda serbest yağ asitleri içeren hammadde fazla miktarda baz katalizörü harcayacak ve sabun oluşturacaktır. Yan ürün olarak su oluşur ve uzaklaştırılması gerekir[54]. Hammadde %1'den fazla serbest yağ asidi içermemelidir. 1g örnek 0,01 g duyarlılıkla erlenmayer içerisine tartıldı. Örnek 50ml etil alkol-dietileter karışımında (1-1) çözüldü. Birkaç damla fenolftaleyn ilave edildi ve bürete konan 0,1 N etanollu KOH ile renk pembe oluncaya kadar titre edildi (15 sn bu renk kalıcı olmalıdır). Harcanan KOH miktarı kaydedildi. Aşağıda verilen eşitliğe göre hesaplamalar yapılmıştır.

Hesaplama:

$$\text{Serbest yağ asitleri} = (V/m) \times 2.8 \quad (3.1)$$

$$\text{Asit sayısı} = (V/m) \times 5,6 \text{ mg KOH/g} \quad (3.2)$$

m: Numunenin ağırlığı (g)

V: harcanan 0,1 N KOH çözeltisi

Elde edilen sonuçlarda serbest yağ asidi içeriğinin %1'den fazla olmaması istenir.

3.3.2.4.Sabunlaşma Sayısı

Sabunlaşma sayısı, 1 g yağın sabunlaşması için gerekli olan KOH'ın mg cinsinden ağırlığıdır. Yağların sabunlaşma sayısı, yağ asitlerinin zincir uzunlukları, dolayısıyla molekül ağırlıkları ile ters orantılıdır. Yani uzun zincirli yağ asitlerinin esterleri olan yağların sabunlaşma sayıları, kısa zincirli olanlarından daha düşüktür[54]. Deney için, 2gr kadar numune 0.001 g duyarlılıkta balonun içinde tartılıp, üzerine tam 25 ml etanollü potasyum hidroksit çözeltisi (0.5N) katıldı. Geri soğutucuya bağlanıp zaman zaman karıştırılmak suretiyle yavaşça kaynatılır. 60 dakika süre ile kaynatıldıktan sonra 4 veya 5 damla fenolftalein çözeltisi hidroklorik asit çözeltisi ile titrasyonu yapıldı. Etanollü potasyum hidroksit çözeltisi ile bir tanık deney de yapıldı. Aşağıda belirtilen hesaplama sonucunda, belirlenen sabunlaşma sayısı tam sayı olarak ifade edilir.

$$SS = [(V2-V1)/m] \times 28,05 \text{ mg KOH/g yağ} \quad (3.3)$$

3.4.KULLANILAN CİHAZLAR

3.4.1.Gas Chromatograph – Mass Spectrometer

Bölüm 3.3.2.1.'de belirtildiği şekilde biyodizel örneklerinin ester içeriğinin tayininin yapılması için Perkin Elmer Clarus 500 Gas Chromatograph – Perkin Clarus 560S Mass Spectrometer (GC-MS) kullanıldı. GC analizleri sonunda elde edilen pikler ve piklerin alanları kaydedildi. Pik alanlarından % dönüşüm hesaplamalarında faydalanıldı.

3.4.2. Anton Paar RXA170 Dijital Abbemat

Daha önce analiz yöntemlerinde de bahsedildiği gibi elde edilen biyodizel örneklerinin kırılma indisleri 20°C'de Anton Paar RXA170 Dijital Abbemat by Dr. Kernehn cihazıyla ölçülmüştür.

3.4.3. Anton Paar DMA4500 Density Meter

Herbir örnekten 5-10ml alınarak 15°C'ye ayarlanan sıcaklıkta, yoğunluklar g/cm³ cinsinden ölçülüp ortalama değerler kaydedildi.

3.4.4. pH Metre

Bütün numunelerin 6251 pH/mV/ION/TEMP METER JENCO cihazıyla ortalama 20°C'de pH sı ölçüldü. Sabit pH sı olmayan numuneler değiştikleri aralıklarda kaydedildi.

3.4.5. Viskometre

Sadece destile edilmiş numunelerin kinematik viskozitesi Setaris Kinematic Viscometer cihazıyla 40°C'ye ayarlanarak ölçülmüştür.

3.4.6. Alevlenme Noktası Test Cihazı

Distile edilmemiş örneklerde uzaklaştırılmamış fazla metanol olduğunu Koehler K15600 Tag Open-Cup Flash Tester cihazıyla yaptığımız ilk denemelerde gördükten sonra denemeler sadece destile edilmiş örneklerle yapıldı.

3.4.7. Metter Toledo DL38 Karl Fischer Titrator

Su tayini Karl-Fischer kulometrik Titrasyon metodu ile yapıldı. Burada ise destile edilmemiş örneklerin su miktarına bakıldı. Çünkü çıkan sonuçlar istenilen aralıklara uygun olduğu için destilasyon yapılan örneklerde daha az olacak olan su miktarına bakılmadı.

3.4.8. Kükürt Ölçüm Cihazı

3.3.1.7. bölümünde de daha önce belirtildiği gibi bitkisel yağlarda kükürt beklenmez. Bu bilgiyi göz önünde bulundurarak Oxford Instruments X-Ray Floresans Twin-X

cihazıyla yaptığımız 4 analizin hepsinde çok düşük seviyede ve aynı değeri verdiği için dolayı bu test 4 numuneyle sınırlandırıldı.

3.4.9. Manyetik Karıştırıcı Isıtıcı

Reaksiyon ortamının ısıtılması ve karıştırılması için Wisestir MSH-20A DAIHAN Scientific Isıtıcı Manyetik Karıştırıcı kullanıldı.

3.4.10. Hassas Terazî

Tüm tartımlar Sartorius CP224S hassas terazisiyle yapıldı.

4. BULGULAR

Ayçiçeği, mısırozü ve kanola yağından biyodizel elde etmek için Bölüm 3'te bahsedilen yöntemle göre aşağıdaki denemeler gerçekleştirildi.

4.1. BİYODİZEL ELDE EDİLMESİNE AİT DENEMELER

İlk olarak ayçiçeği yağı ile başlanılan denemede 500ml ayçiçeği yağını reaksiyon kabı içine aldık. Kullanılan ayçiçeği yağının yoğunluğu 918 g/l.dir. Ortalama standart olarak 885g yağ için 97g metanolün reaksiyona girmesi gerektiği göz önüne alınırsa (1/3 yağ/alkol oranı için), bizim kullandığımız oran için yaklaşık 63,82g yani 50ml metanol gerekmektedir. Alkolün tam dönüşüm için biraz daha fazlasını kullanılmasını hesaba katarak 60ml metanol aldık. Reaksiyona giren yağın kütleli olarak % 0,1- 0,3 - 0,5 – 1'i katalizör olacak şekilde sırayla tartarak metanol içinde iyice çözünmesi sağlandı. Daha sonra hazırlanan bu alkol katalizör karışımı, manyetik ısıtıcılı karıştırıcıyla $60 \pm 1^\circ$ C'ye ısıtılmış olan yağa eklendi. Reaksiyon sıcaklığı kontrollü olarak sabit tutularak yaklaşık 2 saat boyunca reaksiyon sürdürüldü. Reaksiyon sonunda ayırma ve yıkama işlemleri yapıp beklemeye alındı. Koyu renkli kaplarda saklanmaya alınmadan önce yapılan ölçümde elde edilen biyodizel miktarı 425ml'dir.

2.Denemede ise yine 500ml alınan ayçiçeği yağına, 1/6 yağ/ alkol oranı için bu defa 121.5ml metanol ile hazırlanan alkol katalizör karışımı ilave edilip reaksiyona sokulmuştur. Aynı işlemlerin tekrarlanması sonunda elde edilen biyodizel miktarı 460ml olmuştur.

3.Denemede 500ml yağ, 202ml metanol içeren alkol katalizör karışımıyla reaksiyona sokuldu (1/10 yağ/alkol oranı). Elde edilen biyodizel miktarı 450ml'dir.

Ayçiçeği yağı ile yapılan bu ilk denemelerden vardığımız ilk karar, katalizör oranının %1 veya fazlası olduğunda sabunlaşma olduğunun görülmesi üzerine bundan sonraki bütün denemelerimizde katalizör oranını %0,1, 0,3 ve 0,5 olarak alınması gerektiğidir.

Benzer şekilde, yapılan denemeler mısırözü yağı için de yapılmıştır. Yine 500ml örnekle çalışılmıştır ve aynı miktarlarda alkol kullanılmıştır. Kullanılan yağın yoğunluğu 910g/l olduğu için ve katalizör miktarı yağın kütlece yüzdesine bağlı olduğundan katalizör miktarları 0.455, 1.365 ve 2.275g olarak alınmıştır. Mısırözü yağıyla yapılan denemeler sonunda elde edilen biyodizel miktarları 1/3 yağ/alkol oranı için 485ml, 1/6 yağ/alkol oranı için 480ml, 1/10 yağ/alkol oranı için 496ml olmuştur.

Bu aşamadan sonra denemelerimizde doğru yolda gidip gitmediğimizi kontrol etmek için, hatalı durum söz konusu ise gerekli değişiklikleri yapmak için analizler yapıldı. Bu analizlerden elde edilen bilgiler neticesinde kanola yağından biyodizel üretimine geçilmiştir.

Analizlerden sonra ayçiçeği yağının 1/12 yağ/alkol molar oranında bir çalışmasıyla beraber kanola örnekleri 1/3, 1/6 ve 1/10 molar oranlarında hazırlanmıştır elde edilen miktarlar sırasıyla 535ml, 465ml, 450ml ve 495ml'dir.

4.2 FAZLA ALKOLÜN UZAKLAŞTIRILMASINA AİT DENEMELER

Ayçiçeği yağı ve mısırözü yağı ile biyodizel üretimi denemelerinden sonra yapılan analizlerden alevlenme noktası tayininde çok düşük değerlerin bulunmasının numune içinde fazla alkolün kaldığının göstergesidir. Bu sebeple prosese destilasyonu da ekledik. Elde edilen biyodizel örneklerinin her birinin 200ml si distillenerek fazla alkolünün uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Ancak bu yöntemle bazı denemelerin sonunda yüksek sıcaklığa bağlı olarak jelleşme görülmüştür. Ayçiçeği 1/10, mısırözü 1/3 ve 1/10 örneklerinde jelleşme oranıyla karşılaşmıştır. Bu yüzden distilasyon sırasında mümkün olduğunca çok yüksek sıcaklıklara çıkılmamaya özen gösterilmiştir.

4.3 HAZIRLANAN BİYODİZEL NUMUNELERİNE UYGULANAN ANALİZ SONUÇLARI

4.3.1. Serbest Yağ Asidi Testi Analiz Sonuçları

Bölüm 4.1'de belirtildiği şekilde elde edilen biyodizel örneklerinin serbest yağ analizi daha önce Bölüm 3.3.2.1. de anlatıldığı şekilde yapıldı. Her bir örnek için harcanan etanollü KOH çözeltisi 1-2 damla kadar olup, bunu hesaplamada maksimum 0,1ml olarak aldık. Serbest yağ asidi denkleminin tekrar yazarsak;

$$\text{Serbest yağ asidi} = (V / m) \times 2,8$$

Denklemdede V yerine 0,1ml, m yerine de 1g yazarsak;

$$S.Y.A. = (0,1 / 1) \times 2,8 = 0,28$$

Sonucu elde edilir. Bu değerler de olması gereken maksimum değerin (0,2–2) altındadır. Benzer şekilde asit sayısı denklemi için;

$$\text{Asit sayısı} = (V / m) \times 5,6 \text{ mg KOH /g yağ}$$

$$A.S. = (0,1 / 1) \times 5,6 = 0,56 \text{ mg KOH / g yağ max}$$

4.3.2. Sabunlaşma Sayısı Analiz Sonuçları

Bölüm 3.3.2.2. de anlatılan sabunlaşma analizinde her bir biyodizel örneği için sarfedilen HCl miktarları ve bu değerlerle hesaplanan sabunlaşma sayıları aşağıda verilmiştir:

$$\text{Sabunlaşma sayısı} = [(V_2 - V_1) / m] \times 28,05 \text{ mg KOH / g yağ}$$

Ayçiçeği 1/3 için : $V_1 = 6\text{ml}$, $V_2 = 20\text{ml}$

$$S.S. = [(20 - 6) / 2] \times 28,05 = 196,35$$

Ayçiçeği 1/6 için : $V_1 = 6,5 \text{ ml}$, $V_2 = 20\text{ml}$

$$S.S. = [(20 - 6,5) / 2] \times 28,05 = 192,375$$

Ayçiçeği 1/10 için : $V_1 = 6,6 \text{ ml}$, $V_2 = 20\text{ml}$

$$S.S. = [(20 - 6,6) / 2] \times 28,05 = 187,935$$

Ayçiçeği yağı için olması gereken standart sabunlaşma sayısı 187 – 194 arasındadır.

Mısırözü 1/3 için : $V_1 = 6,2\text{ml}$, $V_2 = 20\text{ml}$

$$S.S. = [(20 - 6,2) / 2] \times 28,05 = 193,545$$

Mısırözü 1/6 için : $V_1 = 6,3 \text{ ml}$, $V_2 = 20\text{ml}$

$$\text{S.S.} = [(20 - 6,3) / 2] \times 28,05 = 192,1425$$

Mısırözü 1/10 için : $V_1 = 6,4\text{ml}$, $V_2 = 20\text{ml}$

$$\text{S.S.} = [(20 - 6,4) / 2] \times 28,05 = 190,74$$

Mısırözü yağı için olması gereken standart sabunlaşma sayısı aralığı 186-195'tir.

Kanola 1/3 için : $V_1 = 7,1\text{ml}$, $V_2 = 20\text{ml}$

$$\text{S.S.} = [(20 - 7,1) / 2] \times 28,05 = 180,9225$$

Kanola 1/6 için : $V_1 = 6,4\text{ml}$, $V_2 = 20\text{ml}$

$$\text{S.S.} = [(20 - 6,4) / 2] \times 28,05 = 190,74$$

Kanola 1/10 için : $V_1 = 6,7\text{ml}$, $V_2 = 20\text{ml}$

$$\text{S.S.} = [(20 - 6,7) / 2] \times 28,05 = 186,532$$

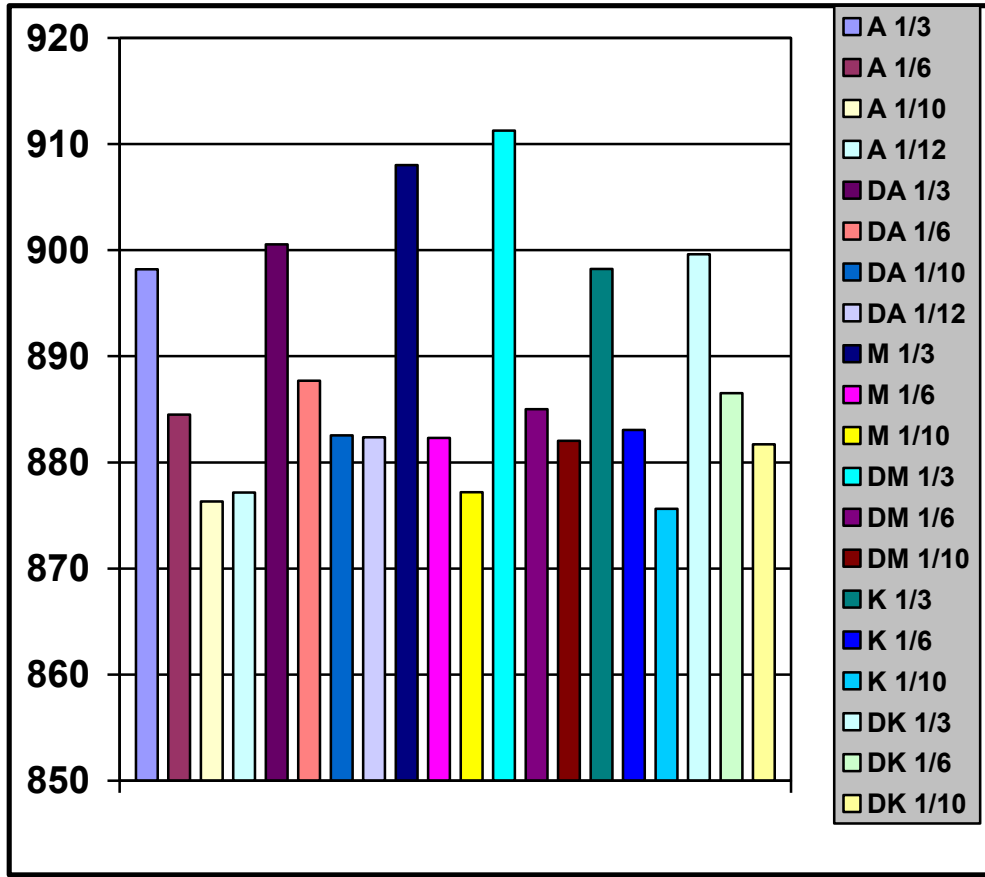
Kanola için sabunlaşma sayısı standart aralığı 182-193'tür.

4.3.3. Yoğunluk Analizi Sonuçları

Elde edilen bütün biyodizel örneklerinin yani, hem destilasyon öncesi hem destilasyon sonrası hem de destilasyon esnasında jelleşme oluşan örnekler de dahil olmak hepsinin yoğunluk ölçümü Bölüm 3.4.2 de belirtildiği gibi Anton Paar DMA 4500 cihazıyla ölçülmüştür. Tabloda iki ölçüm ve bunların ortalaması sonucu bulunan değer verilmiştir, bu da kg/ m^3 e çevrilmiştir. Bu ölçümlerde elde edilen verilen şunlardır:

Tablo 4.1: Elde edilen biyodizel örneklerinin yoğunluk ölçümleri ve birim çevrilmesi

YAĞLAR	YOĞUNLUK	(kg / m ³)
Ayçiçeği 1/6	0,88451 0,88449	0,8845 = 884,5
Ayçiçeği 1/10	0,87631 0,87633	0,87632 = 876,32
Ayçiçeği 1/12	0,87716 0,87716	0,87716 = 877,16
Destile Edilmiş Ayçiçeği 1/3	0,90052 0,90059	0,90055 = 900,555
Destile Edilmiş Ayçiçeği 1/6	0,88764 0,88773	0,88769 = 887,69
Destile Edilmiş Ayçiçeği 1/10	0,88255 0,88257	0,88256 = 882,56
Destile Edilmiş Ayçiçeği 1/12	0,88236 0,88238	0,88237 = 882,37
Mısırozü 1/3	0,90802 0,90804	0,90803 = 908,03
Mısırozü 1/6	0,88235 0,88225	0,8823 = 882,3
Mısırozü 1/10	0,87717 0,87720	0,877185 = 877,185
Destile Edilmiş Mısırozü 1/3	0,91127 0,91128	0,911275 = 911,275
Destile Edilmiş Mısırozü 1/6	0,88504 0,88502	0,88503 = 885,03
Destile Edilmiş Mısırozü 1/10	0,88201 0,88204	0,882025 = 882,025
Kanola 1/3	0,89753 0,89896	0,898245 = 898,245
Kanola 1/6	0,88303 0,88306	0,883045 = 883,045
Kanola 1/10	0,87563 0,87563	0,87563 = 875,63
Destile Kanola 1/3	0,89961 0,89964	0,899625 = 899,625
Destile Edilmiş Kanola 1/6	0,88650 0,88653	0,886515 = 886,515
Destile Edilmiş Kanola 1/10	0,88170 0,88171	0,881705 = 881,705



Şekil 4.1 : Biyodizel örneklerinin yoğunluklarının grafik incelemesi

4.3.4. PH Analizi Sonuçları

pH metre ile yapılan ölçümler sonunda elde edilen değerler aşağıdaki Tablo 4.2'de gösterilmiştir.

Tablo 4.2: Biyodizel örneklerinin pH değerleri

ÖRNEK	PH
Ayçiçeği 1/3	9,2-,9,3
Ayçiçeği 1/6	10,3-10,4
Ayçiçeği 1/10	10,3-10,4
Destile Edilmiş Ayçiçeği 1/3	9,5
Destile Edilmiş Ayçiçeği 1/6	7,8
Destile Edilmiş Ayçiçeği 1/10	10,5
Mısırözü 1/3	9,8-9,9
Mısırözü 1/6	10,6
Mısırözü 1/10	8,7
Destile Edilmiş Mısırözü 1/3	9,7
Destile Edilmiş Mısırözü 1/6	9,76
Destile Edilmiş Mısırözü 1/10	8,1
Kanola 1/3	8,7
Kanola 1/6	9,76-9,8
Kanola 1/10	9,57-9,63
Destile Edilmiş Kanola 1/3	8,205
Destile Edilmiş Kanola 1/6	9,19-9,2
Destile Edilmiş Kanola 1/10	9,81

4.3.5. Kırılma İndisi Test Sonuçları

Örneklere uygulanan kırılma indisi testi sonuçları aşağıdaki Tablo 4.3'te gösterilmiştir.

Tabloda da görüleceği gibi değerler 2 kere ölçülmüş ve ortalamaları alınmıştır.

Tablo 4.3: Biyodizel örnekleri kırılma indisleri ve ortalama değerleri

ÖRNEK	KIRILMA İNDİSİ
Ayçiçeği 1/3	1,46174 -1,46173 → 1,461735
Ayçiçeği 1/6	1,45787 -1,45788 → 1,457875
Ayçiçeği 1/10	1,44908 -1,44907 → 1,449075
Ayçiçeği 1/12	→ 1,44992
Destile Edilmiş Ayçiçeği 1/3	1,46268 -1,46318 → 1,46293
Destile Edilmiş Ayçiçeği 1/6	→ 1,45836
Destile Edilmiş Ayçiçeği 1/10	1,45743 -1,45746 → 1,457445
Destile Ayçiçeği 1/12	1,45738 -1,45735 → 1,457365
Mısırozü 1/3	1,46482 -1,46481 → 1,464815
Mısırozü 1/6	1,45531 -1,45517 → 1,45524
Mısırozü 1/10	→ 1,45059
Destile Edilmiş Mısırozü 1/3	1,46843 -1,46844 → 1,468435
Destile Edilmiş Mısırozü 1/6	1,45845 -1,45848 → 1,458465
Destile Edilmiş Mısırozü 1/10	→ 1,45734
Kanola 1/3	1,45966 -1,45960 → 1,45963
Kanola 1/6	1,45342 -1,45346 → 1,45344
Kanola 1/10	1,44778 -1,44768 → 1,44773
Destile Edilmiş Kanola 1/3	1,4627 -1,46269 → 1,462995
Destile Edilmiş Kanola 1/6	1,45846 -1,45843 → 1,458445
Destile Edilmiş Kanola 1/10	→ 1,45656

4.3.6. Kinematik Viskozite Analiz Sonuçları

Kinematik viskozite ölçümleri daha önce Bölüm 3.3.1.4'te ve Bölüm 3.4.5.'te anlatıldığı gibi yapıldı. Ölçümlerde sadece distile edilmiş biyodizel örnekleri kullanılmıştır. Sonuçlar Tablo 4.4'te verilmiştir.

Tablo 4.4: Kinematik viskozite analizinin sonuçları

DESTİLE ÖRNEKLER	KİNEMATİK VİSKOZİTE (mm ² /s)
Destile Edilmiş Ayçiçeği 1/3	8,9763
Destile Edilmiş Ayçiçeği 1/6	5,034
Destile Edilmiş Ayçiçeği 1/10	4,5022
Destile Edilmiş Ayçiçeği 1/12	4,4648
Destile Edilmiş Mısırözü 1/3	15,94
Destile Edilmiş Mısırözü 1/6	5,2247
Destile Edilmiş Mısırözü 1/10	3,5057
Destile Edilmiş Kanola 1/3	10,3665
Destile Edilmiş Kanola 1/6	6,2269
Destile Edilmiş Kanola 1/10	5,0005

4.3.7. Alevlenme Noktası Analiz Sonuçları

Uzaklaştırılmayan metanolün alevlenme noktasını düşürdüğünden bahsedilmiştir (Bölüm 3.3.1.5. ve Bölüm 4.2.). Metanol uzaklaştırılmadan yapılan alevlenme noktası analizlerinde 27°C’de parlama görülmüştür. Bu sebeple bu analizde sadece destile edilen örnekler kullanılmıştır. Bu şekilde yapılan denemeler sonunda ise her bir örneğin alevlenme noktası >110°C çıkmıştır.

4.3.8. Su İçeriği – Kulometrik Karl Fischer Analiz Sonuçları

Bu analizde destile edilmemiş yani ilk hazırlanan örnekler kullanılmıştır. Çünkü bu örneklerdeki su içeriği düşük çıkarsa destilasyona uğramış olanların daha düşük çıkması beklenir. Karl Fischer cihazıyla titrasyonla yapılan denemeler sonunda elde edilen değerler Tablo 4.5.’te verilmiştir.

Tablo 4.5. Karl-Fischer Kulometrik Titrasyon metodu test sonuçları

ÖRNEKLER	% SU İÇERİĞİ
Ayçiçeği 1/3	0,16405
Ayçiçeği 1/6	0,2244
Ayçiçeği 1/10	0,24675
Ayçiçeği 1/12	0,24615
Mısırözü 1/3	0,21555
Mısırözü 1/6	0,16323
Mısırözü 1/12	0,18188
Kanola 1/3	0.1204
Kanola 1/6	0.04545
Kanola 1/10	0.0444

4.3.9. Kükürt Analizinin Sonuçları

Bitkisel yağlarda kükürt beklenmediğinden üretilen biyodizel örneklerinde kükürt içeriğinin çok düşük olacağı daha önce de söylenmiştir. XRF cihazı kullanılarak yapılan denemelerde Destile Edilmiş Ayçiçeği 1/6, Destile Edilmiş Mısırözü 1/6, Destile Edilmiş Mısırözü 1/10 ve Ayçiçeği 1/12 örnekleri kullanılmıştır. Sonuç hepsinde 0,02 mg/kg çıktığı için kükürt analizi daha fazla örnek için devam ettirilmedi.

4.3.10. GC – MS Analiz Sonuçları

Bölüm 3.3.2.1’de anlatıldığı gibi hazırlanarak analizi yapılan örneklerde kullanılan yağa göre aranan yağ asidi metil esterleri ve bu esterlerin pik büyüklüklerinin büyükten küçüğe doğru spektrumları şunlardır:

Miristik asit metil esterleri → 74, 87, 43, 41, 55, 76, 143, 241, 57, 69

Palmitik asit metil esterleri → 74, 87, 43, 41, 55, 76, 143, 17, 29

Palmitoleik asit metil esterleri → 55, 69, 41, 76, 83, 43, 67, 94, 97, 81

Oleik asit metil esterleri → 55, 41, 69, 43, 74, 83, 87, 84, 97, 96

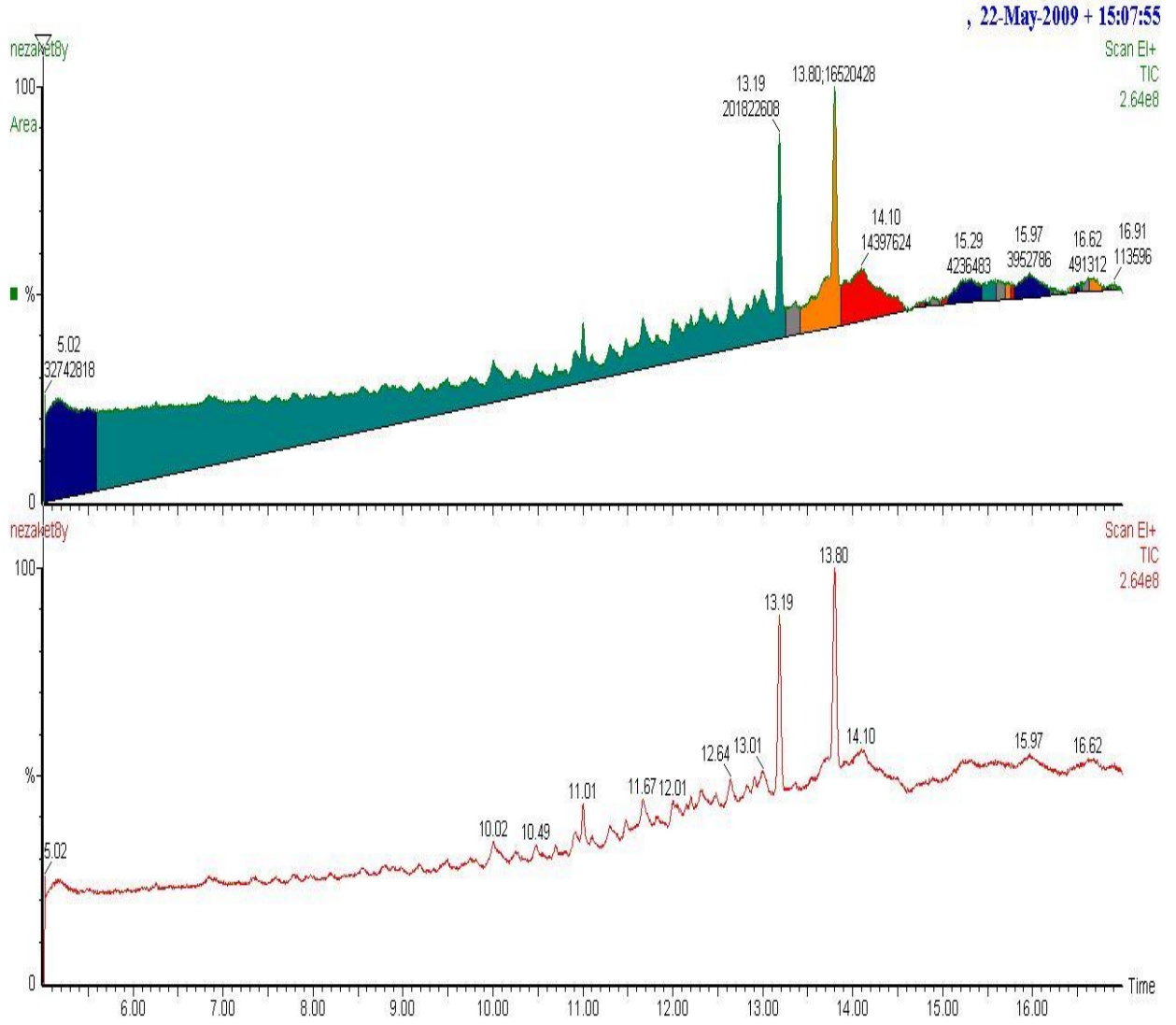
Stearik asit metil esterleri → 74, 87, 41, 55, 75, 57, 59, 69, 143

Linoleik asit metil esteri → 79, 67, 95, 81, 41, 55, 108, 93, 80, 94

Yukarıdaki bilgiler göz önüne alınarak, her bir örnekten GC analizi sonrasında elde edilen piklerin, veriler doğrultusunda neler olabileceği tahmin edilmiştir. Bunlara ilişkin tablo ve grafikler aşağıda gösterilmiştir.

Tablo 4.6. A 1/10 için GC analizinden elde edilen veriler

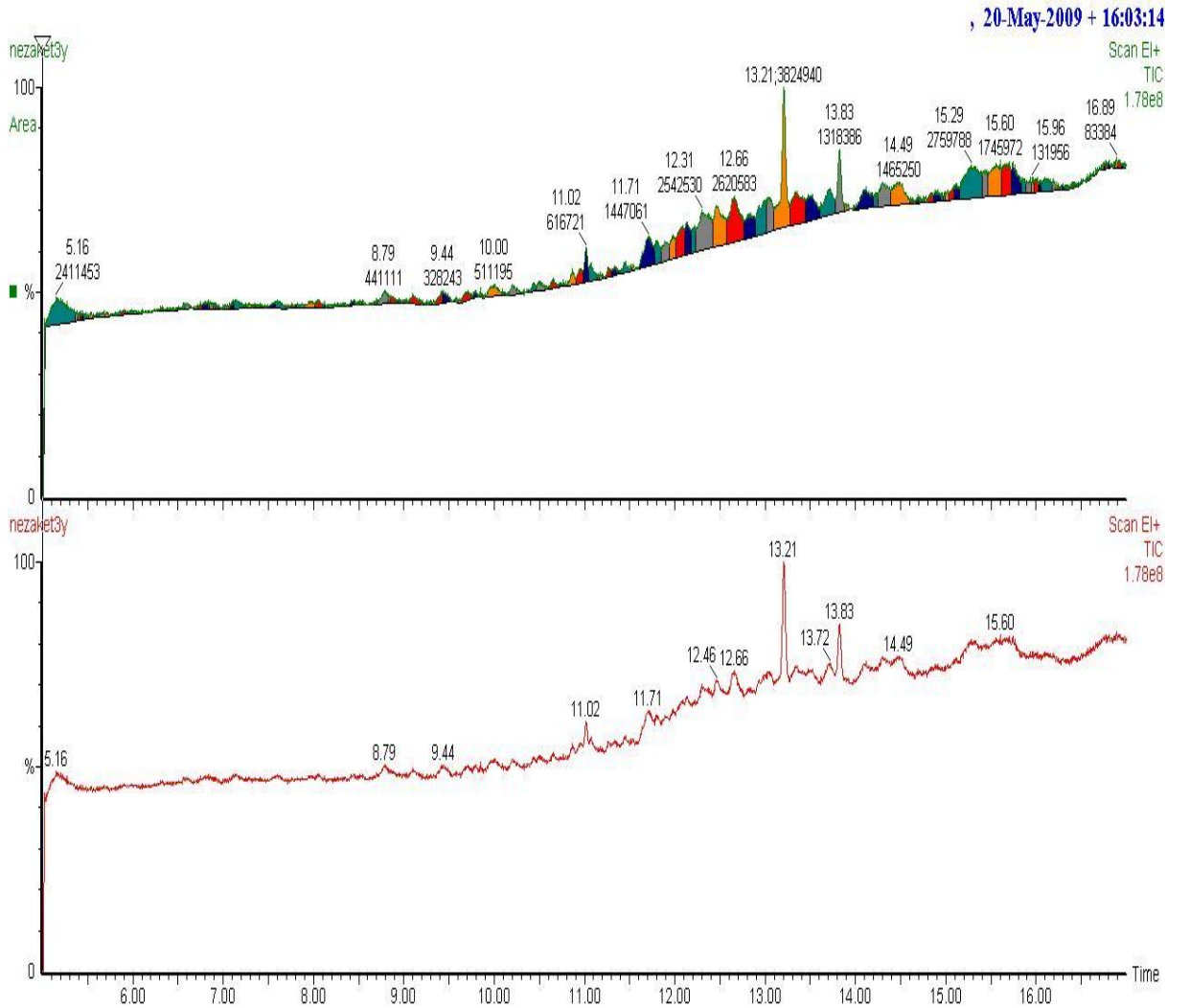
RT	Spectrum	CAS Number	Name
13.80	79, 67, 81, 55...	112-63-0	Linoleik asit metil ester (oktadecadienoic acid M.E.)
13.19	55, 41, 43, 74...	112-62-9	Oleik asit metil ester (oktadecanoic acid M.E.)
11.01	74, 87, 43, 55...	112-39-0	Palmitik asit metil ester (hexadecanoic acid M.E.)



Şekil 4.2. A 1/10 örneğine ait kromatogram ve piklerin alanları

Tablo 4.7. DA 1/10 için GC analizinden elde edilen veriler

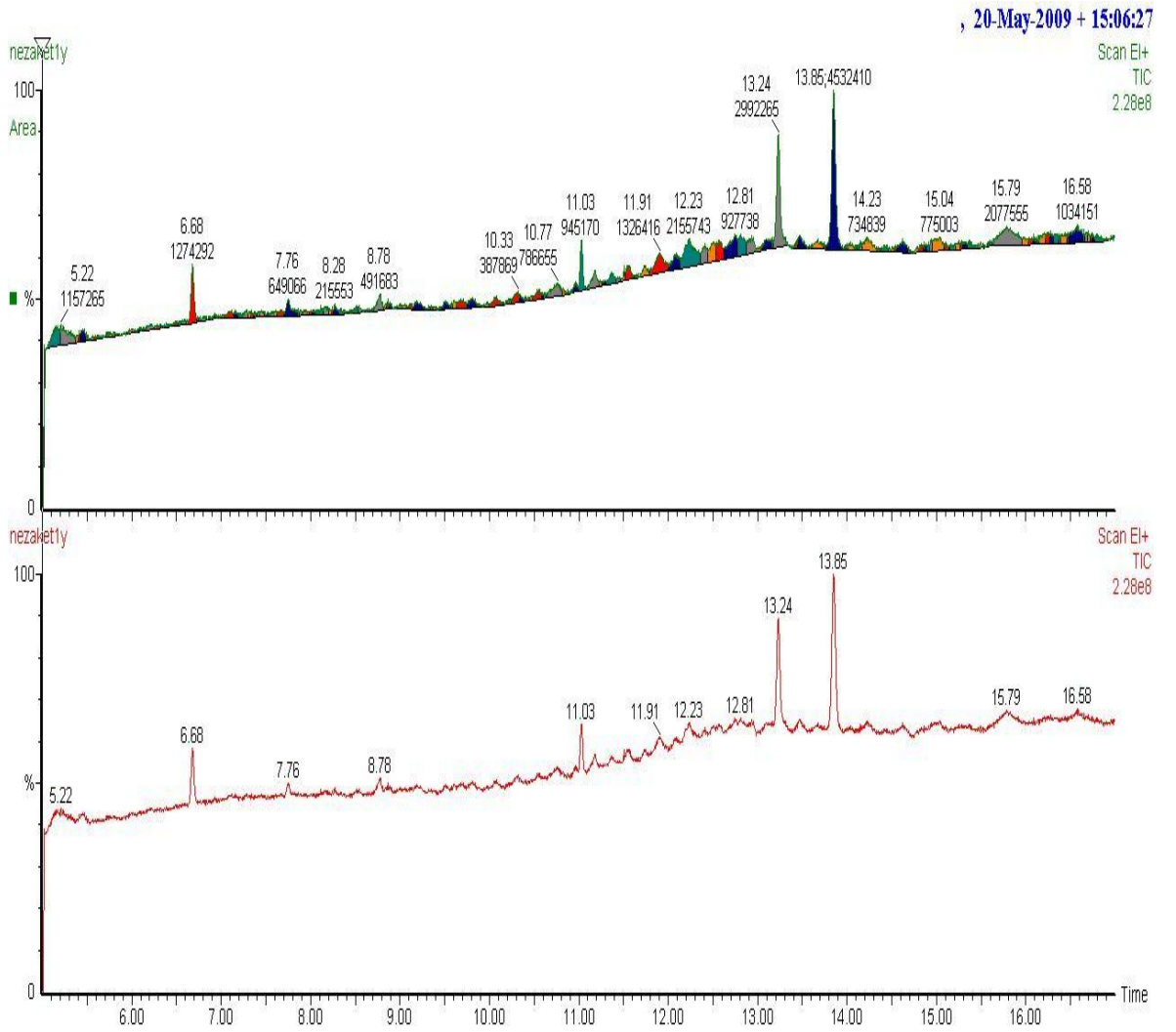
RT	Spectrum	CAS Number	Name
13.21	55, 41, 43, 74...	112-62-9	Oleik asit metil ester
13.82	67, 81, 41, 80...	112-63-0	Linoleik asit metil ester
11.02	74, 87, 43, 55...	112-39-0	Palmitik asit metil ester



Şekil 4.3. DA 1/10 örneğine ait kromatogram ve piklerin alanları

Tablo 4.8. DM 1/6 için GC analizinden elde edilen veriler

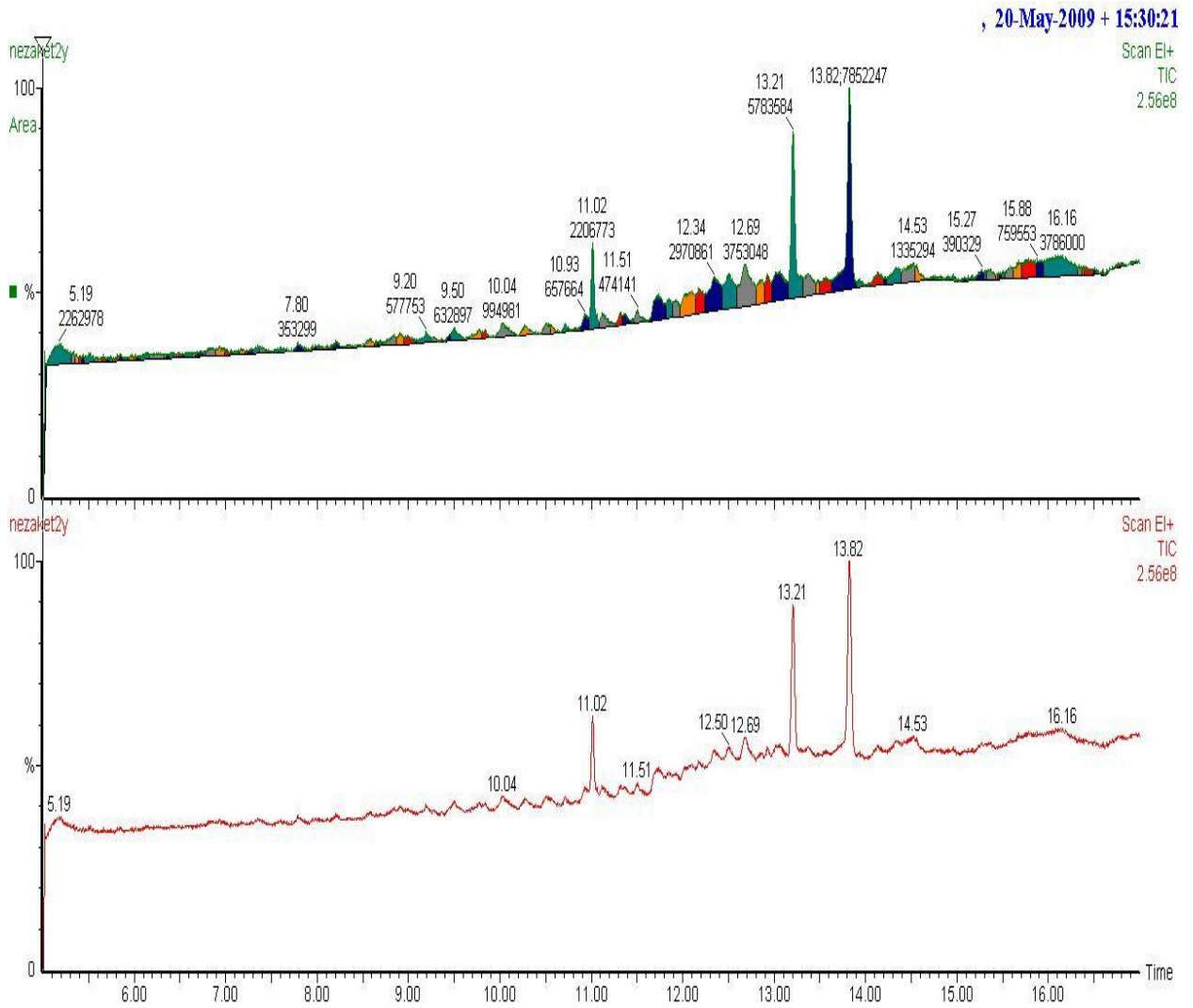
RT	Spectrum	CAS Number	Name
13.85	79, 67, 81, 55...	112-63-0	Linoleik asit metil ester
13.24	55, 41, 43, 74...	112-62-9	Oleik asit metil ester
11.03	74, 87, 43, 55...	112-39-0	Palmitik asit metil ester
6.68	87,43,41,69,55,143	112-61-8	Stearik asit metil ester



Şekil 4.4. DM 1/6 örneğine ait kromatogram ve piklerin alanları

Tablo 4.9. DM 1/10 için GC analizinden elde edilen veriler

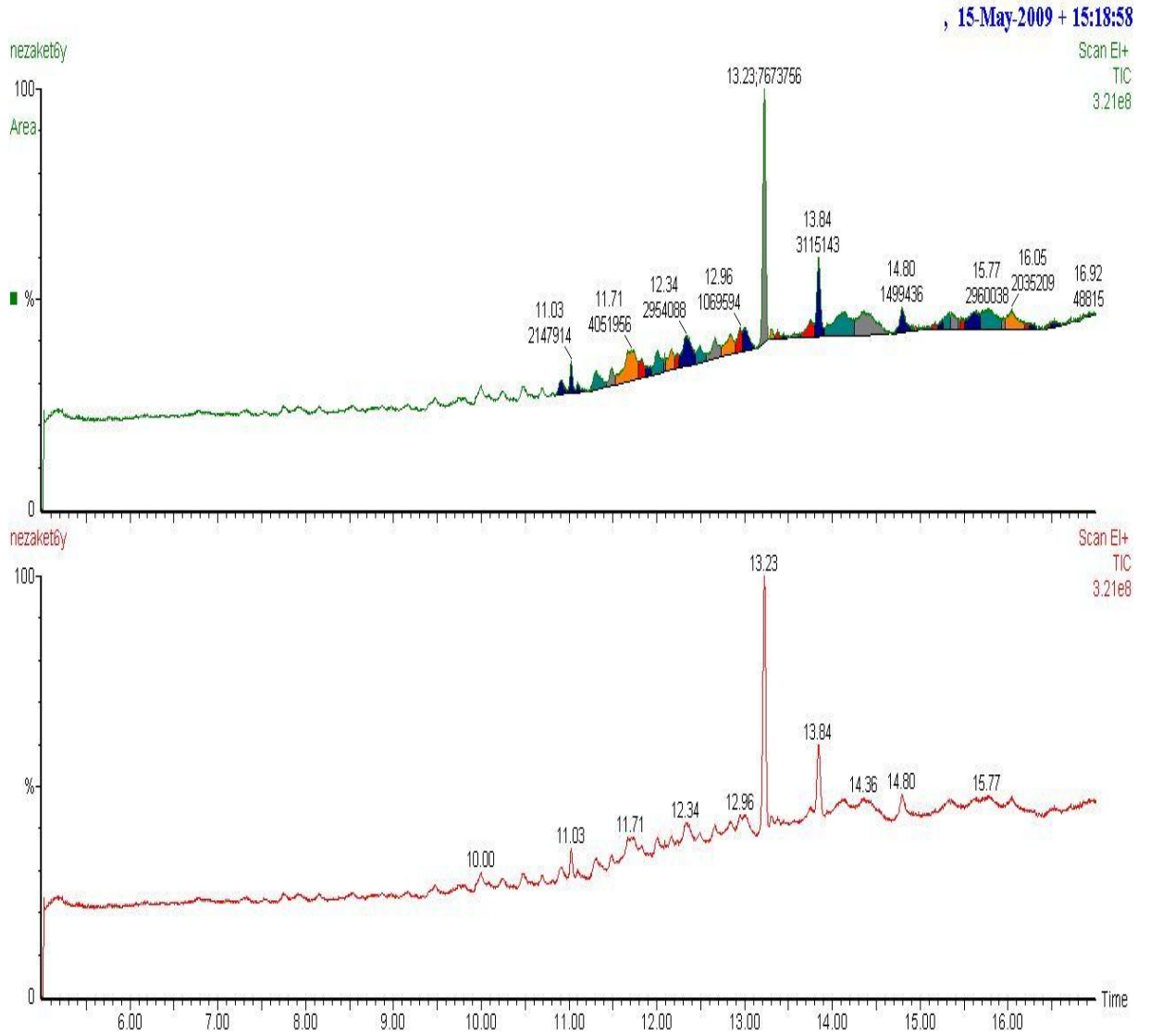
RT	Spectrum	CAS Number	Name
13.82	67, 81, 55,82...	112-63-0	Linoleik asit metil ester
13.21	55, 41, 69, 74...	112-62-9	Oleik asit metil ester
11.02	74, 87, 55,76...	112-39-0	Palmitik asit metil ester



Şekil 4.5.DM 1/10 örneğine ait kromatogram ve piklerin alanları

Tablo 4.10 K 1/6 için GC analizinden elde edilen veriler

RT	Spectrum	CAS Number	Name
13.23	55, 41, 69, 83...	112-62-9	Oleik asit metil ester
13.84	67, 81, 41, 95...	112-63-0	Linoleik asit metil ester
11.03	74, 87, 43, 55...	112-39-0	Palmitik asit metil ester
14.80	79	55682-88-7	<i>cis</i> -11,14,17-eicosatrienoic acid methyl ester

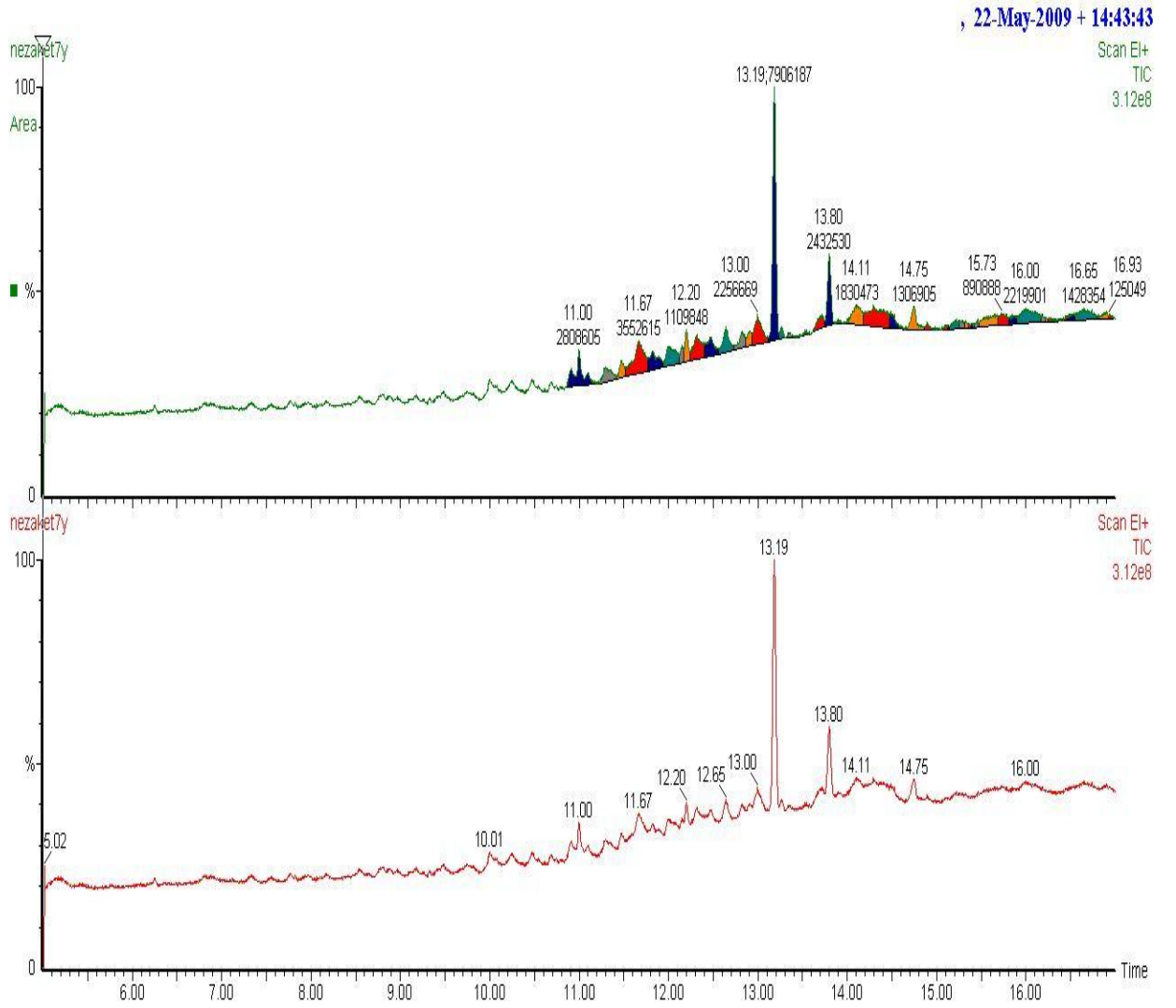


Şekil 4.6. K 1/6 örneğine ait kromatogram ve piklerin alanları

Tablo 4.11. K/10 için GC analizinden elde edilen veriler

RT	Spectrum	CAS Number	Name
13.19	55, 41, 74, 84...	112-62-9	Oleik asit metil ester
13.80	67, 81, 95, 41...	112-63-0	Linoleik asit metil ester
11.00	74, 87, 43, 41...	112-39-0	Palmitik asit metil ester
14.75	79, 67, 41...	55682-88-7	<i>cis</i> -11,14,17-eicosatrienoic acid methyl ester
		56554-30-4	7,10,13-hexadecatrienoic

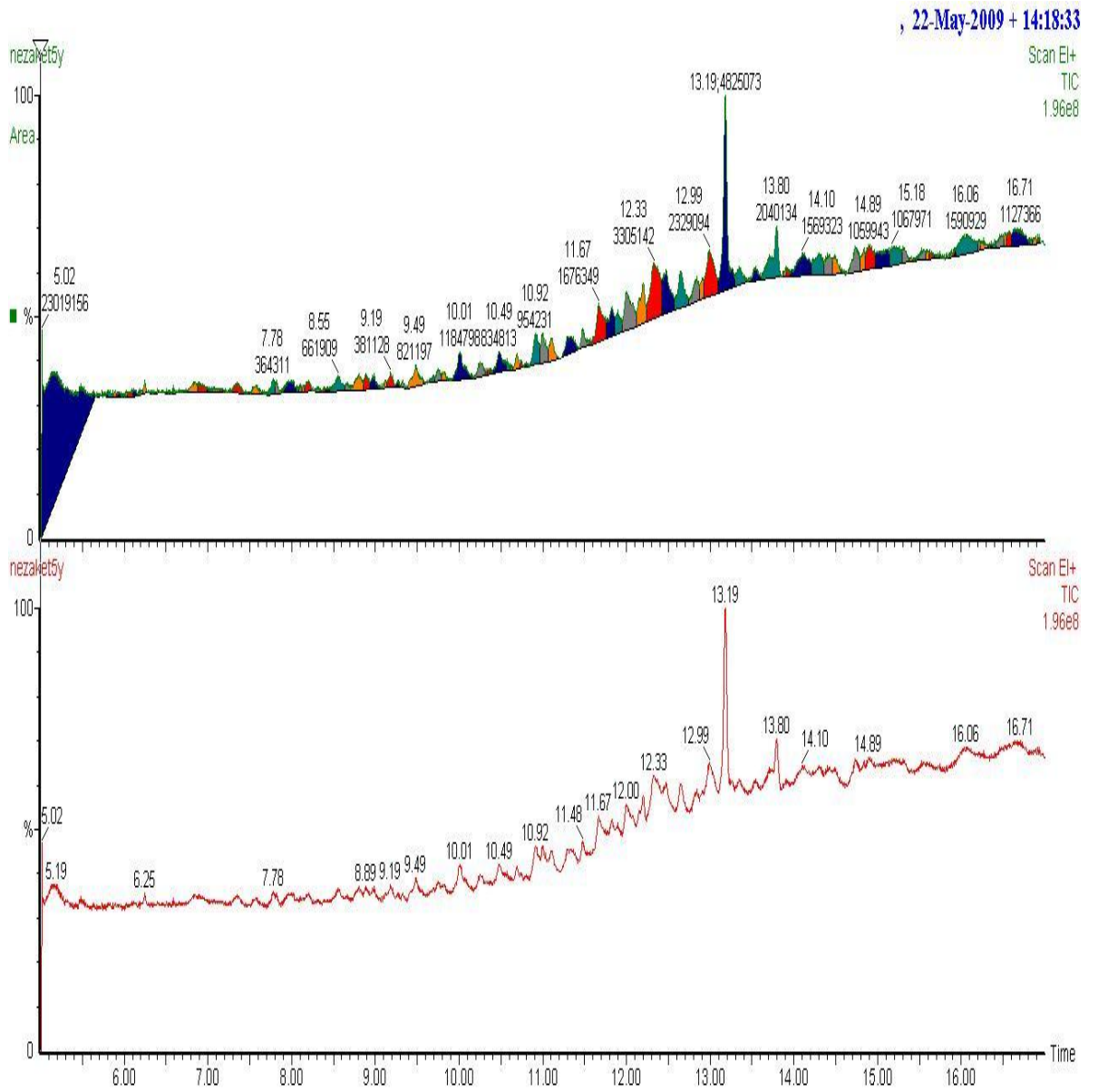
			acid methyl ester
--	--	--	-------------------



Şekil 4.7 K 1/10 örneğine ait kromatogram ve piklerin alanlar

Tablo 4.12. DK 1/3 için GC analizinden elde edilen veriler

RT	Spectrum	CAS Number	Name
13.23	55, 41, 69, 83...	112-62-9	Oleik asit metil ester
13.84	67, 81, 41, 95...	112-63-0	Linoleik asit metil ester
14.80	79,67...	55682-88-7	cis-11,14,17-eicosatrienoic acid methyl ester

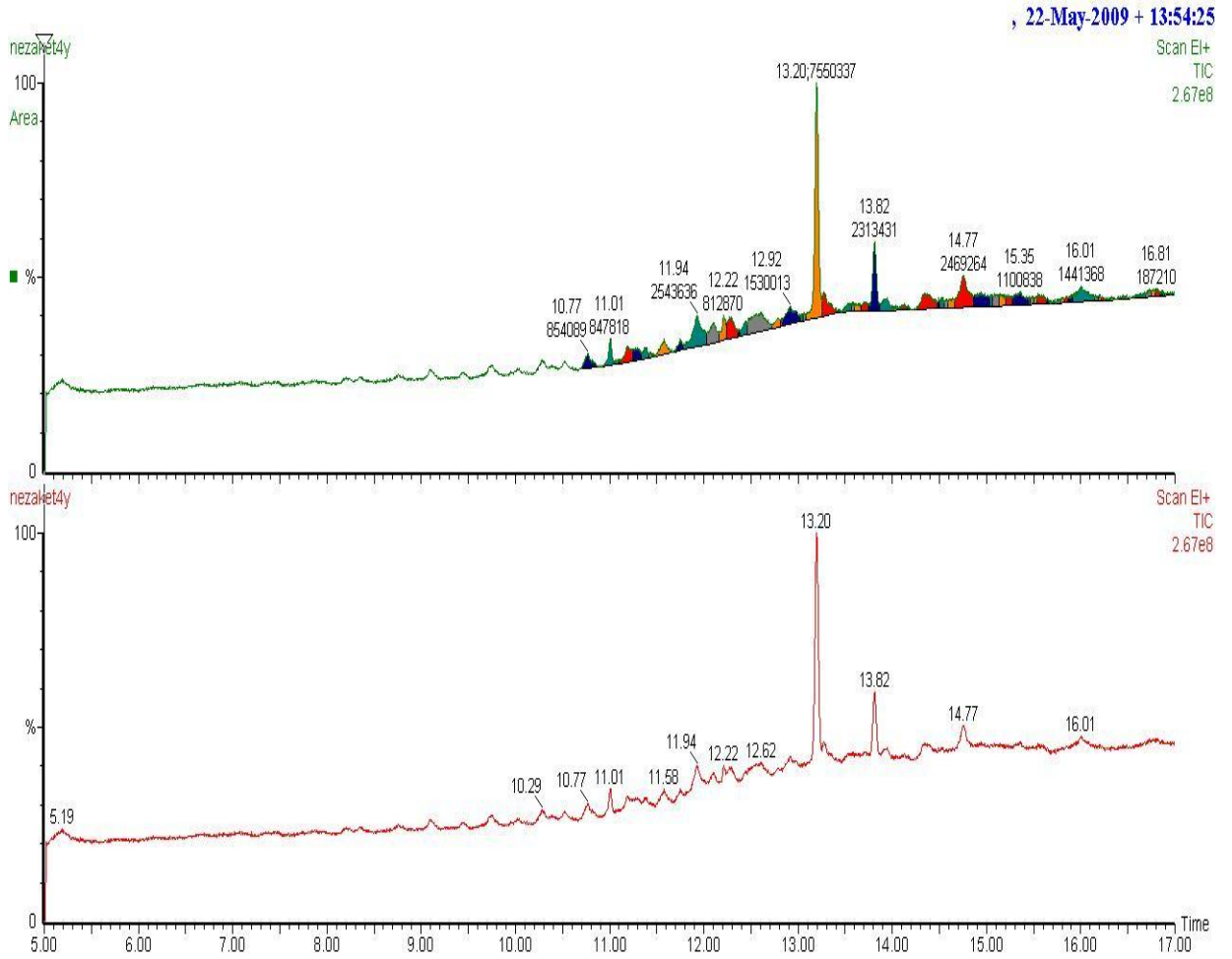


Şekil 4.8. DK 1/3 örneğine ait kromatogram ve piklerin alanları

Tablo 4.13. DK 1/10 için GC analizinden elde edilen veriler

RT	Spectrum	CAS Number	Name
13.20	55, 41, 69, 43...	112-62-9	Oleik asit metil ester
13.82	67, 81, 41, 95...	112-63-0	Linoleik asit metil ester
11.01	74, 87, 43, 55...	112-39-0	Palmitik asit metil ester
14.77	79,41, 55...	55682-88-7	<i>cis</i> -11,14,17-eicosatrienoic acid methyl ester

16.01	79, 67, 95, 108...	301-00-8	α -Linolenik acid metil ester (9,12,15-octadecatrienoic acid M.E.)
-------	--------------------	----------	---



Şekil 4.9. DK 1/10 örneğine ait kromatogram ve piklerin alanları

Mısır, kolza, ayçiçeği yağı metil esterlerinin % dönüşüm oranları iki türlü incelenmiştir. İlk olarak reaksiyon için kullanılan yağ miktarının, ester üretildikten sonraki ürün miktarına oranı, dönüşüm oranı olarak hesaplanmıştır. İkinci olarak GC analizinden elde edilen yağ asidi esterlerinin pik alanlarının toplam pik alanlarına oranıyla hesaplanmıştır. İlk hesaplamalarda bulunan dönüşüm oranları şöyledir:

Ayçiçeği yağı 1/3 oranında $(425 / 500) \times 100 = \%85$
 Ayçiçeği yağı 1/6 oranında $(460 / 500) \times 100 = \%91,8$
 Ayçiçeği yağı 1/10 oranında $(450 / 500) \times 100 = \%90$
 Mısırözü yağı 1/3 oranında $(485 / 500) \times 100 = \%97$
 Mısırözü yağı 1/6 oranında $(480 / 500) \times 100 = \%96$
 Mısırözü yağı 1/10 oranında $(496 / 500) \times 100 = \%99.2$
 Kanola yağı 1/3 oranında $(465 / 500) \times 100 = \%93$
 Kanola yağı 1/6 oranında $(450 / 500) \times 100 = \%90$
 Kanola yağı 1/10 oranında $(495 / 500) \times 100 = \%99$

GC analiziyle pik alanları oranıyla bulunan sonuçlar ise şöyledir:

Ayçiçeği 1/10 için:

Toplam pik alanı: 241534837

13.80'deki Linoleik asit metil esteri pik alanı: 16520428

$$(16520428 / 241534837) \times 100 = 6.83$$

13.19'deki oleik asit metil esteri pik alanı: 201.822.608

$$(201822608 / 241534837) \times 100 = 83.558$$

11.01'deki palmitik asit metil esteri pik alanı: 833750

$$(833750 / 241534837) \times 100 = 0.345$$

Toplam dönüşüm oranı = %90.742

Destile Edilmiş Ayçiçeği 1/10 için:

Toplam pik alanı: 19837120

13.21'de: 3824940

$$(3824940 / 19837120) \times 100 = 19.2817$$

13.83'te: 1318386

$$(1318386 / 19837120) \times 100 = 6.646$$

11.02'de: 616721

$$(616721 / 19837120) \times 100 = 3.1089$$

Toplam dönüşüm oranı : % 29,0366

Destile Edilmiş Kanola 1/3 için:

Toplam pik alanı:24958898

13.19'da: 4825073

$$(4825073 / 24958898) \times 100 = 19.3320$$

13.80'de: 2040134

$$(2040134 / 24958898) \times 100 = 8.1739$$

14.89'da: 1059943

$$(1059943 / 24958898) \times 100 = 4.2467$$

16.06'da: 1590929

$$(1590929 / 24958898) \times 100 = 6.3742$$

Toplam dönüşüm oranı: %38,1268

Destile Edilmiş Kanola 1/10 için:

Toplam pik alanı: 21650874

13.20'de: (7550337 / 21650874) x 100 = 34.8731

13.82'de: (2313431 / 21650874) x 100 = 10.6851

11.01'de: (847818 / 21650874) x 100 = 3.9158

14.77'de: (2469264 / 21650874) x 100 = 11.4049

16.01'de: (1441368 / 21650874) x 100 = 6.6573

Toplam dönüşüm oranı: %67,5362

Destile Edilmiş Mısırozü 1/6 için:

Toplam pik alanı: 21306408

13.85'te: (4532410 / 21306408) x 100 = 21.2725

13.24'te: (2992265 / 21306408) x 100 = 14.0439

11.03'te: (945170 / 21306408) x 100 = 4.436

6.68'de : $(1274292 / 21306408) \times 100 = 5.9808$

Toplam dönüşüm oranı: %45,7332

Destile Edilmiş Mısırözü 1/10 için:

Toplam pik alanı: 32528424

13.82'de: $(7852247 / 32528424) \times 100 = 24.1396$

13.21'de: $(5783584 / 32528424) \times 100 = 17.780$

11.02'de: $(2206773 / 32528424) \times 100 = 6,7841$

Toplam dönüşüm oranı: %48,7037

Kanola 1/6 için:

Toplam pik alanı: 27555949

13.23'te: $(7673756 / 27555949) \times 100 = 27,8479$

13.84'te: $(3115143 / 27555949) \times 100 = 11,3048$

11.03'te: $(2147914 / 27555949) \times 100 = 7,7947$

14.80'de: $(1499436 / 27555949) \times 100 = 5,4414$

16.05'te: $(2035209 / 27555949) \times 100 = 7,3857$

Toplam dönüşüm oranı: %59,4745

Kanola 1/10 için:

Toplam pik alanı: 27868024

13.19'da: $(7906187 / 27868024) \times 100 = 28,37$

13.80'de: $(2432530 / 27868024) \times 100 = 8,7287$

11.00'da: $(2808605 / 27868024) \times 100 = 10,0782$

14.75'te: $(1306905 / 27868024) \times 100 = 4,6896$

16.00'da: $(2219901 / 27868024) \times 100 = 7,9657$

Toplam dönüşüm oranı: %59,8322

5.TARTIŞMA VE SONUÇ

Bitkisel yağ esterlerinin üretimi esnasında kullanılacak olan yağların ve alkollerin seçimi, üretim yapılacak ülkenin bitkisel yağ üretim potansiyeline göre yapılmalıdır. Üretim potansiyeli olmayan bitkisel yağlar üzerinde yapılan çalışmaların ülke ekonomisine yönelik katkısının olması beklenemez. Bu nedenle, yapılan bu tez çalışmasında ülkemizde üretilen ayçiçeği yağı, mısır yağı ve kolza yağı kullanılarak metil esterler üretilmiş ve alkol molar oranı ile katalizör miktarının reaksiyon üzerine etkisi incelenmiştir.

Yapılan deney sonuçlarının ASTM standartlarına uygun olup olmadığını bakmak için Tablo 5.1’de bazı biyodizel özelliklerinin ASTM standartları verilmiştir.

Tablo 5.1. Biyodizelin bazı özelliklerinin standart değerleri

Özellik	Birim	En az	En çok	Test Metodu
Ester içeriği	% (m/m)	96.5	-	EN 14103
Yoğunluk, 15 °C	kg/m ³	860	900	EN ISO 12185
Kinematik viskozite, 40°C	mm ² /s	3.50	6.00	EN ISO 3104
Parlama Noktası	°C	120	-	PrEN ISO 3679
Kükürt içeriği	mg/kg	-	10	prEN ISO 20846
Su içeriği	mg/kg	-	500	EN ISO 12937
Asit değeri	mg KOH/g	-	0.5	EN 14104
Toplam gliserol	% (m/m)	-	0.25	EN 14105

Yapılan deneyler sonucunda, 1:3 molar oranda üretilen esterlerin yoğunluk değerlerinin diğer esterlere göre yüksek olduğu, kinematik viskozite değerlerinin ASTM standartlarının üstünde olduğu, asit numaralarının ve parlama noktalarının ASTM standartlarına göre uygun olduğu gözlemlenmiştir. Biyodizelin kinematik viskozite

standartı min 3.00 - max 6.00 mm²/s olarak veriliyor. Mısırdaki viskozitenin yüksek çıkmasının 2 sebebi olabilir: ya transesterleşme tamamen gerçekleşmedi hala yağ mevcut, ya da serbest gliserol yeterince uzaklaştırılmadı. Mısır 1:3, ayçiçeği 1:3 ve kanola 1:3 numunelerinde viskozitenin yüksek çıkması tahminen tam dönüşüm gerçekleşmemiş olduğundandır. Bunun dışındaki değerler standartlara uyum göstermektedir. 1:6 molar oranda üretilen esterlerin yoğunluklarının tipik biyodizel yoğunluğunda olduğu, kinematik viskozitelerinin ASTM standartları içinde olduğu, asit numaralarının ASTM standartlarına göre uygun olduğu, istisnai durumlar dışında parlama noktalarının ASTM standartlarının altında olduğu gözlemlenmiştir. 1:10 molar oranda üretilen esterlerin yoğunluklarının tipik biyodizel yoğunluğunda olduğu, kinematik viskozitelerinin ASTM standartları içinde olduğu, asit numaralarının ASTM standartlarına göre uygun olduğu, parlama noktalarının ASTM standartlarına göre olduğu gözlemlenmiştir. Ancak daha önce de belirtildiği gibi parlama noktası tayini destile edilmiş örnekler üzerinde istenilen sonuçları vermiştir. . Destilasyonla fazla metanol uzaklaştırılma işlemi yaklaşık 66°C civarında (metanolün kaynama noktası) yapılmıştır ancak bu sefer de jelleşme sorunuyla karşılaşmıştır. Mısırozü 1:3, 1:10 ve ayçiçeği 1:10,1:12 oranlarında jel oluşumu gözlenmiştir.

1:3, 1:6 ve 1:10 molar oranlarındaki esterlerin hepsinin pH değerleri olması gereken 7-10 aralığındadır.

Yağların kırılma indisi 1.451-1.468 arasında değişmektedir, biyodizel örneklerinin kırılma indisleri bu değerlere benzer olup alkol oranı arttıkça kırılma indislerinin azaldığı görülüyor.

Hammaddenin su içeriği sabun oluşumuna ve esterleşme reaksiyonunun tamamlanmamasına neden olur. Su içeriği %1'den fazla olmamalıdır. Deney sonuçları da %1'in altında çıkmıştır.

Serbest yağ asidi miktarının belirlenmesinde titrasyon yapılan deneylerde etanollü KOH çözeltisi sarfiyatı 1-2 damla kadar olmuştur. Hesaplama için bu değer max 0,1ml olarak alındı. Hem serbest yağ asidi hem asit sayısı hesaplamaları buradan yapılmıştır ve bulunan sonuçlar standartlara uygundur.

Sabunlaşma sayısı denemelerinde hem ayçiçeği yağı, hem mısır yağı hem de kanoladan elde edilen sonuçlar standartlara uydun çıkmıştır. Ayçiçeği için sabunlaşma sayısı aralığı 188-196; mısırözü yağı için sabunlaşma sayısı aralığı 187-195 ve kanola için sabunlaşma sayısı aralığı 182-193'tür.

Üretilen esterlerin dönüşüm oranlarına baktığımızda ise; kullanılan yağ miktarının ester üretildikten sonraki elde edilen ürün miktarına oranıyla yapılan hesaplamalar sonunda bulunan verilerle, GC analizinden pik alanları oranıyla yapılan hesaplamalarla bulunan veriler arasında fark olduğu görülmüştür. Yağ miktarının üretilen ester miktarına oranıyla bulunan sonuçlarda dönüşüm oranları %99'a kadar çıkıyorken, pik alanları oranıyla bulunan sonuçlarda sadece ayçiçeği yağı 1/10 molar oranında %90 dönüşüme ulaşılmıştır. İkinci metot güvenilir olmamakla beraber, dönüşüm oranlarının destile edilmiş ürünlerde farklı çıkması, destilasyonda yüksek sıcaklığa bağlı olarak ürün içinde jel oluşmasından kaynaklandığı ortaya çıkmaktadır. Destilasyon yapılmamış kanola örneklerinde ise ester dönüşümünün düşük çıkması ya dönüşüm tam olarak gerçekleşmemiş, ortamda hala mono ve digliseridler bulunmaktadır ya da üründe serbest gliserol bulunmaktadır. Biyodizelde gliserol bulunması esterleşme reaksiyonunun tamamlanmadığını gösterir. Yıkama ile uzaklaştırılır. Uzaklaştırılmayan gliserol depoda çökmeye, viskozitenin artmasına, yakıt filtresinin tıkanmasına ve motorda yanma problemlerine neden olur. Destilasyon işlemi fazla alkolü uzaklaştırmak için gerekli olduğundan, burada yapılması gereken destilasyonun kontrollü bir şekilde çok yüksek sıcaklıklara çıkmadan yürütülmesidir.

Bitkisel veya hayvansal yağlardan üretilen biyodizel, tarım ülkesi olan ülkemizde öncelikli bir seçenektir. Ekonomik katkısına ek olarak temiz bir yakıt olması, çevre açısından büyük önem arz etmektedir. Atık yağların biyodizelle dönüştürülerek geri kazanımı, bu yağların çevreye verdiği zararı ortadan kaldırması ve biyodizelin dezavantajlarından biri olan yüksek maliyeti azaltması açısından oldukça önemlidir. Biyodizel üzerindeki araştırmalar, gerek üretim sırasındaki işlemlerle ve gerekse üretildikten sonra katkı maddesi kullanımıyla soğuk akış özelliklerinin iyileştirilmesi ve maliyetinin düşürülmesi üzerinde yoğunlaştırılmalıdır. Ülkemizdeki bitkisel yağlardan

biyodizel yakıtının başarılı bir şekilde üretilebilmesi ve kullanılabilmesi için yakıt kalitesini arttırıcı yönde ve üzerinde fazla çalışılmayan üretim tesislerinin tasarımı konusunda çalışmaların gerçekleşmesi gerekmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] ULUSOY, Y., 2000, “*Kullanılmış Ayçiçek Yağı Metil Esterinin Alternatif Yakıt Olarak Kullanım Olanağı*” III. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, 15-17 Kasım 2000 İTÜ, İstanbul
- [2] www.cevreorman.com.tr., “Bitkisel ve Hayvansal Atık Yağdan Biyodizel Üretimi”, [Ziyaret Tarihi: 2 Ekim 2008]
- [3] KAPLAN, C., 2001, *Ayçiçek Yağı Metil Esterinin Dizel Motorlarında Alternatif Yakıt Olarak Kullanımı, Yüksek Lisans Tezi*, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [4] CANAKCI, M., ve VAN GERPEN, J.,2001, “*Biodiesel Production from Oils and Fats with High Free Fatty Acids*”, Transactions of ASAE, Cilt 44, No 6, 1429-1436.
- [5] TICKELL, J., 2000, *From the Fryer to the Fuel Tank*, Tickell Energy Consulting, Tallahassee, FL, ABD.
- [6] YOSMAOĞLU, M.,2002, *Ayçiçeği Raporu*, T.C. Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı Araştırma Planlama ve Koordinasyon Kurulu Başkanlığı, Aralık 2002.
- [7] ÇANAKÇI, M., ŞANLI, H., 2004, *Biodizel Üretiminde Farklı Alkol Kullanımının Yakıtın Soğuk Akış Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi*, Kocaeli Üniversitesi, Alternatif Yakıtlar Araştırma-Geliştirme ve Uygulama Birimi.
- [8] “*Enerji ve Çevre Komisyonu Özet Raporu*”,1998, Türkiye 1. Enerji Şurası, 9. Alt Komisyon, İstanbul.
- [9] www.gezegemimiz.com. [Ziyaret Tarihi: 7 Ekim 2008]

- [10] ACAROĞLU, M., 2005, '*AB ve Türkiye'de Biyodizel AB ve Türkiye'de Biyodizel Potansiyeli ve Biyodizel Potansiyeli ve Biyodizel Üretimine Geleceği*', *Türkiye'de Bitkisel ve Atık/Hayvansal Yağlardan Türkiye'de Bitkisel ve Atık/Hayvansal Yağ Biyodizel Üretiminde Durum Saptanması*, 02 Aralık 2005 Ankara, 1-30.
- [11] ATILGAN, İ., 2000, "*Türkiye'nin Enerji Potansiyeline Bakış*", Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, 15 (1), 31-47.
- [12] ÖZÇİMEN, D., KARDAŞLAR, D., ÇULCUOĞLU, E., ve KARAOSMANOĞLU, F., "*Biyomotorin Nedir?*" *III. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu*, , 15-17 Kasım 2000, İTÜ, İstanbul.
- [13] KARAHAN, Ş., 2009, *Biyodizel kalitesi ve biyodizel kalitesinin dizel motorlara etkileri*, Tübitak Mam Enerji Enstitüsü, 1-61.
- [14] www.ybiofuels.org/bio_fuels/history_biofuels.html [Ziyaret Tarihi:11 Ekim 2008]
- [15] KESKİNLER, B., 2007, "*Dünyada biyodizel ve biyodizel teknolojileri*", Gebze İleri teknoloji enstitüsü.
- [16] TÜZÜN, A. M., YENİGÜ R., ALMASULU, S., ER G.P. ve KELLEÇİOĞLU, V.A., *Kolzanın tarımı, önemi ve GAP bölgesinde yapılan araştırmalar*, Başbakanlık-GAP İdaresi Başkanlığı, 30 Temmuz 2002.
- [17] www.sabah.com.tr/2005/12/01/eko127.html. (01.12.2005).
- [18] www.haberx.com/n/233424/biyodizelureticilerinlisanszorunluluğu.html. (08.01.2006).
- [19] www.biodiesel.org/resources/reportsdatabase/reports/gen/20040101_gen-331.
- [20] ZAPPİ, M., PH.D., P.E., HERNANDEZ, R., PH.D., SPARKS, D., HORNE, J. and BROUGH, M., 2003, A Review of the Engineering Aspects of the Biodiesel Industry
- [21] PETER, J. WAN, 1982, *Introduction to Fats and Oils Technology*, 37-38, 57-86, 150-155, 292-313.
- [22] MA, F., HANNA, MA., 1999, Biodiesel production: a review. *Bioresour Technol*; 70, 1-5.

- [23] DORADO, MP., BALLESTEROS, E., LOPEZ, FJ., MİTTELBAACH, M., 2004, “*Optimization of alkali-catalyzed transesterification of brassica carinata oil for biodiesel production*”, Energy Fuels, 18, 77–83.
- [24] DEMİR, E.V., 2005, “*Bitkisel yağ sanayi atıklarından biyodizel üretimi*”, Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, İzmir.
- [25] FORMO, M.W., 1954, “*Ester reactions of fatty materials*”, JAOCS, Cilt 67, No 3, 168-170.
- [26] GOERING, C.E., SCHROCK, M.D., KAUFMAN, K.R., HANNA, M.A., HARİS, F.D. and MARLEY, S.J., 1987, “*Evaluation of vegetable oil fuels in engines*”, ASAE, 87-1586.
- [27] CANAKCI, M. and VAN GERPEN J.H., 1999, “*Biodiesel production via acid catalysis*”, Trans. of ASAE, 42 (5), 1203-1210.
- [28] CANAKCI, M., 2001, “*Production of Biodiesel from Feedstocks with High Free Fatty Acids and its Effect on Diesel Engine Performance and Emissions*”, Ph.D. Dissertation, Iowa State University.
- [29] TOMASEVIĆ, A.V. and SILER-MARINKOVIĆ, S.S., 2002, “*Methanolysis of used frying oil*”, Fuel Proc. Tech., 80, 1-6.
- [30] www.biyodizelturkiye.com/2007071512/biyodizel-uretimi/biyodizel.html
- [31] Biodiesel Bulletin : National Biodiesel Board Yayını
<http://www.biodiesel.org>
- [32] YAMANE, K., UETA, A. and SHİMAMOTO, Y., 2001, “*Influence of physical and chemical properties of biodiesel fuels on injection, combustion and exhaust emission characteristics in a direct injection compression ignition engine*”, Int. J. Eng.Research, 2(4), 249-261.
- [33] KARAOSMANOĞLU, F., 2002, “*Türkiye için Çevre Dostu Yenilenebilir Bir Yakıt Adayı: Biyomotorin*”, Ekojenerasyon Dünyası- Kojenerasyon Dergisi, ICCI Özel Sayısı, 50-56, İstanbul.

- [34] OWEN, K. and COLEY, T., 1995, “*Automotive fuels reference book*”, Society of Automotive Engineers, Second Edition.
- [35] MONYEM, A., CANAKCI, M., and VAN GERPEN, J., 2000, “*Investigation of Biodiesel Thermal Stability under Simulated In-Use Conditions*”, Applied Engineering in Agriculture, 16 (4), 373-378.
- [36] ARTUKOĞLU, B. ve GÜRÜ, M., 2006, “*Hayvansal atık yağlardan biyodizel üretimi ve özelliklerinin geliştirilmesi*”, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi.
- [37] KERSCHBAUM, S., and RİNKE, G., 2003, “*Measurement of the temperature dependent viscosity of biodiesel fuels*”, Fuel, 83, 287-291.
- [38] ÖZBAY, N., OKTAR, N., TAPAN, N.A., 2007, “*Atık yağlardaki serbest yağ asitlerinin heterojen katalizörler ile esterifikasyonu*” 21.Ulusal Kimya Kongresi, 23-27 Ağustos 2007, Malatya.
- [39] DEMİR, C., 2006, *Biyodizel üretiminde kalite kontrol, Biyoyakıt (biyodizel – biyoetanol) sempozyumu, 23-30 Haziran 2006*, Uludağ Üniversitesi, 1-30.
- [40] ÇELİK, TAŞYÜREK, ÜNALDI, 2006, *Biyodizel Yakıt özelliklerinin iyileştirilmesi üzerine bir araştırma, Enerji bitkileri ve yeşil yakıtlar sempozyumu, 14-15 Aralık 2006*, İzmir, 1-25.
- [41] DİZGE, N., CANLI, O., KESKİNLER, B., TANRISEVEN, A., 2006, “*Mikro poroz polimerik enzim reaktörleri kullanarak ayçiçek yağından biyodizel üretimi*”, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Gebze.
- [42] TÜRKAY, S., 2005, “*Türkiye’de biyodizel üretimindeki mevcut durum, sorunlar ve öneriler*” çalıştayı”, *Biyodizel Üretim Teknolojileri*, TÜBİTAK MAM Enerji Enstitüsü, 2 Aralık 2005, Ankara.
- [43] KAVDIR, E., 2006, *Biyodizel Analiz Laboratuvarı*, ODTÜ-Petrol Araştırma Merkezi.

- [44] BANSAL, K., MCCRADY, J., HANSEN, A. and BHALERAO, K., 2007, "Thin layer chromatography and image analysis to detect glycerol in biodiesel", Department of Agricultural and Biological Engineering, University of Illinois, Urbana.
- [45] KABASHİMA, H., TSUJİ, H., NAKATA, S., TANAKA, S. and HATTORİ, H., 2000, *Appl. Catal. A: Gen.* 194–195, 227.
- [46] KİM, H., KANG, B., KİM, M., PARK, Y.M., KİM, D.K., JİN-SUK LEE, LEE, K.Y., 2004, "Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst", Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University, Republic of Korea.
- [47] JEONG, G.T., YANG, H.S., PARK, D.H., 2009, "Optimization of transesterification of animal fat ester using response surface methodology", *Bioresource Technology*, 100(1), 25-30
- [48] KİSS, A.A., DİMİAN, A.C., ROTHENBERG, G., 2006. "Solid acid catalysts for biodiesel production – towards sustainable energy". *Adv. Synth. Catal.* 348, 75–81.
- [49] ALPGİRAY, B., GÜRHAN, R., 2007, "Kanola yağının diesel motorunun performansına ve emisyon karakteristiklerine etkilerinin belirlenmesi", *Tarım Bilimleri Dergisi*, 13 (3), 231-239.
- [50] TOMASEVİĆ, A.V. and SİLİER-MARİNKOVİĆ, S.S., 2002, "Methanolysis of used frying oil", *Fuel Proc. Tech.*, 80, 1-6.
- [51] http://journeytoforever.org/biodiesel_vehicle.html.
- [52] <http://utahbiodieselsupply.com/biodieseltesting.php>
- [53] DEMİR, C., 2006, "Biyodizel standartları ve analiz yöntemleri, yaşanan problemler", *Biyodizel Sempozyumu, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü*, 10 Ağustos 2006, Uludağ Üniversitesi.
- [54] NAS,P., 2007, "Yağlı tohumlar, üretim aşamaları ve mamul-Yağda kalite kontrol analizleri", *Bitkisel Yağ Teknolojisi*, 285-317.

ÖZGEÇMİŞ

1985 yılında Trabzon'da doğdum. 2003 yılında Trabzon Kanuni Anadolu Lisesi'nden mezun olduktan sonra aynı yıl İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümüne girdim. 2007 yılında lisans eğitimimi tamamladıktan sonra aynı yıl İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Temel İşlemler ve Termodinamik programında yüksek lisans eğitimime başladım.