

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

**PAMUK YAĞI METİL ESTERİNDE FARKLI
YIKAMA YÖNTEMLERİNİN BİYODİZEL
KALİTESİNE ETKİSİ ÜZERİNE BİR ÇALIŞMA**

Tuba Buket AYDEMİR

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Günnur KOÇAR

Güneş Enerjisi Anabilim Dalı

Bilim Dalı Kodu : 625.05.01

Sunuş Tarihi : 15.09.2010

**Bornova-İZMİR
2010**

Tuba Buket AYDEMİR tarafından yüksek lisans tezi olarak sunulan “**Pamuk Yağı Metil Esterinde Farklı Yıkama Yöntemlerinin Biyodizel Kalitesine Etkisi Üzerine Bir Çalışma**” başlıklı bu çalışma E.Ü. Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği ile E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesi'nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve 15/09/2010 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri:

İmza

Jüri Başkanı : **Prof. Dr. Günnur KOÇAR**

Raportör Üye : **Yrd. Doç. Dr. Ahmet ERYAŞAR**

Üye : **Yrd. Doç. Dr. Canan KANDİLLİ**

ÖZET**PAMUK YAĞI METİL ESTERİNDE FARKLI YIKAMA
YÖNTEMLERİNİN BİYODİZEL KALİTESİNE ETKİSİ ÜZERİNE
BİR ÇALIŞMA**

AYDEMİR, Tuba Buket

Yüksek Lisans, Güneş Enerjisi Enstitüsü

Tez Yöneticisi: Prof. Dr. Günnur KOÇAR

Ağustos 2010, 77 sayfa

Yağ asitlerinin alkil esterleri olarak tanımlanan biyodizel, dizel yakıtta eşdeğer motor performansı ve egzoz emisyon değerlerinin çok düşük olması gibi özelliklerinden dolayı alternatif bir yakıt olarak karşımıza çıkmaktadır.

Bu çalışmanın amacı, Ege Bölgesi'nde yaygın olarak yetiştirilen pamuk tohumundan üretilen yağın bazik katalizli ester değişimi reaksiyonunda, reaksiyon şartlarını sabit tutarak pamuk yağı metil esteri için uygun reaksiyon koşullarında en uygun yıkama yönteminin belirlenmesidir. Bu amaçla biyodizel üretimi için önemli olan reaksiyon süresi, sıcaklık, katalizör ve metanol miktarı gibi parametreler öneriler doğrultusunda sabit tutularak pamuk yağının ester değişim reaksiyonu yürütülmüştür. 300 g nötr pamuk yağı için; 60 g metanol ve 1,27 g NaOH kullanılarak 60°C sıcaklıkta reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Elde edilen pamuk yağı metil esterinde reaksiyon sırasında oluşan safsızlıkları gidermek amacıyla biyodizel üretiminde yaygın olarak kullanılan su ile yıkamanın yanı sıra magnesol ve zeolit adsorbanlarıyla kuru yıkamada uygulanmıştır.

Bu çalışmada aşırı su tüketimi, enerji kaybı ve su kirliliğine neden olmasına rağmen klasik su ile yıkama yöntemine alternatif olarak safsızlıkların gideriminde uygun adsorban seçimi amaçlanmıştır. Elde edilen bulgular ışığında magnesol ile saflaştırmanın; biyodizel kalitesini garanti eden, su tüketimini azaltan, saflaştırma işlemini hızlandıran, enerji ihtiyacını azaltan ve yakıt olarak kullanılabilecek ürün miktarını arttıran bir yöntem olduğu sonucuna varılmıştır.

Yıkama işleminden sonra elde edilen pamuk yağı metil ester numunelerinin ester, linolenik, mono-, di-, trigliserit, serbest ve toplam gliserin miktarları ile viskozite, yoğunluk ve alevlenme noktası analizleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar, optimum koşullarda üretilen ve magnesol ile saflaştırılan

biyodizelin TS EN 14214 standardına uygun, dizel yakıt yerine kullanılacak kadar iyi özelliklerde olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Bazik katalizli ester değişimi, Pamuk yağı metil esteri, Magnesolle saflaştırma, Biyodizel, Biyodizelin saflaştırılması

ABSTRACT**AN INVESTIGATION ON EFFECT OF DIFFERENT WASHING
PROCESSES IN COTTON SEED OIL METHYL ESTER ON
QUALITY OF BIODIESEL**

AYDEMİR, Tuba Buket

MSc in Solar Energy Institute

Supervisor: Prof. Dr. Günnur KOÇAR

August 2010, 77 pages

Biodiesel, defined as alkyl esters of fatty acids, is an alternative fuel that has the characteristics of equivalent motor performance with diesel fuel and low exhaust emission degrees.

The aim of this work is to determine the optimum washing process conditions after obtaining methyl ester from cottonseed oil that is gained from cotton which is grown commonly in Aegean Region by basic transesterification reaction in basic catalyst solution. For this purpose, the transesterification of cottonseed oil was conducted by using fixed amount of catalyst, methanol under same reaction times and reaction temperatures which is important for the production of biodiesel. The reaction was performed at 60°C, 60 g methanol, 1.27 g NaOH for 300 g cottonseed oil. Wide spreadly used water washing and also dry washing with magnesol and zeolite adsorbants are performed to purify the cottonseed oil methyl ester from impurities.

In this study aim of the work is selection of the alternative adsorbent to water-wash method which is wide-spreadly used whereas it causes high amount of water usage, energy loss and contamination of water. According to the results of the analysis and previous studies, it is decided that purifying with magnesol is a process that guarantees biodiesel quality, reduces water usage, expedites purification process, reduces energy requirements and increases process yield.

Ester, linolenic, mono-, di-, triglycerid, free and total glycerin, viscosity, density and flash point analysis was carried out for all cottonseed oil methyl ester samples after washing process. The results show that the biodiesel which is produced at optimum conditions and purified by magnesol meets the requirements of TS EN 14214 and also have the properties as good as to take the place of diesel fuel.

Key Words: Basic transesterification, Cottonseed oil methyl ester, purification with magnesol, Biodiesel, Biodiesel purification

TEŞEKKÜR

Bu çalışma süresince tez konumun belirlenmesinden başlayarak, her aşamada karşılaştığım bütün sorunların çözümünde bana yol gösteren, daima bilgisinden ve tecrübelerinden faydalandığım saygıdeğer danışman hocam sayın Prof. Dr. Günnur KOÇAR'a, değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Ahmet ERYAŞAR'a, özellikle kıymetli görüşlerinden yararlandığım ve yakın ilgisini esirgemeyen sayın Prof. Dr. Jale YANIK'a ve Ege Üniversitesi Kimya Bölümü'ne, bilgi ve desteklerini esirgemeyen Yük. Ziraat Mühendisi Alper DURMUŞ 'a, Öğr. Gör. Dr. Bülent DEMİR' e saygı ve şükranlarımı sunarım. Gerekli analizlerin sağlanmasında kolaylık gösteren OPET Marmara Laboratuvarları'na ve OPET Petrolcülük A.Ş. Üretim ve Arge Grup Müdürü Vedat AKGÜN' e, ayrıca hammadde konusunda yardımcı olan Bağ Yağları Sanayi ve Ticaret T.A.Ş'e teşekkürü borç bilirim. Tüm eğitim hayatım boyunca bana güvenen, sabır ve özveriyle destekleyen aileme de şükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	V
ABSTRACT	VII
TEŞEKKÜR	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ	XV
ÇİZELGELER DİZİNİ	XIX
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	XXI
1. GİRİŞ	1
2. BİYODİZEL ÜRETİMİNDE KULLANILAN HAMMADDELERİN ÖZELLİKLERİ ve BİTKİSEL YAĞLARIN YAKIT OLARAK DEĞERLENDİRİLMESİ	5
2.1 Biyodizel Üretiminde Kullanılan Hammaddeler	5
2.1.1 Bitkisel yağlar	5
2.1.1.1 Bitkisel yağ çeşitleri ve yağlı tohumlu bitkiler	5
2.1.1.2 Bitkisel yağların kimyasal yapı ve özellikleri	9
2.1.2 Hayvansal yağlar	12
2.1.3 Atık yağlar	12
2.2 Bitkisel Yağların Yakıt Olarak Değerlendirilmesi.....	12

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
2.2.1 Seyreltme	13
2.2.2 Mikroemülsiyon oluşturma	13
2.2.3 Piroliz	14
2.2.4 Transesterifikasyon	14
3. BİYODİZELİN TARİHÇESİ VE GELİŞİMİ	15
3.1 Biyodizelin Tanımı ve Tarihiçesi	15
3.2 Ülkemizdeki Gelişmeler	16
3.3 Biyodizel Standartları	18
4. ESTER DEĞİŞİMİ REAKSİYONLARI	23
4.1 Bazik Katalizli Ester Değişimi Reaksiyonları	24
4.1.1 Bazik katalizli ester değişimi reaksiyonunu etkileyen faktörler	25
4.2 Asidik Katalizli Ester Değişimi Reaksiyonları	28
4.3 Süper Kritik Sıcaklıkta Alkollerle Ester Değişimi Reaksiyonu	29
4.3.1 Trigliseritlerin ester değişiminde, suyun metil ester verimi üzerine etkisi	31

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
4.3.2 Yağ asitlerinin esterleşmesinde suyun metil ester verimi üzerine etkisi	32
4.3.3 Biyodizel üretiminde serbest yağ asidi miktarının metil ester verimi üzerine etkisi	33
4.3.4 Süper kritik metanol yönteminde suyun etkisi	34
4.4 Lipaz Katalizli Ester Değişimi Reaksiyonları	35
5. BİYODİZEL ÜRETİM PROSESLERİ ve KİRLİLİKLERİN BİYODİZEL ÜZERİNDEKİ ETKİLERİ	37
5.1 Biyodizel Üretim Sistemleri	37
5.1.1 Kesikli üretim Sistemleri.....	37
5.1.2 Sürekli proses sistemleri	40
5.1.3 Yüksek serbest yağ asidi içeren sistemler	40
5.1.4 Katalizörsüz bioks sistemi	43
5.1.5 Katalizörsüz süper kritik değerli yöntem	44
5.2 Kirliliklerin Biyodizel Üzerindeki Etkileri	45
5.2.1 Sabunlaşmayan madde	45
5.2.2 Su	45
5.2.3 Serbest Gliserin	46

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
5.2.4 Monoglisericit ve Diglisericitlerin Etkisi	46
5.2.5 Alkol	46
5.2.6 Serbest yağ asidi, sabun ve katalizör	46
5.2.7 Depolama kararlılığı	47
6. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	48
7. MATERYAL METOT	54
7.1 Materyal	54
7.2 Metot	55
7.2.1 Pamuk yağı metil esterinin (PYME) elde edilmesiyle ilgili işlemler	56
7.2.2 Pamuk yağı metil esterinin (PYME) saflaştırılması ile ilgili işlemler	59
8. BULGULAR ve TARTIŞMA	64
9. SONUÇ ve ÖNERİLER	68
KAYNAKLAR	70
ÖZGEÇMİŞ	77

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Biyodizel üretiminde kullanılan hammadde kaynaklarının dağılımı.....	9
2.2 Bitkisel yağların kimyasal yapısını oluşturan trigliserid molekülü.....	9
2.3 Bitkisel yağları oluşturan mono- di- ve tri- gliserid molekülleri.....	10
3.1 Dünya biyodizel olası üretim ve hedef değerleri.....	16
4.1 Bir alkol ile trigliseritin reaksiyonu	
(a) Genel reaksiyon denklemi (b) üç ardışık denge reaksiyonu.....	23
4.2 Bazik katalizli ester değişimi reaksiyonunun mekanizması.....	24
4.3 Bazik katalizli ester değişim reaksiyonunun genel proses şeması.....	25
4.4 (a) Trigliserit molekülünün sabunlaşma reaksiyonu (b) Yağ asidinin sabunlaşma reaksiyonu.....	26
4.5 Asidik katalizli ester değişimi reaksiyonunun mekanizması.....	29
4.6 Süper kritik sıcaklıkta ester değişimi reaksiyon düzeneği.....	30
4.7 Süper kritik sıcaklıkta ester değişimi reaksiyonun mekanizması.....	31
4.8 Trigliseritlerin ester değişiminde, su miktarının ester değişimi verimi üzerindeki etkisi	32
4.9 Oleik asidin, asidik ve süper kritik reaksiyon ortamlarında metil esterine dönüşümünün reaksiyon sistemindeki su içeriğine bağlı değişimi.....	33

ŞEKİLLER DİZİNİ(devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.10 Biyodizel üretiminde serbest yağ asidi miktarının reaksiyon verimine etkisi.....	33
4.11 Süper kritik metanol yönteminde reaksiyon sistemindeki su miktarının ester verimi üzerindeki etkisi.....	34
4.12 Süper kritik sıcaklıkta su varlığında metanolün kolza yağı ile reaksiyon döngüsü.....	35
5.1 Biyodizel üretim basamakları.....	37
5.2 Kesikli proses akım şeması.....	38
5.3 Sodyum sabununun asitle reaksiyonu.....	39
5.4 Sürekli üretim sistemleri.....	40
5.5 Asit katalizörlü transesterifikasyon reaksiyonu.....	41
5.6 Serbest yağ asitlerinin katalizörle reaksiyonu.....	41
5.7 Serbest yağ asitlerinin alkolle reaksiyonu.....	41
5.8 Yüksek serbest yağ asidi içeren sistemler.....	42
5.9 Asit katalizörlü direkt esterifikasyon prosesi.....	43
5.10 Katalizörsüz Biox prosesinin akış şeması.....	44
5.11 Süperkritik değerli yöntemin akış şeması.....	44

ŞEKİLLER DİZİNİ(devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
7.1 Biyodizel proses akım şeması.....	56
7.2 Metanol NaOH karışımı.....	57
7.3 Reaksiyonun ilk dakikalarında karışım.....	58
7.4 30 dk sonra karışımın durumu.....	58
7.5 Reaksiyonun sonlanmasından itibaren 8 saatlik bekleme sürecinde gliserin-metil ester faz ayrımı.....	58
7.6 Su ile yıkama prosesi a) karıştırma b) ayırma.....	59
7.7 Magnezyum silikat uygulanan PYME.....	60
7.8 Süzüldükten sonra filtrede kalan magnezyum silikat kek tabakası.....	60
7.9 Kuru yıkama yapıldıktan ve vakumlu süzme işleminden sonra elde edilen PYME.....	61
7.10 Magnesol ile kuru yıkama sonrasında elde edilen en son ürün	61
7.11 Zeolit ile PYME kuru yıkama uygulaması.....	62
7.12 Süzüldükten sonra filtrede kalan zeolit kek tabakası.....	62
7.13 Zeolit uygulanmadan önceki biyodizel numunesi ve son ürün.....	62

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
1.1 Bazı bitkisel biyokütle kaynaklarının özellikleri.....	2
2.1 Bazı bitkisel yağ asitlerinin bileşimleri	5
2.2 Bitkisel yağlar ve dizelin yakıt özellikleri.....	6
2.3 Pamuk çekirdeği yağının bazı karakteristik özellikleri.....	7
2.4 Pamuk çekirdeği yağının yağ asidi ve trigliserid kompozisyonları.....	8
2.5 Biyodizel üretiminde kullanılan yağların yapısındaki yağ asitleri ve kimyasal yapıları.....	11
3.1 EN 590 dizel yakıt standardı.....	19
3.2 Bazı ülkelerin biyodizel standartları.....	20
3.3 TS EN 14214 standardı.....	21
4.1 Alkali katalizi ester değişimi reaksiyonu ile lipaz enzimi katalizli ester değişimi reaksiyonlarının karşılaştırılması.....	36
4.2 Biyodizel üretiminde çeşitli endüstriyel yöntemlerin özellikleri.....	36
7.1 Ham pamuk yağının özellikleri.....	54
7.2 Klinoptilolit özellikleri.....	55
8.1 PYME numunelerinin analiz sonuçları.....	65
8.2 60 °C ve 4 saatte üretilen PYME bazı yakıt özellikleri.....	66

ÇİZELGELER DİZİNİÇizelgeSayfa

8.3 58 °C sıcaklıkta ve 2 saatte üretilen ve su ile yıkanan PYME' nin bazı
yakıt özellikleri.....66

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
atm	atmosfer basınç birimi
BHT	Bütil hidrotoluen
C	Karbon
°C	Sıcaklık (santigrat)
cm ³	Santimetreküp
CO	Karbon monoksit
CO ₂	Karbondioksit
(-COOH)	Karboksil grubu
da	Dekar
g	gram
GWh	Gigawatt saat
H	Hidrojen
h	saat
HC	Hidrokarbon
HCl	Hidroklorik asit
HF	Hidroflorik asit

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ(devam)

H ₂ SO ₄	Sülfürik Asit
K	Kelvin Sıcaklık Birimi
KOH	Potasyum Hidroksit
Kcal	Kilokalori
Kg	Kilogram
kWh	Kilowatt saat
M	Molar
MJ	Mega Joule
ml	mililitre
MPa	Mega Paskal
mm ²	milimetrekare
MWh	Megawatt saat
N	Azot
N	Normal
NaOH	Sodyum Hidroksit
nm	nanometre

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ(devam)

NO _x	Azot oksitler
P	Basınç
ppm	milyonda bir madde miktarı birimi
psi	pound per square inch basınç birimi
S	Kükürt
s	Saniye
SO _x	Kükürt oksitler
T	Sıcaklık
t	Süre (saat)
TBHT	t-bütül hidrokin
<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
ASTM	Amerikan Standart Test Metodları
AYT	Alternatif Yakıt Teknolojileri Ltd. Şirketi
B	Biyodizel
B5	% 5 Biyodizel + % 95 Motorin
B20	% 20 Biyodizel + % 80 Motorin

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ(devam)

B100	% 100 Biyodizel
BTEP	Bin ton eşdeğer petrol
BYSD	Bitkisel Yağ Sanayicileri Derneği
DEKTMK	Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi
DG	Digliserit
EBB	European Biodiesel Board
EİEİ	Elektrik İşleri Etüt İdaresi
EN	Avrupa Standartları
EPA	Amerikan Çevre Koruma Ajansı
EPDK	Enerji Piyasası Düzenleme Kurumu
ETKB	T.C Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı
FFA	Serbest yağ asitleri
ISO	Uluslararası Standardizasyon Kurumu
MG	Monogliserit
MTBE	Metil tersiyer bütül eter
MTEP	Milyon ton eşdeğer petrol

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ(devam)

NBB	National Biodiesel Board
OECD	Ekonomik İşbirliği ve Gelişme Organizasyonu
ÖTV	Özel Tüketim Vergisi
PİGM	Petrol İşleri Genel Müdürlüğü
PM	Partikül madde
PYME	pamuk yağı metil esteri
SYME	soya yağı metil esteri
SYA	Serbest Yağ Asidi
TSE	Türk Standartları Enstitüsü
YAME	Yağ Asidi Metil Esteri

1. GİRİŞ

Geçmişten günümüze toplumların temel enerji kaynakları petrol, doğalgaz ve kömür olmuştur. Nüfus artışı, teknolojik gelişmeler, sanayileşme ve kalkınmanın gereksinimlerinden dolayı, her geçen gün insanlığın enerji ihtiyacı artmaktadır. Artan bu enerji ihtiyacına karşın, üretilen enerji yeterli olmamaktadır.

Petrol ve petrol ürünleri yaşamın birçok alanında kullanılmakla beraber, özellikle taşımacılık sektöründe önemli bir yere sahiptir. Motorin akaryakıt sektöründe benzine göre daha fazla kullanılmakta ve her geçen gün motorin ihtiyacı artmaktadır. Petrol rezervlerinin belirli yerlerde toplanmış olması, siyasi ve ekonomik nedenler, geçmişte petrol krizlerinin yaşanmasına sebep olmuştur. Ayrıca petrol ülkelerindeki siyasi istikrarsızlıklar ve savaşların petrol fiyatlarında meydana getirdiği ani dalgalanmalar, petrole bağımlı ülke ekonomilerini ciddi biçimde etkilemektedir. Özellikle 1970'li yılların ortalarında yaşanan petrol krizi sonucunda, petrol ürünleri piyasadan çekilmiş ve bu nedenle de petrol fiyatları artış göstermiştir (Ulusoy ve Alibaş, 2002). Günümüzde de petrol fiyatları sürekli artmaktadır. Petrolün her geçen gün azalması, geçmişte yaşanan petrol krizleri ve çevre bilincinin artması, yeni enerji kaynaklarına olan ilgiyi artırmıştır. Özellikle petrole bağımlı ülkelerde, enerji açısından dışa bağımlılığın azaltılması için alternatif yakıt arayışlarına önem verilmiştir.

Biyokütle, geniş kullanım potansiyeli, ekonomik oluşu, çeşitli sosyal ve çevresel faydaları sebebiyle geleceğin yenilenebilir enerji kaynakları arasında önemli bir yere sahiptir. Ana bileşenleri karbohidrat bileşikleri olan bitkisel ve hayvansal kökenli tüm doğal maddeler "biyokütle", bu kaynaklardan üretilen enerji ise "biyokütle enerjisi" olarak adlandırılmaktadır. Bitkisel biyokütle, yeşil bitkilerin güneş enerjisini fotosentez yoluyla doğrudan kimyasal enerjiye dönüştürerek depolaması sonucu oluşmaktadır.

Enerji üretiminde kullanılacak biyokütle kaynaklarını; bitkisel kaynaklar, hayvansal atıklar, şehir ve endüstri atıkları şeklinde sınıflandırmak mümkündür (kimyamuhendisi, 2009).

Bitkisel kaynaklar olarak; orman ürünleri, 5-10 yıl arasında gelişebilen ağaç türlerini içeren enerji ormanları, enerji bitkileri (C4), bazı su yosunları ve algler sayılabilir. Enerji bitkilerinden tatlı sorgum, şeker kamışı, mısır gibi bitkiler; diğer bitkilere göre CO₂ ve suyu daha iyi kullanabilmekte, kuraklığa karşı daha dayanıklı ve fotosentetik verimleri daha yüksek olmaktadır. Türkiye'de fındık ve ceviz kabuğu, prina, ayçiçeği kabuğu, çığit ve mısır gibi bitki artıkları enerji amacıyla değerlendirilmektedir. Kuru biyokütlenin ısı değeri, 3800-4300 kcal/kg arasında değişmektedir. Biyokütleden direk yakma yolu ile enerji elde edilmesinde yanma verimi, orta kaliteli bir kömüre eşit olmaktadır. Biyokütle, çoğu kömürden daha az miktarda kül ve kükürt içermektedir.

Bazı bitkisel kökenli biyokütle kaynaklarının özellikleri Çizelge 1.1’ de verilmiştir.

Çizelge 1.1 Bazı bitkisel biyokütle kaynaklarının özellikleri (kimyamuhendisi, 2009).

Biyokütle kaynakları	Elementel analiz				Kül (%)	Uçucu madde (%)	Isıl değer (%)
	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)			
Atıklar							
Buğday	44,62	5,89	0,39	0,102	7,57	79,57	3950
Mısır	43,00	5,52	0,62	0,142	9,60	77,54	3953
Ayçiçeği	43,09	5,41	1,07	0,185	10,67	74,6	3413
Pamuk çekirdeği (Çiğit)	45,66	5,40	0,72	0,135	7,28	76,5	4080
Şeker pancarı	43,11	5,82	1,18	0,055	4,42	9,4	3997
Tatlı sorgum	44,00	6,20	0,15	0,060	1,80	77,0	4100

Biyokütleden termokimyasal, biyokimyasal ve fizikokimyasal dönüşüm süreçleri ile karbon ve hidrojen zengin, yüksek ısıl değerli, mevcut yakıtlara alternatif özelliklerde pek çok biyoyakıt elde edilebilmektedir. Bu yakıtlar arasında biyogaz ve etanol uygulaması en yaygın olanlardır (Özçimen, 2001). Bitkisel kaynaklı biyokütleden elde edilen etil alkol ve metil alkol, alternatif yakıt çeşitleri olarak özellikle gelişmekte olan ülkelerde, petrol ürünleri yerine kullanılmaya başlanmıştır. Metil alkolün üretimi ve kullanılmasında bazı sorunlar olduğu için etil alkol tercih edilmektedir. Etil alkol; alkollü içkilerde, kimya sanayiinde, fuel-oil yanında kazan yakıtı veya benzin yakıtı olarak kullanılmaktadır (kimyamuhendisi, 2009).

Biyoyakıtlar arasında biyokütle kaynaklı esterleşme ürünü olan biyodizel, günümüzde yaygın olarak üretilmeye ve kullanılmaya başlanmıştır. Biyodizel; “Biyomotorin, Dizel- Bi ve Yeşil Dizel” adları ile de bilinmektedir. Biyodizel, dizel motorları için bitkisel veya hayvansal yağlardan üretilen alternatif bir yakıttır. Biyodizel üretimi bilinen ve uygulaması kolay olan bir teknolojidir. Geçmişten günümüze birçok araştırmacı tarafından biyodizelin dizel motorlarında kullanılabilirliği araştırılmıştır. Biyodizel, geleneksel dizel motorlarında bazı modifikasyonlarla veya modifikasyona gerek kalmadan kullanılabilen ve petrol kökenli yakıtlarla harmanlanabilmektedir.

Tarım ülkesi olan ülkemizde, biyodizel öncelikli bir seçenektir. Biyodizel üretimi ülkemizde ve dünyada hızla artmakta, her geçen gün daha önemli bir hale gelmektedir. Biyodizel Avrupa Birliği ülkelerinde ve Amerika’da sırasıyla 1992 ve 1993 yılından bu yana endüstriyel ölçekte üretilmeye başlanmıştır (EBB, 2010; NBB, 2010). Bugün itibarıyla, Avrupa Birliği ülkelerinde 120 işletme bulunmakta

ve yılda yaklaşık olarak 6,1 milyar litre biyodizel üretilmektedir (EBB, 2010). Amerika'da ise 150 işletme bulunmakta ve yılda yaklaşık olarak 8,7 milyar litre biyodizel üretilmektedir (Biodiesel Magazine, 2010). Türkiye'de ise EPDK(Enerji Piyasaları Denetleme Kurulu) tarafından işleme lisansı verilen 58 adet biyodizel tesisi bulunmaktadır (Karaosmanoğlu, 2010). Bununla birlikte, kullanılan hammadde elde edilen biyodizelin kalitesinde önemli bir etkidir. Avrupa'da biyodizel hammaddesi olarak kanola yağı, Amerika'da ise soya yağı yaygın olarak kullanılmaktadır. Türkiye'de ayçiçek ve pamuk yağı üretilen yağların başında gelmektedir. 2009 döneminde ayçiçek yağının sıvı bitkisel yağların üretimi içerisindeki payı yaklaşık % 44, pamuk yağının ise yaklaşık % 47 olmuştur. Bunun yanında az miktarda kanola, soya, mısır, haşhaş ve susam yağı üretimi yapılmaktadır. 2009 verilerine göre, bitkisel sıvı yağların ülkemizdeki tüketimine bakıldığında, en yüksek pay 665 bin tonla yine ayçiçeğine aittir. Mısır yağı tüketimi 87 bin ton, pamuk yağı tüketimi 30 bin ton, soya yağı tüketimi ise 22 bin ton olmuştur (BYSD, 2010). Dizel motorlarda biyodizel kullanımı hem ekonomik açıdan hem de çevresel bakımdan büyük yararlar sağlayacaktır. Bu yüzden Türkiye'de üretilen yağların biyodizel üretiminde kullanılabilirliği araştırılmalı ve bu konuda yapılacak çalışmalar artırılmalıdır.

Biyodizel üretiminde yan ürün olarak gliserin elde edilmektedir. Gliserin başta sabun olmak üzere 1500 çeşitten fazla ürün için kullanılmaktadır. Genel olarak, ecza endüstrisinde merhem, diş macunu imalatında, kozmetikte, kumaş dokumada ve tütün endüstrisinde kullanılmaktadır. Gaz saati ve araba radyatörlerinde sulu çözelti içinde antifriz olarak ayrıca fren sıvısı olarak kullanılabilenmektedir. Gliserinin en önemli kullanıma alanlarından biri de patlayıcı madde endüstrisidir (Vikipedi, 2010). Transesterifikasyon prosesine ve transesterifikasyon sonrası rafine işlemine bağlı olarak, elde edilen gliserin fazının (ham gliserin) saflığı farklılık gösterebilmekte ve saflık % 98'lere ulaşabilmektedir (Bournay et al., 2005). % 90-95 saflıktaki gliserine teknik gliserin adı verilirken, % 99 ve üzeri saflıktaki gliserin ise farma gliserin olarak adlandırılmaktadır. Gliserinin saflığı oldukça önemli olup, saflığının artması ile birlikte ekonomik değeri de artmaktadır. Mart 2008 itibariyle, % 40-50 saflıktaki gliserinin tonu 300-400 dolar arasındayken, % 99 ve üzeri saflıktaki gliserinin tonu ise 1850-2750 dolar arasında değiştiği belirtilmektedir. Gliserin fiyatlarının 2007 Ekim fiyatlarına oranla % 100-220 arasında artış gösterdiği gözlenmiştir (Alptekin ve Çanakcı, 2008). Buradan da anlaşılacağı gibi, gliserin biyodizel üretim maliyetini belirleyen ve ekonomik yararını doğrudan etkileyen bir yan üründür. Gliserin üretim metotları, alkali sabunlaştırma, su ile hidroliz ve transesterifikasyon yöntemleri olmak üzere üç ana başlık altında toplanabilmektedir (Canakci et al., 2000).

Yapılan çeşitli araştırmalara göre kullanılan bitkisel yağlardan dizel yakıt özelliğine en çok yaklaşabilen bitkisel yağın seçimi, bitkisel yağların yakıt olarak kullanılmasında önem arz etmektedir. Bu amaçla bitkisel yağların yakıt özelliklerinin birbirleriyle ve petrol esaslı dizel yakıtı ile karşılaştırılması gerekmektedir. Ancak oksidasyon süresi çok düşük olduğundan kararsız bir yapı göstermektedir. Ayrıca setan sayısı da düşük düzeydedir. Yüksek setan sayısı, yüksek oksitlenme süresi, düşük viskozite, düşük donma noktası ve düşük akma noktası gibi özellikler fındık, aspir, mısır, kolza, susam, pamuk ve

soya yağlarını dizel yakıtı olarak ön plana çıkarmaktadır. Ayçiçeği ve yer fıstığı yağları ise bunlardan sonra gelmektedir (Çelik vd., 2009).

Biyodizel, Avrupa Birliği'nde ve ülkemizde EN 14214 ve EN 14213, Amerika'da ise ASTM D-6751 standartlarına göre tanımlanmaktadır. Yani transesterifikasyon sonrası elde edilen ester ürünün biyodizel olarak tanımlanabilmesi için bu standartları sağlaması gerekmektedir (Lois, 2007).

Bu çalışmanın amacı, ülkemizde üretilen ve Ege Bölgesi için büyük öneme sahip olan pamuk yağından, egzoz emisyon özellikleri açısından temiz ve çevreci, motor performans özellikleri ise dizel yakıtı eşdeğer, alternatif bir yakıt olan biyodizelin üretilmesi ve yakıt özelliklerinin incelemesinin yanı sıra elde edilen pamuk yağı metil esterindeki safsızlıkların gideriminde klasik biyodizel saflaştırmada kullanılan su ile yıkama yöntemine alternatif olarak zeolit ve magnesol adsorbanlarıyla kuru yıkamanın da etkilerinin ortaya konmasıdır.

2. BİYODİZEL ÜRETİMİNDE KULLANILAN HAMMADDELERİN ÖZELLİKLERİ VE BİTKİSEL YAĞLARIN YAKIT OLARAK DEĞERLENDİRİLMESİ

Bitkisel yağlardan ve ayrıca hayvansal yağlardan “transesterifikasyon” olarak bilinen ve diğer adı “alkoliz” olan ester değişimi tepkimesi ile biyodizel elde edilmektedir (Yağız, 2006). Biyodizelin ne olduğunu ve kimyasal yapısını tam olarak anlayabilmek için, ester değişimi (transesterifikasyon) tepkimesinde tepken olarak tepkimeye giren yağların temel özelliklerinin ve kimyasal yapısının bilinmesi gerekir.

2.1 Biyodizel Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

2.1.1 Bitkisel yağlar

2.1.1.1 Bitkisel yağ çeşitleri ve yağlı tohumlu bitkiler

1980’li yılların başlarında, bitkisel yağların petrol yakıtlara alternatif olabileceği ciddi şekilde düşünölmeye başlanmıştır. Bununla ilgili en kapsamlı çalışma, Kuzey Afrika’da yağ ambargosundan dolayı yapılmıştır. Bitkisel yağların yakıt olması konusu ise ilk olarak 1982’ de Kuzey Dakota’da yapılan uluslararası bir konferansta gündeme getirilmiştir (Demirbaş, 2003).

Bitkisel yağlar serbest yağ asitleri, fosfolipitler, steroller, su ve benzeri safsızlıkları içerirler. Yüksek viskozite, asit içeriği ve serbest yağ asidi bileşimi sebebiyle motorda doğrudan yakıt olarak kullanılmaları sorun teşkil etmektedir. Çizelge 2.1’ de bitkisel yağ asitlerinin bileşimleri verilmiştir.

Çizelge 2.1 Bazı bitkisel yağ asitlerinin bileşimleri (Ma ve Anna, 1999).

Bitkisel yağlar	% Kütlece yağ asidi bileşimi								
	16:1	18:0	20:0	22:0	24:0	18:1	22:1	18:2	18:3
Mısır	11,95	1,85	0,24	0,00	0,00	25,16	0,00	60,60	0,48
Pamuk	28,33	0,89	0,00	0,00	0,00	13,27	0,00	57,51	0,00
Yer fıstığı	11,38	2,39	1,32	2,52	1,23	48,28	0,00	31,95	0,93
Kanola	3,49	0,85	0,00	0,00	0,00	64,4	0,00	22,30	8,23
Soya	11,75	3,15	0,00	0,00	0,00	23,26	0,00	55,53	6,31
Ayçiçeği	6,08	3,26	0,00	0,00	0,00	16,93	0,00	73,73	0,00

Yapılan araştırmalarda, çok çeşitli bitkisel yağlar alternatif yakıt olarak denenmiş ve motorlarda bazı sorunlara yol açtığı belirlenmiştir (He and Bao, 2002; Fort and Blumberg, 1982). Bitkisel yağların dizel motorlarında doğrudan yakıt olarak kullanılmalarında karşılaşılan en önemli problemlerden biri yüksek viskoziteleridir. Bitkisel yağların viskozitesi dizele göre yaklaşık olarak 9-12 kat daha fazladır. Viskozitenin yüksekliği yakıtın pompadan basılmasında ve

enjektörden püskürtülmesinde probleme yol açmakta, enjeksiyon sırasında atomizasyonun bozulmasına ve yanmanın kötüleşmesine neden olmaktadır.

Bitkisel yağlar ile dizelin yakıt özellikleri Çizelge 2.2' de verilmiştir.

Çizelge 2.2 Bitkisel yağlar ve dizelin yakıt özellikleri (Srivasta ve Prasad, 2000).

Bitkisel yağlar	Kinematik viskozite (mm ² /s)	Setan sayısı	Bulutlanma noktası (°C)	Akma noktası (°C)	Parlama noktası (°C)	Özkütle (kg/l)	Isıl değer (MJ/kg)
Mısır	34,9	37,6	-1,1	-40	277	0,9095	39,5
Soya	32,6	37,9	-3,9	-12,2	254	0,9138	32,6
Babassu	30,3	38,0	20	-	150	0,9460	30,3
Palm	39,6	42,0	31,0	-	267	0,9180	33,5
Ayçiçeği	33,9	37,1	7,2	-15	274	0,9161	37,1
Kanola	37,0	37,6	-3,9	-31,7	246	0,9115	39,7
Pamuk	33,5	41,8	1,7	-15	234	0,9148	39,5
Dizel	2,9	50,8	-15	-33	55	0,8600	42,5

Biyodizel üretiminde kullanılan başlıca bitkisel yağlar şunlardır:

Ayçiçeği yağı: Ayçiçeği yağı özellikle, İtalya, İspanya, Yunanistan gibi Güney Avrupa ülkelerinde kullanılmaktadır. Doymamış hidrokarbon oranı (linoleik asit) yüksektir. Bu nedenle oksidasyon kararlılığı düşük olduğu için oksidasyon kararlılığını artıran katkıları kullanılır. Ülkemizde de ayçiçeği hemen her bölgemizde yetiştirilebilen ve tanelerinde yüksek oranda kaliteli yağ bulunduran, ekim alanı, üretimi ve yağ üretimi bakımından ilk sırada yer alan önemli bir yağ bitkisidir.

Soya yağı: Soya tarımı Amerika'da çok yaygındır. Brezilya ve Arjantin'de de yetiştiriciliği yapılmaktadır. Türkiye'de de tarımı yapılabilmektedir. Soya tarımının karlı olabilmesi için soyayı bütünleşmiş tesislerde işlemek gerekir. Soyada yağ oranı % 17-26 arasındadır. Yağ asidi biesimi ayçiçeği yağına benzemektedir.

Palm yağı: Palm yağı özellikle, Kuzey Asya'da kullanılmaktadır. Bu bitki Malezya da yoğun olarak üretilmekte ve Dünyaya buradan dağılmaktadır. Yağ oranı % 40-50 arasında değişmektedir. Çok miktarda orta uzunlukta doymuş hidrokarbon (palmitik asit) ve mono doymamış (oleik asit) hidrokarbon içermektedir. Serbest asit miktarı yüksektir. Ülkemizde yetiştirilebilirliği çok uygun değildir.

Aspir yağı: Aspir bitkisi ülkemizin her yerinde yetişebilecek 50 cm boyunda dikenli bir bitkidir. Yağ oranı % 26-35 arasında değişmektedir. Ayçiçeği

yanında alternatif yağ bitkileri arasında kanola ile birlikte aspir de ülkemiz için önemli bir potansiyel olarak görülmektedir. Biyodizel üretiminde kullanılacak kaliteli bitkilerdendir. Aspirden üretilen biyodizel, iyot sayısı açısından biraz sorunlu olmasına rağmen donma noktası -11 olarak elde edilen, ürün rengi açısından berrak olan kaliteli bir yakıttır.

Kanola yağı: Kanola, ayçiçeği, soya, pamuk ve yer fıstığı gibi yağlı tohumlu bitkiler arasında üretim açısından dünyada üçüncü sırayı almaktadır. Ülkemize, Balkanlardan gelen göçmenler tarafından kolza adı ile 1960 yıllarında getirilmiş ve Trakya’da ekim alanı bulmuştur. Kolzada erusik asit ve glukosinolat ihtiva etmeyen çeşitler araştırmalar sonucu geliştirilmiştir. Bu çeşitler ilk önce Kanada’da ıslah edilmesi nedeniyle “kanola” adı verilmiştir. Kanola, Amerika, Kanada ve Avrupa’da yoğun olarak tarımı yapılan, ülkemizde çok rahat yetişebilecek nitelikte bir yağ bitkisidir. Dünya biyodizel üretiminin % 84 gibi önemli bir kısmı kanoladan karşılanmaktadır. Yağ oranı % 42 olan bu yağ bitkisinin son yıllarda ülkemizde de tarımı yapılmakta ve kanola yağı marketlerde satılmaktadır.

Pamuk yağı: Pamuk; [*Gossypium hirsutum* (Amerikan) veya *Gossypium berbadense* (Mısır)] tohumlarından elde edilen, karakteristik tadı ve kokusu olan, oldukça koyu renkli (kırmızı-kahverengi) bir yağdır. Pamuk % 17-24 oranında yağ bulundurmaktadır. Ülkemizde pamuk yağı genellikle margarin hammaddesi katı yağ üretiminde kullanılmaktadır. Pamuk yağı % 13-44 arasında oleik ve % 33-58 arasında linoleik asit içerdiği için oleik-linoleik asit grubu yağlar arasında yer almaktadır. En önemli doymuş yağ asidi ise % 17-29 oranındaki palmitik asittir. Pamuk yağının bazı karakteristik özellikleri Çizelge 2.3’de, yağ asidi ve trigliserid kompozisyonları ise Çizelge 2.4’de verilmiştir.

Çizelge 2.3 Pamuk çekirdeği yağının bazı karakteristik özellikleri (Swern, 1982)

Analizler	Değerler
Özgül ağırlık	20°C’de 0,9147 – 0,9320
Kırılma indeksi	25°C’de 1,4636 – 1,4698
Lovibond sarı renk değeri	(5 ¼”) 30 - 35
Lovibond kırmızı renk değeri	(5 ¼”) 4,0 – 10,7
İyot sayısı	99 -113
Sabunlaşma sayısı	189 - 198
Sabunlaşmayan madde miktarı	% 0,5 – 1,5

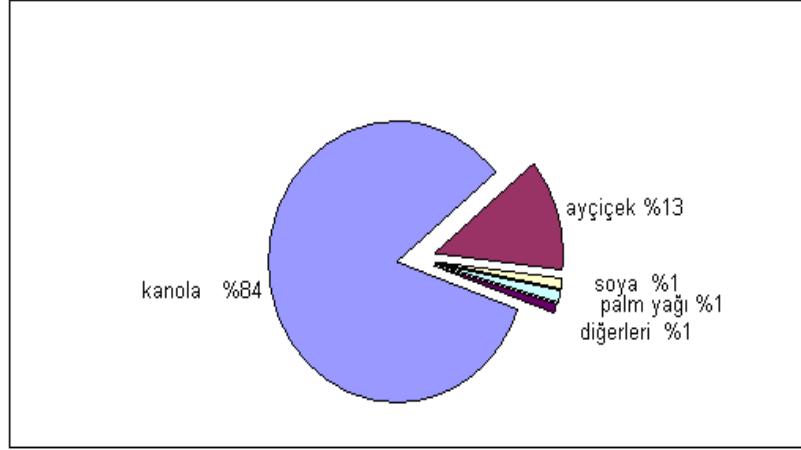
Bitkisel kaynaklı yağların sabunlaşmayan maddeleri arasında yer alan en önemli bileşen, antioksidan etkisi nedeniyle tokoferollerdir. Ham pamuk yağı doğal tokoferollerce oldukça zengin bir yağdır. Ancak doğal tokoferoller rafinasyon işlemi sırasında tahrip oldukları için ham pamuk yağının, rafine pamuk yağına göre oksidasyon stabilitesi daha yüksektir. Ham pamuk yağı toplam % 0,11 oranında tokoferol içerirken, rafine pamuk yağı % 0,087 – 0,095 oranında tokoferol içermektedir. Yağın sabunlaşmayan bileşenlerinden sterollerin ham pamuk yağındaki miktarı, 0,574 mg/100 mg yağ olarak belirtilmektedir. Bu miktar rafinasyon işlemi ile % 3,97 mg/100 mg yağ değerine düşürülmektedir.

Çizelge 2.4 Pamuk çekirdeği yağının yağ asidi ve trigliserid Kompozisyonları (Swern, 1982)

Yağ asitleri	Değerler (% ağırlık)
Miristik	0,5 – 2,0
Pamitik	17 - 29
Palmitoleik	0,5 – 1,5
Stearik	1,0 – 4,0
Oleik	3 - 44
Linoleik	33 - 58
Linolenik	0,1 – 2,1
Araşidik	< 0,5
Behenik	< 0,5
Lignoserik	< 0,5
Gliseridler	(% mol)
SLL	22,5
LLL	13,0
SLS	12,4
SOL	9,4
SLO	8,4
LOL	6,5
OLL	6,4
S: doymuş yağ asidi, O: Oleik asit, L: linoleik asit	

Biyodizel üretilecek yağlı tohumlar sıkılırken soğuk sıkım tercih edilmelidir. Sıkım sonrası yağ ve küspe elde edilir. Sıkım sonrası elde edilen yağ çok kirlidir ve topraklı yağ adı da verilir. 4-5-6 gibi numaralarla satılan bu yağdan direk olarak biyodizel üretilemez. Mutlaka nötralizasyon işlemine tabi tutulmalıdır. Pamuk yağının biyodizel kalitesi ortadır. Donma noktası + 5’lerde olduğu için kışın kullanılmaz. Tarımsal yakıt tüketimin yoğun olduğu yaz aylarında ve sahillerde kullanılması tercih edilir. Ülkemiz dünyanın en büyük pamuk üreticilerinden birisidir.

Biyodizel üretiminde kullanılan hammadde kaynaklarının dağılımı Şekil 2.1’ de görülmektedir. Buna göre kanola yağı % 84 oranda en çok kullanılan hammadde olurken, bunu ayçiçek yağı %13 oran ile takip etmektedir. Soya, palm yağı ve diğer hammaddeler ise üretimde %1’lik paya sahiptir. 00-kolza türlerinden elde edilen kolza yağı (kanola yağı) transesterifikasyonda kullanılan en önemli bitkisel yağ çeşidi olup, yüksek kalitede biyodizel üretimi için çok uygundur. Almanya ve Avusturya kanola kökenli biyodizel üretiminde lider ülkelerdir. Ayçiçek yağı Güney Fransa ve İtalya’da, soya yağı ABD’de, palm yağı Malezya’da biyodizel üretiminde yaygın kullanılmaktadır. ABD, Avusturya ve İngiltere kullanılmış yemeklik yağ kökenli biyodizel üretimini gerçekleştiren lider ülkelerdir. Biyodizel üretimindeki en önemli sorun hammaddenin düzenli ve sürekli sağlanmasıdır (Karaosmanoğlu, 2010).

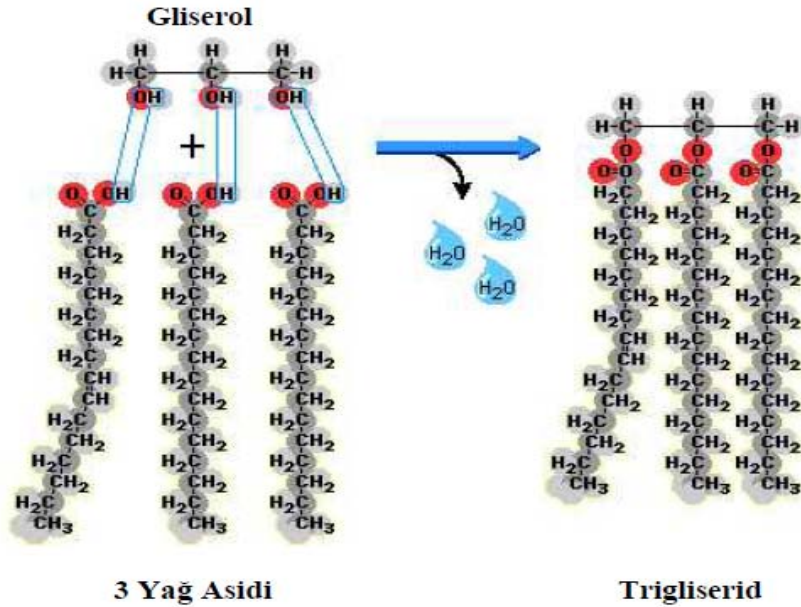


Şekil 2.1 Biyodizel üretiminde kullanılan hammadde kaynaklarının dağılımı (Karaosmanoğlu, 2010)

2.1.1.2 Bitkisel yağların kimyasal yapı ve özellikleri

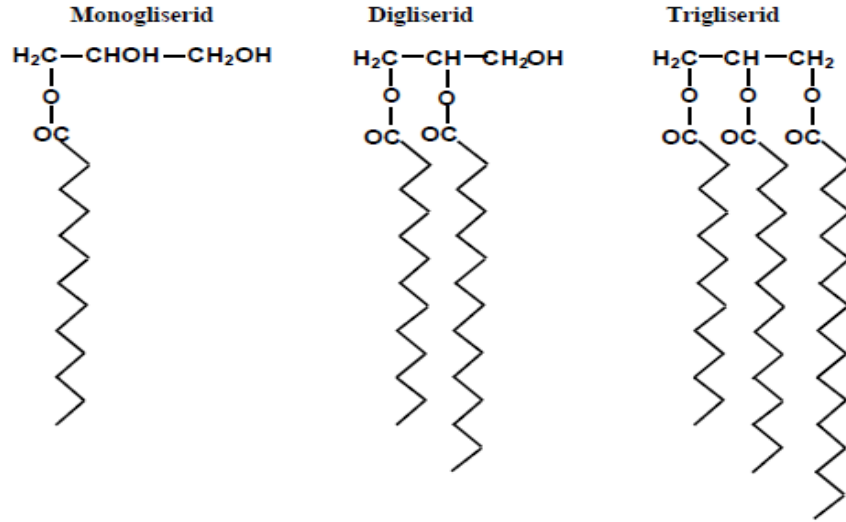
Biyodizel üretiminde bitkisel, hayvansal ve atık kızartma yağları kullanılabilir. Kullanılan hammaddenin kalitesi ülkelere, iklim şartlarına bağlı olduğu gibi yağ asidi miktarı ve safsızlıklara da göre de değişmektedir.

Gerek hayvansal gerekse bitkisel yağlar, yağ asitlerinin gliserol ile oluşturdukları oldukça kompleks esterlerdir. Bu esterlere “gliserid” adı verilir. Bitkisel yağların kimyasal bileşeni Şekil 2.2’de görüldüğü gibi, ester bağlarıyla birbirine bağlanmış olan gliserol ve üç yağ asidinden oluşan trigliseridlerden meydana gelir.



Şekil 2.2 Bitkisel yağların kimyasal yapısını oluşturan trigliserid molekülü (Yağız 2006)

Yağ molekülünü oluşturan bu trigliseridler, yapılarında kütleli oranda yaklaşık %10 kadar oksijen içerirler. Bitkisel yağların içeriğini % 90-98 oranında trigliserid, % 2-5 oranında ise di- ve monogliserid oluşturmaktadır (Srivasta ve Prasad, 1999). Gliserol bir alkol grubu, bir molekül yağ asidi ile esterleşerek monogliseridi, iki alkol grubu iki yağ asidi ile esterleşerek digliseridi, üç alkol grubu üç yağ asidi ile esterleşerek trigliseridi meydana getirir.



Şekil 2.3 Bitkisel yağları oluşturan mono- di- ve tri- gliserid molekülleri (Atkins ve Carey, 1999).

Trigliseridlerde gliserolün polar hidroksil grupları ile yağ asitlerinin polar karboksilat grupları ester bağları ile bağlanmış olduğundan, trigliseridler esas olarak suda çözünmeyen apolar, hidrofobik moleküllerdir. Bu nedenle yağ-su karışımı, iki faz oluşturur; yağlar sudan daha düşük yoğunluklu olduğundan, yağ su fazı üzerinde yüzer. Trigliseridlerin zincir uzunluğu, kendisini oluşturan yağ asidinin zincir uzunluğuna göre değişir. Yağ asitleri zincirin sonunda karboksil grubu (-COOH) bulunan, R-COOH formunda bir hidrokarbon zinciridir.

Çeşitli yağların özelliklerini, yapısına katılan asitlerin cinsi ve sayısı vermektedir. Yağ asitleri, içerdikleri karbon sayısına göre kısa ya da uzun zincirler oluştururlar, ve yağ asitleri;

- Doymuş yağ asitleri
- Tekli doymuş yağ asitleri
- Çoklu doymuş yağ asitleri olmak üzere üç grupta incelenebilirler.

Doymuş yağlar oda sıcaklığında katı haldedir. Doymuş yağlar; et ürünlerinde, tam yağlı mandıra ürünlerinde (peynir, süt ve dondurma gibi), kümes hayvanlarının derisinde ve yumurta sarısında bulunur. Hindistan cevizi, hurma yağı ve kakao yağı gibi bazı bitkisel ürünler de doymuş yağ bakımından zengindir. Ancak zeytinyağı, ayçiçek yağı, kanola yağı, soya yağı, yerkıstığı yağı gibi sıvı yağlar da çok küçük miktarlarda olsa bile doymuş yağ içerirler. Doymuş

yağ asitlerinde, yağ asidi zincirini teşkil eden karbonların zincir haricinde olan bağlarının hepsi hidrojenle bağlanmıştır. Doymuş yağ asitlerine örnek olarak palmitik, stearik asitler verilebilir. Doymuş yağ asitlerinin yapılarında çift bağ bulunmamaktadır. Molekül ağırlığı arttıkça, erime ve kaynama noktaları da yükselmektedir. Doymuş yağ asitlerinin kimyasal tepkimelere yakınlığı çok azdır (Çaynak, 2005). Oda sıcaklığında sıvı olan bitkisel yağlar, yapılarında yüksek oranda doymamış yağ asitlerinin gliserinde oluşturdukları esterleri bulundurlar. Oleik asit bunlara örnek verilebilir. Doymamış yağ asitlerinin moleküllerindeki karbon atomları arasında bulunan çift bağ sayısının, bir ya da daha fazla olmasına göre tekli ve çoklu doymamış yağ asitleri adını almaktadır. Çizelge 2.3'te biyodizel üretiminde kullanılan yağların yapısındaki yağ asitleri ve kimyasal yapıları görülmektedir.

Bitkisel yağların kimyasal özelliklerinden fosfat içeriği, düşük fosfat değerlerinde normal halde yağın sakızlaşmamasını belirleyen bir özelliktir. Karbon atomuna fosfat bağlanması nedeni ile yapısında fosfat içeren yağlar, fosfolipidler ya da fosfatidler olarak bilinirler. Keten, mısır, pamuk ve yerfıstığı yağları düşük fosfat değerli yağlardır (Kaplan, 2001).

Çizelge 2.5 Biyodizel üretiminde kullanılan yağların yapısındaki yağ asitleri ve kimyasal yapıları (Tyson 2001).

Yağ Asitleri	Kimyasal Yapısı
Kaprilik (8:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$
Kaprik (10:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$
Laurik (12:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$
Miristik (14:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$
Palmitik (16:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$
Stearik (18:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$
Oleik (18:1)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Linoleik (18:2)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Linolenik (18:3)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Arakhidik (20:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$
Eikosenoik (20:1)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$
Behenik (22:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$
Erusik (22:1)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$

Yağ asidi zincirleri, Çizelge 2.5'te gösterilen iki sayı ile ifade edilmektedir. İlk sayı karbon atomlarının sayısını, ikinci sayı ise çift bağ sayısını göstermektedir.

Karbon atomları sayısının, yağ asidinin bir ucunda bir oksijen atomuna çift bağla bağlı karbonu (karboksilik karbon) içerdiği unutulmamalıdır. Bu uç, metil ester transesterifikasyon reaksiyonunda metanolün bağlandığı uçtur (Demirbaş, 2003).

Doymuş yağ asitlerinin ısı değeri ve setan sayılarının zincir uzunluğu arttıkça arttığı, çift bağ sayısı arttıkça da azaldığı görülmüştür. Isıl değerlerindeki artış sebebinin, karbon ve hidrojen sayılarının oksijen sayılarına oranının bir sonucu olduğu belirtilmektedir. Yüksek setan sayılı bileşenlerin varlığı, bitkisel yağ türevlerinin setan sayısı değerini artırır. Düz zincirli doymuş

hidrokarbonların setan sayıları yüksektir. Yağ asidinin setan sayısı, oksidasyon kararlılığı ve soğukta akış özellikleri doymamışlık arttıkça azalma gösterir. İyot sayısı ise tam tersi artar. Yağların bileşimini oluşturan yağ asitleri ve gliserinin yoğunluğu, artan molekül ağırlığı ve doymamışlıkla artar (Karahana, 2006).

Yüksek oranda doymuş yağ asidi içeren ve bu nedenle oda sıcaklığında katı olan hayvansal yağlar yerine, yüksek oranda doymamış yağ asidi içeren bitkisel yağlar endüstride daha çok tercih edilmektedir.

2.1.2 Hayvansal yağlar

Mezbahalardan çıkan hayvansal iç yağlar, kuyruk yağları ve kemikten elde edilen yağlardan biyodizel elde edilebilir. Bu yağlar asit ile muamele edilerek sıvılaştırıldıktan sonra gliserin ayırma işlemine geçilir. Ayrıca balık yağı üzerinde de çalışmalar yapılmıştır. Hayvansal yağlar doymuş yağ asidi profiline eğilim gösterirler. Doymuş yağ asidi nedeniyle enerji içerikleri ve setan sayıları yüksektir. Soğukta akış özellikleri iyi değildir ve düşük oksidasyon kararlılığı gösterirler. Balık yağlarının ise doymamışlık oranı ve iyot sayıları yüksektir. Oksidasyon kararlılıkları iyi değildir. Kokuları ağırdır. Esterleşmeden önce asitle muamele edilerek zenginleştirme yapılmalıdır (Tashtoush et al., 2004).

2.1.3 Atık yağlar

Kullanılmış kızartma yağları ve atık su geri kazanım tesislerinden elde edilen yağlardan biyodizel üretilebilmektedir. Bu yağlarda safsızlık oranı ve serbest yağ asidi içeriği ile su miktarı yüksektir (katı maddeler, halojenler, alkanlar). Oksidasyon stabilitesi (kısmi bozulma) düşüktür ve doymuş yağ asidi profiline eğilim gösterirler. Atık yağlardan üretilen biyodizelin viskozitesi ile karbon kalıntısı yüksektir ve ayrıca soğukta akış özellikleri de iyi değildir.

2.2 Bitkisel Yağların Yakıt Olarak Değerlendirilmesi

Yağ asitleri ve bunları içeren yağlar, biyolojik maddeler içinde en yüksek ısıl değere sahiptirler. Örneğin, bu değerler selüloz için 18,83 MJ/kg, protein için 23,44 MJ/kg, odun için 17,58 MJ/kg, et için 24,28 MJ/kg, bitkisel yağ için 38,93 MJ/kg ve petrol için ise 43,95 MJ/kg'dır. Bu özellik iki hidrojen atomu taşıyan tek bir karboksil grubuna bağlanmış nispeten uzun hidrokarbon zincirine sahiptir. Bu nedenle bitkisel yağlar, sıvı yakıtlara en yakın biyolojik maddelerdir.

Bitkisel yağ kaynağı olarak değerlendirilebilecek bitkilerin geniş bir iklim aralığında yetiştirilebilmeleri, özütlenme kolaylığı, bu işlemin artıklarının ve yan ürünlerinin değerlendirilebilmesi bitkisel yağların diğer avantajları arasında sayılabilir. Bitkisel yağların sıvı halde bulunmaları da taşıma ve depolamada avantaj sağlar. Bitkisel yağların fosil kaynaklı alışılmış enerji kaynaklarına göre en önemli avantajı ise yenilenebilir bir enerji kaynağı olmasıdır.

Bitkisel yağların doğrudan dizel yakıtı olarak kullanımlarını olumsuz yönde etkileyen başlıca faktör, yüksek viskoziteleridir. Bu değer dizel yakıtının yaklaşık 10 katı kadardır. Modern dizel motorlarının enjeksiyon sistemleri viskozite değişimlerine karşı hassasiyet gösterirler. Yüksek viskozite yakıtın yanma odasındaki atomizasyonunu bozmakta, damlacık boyutundaki büyümeyle tam yanmayı önlemektedir. Tamamlanmayan yanma ise yanma odasında birikmelere, enjektörlerde koklaşma ve tıkanmalara, ayrıca yağlama yağına bulaşmaya neden olmakta ve yağlama yağında kalınlaşma ve jelleşme görülmektedir (Dizar, 2003).

Bitkisel yağların yakıt olarak kullanımında diğer bir sorun içerdikleri doymamış bağlardan kaynaklanır. Doymamış yapıların yağlama yağına karışması ve bu ortamda polimerizasyonu, motoru tahrip edecek viskozite artışlarına neden olmaktadır. Ayrıca bitkisel yağların düşük sıcaklıklarda söz konusu olan katılaşma eğilimi de, yakıt olarak kullanılmasında sorun yaratır.

Bitkisel yağların yakıt olarak kullanımında ana kısıtlayıcı faktör olan viskozite probleminin çözümü için;

- 1) Seyreltme
- 2) Mikroemülsiyon oluşturma
- 3) Piroliz
- 4) Transesterifikasyon (Yeniden Esterleştirme) şeklinde dört yöntem önerilmektedir (Dizar, 2003).

2.2.1 Seyreltme

Bu yöntemde uygun bitkisel yağlar, belirli oranlarda dizel yakıtı katılarak yağın viskozitesi düşürülmektedir. Yapılan bir çalışmada, hacim olarak 25/75 oranında ayçiçek yağı ile dizel yakıttan oluşturulan karışımın 40 °C' deki viskozitesi 4,88 mm²/s olarak bulunmuştur (Ziejewki et al., 1983). ASTM standartlarında dizel yakıt için belirlenen üst sınır 4,0 mm²/s olduğundan söz konusu karışım yakıtın direkt enjeksiyonlu dizel motorlarında kullanılamayacağı sonucuna varılmıştır. Bu yöndeki bir başka çalışmada ise kolza yağı ağırlıkça % 10 oranında standart dizel yakıtına katılmış ve bu yağın dizel yakıtın özelliklerinde önemli değişmelere yol açmadığı gözlenmiştir. Bu karışım yakıt ile dizel motorlarında yapılan performans çalışmaları olumlu sonuç vermiş ve egzoz gazlarında bazı iyileşmeler de gözlemlenmiştir (Ölçüm, 2006).

2.2.2 Mikroemülsiyon Oluşturma

Bitkisel yağların viskozitesini düşürmek için izlenen bir diğer yol da metanol, etanol gibi kısa zincirli alkollerle mikroemülsiyon oluşturmaktır. Mikroemülsiyon, boyutları 1-150 nm arasında olan optikçe izotropik sıvı mikroyapılarının kolloidal denge dağılımı olup, normalde karışmayan iki sıvı ve bir veya daha fazla amfifilin bir araya gelmesiyle oluşur. Bu yöntemle, petrolde tamamen bağımsız alternatif dizel yakıtları meydana getirmek mümkün

olabilmektedir. Ancak konuyla ilgili yapılan araştırmalardan da anlaşılacağı gibi kullanılacak yağ, alkol, amfifilin sisteminde faz dengelerinin, karışabilme limitleri ve diğeri fiziksel karakteristiklerin geniş ölçüde incelenmesi gerekmektedir (Schwab ve Pryde, 1985).

2.2.3 Piroliz

Piroliz veya kraking, kimyasal bağların daha küçük moleküller oluşturmak üzere kırılması prosesidir. Bitkisel yağların piroliz ürünlerini elde etmek amacıyla izlenen yöntemlerde bitkisel yağ, ısı etkisiyle(350-800⁰C) kapalı bir kaptaki bozundurulmakta, diğeri uygulamalarda ise standart ASTM distilasyonu ile ısı bozundurmaya tabi tutulmaktadır (Schwab et al., 1987).

2.2.4 Transesterifikasyon

Bitkisel yağların, dizel alternatif olarak modifikasyonunda izlenen en önemli kimyasal yöntem, transesterifikasyon veya diğeri adıyla alkoliz reaksiyonudur. Bitkisel yağların transesterifikasyonu, bir trigliseridin küçük molekül ağırlıklı bir alkolle katalizör varlığında gliserin ve yağ asidi esteri oluşturmak üzere reaksiyona girmesidir (Işığigür vd.,1989).

Bitkisel yağ esterleri yüksek viskoziteleri, zamanla kurumaları ve soğuk ortamlarda kalınlaşmalarından dolayı akış, atomizasyon ve bazı emisyonların artması gibi problemler oluşturmasına rağmen dizel motorlarında alternatif yakıt olarak kullanılabilir (Şen vd., 2004).

3. BİYODİZELİN TARİHÇESİ VE GELİŞİMİ

3.1 Biyodizelin Tanımı ve Tarihçesi

Biyodizel orta uzunlukta C16-C18 yağ asidi zincirlerini içeren metil veya etil ester tipi yakıttır. “ American Society for Testing and Material(ASTM) ” kurumu, biyodizeli bitkisel veya hayvansal yağ gibi yenilenebilir lipit kaynaklardan türeyen uzun zincirli yağ asitlerinin mono alkil esterleri olarak tanımlamaktadır. “Biyo” kelimesi, geleneksel petrol türevli dizel yakıtlarına göre yenilenebilir ve biyolojik kaynaklı olduğunu, “dizel” kelimesi ise dizel motorlarda kullanılabilir olduğunu belirtir (Zhang et al., 2003). Oksijen içeren fonksiyonel gruplu zincir yapısı, kükürt ve aromatik hidrokarbon içermemesi gibi özellikler biyodizeli petrol kökenli dizelden ayırır.

Yağlardaki trigliseritlerin transesterifikasyonu, yeni bir proses değildir ve gliserin elde etmek amaçlı olarak 1800'lerden beri uygulanmaktadır. Organik yağlardan transesterifikasyonla üretilen metil veya etil esterler, ana amaç gliserin elde etmek olduğundan o günlerde yan ürün olarak alınmaktaydı.

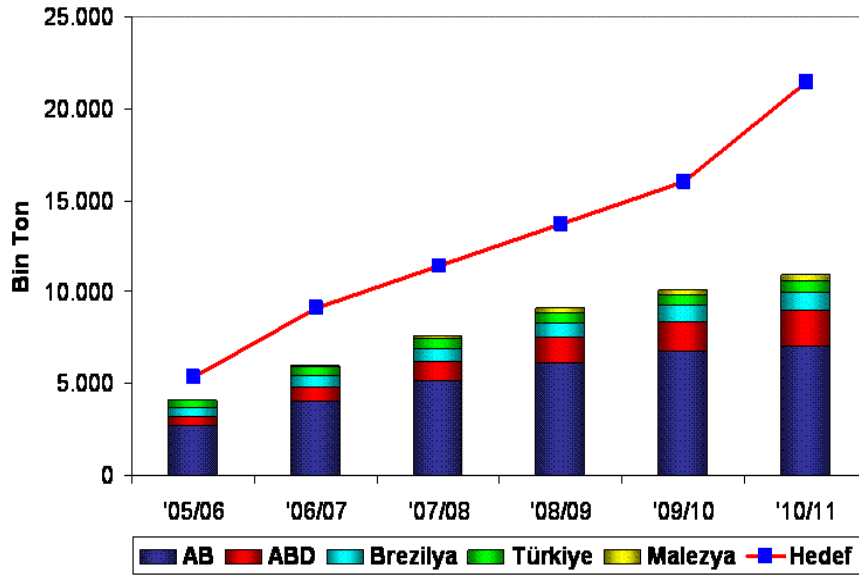
Kimya endüstrisi 1853 yılından beri ester üretimini bilmektedir, ancak önemli olan motor biyoyakıtı standart kalitesine uygun ürün eldesini gerçekleştirmektir. Üretim teknolojisinde zorluk bulunmamaktadır. Üretimdeki en önemli nokta biyodizelin saflık derecesidir. Bu nedenle rafinasyon aşaması önem kazanmaktadır. Tüm yağlardan bir ester yapılabilir, ancak her ester BİYODİZEL değildir (Karaosmanoğlu, 2008).

Dizel motor tarihi ilk olarak, ünlü Alman mucit Rudolph Dizel'in “Rasyonel ısı motoru teorisi ve tasarımı” adlı çalışmasının yayınlanmasıyla başlamıştır. Bu çalışmada havanın piston yardımıyla yüksek basınçta sıkıştırıldığı ve bunun sonucunda yüksek sıcaklığın oluşturulduğu tamamen yeni bir motor modelinden bahsedilmekteydi ve bu motor bitkisel yağla çalışmak üzere tasarlanmıştı. Dr. R. Dizel 1898 yılında, Paris Uluslararası Fuarında motorlarından birinde yer fıstığı yağını yakıt olarak kullanmıştır. Yüksek sıcaklıklara ulaşabildiği için motor çok çeşitli bitkisel yağla çalışabilmektedir. 1911 Dünya Fuarında R.Dizel motorda yine fıstık yağını kullanmış ve dizel motorlarda bitkisel yağların rahatlıkla kullanılabileceğini, ayrıca bu durumun ülkelerin tarımsal faaliyetlerinin gelişmesinde ciddi bir katkı sağlayacağını vurgulamıştır. Biyoyakıtların ulaşım sektörü için çok önem kazanacağını düşünen tek kişi Rudolf Dizel değildir. Henry Ford'da otomobilleri dizayn ederken 1908' den sonraki modellerinin etanol kullanımına uyumlu olmasını göz önünde bulundurmıştır.

Bitkisel yağlar yakıt olarak, 1920' lere kadar kullanılmıştır. Transesterifiye bitkisel yağlar ilk olarak, II. Dünya Savaşı'ndan önce Kuzey Afrika'da büyük araçlarda kullanılmıştır. II. Dünya Savaşı sırasında ise Nazi Almanyası ve müttefikleri, araçlarında biyokütle yakıtlarını kullanmışlardır (Demirbaş, 2005).

Rudolf Diesel ve Henry Ford gibi dizel motor üreticileri, yenilenebilir kaynaklardan üretilecek yakıtların geleceğini çok önceden görmelerine rağmen politik ve ekonomik nedenlerle bu sektör gereken ilgiyi zamanında bulamamıştır. 1980'lerde, alternatif yakıt olabilecek bitkisel yağların yüksek viskozite sorununun, yağların metil alkolle reaksiyonuyla metil esterlere (biyodizele) dönüştürülerek giderildiği görülmüştür. Böylece biyodizel ismi telaffuz edilir olmuştur.

2005 yılı dünya biyodizel üretimi 4.6 milyon ton değerine (AB:2.9 Milyon ton) ulaşmıştır. Lider üretici Almanya olup, Brezilya ve ABD üretimde atağa geçmiştir. ABD'nin 2004 yılında 95 milyon litre olan üretimi, 2005 yılında 285 milyon litre değerine ulaşmıştır. Biyodizelin olası üretim ve hedef değerleri, Şekil 3.1'de görülmektedir. Üretim ve hedef değerler arasındaki açık, hammadde temin sorunundan kaynaklanmaktadır. Hammadde sağlanması biyodizel sektörünün en önemli sorunu olup, son yıllarda gıda ve biyodizel üretimi için hammadde sağlama konusunda etik tartışmaları da sürmektedir. Bu nedenlerle, ikincil hammaddelerden biyodizel üretimi önem kazanmaktadır (Karaosmanoğlu, 2008).



Şekil 3.1 Dünya biyodizel olası üretim ve hedef değerleri (Karaosmanoğlu, 2008).

3.2 Ülkemizdeki Gelişmeler

Biyodizel Türkiye'de mevcut olanaklarla uygulamaya alınabilecek en önemli alternatif yakıt seçeneklerinden biridir. Ülkemizde kara taşımacılığının önemli bölümünde ve deniz taşımacılığında dizel motorlu taşıtlar kullanılmaktadır. Ayrıca endüstride jeneratörler için önemli miktarda dizel kullanılmaktadır. Petrol tüketimimizin ancak % 15'i yerli üretimle sağlanabilmektedir. Petrol ürünleri tüketimi içinde ise, en büyük pay % 34 değeri ile dizele aittir. Biyodizel kullanımı ile petrol tüketiminde ve egzoz gazı kirliliğinde azalma gerçekleşecektir. Biyodizel üretmek ve kullanmak için Türkiye

yeterli ve uygun alt yapıya sahiptir. Türkiye biyodizel üretimini gerçekleştirebilecek teknolojiye ve yakıtın kullanımına kolaylıkla uyum sağlayabilir. Çeşitli kapasitelerde biyodizel üretim tesisleri öncelikle kırsal kesimde konulandırılarak, tarım makinalarının ve kamyonların bu yakıtı kullanımları özendirilebilir. Ayrıca egzoz kirliliğinin yoğun olduğu büyük şehirlerde toplu taşımacılıkta biyodizel kullanımı yararlı olacaktır. İlk aşamada dizele , % 2-20 arasında değişen oranlarda biyodizel ilave ederek kullanmak yakıtta kademeli geçişi sağlayacaktır.

Türkiye’de 2000’den beri biyodizele ticari girişimcilerce, medyada ve devlet kurumlarında artan bir ilgi mevcuttur; böylece biyodizel popüler bir konuma ulaşmıştır. İlk olarak Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı’nın öncelikli yeni icraatları arasına girmiş ve bu kapsamda, EİEİ konuya ilişkin olarak “Türkiye’ de Biyodizel Kullanımı” konusunda senaryo çalışmaları yapmış ve pilot ölçekte biyodizel üretim sistemi ve laboratuvarı Ekim 2003’te hizmete alınarak, aspirkanola enerji tarımı deneme üretimi de başlatılmıştır. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı’ndaki gelişmelerin yanı sıra, Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı’nda “Yağlı Tohum Bitkileri İçin Sözleşmeli Tarım Modeli Uygulaması” ve kanola ekiminin artırılması çalışmaları ile Sanayi ve Ticaret Bakanlığı’nda “Yağlı Tohum Bitkilerinin Alternatif Alanlarda Değerlendirilmesi” çalışmaları da sürdürülmektedir. Biyodizele ilişkin yasal çalışmalar Petrol İşleri Genel Müdürlüğü (PİGM) koordinasyonundaki bir kurul bünyesinde geliştirilerek Bakanlar Kurulu’na arz edilmiş ve biyodizel 5015 Sayılı “Petrol Piyasası Kanunu” kapsamında tanımlanmıştır. Bu kanun, 20 Aralık 2003 tarihli 25322 Sayılı T.C. Resmi Gazetesi’nde yayımlanarak yürürlüğe girmiştir. Ardından süregelen yasa çalışmaları, yönetmelikler ve ilgili kararnamelerle biyodizelin enerji sektöründeki tanımı şu şekildedir (Karaosmanoğlu, 2008):

- Biyodizel akaryakıt sektörünün üçüncü motor yakıtıdır; benzin ve motorin için geçerli tüm yasal tanımlar, denetlemeler biyodizel için de geçerlidir.
- Biyodizel ısıtma yakıtı olarak, fuel oil ve kalyak gibi mevcut yakıtlarla aynı yasal düzenlemelerle pazarda yer alır ve denetlenir.
- Biyodizel üreticilerinin EPDK (Enerji Piyasaları Denetleme Kurulu)’dan işleme lisansı almaları zorunludur.
- Biyodizel TSE (Türk Standartları Enstitüsü) standartlarına uygun nitelikte olmalıdır.
- Otobiyodizel için TS EN 14214; Yakıtbiyodizel için TS EN 14213 no’lu TSE (Türk Standartları Enstitüsü) standartları geçerlidir.

- Biyodizel, ilgili “Bitkisel Atık Yağların Kontrolü Yönetmeliği” gereklerine uygun olarak geri kazanım tesislerinde üretilebilir.
- Otobiyodizel ve Yakıtbiyodizel için 0.6498 TL/Litre ÖTV mevcuttur.
- Yerli tarım ürünlerinden üretilen Otobiyodizel, motorine hacmen %2 oranında katıldığına, eklenen kısmın ÖTV değeri SIFIR’dır.

Ülkemizde biyodizel üretimi için işleme lisansı almış 58 firma bulunmaktadır.

3.3 Biyodizel Standartları

Başlangıçta biyodizel için belli bir norm olmaması ve üretimin şimdiki tekniklere göre ilkel sayılabilecek şekilde yapılması sonucunda çok kaliteli olmayan biyodizel üretilmiştir.

Biyodizel kullanımının çevre ve ekonomiye getireceği katkıların beklenen düzeyde gerçekleşebilmesi, ancak uluslararası standartlara uygun bir üretim ile sağlanabilir. Üretim kalitesindeki yetersizlikler, ürün kaybı, hammadde kaybı ve üretimdeki stabilizasyonun sağlanamaması gibi problemler verimliliği düşürecek, ürünün kalitesini bozacaktır. Aynı şekilde düşük kalitedeki ürün, kullanım zorluklarına ve daha da önemlisi tüketildiği motorların doğrudan zarar görmesine neden olacaktır.

EN 590 no'lu Avrupa Birliği standardı 1 Ocak 2000 tarihinden itibaren geçerli olan bir standarttır. Bu standartta dizelin; alevlenme noktası, su içeriği, kükürt oranını, yağ oranı, yoğunluğu, viskozitesi, setan sayısı ve indeksi gibi yakıt özellikleri hem sıcak hem de kuzey kutbu iklim koşullarına göre belirtilmektedir. EN 590 dizel yakıt standardı Çizelge 3.1’ de görülmektedir.

Çizelge 3.1 EN 590 dizel yakıt standardı (Fedai, 2006)

Özellikler	Birim	Sınırlar	
		En az	En çok
Yoğunluk, 15°C	kg/m ³	820	860
Viskozite, 40°C	mm ² /s	2,00	4,50
Alevlenme Noktası	°C	> 55	
Kükürt İçeriği	% kütle		< 0,20
Oksijen İçeriği	% kütle	-	-
Setan Sayısı		> 49	
Isıl Değer	MJ/dm ³	35,6	
Su muhtevası	mg/kg		200
Bakır korozyonu (3h at 50°C)		Sınıf 1	
Soğuk filtre tıkanma noktası	°C	-15	-5
Toplam kirlilik	mg/kg	-	24
Karbon kalıntısı(%10 damıtma kalıntısında)	% (m/m)	-	0,30

Biyodizel hakkında ilk standart, Avusturya’ da kolza yağı kökenli biyodizel için çıkarılmış olan ON C 1190 standardıdır. Bunu atık yağları, saf trigliseridleri, hayvansal ve bitkisel kökenli yağları kapsayan ve daha geniş bir kalite güvencesi oluşturan, 1991 yılında çıkarılan Avusturya yağ-asit-metil esterleri standardı ON C 1191 takip etmiştir (Akunal ve Tolay, 2003; Ar, 2005). A.B.D’de biyodizel kullanımı, ASTM D 6751 standardına uygun olarak yapılmaktadır. Almanya, Avusturya, İtalya, Fransa, İsveç ve ABD’ de uygulanmakta olan biyodizel standartları karşılaştırmalı olarak Çizelge 3.2’de verilmiştir (Ar, 2005).

Çizelge 3.2 Bazı ülkelerin biyodizel standartları

Özellikler	Avusturya	Fransa	Almanya	İtalya	İsveç	ABD
Standart	ONC 1191	Journal Officiel	DIN V51606	UNI 10635	SS 155436	ASTM PS 121-99
Yoğunluk, 15°C, g/cm ³	0.85-0.89	0.87-0.90	0.875-0.90	0.86-0.90	0.87-0.90	-
Viskozite , 40°C, mm ² /s	3.5-5	3.5-5	3.5-5	3.5-5	3.5-5	1.9-6
Alevlenme noktası, °C	≥100	≥100	≥100	≥110	≥100	≥100
Distilasyon %95, °C	-	≤360	-	≤360	-	-
Soğukta filtre tıkanma noktası, °C	0/-15	-	0/-10/-20	-	-5	-
Setan sayısı	≥49	≥49	≥49	-	≥48	≥40
Akma noktası, °C	-	≤-10	-	≤10≤-15	-	-
Conrasson kok bakiyesi ağır. % si % 100 % 10	≤0.05 -	- ≤0.3	≤0.05 -	- ≤0.5	- -	≤0.05 -
Su , mg/kg	-	≤200	≤300	≤700	≤300	≤0.05%
Bakır şerit korozyonu (50°C' da 3 saat)	-	-	1	-	-	≤No.3
Fosfor, mg/kg	≤20	≤10	≤10	≤10	≤10	-
Nötralizasyon sayısı, mg KOH/g	≤ 0.8	≤ 0.5	≤ 0.5	≤ 0.5	≤ 0.6	≤ 0.8
İyot sayısı	≤ 120	≤ 115	≤ 115	-	≤ 125	-
Belirlenmemiş bileşenler mg/kg	-	-	≤ 20	-	≤ 20	-
C 18:3, Yüksek doymamış yağ asitleri, ağır. % si	≤ 15	-	-	-	-	-
Metanol, ağır. % si	≤ 0.2	≤ 0.1	≤ 0.3	≤ 0.2	≤ 0.2	-
Monogliserit, ağır. % si	-	≤ 0.8	≤ 0.8	≤ 0.8	≤ 0.8	-
Diğliserit, ağır. % si	-	≤ 0.2	≤ 0.4	≤ 0.2	≤ 0.1	-
Trigliserit, ağır. % si	-	≤ 0.2	≤ 0.4	≤ 0.1	≤ 0.1	-
Serbest gliserin,ağır%si	≤ 0.02	≤ 0.02	≤ 0.02	≤ 0.05	≤0.02	≤ 0.02
Toplam gliserin,ağır%si	≤ 0.24	≤ 0.25	≤ 0.25	-	-	≤ 0.24
Okside kül, ağır. %si	-	-	-	≤ 0.01	≤0.01	-
Sülfat kül, ağır. %si	≤ 0.02	-	≤ 0.03	-	-	≤ 0.02
Ester, ağır. % si	-	≥96.5	-	≥ 98	≥ 98	-

Avrupa'da kabul edilen EN 14214 standardı, Ekim 2005' de ülkemizde de kabul edilmiş, TS EN 14214 Otomotiv yakıtları - Yağ asidi metil esterleri (YAME/ biyodizel)-Dizel motorlar için- Gereklere ve deney yöntemleri adında yayınlanmıştır. Çizelge 3.3' de TS EN 14214 standardı verilmiştir.

Çizelge 3.3 TS EN 14214 standardı (Fedai,2006)

Özellik	Birim	Sınırlar		Deney Yöntemi
		En az	En çok	
Ester muhtevası	% (m/m)	96,5	-	EN 14103
Yoğunluk, 15°C'de	kg/m ³	860	900	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viskozite , 40°C'de	mm ² /s	3,50	5,00	EN ISO 3104
Parlama noktası	°C	120	-	EN ISO 3679
Kükürt muhtevası	mg/kg	-	10,0	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Karbon kalıntısı (%10 damıtma kalıntısında)	% (m/m)	-	0,30	EN ISO 10370
Setan sayısı		51,0	-	EN ISO 5165
Sülfatlanmış kül muhtevası	% (m/m)	-	0,02	ISO 3987
Su muhtevası	mg/kg	-	500	EN ISO 12937
Toplam kirlilik	mg/kg	-	24	EN 12662
Bakır şerit korozyonu (50°C'de 3 saat)	derece	Sınıf 1		EN ISO 2160
Oksidasyon kararlılığı, 110°C'de	h	6,0	-	EN 14112
Asit sayısı	mg KOH/g	-	0,50	EN 14104
İyot sayısı	giyot/100g	-	120	EN 14111
Linolenik asit metil esteri	% (m/m)	-	12,0	EN 14103
Çoklu doymamış (>=4 çift bağ) metil esterleri	% (m/m)	-	1,0	
Metanol muhtevası	% (m/m)	-	0,20	EN 14110
Monogliserit muhtevası	% (m/m)	-	0,80	EN 14105
Digliserit muhtevası	% (m/m)	-	0,20	EN 14105
Trigliserit muhtevası	% (m/m)	-	0,20	EN 14105
Serbest gliserin	% (m/m)	-	0,02	EN 14105 EN 14106
Toplam gliserin	% (m/m)	-	0,25	EN 14105
Grup I metallar(Na+K)	mg/kg		5,0	EN 14108 EN 14109
Grup II metallar (Ca+Mg)	mg/kg		5,0	prEN 14538
Fosfor muhtevası	mg/kg	-	10,0	EN 14107

Biyodizel saf ve dizel-biyodizel karışımları;

B 5 : % 5 Biyodizel + % 95 Dizel

B20 : % 20 Biyodizel + % 80 Dizel

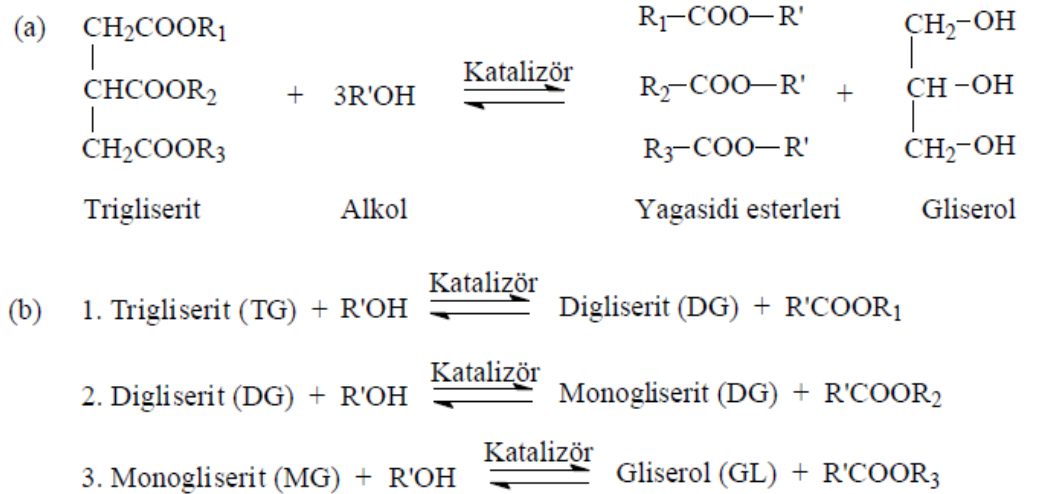
B50 : % 50 Biyodizel + % 50 Dizel

B100 : % 100 Biyodizel şeklinde yakıt olarak kullanılmaktadır
(Karaosmanoğlu, 2010).

4. ESTER DEĞİŞİMİ REAKSİYONLARI

Bir ester molekülünün bir alkolle ile reaksiyona girerek yeni bir ester molekülü meydana getirmesine ester değişimi denir. Bitkisel ve hayvansal yağların bileşiminde bulunan trigliseritler ester yapılı bileşiklerdir. Trigliseritlerin alkollerle reaksiyonu sonucu yeni alkil esterleri meydana gelir ve bu alkil esterlere biyodizel denir. Katalizör reaksiyon verimini arttırmak için kullanılır. Ester değişimi reaksiyonu bir denge reaksiyonudur. Bu sebeple reaksiyonun yönünü ürünler tarafına kaydırmak için alkol stokiyometrik miktarın üzerinde kullanılır (Ma, 1999).

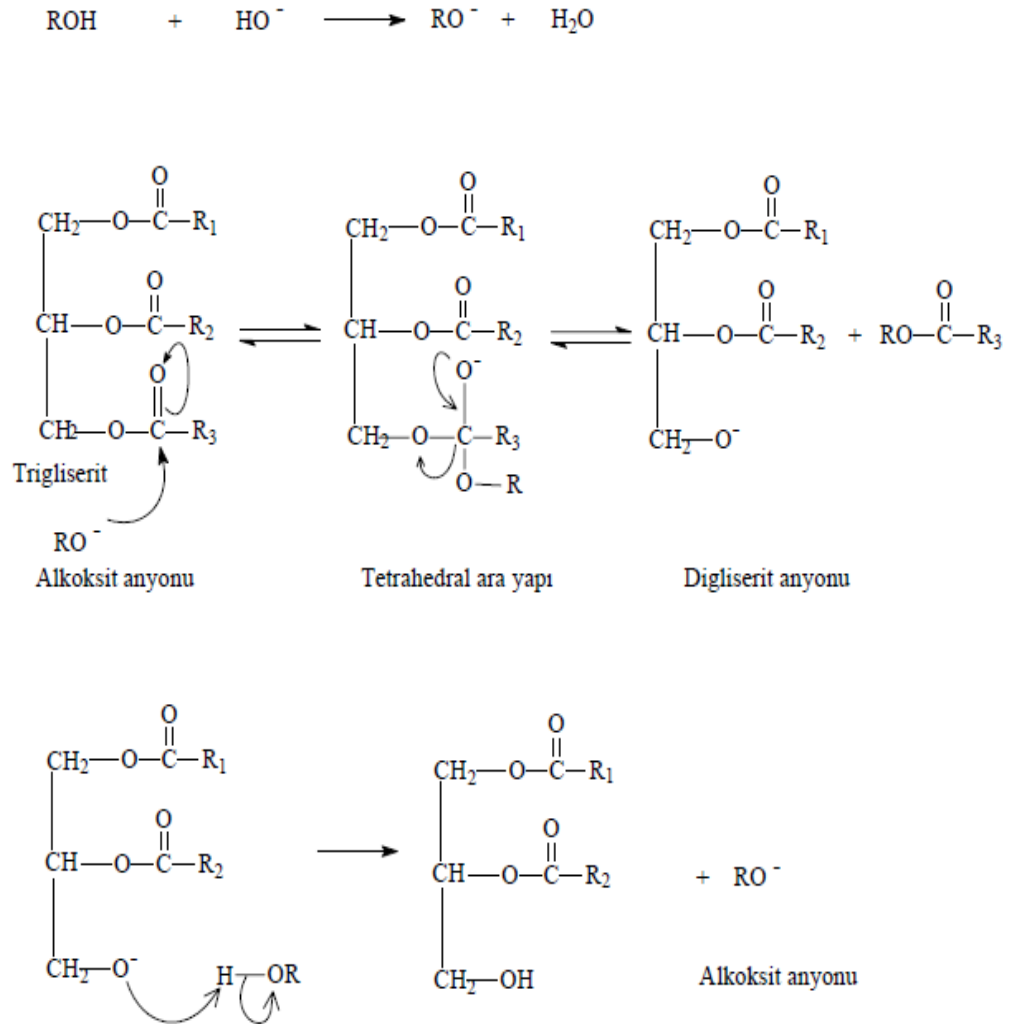
1–8 karbon arası primer ve sekonder alifatik alkoller kullanılır. Ester değişimi reaksiyonunda kullanılan alkollerden bazıları; metanol, etanol, propanol, butanol ve amilalkoldür. Metanol ve etanol en sık kullanılan alkollerdir. Özellikle metanol diğer alkollere göre daha polar olması, küçük bir molekül olması, sodyum hidroksit içinde kolay çözünmesi ve kolay reaksiyona girmesi gibi fiziksel ve kimyasal özelliklerinin yanında ucuz oluşuyla da en çok tercih edilen alkoldür. Ester değişimi reaksiyonu bazlarla, asitlerle ve enzimlerle katalizlenebilir. Bazik katalizörlerden bazıları sodyum hidroksit, potasyum hidroksit, sodyum metoksit, potasyum metoksittir. Sülfürik asit, sülfonik asitler ve hidroklorik asit ise en yoğun olarak kullanılan asidik katalizörlerdir. Biyokimyasal katalizör olarak lipaz enzimleri kullanılır (Ma, 1999). Ayrıca ester değişimi reaksiyonu titanyum silikatlarla, çeşitli alkali metal bileşikleriyle ve çeşitli doğal reçinelerle de katalizlenmektedir. Bunun yanında ester değişimi reaksiyonu metanolün süper kritik sıcaklıkta yağlarla reaksiyona girmesiyle katalizörsüz olarak da gerçekleştirilebilir. Ester değişimine ait genel reaksiyon denklemi Şekil 4.1' de görülmektedir (Fukuda et al., 2001).



Şekil 4.1 Bir alkol ile trigliseritin reaksiyonu (a) Genel reaksiyon denklemi (b) üç ardışık denge reaksiyonu R₁, R₂, R₃ ve R' alkil gruplarını temsil etmektedir.

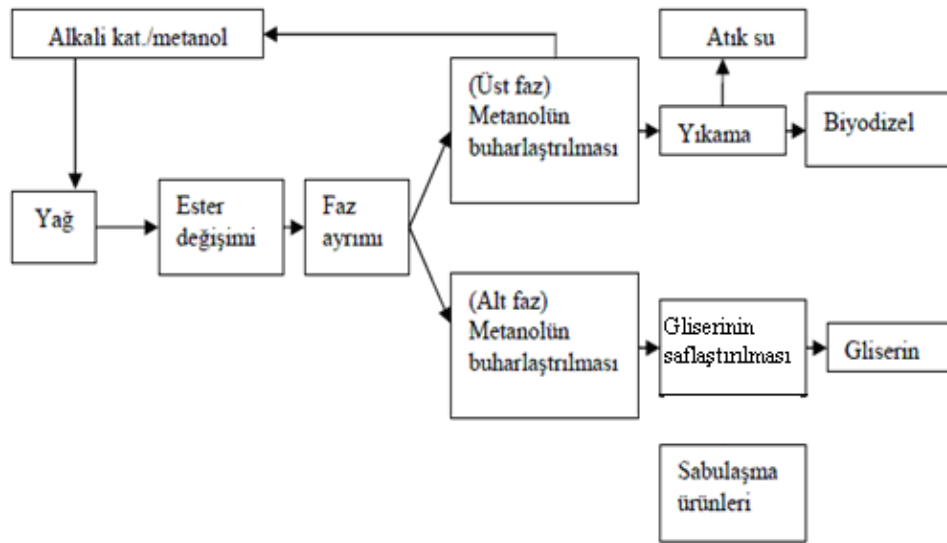
4.1 Bazik Katalizli Ester Değişimi Reaksiyonları

Trigliseritlerin ester değişimi reaksiyonu ardışık üç denge reaksiyonundan oluşur. Trigliserit molekülü adım adım digliserit, monogliserit ve son olarak da gliserine dönüşür. Reaksiyonun her basamağında bir mol ester açığa çıkar. Alkali katalizli ester değişiminin reaksiyon mekanizması üç adımda açıklanır. İlk adımda alkolün anyonu (alkolün bazik katalizörle muamelesinden meydana gelen alkoksit anyonu) tetrahedral bir ara yapı meydana getirmek üzere karbonil karbonuna bağlanır. İkinci adımda tetrahedral ara yapıda meydana gelen düzenlenmeyle yağ asidi alkil esteri ve digliserit anyonu meydana gelir. Son adımda digliserit anyonu alkolle digliserit ve alkoksit anyonu vermek üzere reaksiyona girer. Reaksiyon digliserit molekülü üzerinden aynı mekanizmayla devam eder. Sonuçta üç mol yağ asidi alkil esteri ve bir mol gliserin açığa çıkar (Zhou, 2000). Reaksiyonun mekanizması Şekil 4.2’ de verilmiştir.



Şekil 4.2 Bazik katalizli ester değişimi reaksiyonunun mekanizması (Meher et al., 2006)

Şekil 4.3’de bazik katalizli ester değişimi reaksiyonun genel proses şeması görülmektedir. Bazik katalizör-metanol karışımı yağ ile karıştırılır. Uygun sıcaklık ve karışma etkinliği sağlanarak ester değişimi reaksiyonu yürütülür. Reaksiyon sonunda ürünler dinlendirme tankına alınır. Burada faz ayrımı gerçekleşir. Oluşan iki fazlı sistemde alt fazda gliserin ve üst fazda yağ asidi alkil esterleri toplanır. Faz ayrımı gerçekleştirildikten sonra reaksiyona girmeyen metanol her iki fazdan da buharlaştırılarak ayrılır. Alt fazda bulunan gliserin sabunlaşma ürünlerinden ayrılır ve saflaştırılır. Üst fazda bulunan metil esterleri ise su ile yıkanarak reaksiyonun yan ürünü olan sabunun ayrılması sağlanır. Sabunlardan ayrılan biyodizel kurutulur ve saflaştırılır (Fukuda et al., 2001).



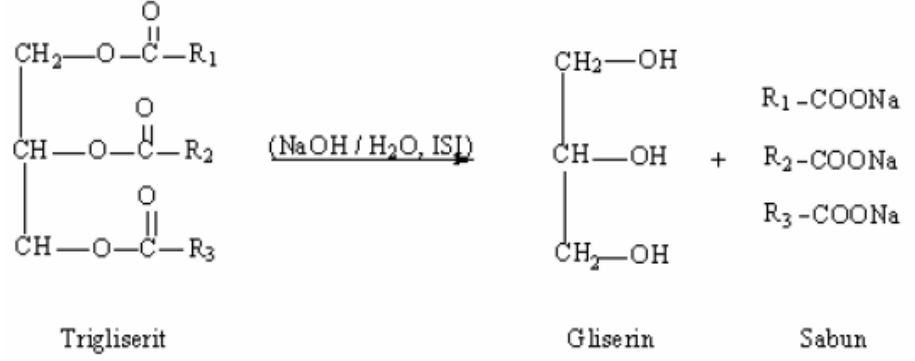
Şekil 4.3 Bazik katalizli ester değişim reaksiyonunun genel proses şeması (Gerpen, 2005).

4.1.1 Bazik katalizli ester değişim reaksiyonunu etkileyen faktörler

- Serbest yağ asidi ve nemin etkisi

Nem ve serbest yağ asidi içeriği, bitkisel yağların ester değişim reaksiyonunu etkileyen en temel kriterlerdir. Bazik katalizli ester değişim reaksiyonunda serbest yağ asidi miktarı % 3’ün altında olmalıdır. Yağ asitliğinin yüksek oluşu, katalizörün tükenmesine sebep olacağından dönüşüm verimi azalır. Bazik katalizör miktarının aşırı olması, sabunlaşmaya yol açtığı gibi yetersiz miktardaki bazik katalizörde sabunlaşmaya yol açabilir (Meher et al., 2006). Şekil 4.4’ de, (a) Trigliseritlerin ve (b) Yağ asitlerinin bazik katalizli ortamda sabunlaşma reaksiyonları gösterilmiştir.

(a)



(b)



Şekil 4.4 (a) Trigliserit molekülünün sabunlaşma reaksiyonu (b) Yağ asidinin sabunlaşma reaksiyonu (RCOOH: Serbest yağ asidi)

Bazik katalizli ester değişimi reaksiyonunda, başlangıç maddelerinin belli özelliklere sahip olması gerekir. Trigliseritler susuz ve düşük asit değerine sahip olmalıdır. Reaksiyonu katalizlemek için gerekli olan sodyum hidroksit ilavesi ortamdaki yağ asitlerini nötrleştirerek asitliği düşürebilir, fakat sabunlaşma viskozitenin artışı ve jelleşme meydana gelmesine yol açar. Bu durum reaksiyonun verimini etkilediği gibi reaksiyon sonunda oluşan gliserinin ayrılmasını da zorlaştırır. Metoksit ve sodyum veya potasyum hidroksit susuz ortamlarda muhafaza edilmelidir. Bu reaktiflerin hava ile uzun süre teması havadaki karbondioksit ve nemden etkilenmeleri sebebiyle katalizleme etkinliklerini azaltır.

Günümüzde, biyodizellerin büyük bir kısmı yemeklik yağlardan metanol ve bazik katalizör kullanılarak üretilmektedir. Bol miktarda düşük maliyetli bitkisel ve hayvansal yağ biyodizele dönüştürülebilir. Bu tip proseslerde karşılaşılan en önemli problem düşük maliyetli yağ içinde bulunan serbest yağ asitlerinin bazik katalizör kullanılarak dönüştürülememesidir. Bu sebeple yağ asidi miktarı yüksek yağlarla çalışıldığında iki basamaklı bir proses gereklidir. Bu amaçla reaksiyonun ilk basamağında serbest yağ asitleri asidik katalizör kullanılarak alkol ile esterleştirilir. İkinci basamakta, reaksiyon alkali katalizle tamamlanır. Yapılan çalışmalarda yüksek miktarda serbest yağ asidi içeren yağların asit katalizli reaksiyondan sonra, içerdikleri serbest yağ asidi miktarının bazik katalizli yöntem için de uygun olan % 1 değerinin altında kaldığı tespit edilmiştir (Meher et al., 2006).

• Katalizör tipi ve konsantrasyonu

Alkali katalizli ester değişimi reaksiyonlarında en yaygın olarak kullanılan katalizörler sodyum ve potasyum hidroksit ile bu bileşiklerin metoksitleridir. Sodyum ve potasyum metoksit, yağın % 0,4 - % 2'si arasında değişen oranlarda kullanılır. Rafine ve ham yağda hem sodyum, hem de potasyum hidroksitin % 1

oranında kullanımıyla oldukça başarılı reaksiyonlar gerçekleştirilebilir. Sodyum ve potasyum metoksitlerin yanında bazı toprak alkali metal bileşikleri de, katalizör olarak kullanılmaktadır. Kolza yağının yağ asidi metil esterlerini hazırlamak üzere çeşitli toprak alkali metal bileşikleriyle ester değişimi reaksiyonları yürütülmüştür (Meher et al., 2006). Toprak alkali metal hidroksitleri, alkoksitleri ve oksitleriyle katalizlenen reaksiyonlar katalizör, metanol ve yağdan oluşan üç fazlı bir sistemden meydana gelir. Bu sebeple, reaksiyon hızı, iki fazlı homojen katalizli sistemlere göre daha yavaştır. Magnezyum oksit, kalsiyum hidroksit, kalsiyum oksit, kalsiyum metoksit ve baryum hidroksitin, sodyum hidroksitle karşılaştırıldığında daha düşük katalitik aktiviteye sahip oldukları görülmüştür. Meher ve ark. (2006) tarafından yapılan çalışmalarda sodyum hidroksitin 30 dakika içinde % 85 oranında reaksiyona girdiği ve 1,5 saat içinde verimin % 95'e ulaştığı gözlenmiştir. Katalizör olarak sodyum hidroksit yerine baryum hidroksit kullanıldığında 30 dakikada % 75 verime ulaşılmıştır. Kalsiyum metoksit orta derecede aktiftir ve kalsiyum metoksit kullanılarak yapılan çalışmada 30 dakika içinde % 55, 1 saat içinde % 80 ve 2,5 saat içinde % 93'lük verime ulaşılmıştır. Kalsiyum oksidin reaksiyon etkinliği en düşüktür. Magnezyum oksit ve kalsiyum hidroksitin kolza yağının metanolizinde katalitik etkisi görülmemiştir.

- **Alkol tipi ve yağ/alkol molar oranı**

Trigliseritlerin alkollere molar oranı, ester verimini etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Ester değişimi reaksiyonunda stokiometrik olarak üç mol alkolle, bir mol trigliserit, üç mol yağ asidi metil esteri ve gliserin vermek üzere reaksiyona girerler. Ester değişimi reaksiyonunun bir denge reaksiyonu olması nedeniyle reaksiyonun yönünü sağa kaydırmak için alkolün aşırısı kullanılır. En yüksek ester verimi için alkol: yağ molar oranı 6:1 olarak bulunmuştur. Alkol miktarı, metil esterin iyot, sabunlaşma, peroksit ve asit sayısı değerlerini etkilemez. Ancak, alkolün çok aşırı kullanımı gliserinin çözünürlüğünü artırarak ayrılmasını zorlaştırır. Reaksiyon sırasında gliserinin ortamda çözülmüş olarak bulunması reaksiyonun yönünü sola çevireceğinden reaksiyon verimi düşer.

Bazik katalizli ester değişimi reaksiyonu ile etil esteri elde edilmesi, metil esteri elde edilmesinden çok daha zordur. Etanoliz sırasında meydana gelen sabit emülsiyon durumu önemli bir problemdir. Metanol ve etanol, ester değişimi reaksiyonunda oda sıcaklığında yağda çözünmedikleri için kütle transferini sağlamak amacıyla mekanik karıştırma yapılır. Metanolizde meydana gelen emülsiyonlar çok çabuk bir biçimde dağılır ve gliserin bakımından zengin alt faz ve metil esteri bakımından zengin üst faz oluşur. Etanoliz reaksiyonunda oluşan emülsiyonlar çok daha sağlam yapılıdır. Oluşan etil esterleri ayırmak ve saflaştırmak oldukça zordur. Emülsiyonların meydana gelişinde hem hidroksi grubunun, hem de polar olmayan hidrokarbon zinciri içeren mono ve digliseritlerin payı vardır. Bu ara yapılar, güçlü yüzey aktif maddelerdir. Ester değişimi reaksiyonunda katalizör olan sodyum ve potasyum hidroksitin her ikisi de, polar alkol fazında çözülerek trigliseritlerle daha etkin reaksiyon verirler. Ester değişimi reaksiyonunda söz konusu ara yapıların konsantrasyonu sınır seviyeyi aştığında, emülsiyonlar meydana gelir. Etanoldeki polar olmayan grubun, metanole göre daha büyük olması sebebiyle, oluşan emülsiyon kararlılık kazanır.

Ayrıca mono ve digliseritler, konsantrasyonları düşük olsa bile emülsiyonları kararlı hale getirebilir.

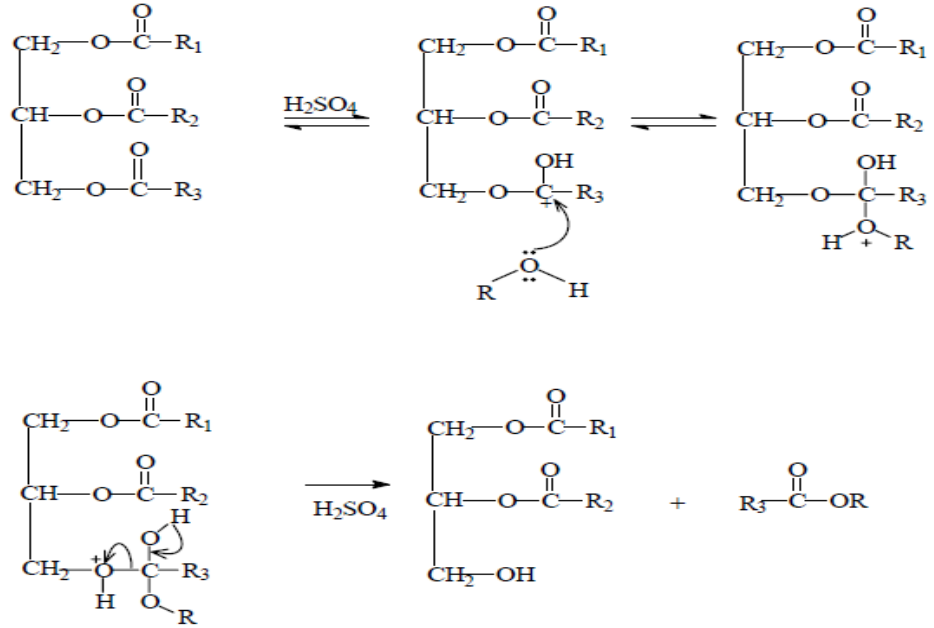
- **Sıcaklığın ve reaksiyon süresinin etkisi**

Alkolizde reaksiyon verimi, reaksiyon süresi ile artar. Meher ve ark.(2006)'nın soya ve ayçiçek yağı ile yaptıkları çalışmada (6:1 alkol: yağ ve % 0,5 katalizör) ; reaksiyonun birinci dakikasında verim % 80'e ulaşmış, bir saat sonra toplam verim % 93- 98 olmuştur. Ester değişimi reaksiyonu kullanılan yağa bağlı olarak farklı sıcaklıklarda yürütülebilmektedir. Rafine bir yağ kullanılarak üç farklı sıcaklıkta yapılan çalışmada (6:1 alkol:yağ, %1 katalizör), 6 dakika sonunda 60°C, 45°C ve 32°C sıcaklıklar için reaksiyon verimleri sırasıyla % 94, % 87, % 64 olarak bulunmuştur. Bir saat sonra 60°C ve 45°C sıcaklıklar için reaksiyon verimi eşit, 32°C için biraz daha düşük bulunmuştur. Bu durum reaksiyon sıcaklığının reaksiyon verimini önemli derecede etkilediğini göstermektedir (Meher et al., 2006).

4.2 Asidik Katalizli Ester Değişimi Reaksiyonları

Biyodizel üretimi için ikinci geleneksel yöntem asit katalizli yöntemdir. Bu yöntemde trigliseritler, baz katalizör yerine asitlerin katalizörlüğünde alkolle reaksiyona sokulur. Asit katalizli reaksiyonun verimi oldukça yüksek olmasına rağmen, reaksiyon hızı baz katalizli reaksiyona göre yavaştır (Marcetti et al., 2005).

Asidik katalizli ester değişimi reaksiyonunda sülfürik, fosforik, hidroklorik ve organik sülfonik asitler kullanılır. Asit katalizli ester değişimi reaksiyonu genel olarak yüksek miktarda serbest yağ asidi içeren yağların dönüşümü için daha uygundur (Fukuda et al., 2001). Asidik katalizli ester değişimi reaksiyonunun mekanizması Şekil 4.5'de gösterilmiştir. Reaksiyon mekanizması başlangıç esterine proton bağlanarak karbokasyon oluşumu ile başlar. Oluşan karbokatyona alkol bağlanarak alkoksokasyon olarak ifade edilen ara yapıyı oluşturur. Oluşan ara yapıdan trigliseritin alkolünün ayrılması ile yağ asidi esteri meydana gelir (Tüzün, 1996).

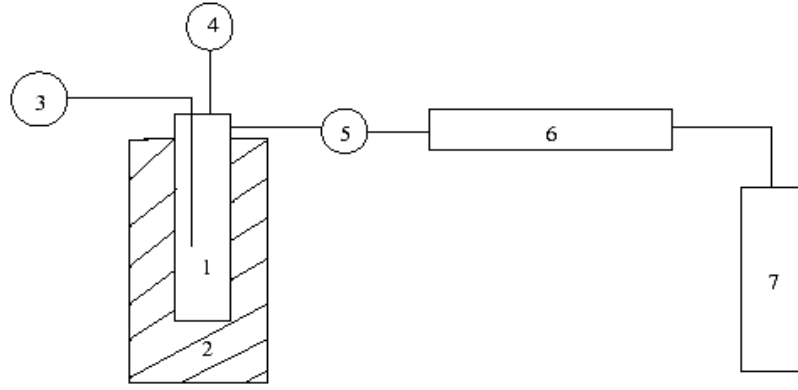


Şekil 4.5 Asidik katalizli ester değişimi reaksiyonunun mekanizması (Tüzün, 1996)

4.3 Süper Kritik Sıcaklıkta Alkollerle Ester Değişimi Reaksiyonu

Bazık katalizli ester değişimi reaksiyonu; reaksiyon hızı, reaktiflerin ve yöntemin ucuzluğu gibi avantajlara sahip olması sebebiyle biyodizel üretiminde en yaygın olarak kullanılan yöntem olmasına rağmen, reaksiyon sonunda katalizörün ayrılması, sabunlaşma nedeniyle esterlerin ayrılamaması ve saflaştırılmaması gibi sorunları da beraberinde getirir. Alkollerin süper kritik sıcaklıkta, katalizörsüz olarak bitkisel yağlarla ester değişimi reaksiyonu bu sorunları büyük ölçüde azaltır. Metanolün kritik sıcaklık ve basıncı 512 K ve 8 MPa'dır (Demirbaş, 2003). Süper kritik sıcaklıkta metanolün dielektrik sabitindeki düşme sebebiyle tek faz oluşur ve böylece bitkisel yağ ile metanol fazlarının ayrılmasından kaynaklanan problem ortaya çıkmaz. Bitkisel yağ ile metanol karışımının tek fazlı bir sisteme dönüşmesi, reaksiyonun 2-4 dakika gibi çok kısa bir sürede gerçekleşmesini sağlar. Bunun ötesinde katalizör kullanılmadığı için biyodizelin saflaştırılması çok daha kolaydır (Barnwal, 2004).

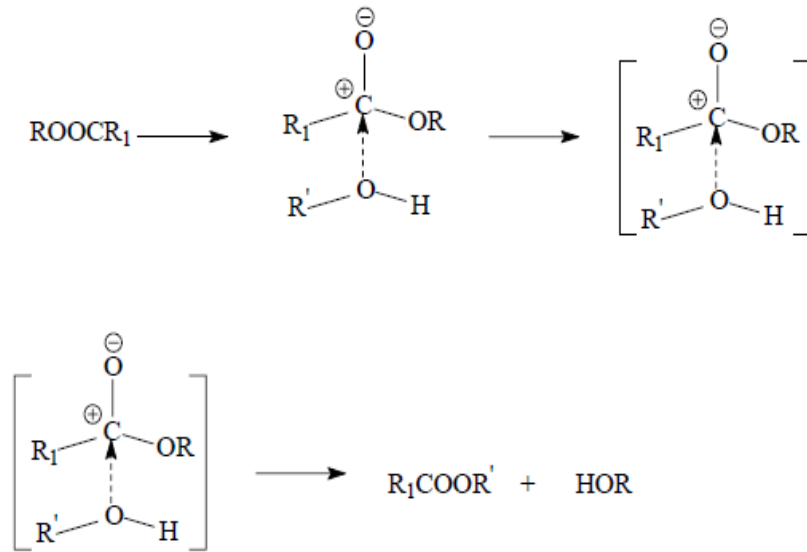
Tipik bir süper kritik metanol ester değişimi sistemi, Şekil 4.6'da görülmektedir. Bütün ester değişimi işlemi; 100 MPa ve 850 K'e dayanıklı, basıncı ve sıcaklığı aynı anda gösterebilen paslanmaz çelikten yapılmış bir silindirik reaktörde yürütülür. Bu reaktöre otoklav denir. Otoklav belirlenen miktarda bitkisel yağ ve metanolla doldurulur, ısıtılarak kritik sıcaklığa çıkarılır. Reaksiyon sonunda otoklav tekrar soğutulularak içi boşaltılır ve içinde kalmış olabilecek maddeleri temizlemek için metanolla yıkama yapılır (Barnwal, 2004).



(1) otoklav (2) elektrikli ısıtıcı (3) sıcaklık göstergesi (4) basınç göstergesi
(5) ürün çıkış aparatı (6) soğutucu (7) ürün toplama kabı

Şekil 4.6 Süper kritik sıcaklıkta ester değişimi reaksiyon düzeneği (Barnwal, 2004).

Süper kritik sıcaklıkta çalışmanın ana fikri, basınç ve sıcaklık arasındaki ilişkinin etkisiyle çözücünün (metanol) dielektrik sabiti, viskozite, yoğunluk ve polarite gibi özelliklerini reaksiyon için uygun hale getirmektir. Örneğin, kimyasal reaksiyonların en önemli parametresi olan iyoniklik, basınç artırılarak iyileştirilebilir. Bu yüzden bitkisel yağların süper kritik metanolle muamelesinde, metanolün reaktif olarak davranmasının yanında asidik katalizör gibi davranması da beklenir. Buna ek olarak süper kritik şartlarda metanolün dielektrik sabiti bitkisel yağın dielektrik sabitine çok yaklaştığı için homojen bir karışım meydana gelir. Bitkisel yağların süper kritik metanolde reaksiyon mekanizması, esterlerin süper kritik suda hidrolizi için geliştirilen mekanizma üzerine şekillendirilmiştir. Süper kritik metanolde katalizsiz ester değişimi reaksiyonun mekanizması, Şekil 4.7' de görülmektedir. Basıncın etkisiyle alkol molekülü, karbonil karbonuyla direkt olarak etkileşir. Süper kritik ortamda basınca ve sıcaklığa bağlı olarak hidrojen bağları metanolün serbest bir monomer gibi davranmasını mümkün kılacak derecede zayıflar. Ester değişimi reaksiyonu metoksinin ürün olarak yağ asidi metil ester ve digliserit meydana getirecek biçimde transferi ile sonuçlanır. Aynı yolu izleyerek digliserit, monogliserite ve metil esterine; oluşan monogliseritte tekrar bir mol metil ester ve gliserine dönüşür (Saka and Kusdiana, 2004).

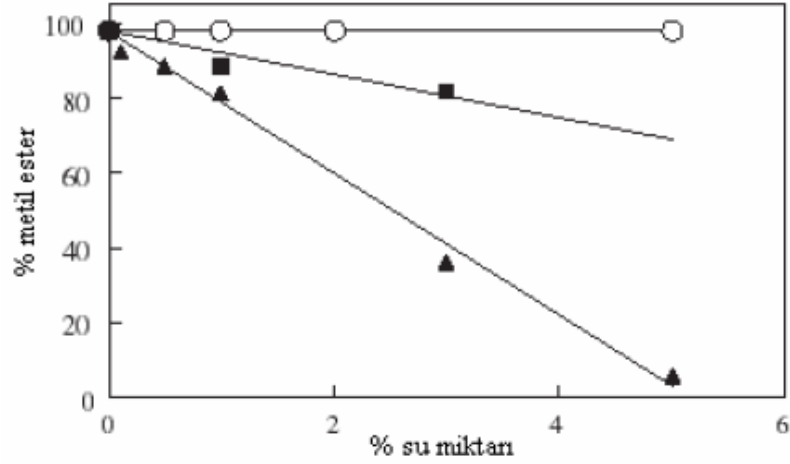


ROOCR₁: Trigliserit molekülü
 R₁: Uzun zincirli hidrokarbon
 ROH: Diğliserit
 R': Alkil (metil) grubu

Şekil 4.7 Süper kritik sıcaklıkta ester değişimi reaksiyonun mekanizması (Akçay, 2006)

4.3.1 Trigliseritlerin ester değişiminde, suyun metil ester verimi üzerine etkisi

Su varlığı, bitkisel yağların asit-baz katalizli ester değişimi reaksiyonlarının verimini önemli biçimde etkiler. Şekil 4.8' de çeşitli miktarlarda su içeren reaksiyon sistemlerinin farklı metotlara göre hazırlanmış metil ester verimleri karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. Bazı katalizli yöntemde katalizör olarak % 1,5 sodyum hidroksit kullanılırken, asit katalizli metot için metanolde % 3 sülfürik asit kullanılmıştır. Bazı katalizli metotta, su miktarı artışına bağlı olarak reaksiyon veriminde hafif bir düşme meydana gelmiştir. Asit katalizli yöntemde ise % 0,1'lik su artışı metil ester veriminde bir miktar düşmeye yol açarken, % 5'lik artış verimde % 6 oranında azalmaya neden olmuştur. Diğer yandan süper kritik metanol yönteminde reaksiyon sistemindeki suyun miktarı, ester değişimi reaksiyonunu önemli ölçüde etkilememiştir (Saka and Kusdiana, 2004).



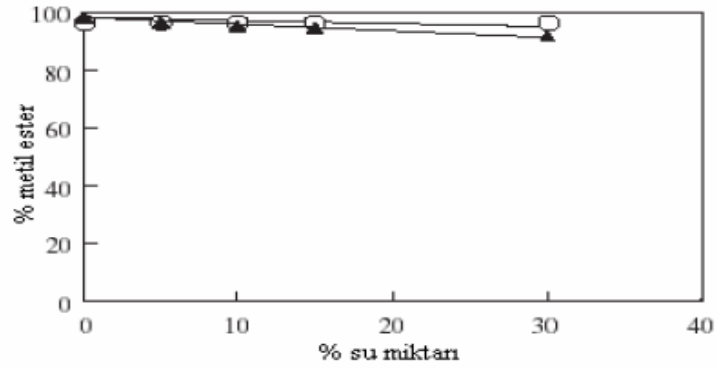
Şekil 4.8 Trigliseritlerin ester değişiminde, su miktarının ester değişimi verimi üzerindeki etkisi [(O) Süper kritik sıcaklıkta, (■) Bazık katalizli, (▲) Asidik katalizli] (Saka and Kusdiana, 2004).

4.3.2 Yağ asitlerinin esterleşmesinde suyun metil ester verimi üzerine etkisi

Su varlığında, süper kritik metanol yöntemiyle trigliseritler, metil estere başarılı bir şekilde dönüştürülebilmektedir. Trigliseritler polar olmayan moleküller olmasına rağmen, bir çeşit karboksilik asit olan yağ asitleri az da olsa polar ve asidik maddelerdir. Oleik asidin yağ asidi modeli olarak seçildiği çalışmada; süper kritik, asit katalizli ve baz katalizli yöntemler denenmiştir.

Bazık katalizli yöntemde metanol-oleik asit reaksiyon sisteminde suyun herhangi bir miktarı için yağ asidi metil ester oluşumu gözlenmemiştir. Susuz reaksiyon sisteminde ise oleik asidin bir kısmı katalizörle reaksiyona girerek sabunlaşmaya uğramıştır. Susuz reaksiyon sisteminde asidik katalizör kullanıldığında oleik asit yüksek verimle metil oleata dönüşmüştür. Asidik katalizli yöntemde suyun reaksiyon sistemindeki herhangi bir miktarı için su bileşimi esterleşmeyi çok az etkilemiştir.

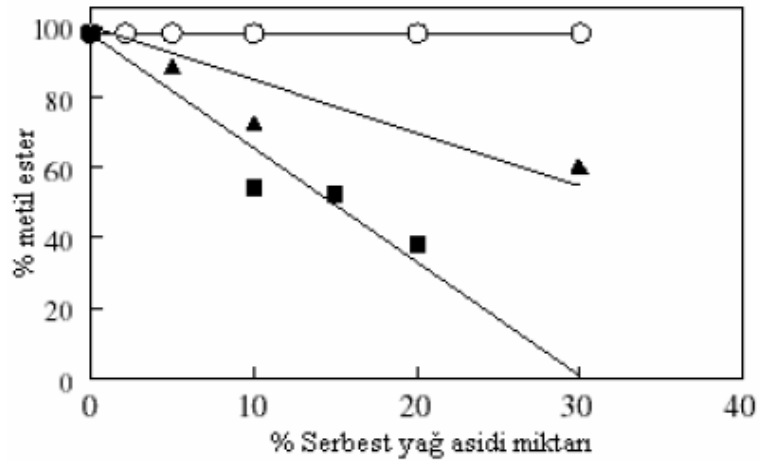
Şekil 4.9' da, oleik asidin, asidik ve süper kritik reaksiyon ortamlarında metil esterine dönüşümünün reaksiyon sistemindeki su içeriğine bağlı değişimi görülmektedir. Reaksiyon verimindeki bu düşüşün sebepleri tam olarak aydınlatılamasa da, uzun reaksiyon süresi ve yüksek sıcaklık sebebiyle oluşan esterlerin tekrar hidrolizinin verimdeki azalmanın muhtemel sebeplerinden biri olduğu düşünülmektedir. Hem süper kritik hem de asidik yöntem için su varlığı, ester dönüşümünde az da olsa bir azalmaya sebep olmuştur. Süper kritik yöntemin su toleransının asit katalizli yöntemle göre daha fazla olduğu görülmüştür (Saka and Kusdiana, 2004).



Şekil 4.9 Oleik asidin, asidik ve süper kritik reaksiyon ortamlarında metil esterine dönüşümünün reaksiyon sistemindeki su içeriğine bağlı değişimi [(O) Süper kritik sıcaklıkta, (▲) Asidik katalizli]

4.3.3 Biyodizel üretiminde yağ asidi miktarının metil ester verimi üzerine etkisi

Saka ve Kusdiana (2004) tarafından yapılan çalışmada oleik asit model olarak seçilerek, asidik, bazik ve süper kritik metanollü yöntemler için reaksiyon verimi Şekil 4.10' da gösterilmiştir. Yağ asidinin herhangi bir miktarı için süper kritik yöntemde, çok yüksek verim elde edilmiştir. Bazik ve asidik katalizli yöntemde yağ asidi miktarındaki artışın, metil ester verimini düşürdüğü görülmektedir. Asit katalizli yöntemde yağ asidi miktarındaki % 20'lik artış reaksiyon verimini yarı yarıya azaltırken, bazik katalizli yöntemde bu oran % 35'e düşmüştür.



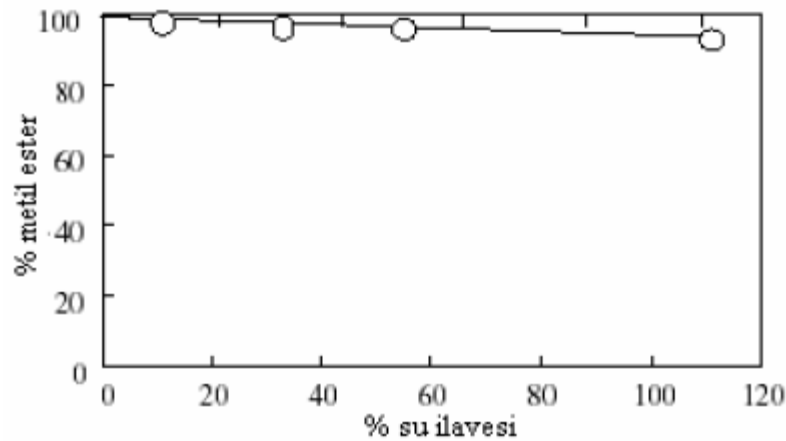
Şekil 4.10 Biyodizel üretiminde serbest yağ asidi miktarının reaksiyon verimine etkisi [(O) Süper kritik sıcaklıkta, (■) Bazik, (▲) Asidik katalizli]

Katalizli yöntemde reaksiyon sistemindeki yağ asitleri nedeniyle ortaya çıkan verim düşüklüğünden kaçınmak için, özellikle ham hayvansal ve bitkisel yağlar ile atık ve kızartma yağları, yağ asidinden arındırılmak amacıyla kullanılmadan önce rafine edilmelidir. Metil ester verimini arttırmak için ilk

olarak yağ içinde bulunan yağ asitleri asidik ortamda esterleştirildikten sonra bazik katalizli yöntemle esterleşme tamamlanmıştır. Bitkisel yağlardaki serbest yağ asidi varlığı, yağın asitliğini artırır. Bu sebeple biyodizel üretiminin başarısı, bazik katalizli reaksiyonda kullanılacak katalizör miktarı ile bitkisel yağın pH'ının veya asitliğinin belirlenmesine bağlıdır. Kullanılmış, atık veya ham bitkisel yağlarda bulunan yağ asidi miktarı, rafine yağlarda bulunan miktardan daha yüksek olduğundan yağ asidini nötralize etmek için daha fazla katalizör kullanmak gerekecektir. Ayrıca bazik katalizörün aşırı miktarda kullanılması, metil ester verimini azaltır ve gliserinin ayrılmasını zorlaştıran emülsiyonların oluşumunu artırır (Saka and Kusdiana, 2004).

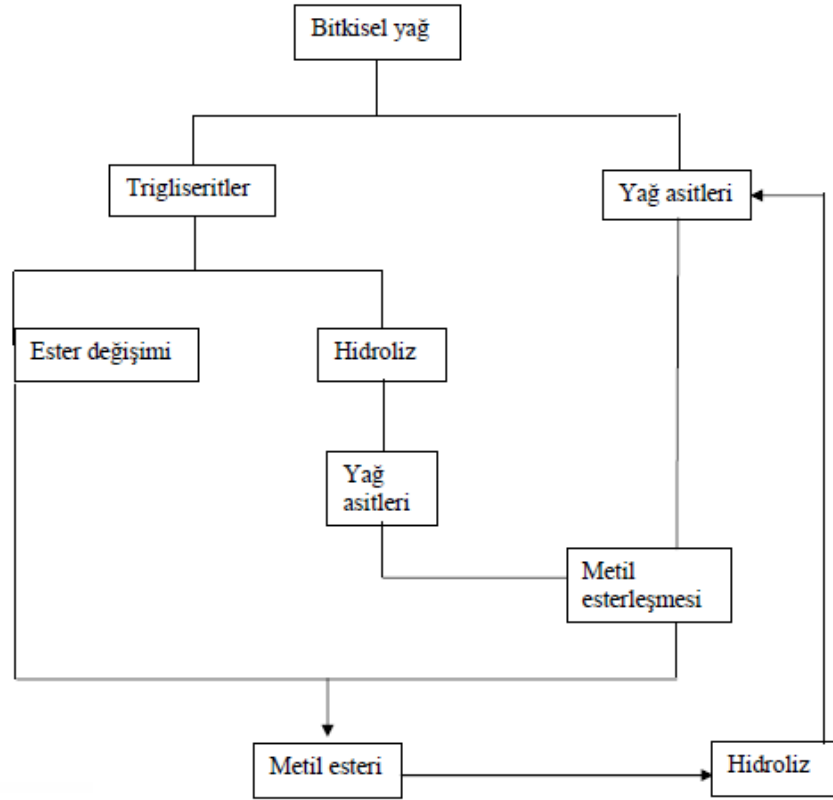
4.3.4 Süper kritik metanol yönteminde suyun etkisi

Süper kritik metanol yönteminde reaksiyon sistemindeki su miktarına olan tolerans geleneksel yöntemlere göre oldukça fazladır. Süper kritik metanol yönteminde reaksiyon sistemindeki su miktarının ester verimi üzerine etkisi Şekil 4.11' de görülmektedir. Su miktarı % 50 olduğunda bile ester veriminde önemli bir düşüş görülmemektedir. Süper kritik ortamda reaksiyon süresi çok uzadığında oluşan metil ester hidrolizlenerek, yağ asitlerine dönüştüğü düşünülmektedir (Saka and Kusdiana, 2004).



Şekil 4.11 Süper kritik metanol yönteminde reaksiyon sistemindeki su miktarının ester verimi üzerine etkisi. [(O) Süper kritik sıcaklıkta]

Süper kritik reaksiyon ortamında 350 °C'de ve 4 dakikalık reaksiyon süresinde reaksiyon ortamında su bulunmasının, yağdaki trigliseritlerin hidrolizlenerek yağ asitlerine dönüşmesine yol açtığına inanılmaktadır. Teorik olarak % 50 su ilavesinde, suyun trigliserite molar oranı 26'dır. Reaksiyon karışımındaki su miktarı trigliseritin hidrolizi için yeterlidir. Oluşan serbest yağ asitleri, süper kritik metanol ortamında metil estere dönüşür. Bu sebeple bitkisel yağların su içeren reaksiyon sisteminde, süper kritik metanolde metil ester dönüşümü için üç reaksiyon yolu önerilmektedir. Bu reaksiyon yolları Şekil 4.12' de görülmektedir (Saka and Kusdiana, 2004).



Şekil 4.12 Süper kritik sıcaklıkta su varlığında metanolün kolza yağı ile reaksiyon döngüsü (Dunn, 2005)

4.4 Lipaz Katalizli Ester Değişimi Reaksiyonları

Lipazlar yalnızca hidroliz reaksiyonunu katalizlemekle kalmaz, aynı zamanda esterleşme ve ester değişimi reaksiyonlarını da susuz veya sulu ortamda katalizleyebilmektedirler. Bu sebeple kullanılmış atık yağlardan biyodizel elde edilmesinde, trigliseritlerin lipazlarla metanolizi en etkin yöntemlerden biridir (Shimada et al., 2002).

Alkali katalizli ester değişimi yöntemiyle trigliseritlerin metil esterine dönüşümünde, daha kısa zamanda daha yüksek verim elde edilmektedir. Ancak reaksiyonun, gliserinin ayrılması, katalizörün üründen ayrılması, alkali atık suyun arıtım gerektirmesi, ortamdaki su ve serbest yağ asitlerinin reaksiyon verimini önemli ölçüde düşürmeleri gibi dezavantajları vardır (Fukuda et al., 2001).

Enzimatik ester değişim reaksiyonu bazik katalizli yöntemde görülen birçok sorunu ortadan kaldırabilir. Bu yöntemde reaksiyon sonunda açığa çıkan gliserin karmaşık işlemler gerektirmeksizin kolaylıkla ayrılabilir ve serbest yağ asidi içeren kullanılmış yağlar bütünüyle metil esterine dönüştürülebilir. Lipaz katalizli ester değişimi reaksiyonunda primer, sekonder ve düz veya dallanmış zincirli alkoller kullanılabilir. Öte yandan bu yöntem, üretim maliyeti açısından bazik katalizli ester değişimi reaksiyonuna göre oldukça pahalıdır. Lipaz katalizli

reaksiyonların özellikleri baz katalizli reaksiyonların özellikleri ile karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.1 'de görülmektedir (Fukuda et al, 2001).

Çizelge 4.1 Alkali katalizli ester değişimi reaksiyonu ile lipaz enzimi katalizli ester değişimi reaksiyonlarının karşılaştırılması (Gerpen, 2005)

	Alkali katalizli yöntem	Lipaz katalizli yöntem
Reaksiyon sıcaklığı	60-70 °C	30-40 °C
Serbest yağ asidi varlığı	Sabunlaşma ürünleri	Metil ester
Su varlığı	Reaksiyonu bozar	Etkilemez
Metil ester verimi	Normal	Yüksek
Gliserolün ayrılması	Zor	Kolay
Metil esterin saflaştırılması	Tekrarlı yıkama	İşlem yok
Üretim maliyeti	Ucuz	Pahalı

Çizelge 4.2' de biyodizel üretiminde çeşitli endüstriyel yöntemlerin özellikleri gösterilmiştir.

Çizelge 4.2 Biyodizel üretiminde çeşitli endüstriyel yöntemlerin özellikleri (Akçay, 2006)

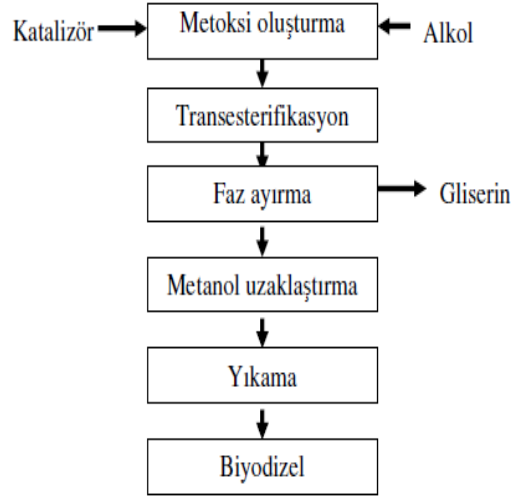
	Bazik Katalizli	Asidik Katalizli	Lipaz Katalizli	Süper Kritik
Reaksiyon süresi	60 dakika	3-50 saat	7-70 saat	4-10 dakika
Sıcaklık	60-65 °C	60-65 °C	30-40 °C	250-300 °C
Basınç	1 atm	1 atm	1 atm	Yüksek
Metanol miktarı	6:1	30:1- 300:1		42:1
Yağ asidi	Sabunlaşma	YAME*	YAME*	YAME*
Su etkisi	Sabunlaşma	Verimi düşürür	Etkilemez	Etkilemez
Gliserolün ayrılma süresi	Uzun	Uzun	Kısa	Kısa
Üretim maliyeti	Düşük	Orta	Yüksek	Yüksek

YAME*: Yağ asidi metil esterine dönüşümü

5. BİYODİZEL ÜRETİM PROSELERİ ve KİRLİLİKLERİN BİYODİZEL ÜZERİNDEKİ ETKİLERİ

5.1 Biyodizel Üretim Sistemleri

Endüstride biyodizel üreticileri tarafından genellikle baz katalizörlü transesterifikasyon prosesi kullanılır. Küçük ölçekli tesislerde kesikli sistem, daha büyük ölçeklilerde (≥ 4 milyon litre/yıl) ise sürekli proses sistemleri kullanılır. Biyodizel üretim basamakları Şekil 5.1’de basit olarak gösterilmektedir.



Şekil 5.1 Biyodizel üretim basamakları (Fedai, 2006)

6.1.1 Kesikli üretim sistemleri

Sodyum hidroksit veya potasyum hidroksit gibi bazik bir katalizörün rafine, ham veya kızarmış yağların herhangi birisiyle ve metanol veya etanolle reaksiyona girme prosesidir.

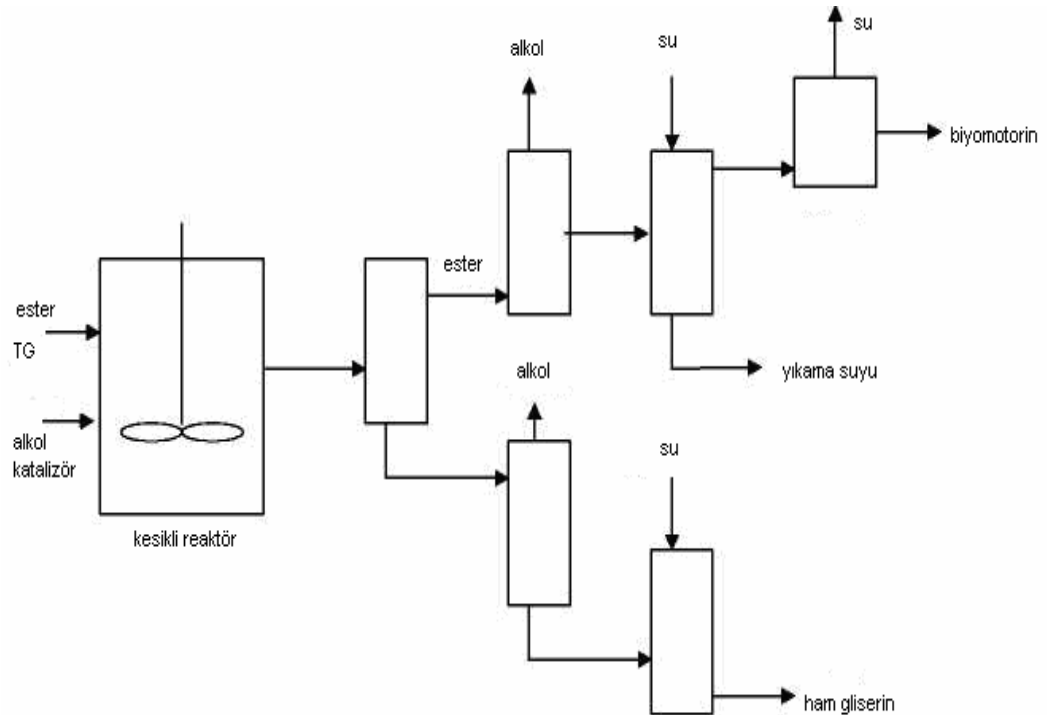
Baz katalizörlü transesterifikasyon, asit katalizörlüye göre daha hızlı olması, yüksek verim elde edilmesi, ara aşamalara gerek duyulmadan doğrudan biyodizel dönüşümünün gerçekleşiyor olması gibi sebeplerden dolayı en çok tercih edilen üretim yöntemidir. Ayrıca, daha az koroziftir.

Bu proseste daha iyi bir verim yakalamak için reaksiyondan önce alkoksi üretmek daha iyi olur.

Kullanılan yağlar: pamuk, kanola, mısır, ayçiçeği, zeytinyağı, palm gibi yağlı tohum bitkilerinden elde edilebilir. Hammadde olarak birçok seçenek olmasına rağmen kullanılan yağın serbest yağ asidi değeri % 4'ün altında olmalıdır. Daha yüksek asitlik oranı verimi azaltmaktadır. Eğer yüksek yağ asidi içeren yağ kullanılacak ise normal alkali proseten önce, alkolle esterifikasyon aracılığıyla sülfürik asit ile ön işlem yapılması önerilir.

Alkali katalizörlü transesterifikasyonda, kullanılan gliseritlerin ve alkolün tamamen susuz olması gerekmektedir. Su sabunlaşmaya ve dolayısıyla ester veriminde ve gliserin ayırımında düşüşe neden olur (Demirbaş, 2005; Marchetti et al.,2005). Biyodizel üretmenin en kolay yöntemi, karıştırıcılı reaktör kullanarak kesikli sistemde çalışmaktır. Kullanılan alkolün gliserine oranı 4:1 ile 20:1 (mol:mol) arasında değişirken uygun olan oran 6:1'dir. Genel olarak reaksiyon sıcaklığı 65°C civarındayken, bu sıcaklık kullanılan hammaddeye göre 25 °C-85 °C arasında değişebilmektedir. En çok tercih edilen katalizörler; sodyum hidroksit ve potasyum hidroksittir. Kullanılabilen katalizör oranı, % 0,3 ile % 1,5 arasında değişmektedir.

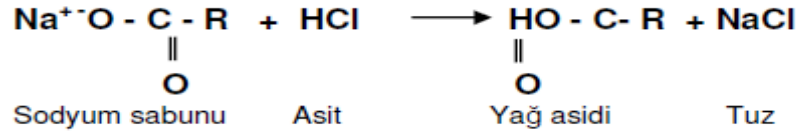
Reaksiyon tamamlanma yüzdesi ise % 85 ile % 97 arasında değişmektedir. Bazı proseslerde dönüşüm yüzdesini daha da artırmak için alkolle iki basamaklı reaksiyon uygulanmaktadır. Yüksek sıcaklık ve yüksek alkol-yağ oranları da dönüşüm yüzdesinin artmasına yardımcı olmaktadır. Reaksiyon 20 dakika ile 1 saatten fazla bir sürede gerçekleşebilir. Şekil 5.2'de, tipik bir kesikli proses akım şeması verilmektedir (Gerpen et al., 2004).



TG: Trigliserit

Şekil 5.2 Kesikli proses akım şeması (Fedai, 2006)

Yağ sisteme ilk şarj edilen beslemedir, daha sonra alkol ve katalizör katılır. Katalizör ve alkol reaktöre eklenmeden önce bir karıştırıcı yardımıyla karıştırılmalıdır. Bu da reaksiyon tamamlandıktan sonra gliserin ve ester fazının kolay ayrışmasını sağlar. Bazı proseslerde gliserin-ester faz ayrışımı reaksiyon tankında gerçekleşirken, bazılarında alkol hem gliserinden hem de esterden buharlaştırıcıyla veya flaşla uzaklaştırılır. Gliserinin ayrıştırılmasından sonra metil esterler nötralizasyon aşamasına alınır. Reaksiyon sırasında kalıntı katalizörler ve sabunun alınması için biyodizele asit ilave edilir. Sabun, asitle Şekil 5.3'deki reaksiyonda görüldüğü gibi, reaksiyona girerek suda çözünür, tuz ve serbest yağ asidi olarak çıkar (Gerpen et al., 2004).



Şekil 5.3 Sodyum sabununun asitle reaksiyonu

Tuz, suyla yıkama işlemiyle uzaklaştırılır ve yağ asitleri biyodizel içinde kalır. Suyla yıkama işlemi kalan katalizör, sabun, tuz, metanol veya serbest gliserinin biyodizelden uzaklaştırılması içindir. Yıkamadan önce yapılan nötralizasyon gerekli su miktarını azaltır ve biyodizele su katılmasıyla oluşacak potansiyel emülsiyonları minimize eder. Yıkama prosesinin ardından vakum flaş prosesiyle su biyodizelden uzaklaştırılır.

Ester nötralize edilip, yıkandıktan sonra kurutulur. Daha sonra işlemleri tamamlanmış biyodizel tanka sevk edilir. Gliserin fazı nötralize edilir ve yumuşak bir suyla yıkanır. Daha sonra gliserin rafinasyon işlemine gönderilir. Proseslerde çöktürme tankında veya santrifüjlü tankta çöktürme sağlanır (Gerpen et al. 2004).

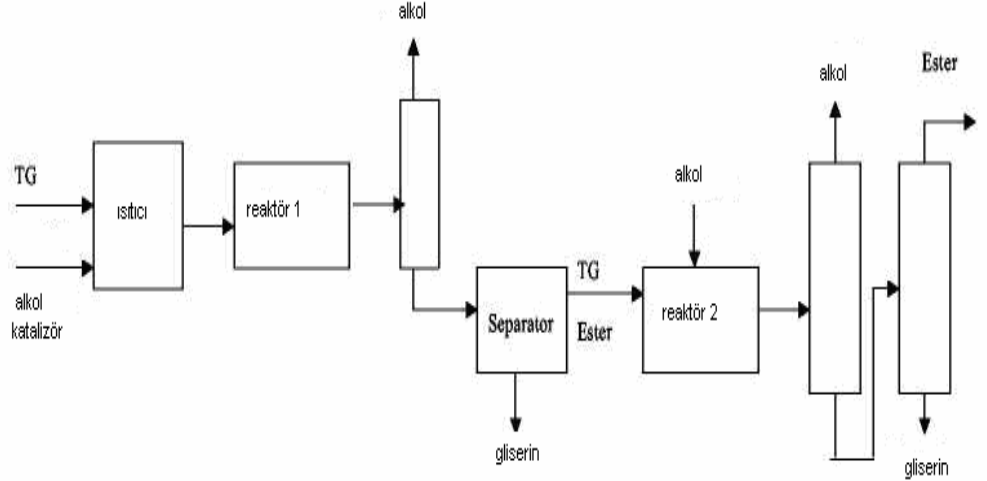
Biyodizel içindeki safsızlıkları ayırmada kullanılan diğer bir yöntem de, bir adsorban ile saflaştırma yöntemidir. Biyodizel içinde bulunan sabun ve kısmi gliseritler suyla yıkama ve kurutma işlemine gerek kalmadan bir adsorban ile muamele edilir ve daha sonra filtrelendirilir. Suyla yıkamada suda çözünen safsızlıklar uzaklaştırılrsa da, suda çözünmeyenler kalmaktadır. Ayrıca biyodizel içindeki yan ürün olan sabun, su ile emülsiyon oluşturmakta ve ürün saflığını bozmaktadır.

Bununla ilgili olarak, Amerika' da Dallas Group adlı bir şirket magnesol olarak nitelendirilen ürünü 2005 yılında Ulusal Biyodizel Konferansında tanıtmış ve ticari olarak piyasaya sunmuştur. Magnesol, magnezyum silikatın ticari ismidir. Yapılan çalışmalarda, magnezyum silikatın polar bileşiklere eğilimi olduğu yani serbest gliserin, mono-di gliserit, sabun, metal ve serbest yağ asidi gibi safsızlıkların giderilmesinde etkili olduğu görülmüştür. Gliserin de polar bir yapıda olduğu için, magnezyum silikat gliserin ayrıldıktan sonra kullanılır.

5.1.2 Sürekli üretim sistemleri

Kesikli sistemlerin yaygın kullanılan bir çeşidi de, sürekli karıştırmalı reaktörlerin seri bağlı kullanımınıdır. Daha yüksek dönüşüm için 1. karışım uzun kalacağından sürekli karıştırmalı reaktörlerin hacimleri değişebilir. İlk ürün gliserin alındıktan sonra, 2. reaksiyon çok daha hızlı olur. Birçok proseste esterleşmeyi başlatmak için karıştırıcı kullanılarak yoğun bir karıştırma yapılır. Tüp reaktörlü sürekli sistemlerde ise karışım boru boyunca hafif bir karıştırma ile devam etmektedir. Bu şekilde çalışan borsal reaktörler birbirine seri halde bağlanmış sürekli sistem gibi çalışmaktadır.

Sürekli sistemlerde 6-10 dakika gibi çok kısa sürede reaksiyon tamamlanır. Borsal reaktörlerde, gliserinin aktarılabilmesine dikkat edilerek yapım gerçekleşir. Bu tip reaktörlerde, reaksiyon hızını artırmak için yüksek sıcaklık ve basınç değerinde çalışılır (Gerpen et al., 2004). Sürekli üretim sistemlerinin Şekil 5.4' de akış şeması görülmektedir.

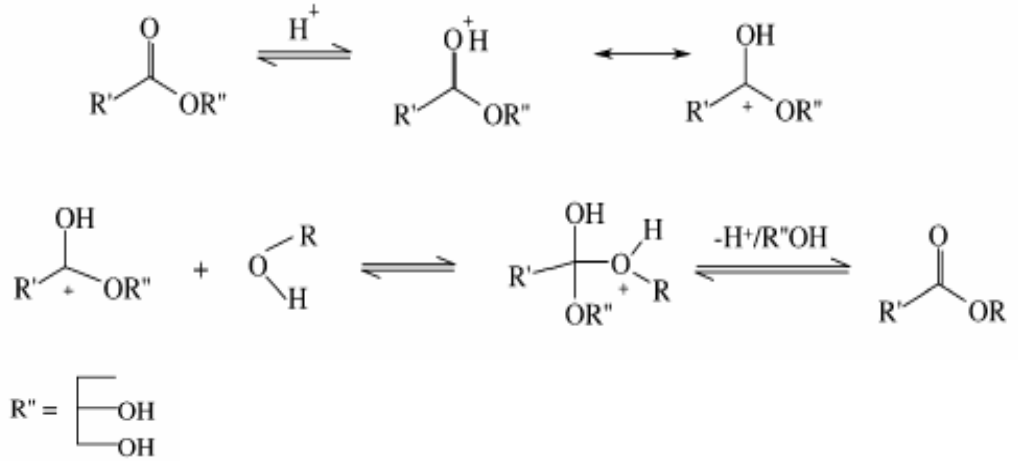


TG: Trigliserit

Şekil 5.4 Sürekli üretim sistemleri

5.1.3 Yüksek serbest yağ asidi içeren sistemler

Eğer yağ yüksek miktarda serbest yağ asidi ve su içeriyorsa, asit transesterifikasyonu en uygun yöntemdir. Asit katalizörlü transesterifikasyon reaksiyon mekanizması, Şekil 5.5'de görülmektedir. Alkol hem ayırıcı hem de esterifikasyon ajanı görevi görmektedir. Bu yöntemde genellikle sülfürik asit kullanılmakta, ancak bazı çalışmalarda sülfonik asit ile hidroklorik asitte kullanılabilmektedir.

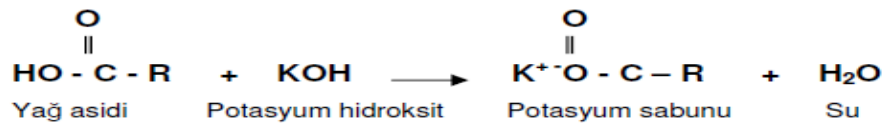


R' = yağ asidi karbon zinciri
R = alkol alkil grubu

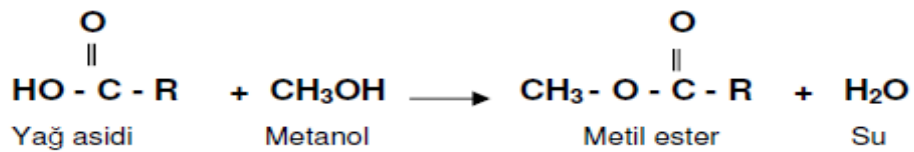
Şekil 5.5 Asit katalizörlü transesterifikasyon reaksiyonu

Alkali reaksiyonda olduğu gibi, asit proste de teorik orandan fazla alkol kullanıldığında, trigliserit dönüşümünün çok daha iyi olduğu gözlenmektedir. Ancak gliserin kazanımı zorlaşmakta ve bu yüzden alkol hammadde oranının her proses için ayrı düşünülmesi gerekmektedir (Demirbaş, 2005; Marchetti et al., 2005).

Yüksek yağ asidi içeren yağlar baz katalizörlü sistemlerde kullanıldığında, serbest yağ asitleri katalizörle reaksiyona girerek sabun ve su oluşturacaktır. Serbest yağ asitlerinin katalizörle ve alkolle reaksiyonu sırasıyla, Şekil 5.6 ve Şekil 5.7'de görülmektedir.



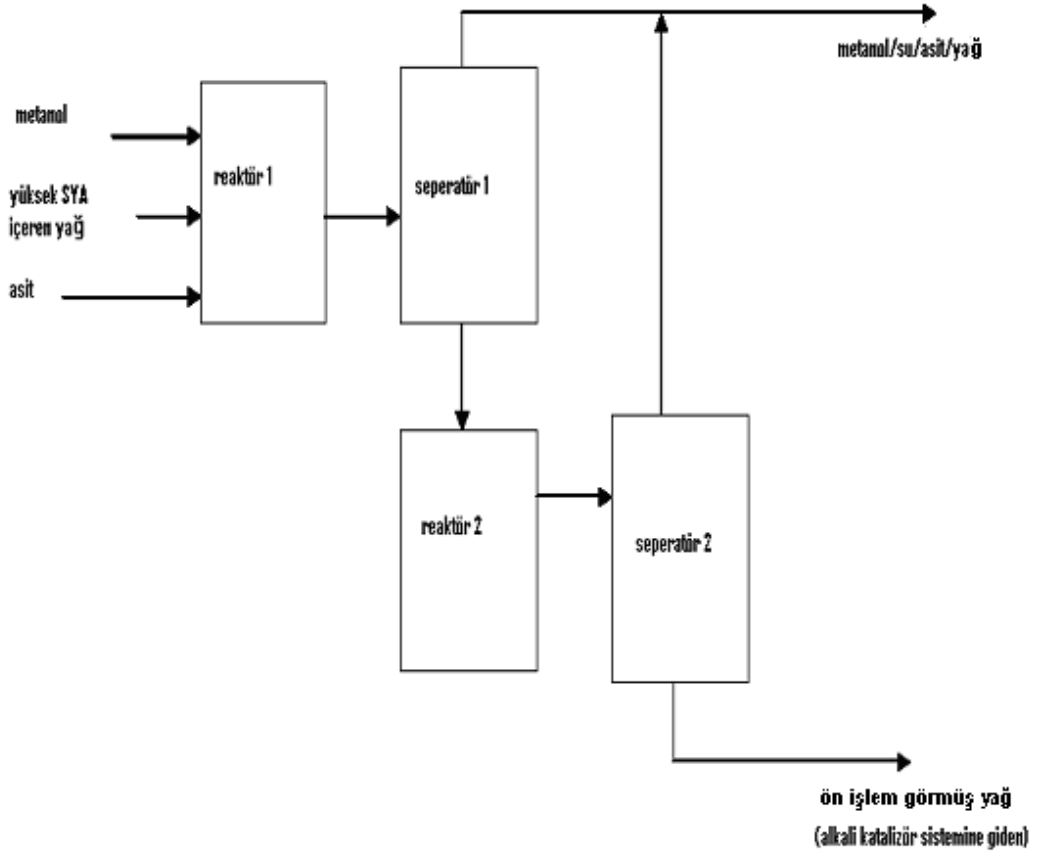
Şekil 5.6 Serbest yağ asitlerinin katalizörle reaksiyonu



Şekil 5.7 Serbest yağ asitlerinin alkolle reaksiyonu

Serbest yağ asidi % 5 üzerindeyse, sabun gliserolün metil esterlerden ayrışmasına engel olur ve suyla yıkamada emülsiyon oluşumuna destek olur. Bu sebeplerden dolayı serbest yağ asitlerini metil estere esterifiye etmek için bir asit katalizör kullanılabilir.

Şekil 5.8’de görüldüğü gibi, bu proses yüksek serbest yağ asitlerini (SYA) metil esterlere çevirmek için yapılan bir ön işlem olarak kullanılabilir ve böylece SYA seviyesi düşürülür. Sonra düşük SYA içeren yağ, bir alkali katalizörle transesterifiye edilip trigliserit ve metil esterlere dönüştürülebilir (Gerpen, 2010).



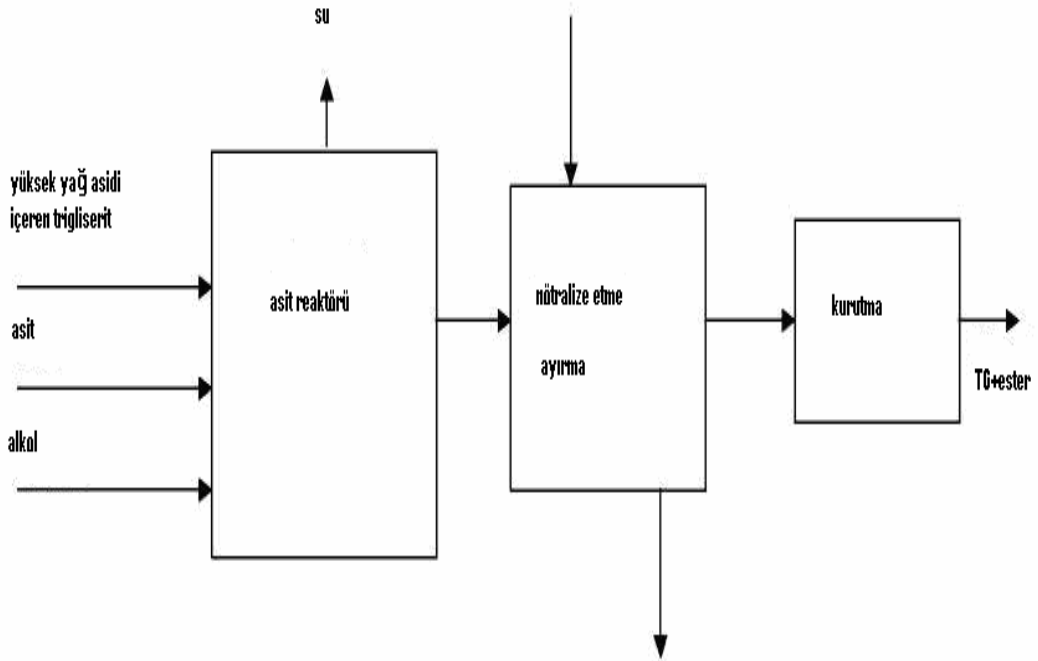
Şekil 5.8 Yüksek serbest yağ asidi içeren sistemler (Fedai, 2006)

Kullanılan bir diğer yöntem de, hammaddeye kostik katarak sabun oluşmasını sağlamak ve sonrasında bu sabunu santrifüj yardımıyla dipten almaktır. Buna kostik sıyırması denir. Bazı trigliseritler de kostik sıyırması esnasında kaybedilebilir. Sabun karışımı, ayrıştırma tankında asitlenerek serbest yağ asitleri ve kaybedilen yağ geri kazanılabilir. Buradan kazanılan yağ kurutularak, sonraki işlemler için transesterifikasyon tankına gönderilir. Böylece tekrar kazanılan serbest yağ asitleri de, asit esterifikasyonu ile metil esterlere dönüştürülebilir. Daha önce de bahsedildiği üzere, asit esterifikasyonu, yüksek serbest yağ asidinin olduğu hammaddelerde bir ön işlem olarak değil de direkt esterifikasyon yöntemi olarak kullanılabilir. Nitekim ucuz fiyatlı yağlar (donyağı, kuyruk yağı), yüksek miktarda serbest yağ asidi içerirler. Hayvan yağı için serbest yağ asidi sınırı % 15' tir, ki bazı yağlar bu değeri aşabilir.

Direkt asit esterifikasyonunun uygulandığı, yüksek yağ asidi içeren yağların kullanıldığı sistemlerde, suyun sürekli olarak reaksiyondan uzaklaştırılması gerekmektedir. Aksi takdirde reaksiyon tamamlanmadan biter.

Ayrıca alkol:serbest yağ asidi oranlarını da yüksek tutmak gerekmektedir. Bu oranlar 20:1; 40:1 civarında değişmektedir. Direkt esterifikasyon sistemi, az miktarda asit katalizör gerektirmektedir.

Asit katalizörlü sistemlerdeki diğer bir uygulamada, başlangıçta katalizör olarak fosforik asit kullanılır. Daha sonra baz basamağında, asidi nötrleştirmek için fazla oranda potasyum hidroksit kullanılır. Tamamlama basamağında ise nötrleşme işleminden artan potasyum hidroksit, yine fosforik asit ile yeterli oranda reaksiyona sokularak işlem tamamlanır. Çözünürlüğü az olan potasyum fosfat tuzları geri kazanılır, yıkanır, kurutulur ve gübrelerde kullanılır (Gerpen et al. 2004). Şekil 5.9'da, asit katalizörlü direkt esterifikasyon prosesinin akış şeması görülmektedir.



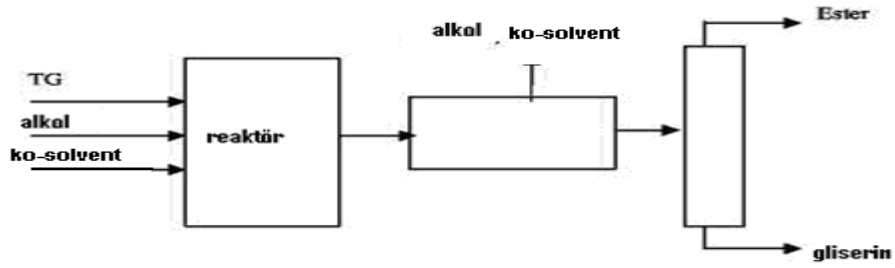
TG: Trigliserit

Şekil 5.9 Asit katalizörlü direkt esterifikasyon prosesi (Fedai, 2006)

5.1.4 Katalizörsüz bioks yöntemi

Alkolün trigliseritlerin içinde az çözünmesinden kaynaklanan uzun reaksiyon süresinin üstesinden gelebilmek için, bir çözücü kullanılması düşünülmüştür. Buna ticari olarak çözüm bulan yöntem, “ Biox Prosesi” dir. Bu proseste, metanolü çözünebilir hale getirmek için tetrahidrofüran kullanılmaktadır. 5-10 dakika gibi kısa sürede tamamlanan bir reaksiyon sonunda ne ester fazda ne de gliserin fazda katalizör kirliliği oluşmadığı gözlenmiştir. Tetrahidrofüranın tercih edilmesinin sebebi; kaynama noktasının, metanolün kaynama noktasına çok yakın olmasıdır. Reaksiyonun tamamlanmasından sonra fazla alkol ve çözünürlüğü artıran tetrahidrofüran tek basamakta geri kazanılır. Bu sistem 30 °C sıcaklık gerektirmektedir. Diğer bir çözünürlüğü arttıran madde

olarak, MTBE (metil tert-bütül eter) kullanılabilir (Gerpen et al. 2004). Şekil 5.10'da katalizörsüz bioks prosesinin akış şeması gösterilmektedir.



TG: Trigliserit

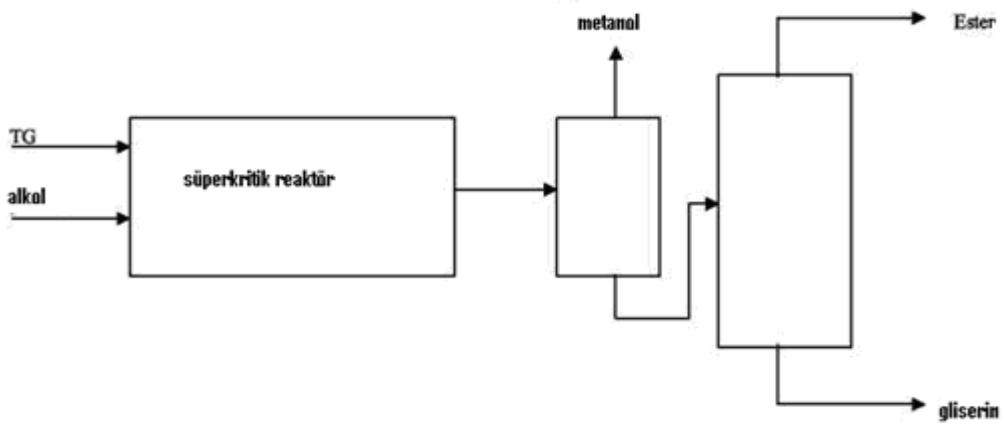
Co-solvent: Çözünürlüğü artırıcı madde

Şekil 5.10 Katalizörsüz bioks prosesinin akış şeması (Fedai, 2006)

5.1.5 Katalizörsüz süperkritik değerli yöntem

Sıvılar ve gazlar, kritik sıcaklık ve basınç değerlerinin üzerine çıktığında farklı özellikler göstermektedirler. Ne sıvı, ne de gaz fazdadırlar, akışkan bir faz olurlar. OH grubu taşıyan su veya birincil alkoller, süper-asit özelliği gösterirler.

Katalizör kullanmayan sistem, yüksek alkol:yağ oranı (42:1) gerektirmektedir. Süperkritik koşullarda (350-400 °C ve >80 atm veya 1200 psi) reaksiyon 4 dakikada tamamlanmaktadır. Şekil 5.11'de akış şeması verilen bu sistemlerin, işletme ve yatırım maliyeti yüksek, enerji tüketimi ise fazladır (Gerpen et al. 2004).



Şekil 5.11 Süperkritik değerli yöntemin akış şeması (Fedai, 2006)

5.2 Kirliliklerin Biyodizel Üzerindeki Etkileri

5.2.1 Sabunlaşmayan madde

Ham soya yağının içinde % 16 oranında sabunlaşmayan madde mevcuttur. Bu madde bileşiminde bitki steroller, tokoferoller, hidrokarbonlar ve çok az miktarda mineraller ve pigmentler bulundurulur. Sabunlaşmayan bu maddeler esterleşme prosesinden etkilenmedikleri için ham yağda buldukları orana yakın miktarda, biyodizel içinde de bulunurlar. Bu maddelerin motor performansına olumsuz etkisi yoktur ancak polar steroller kristallenme sıcaklığının değişmesine neden olabilirler (Fedai, 2006).

5.2.2 Su

Su, yakıt kirliliğinin temel kaynaklarından biridir. Yakıt tamamen sudan arındırılmış olmalıdır. Ancak depolama tanklarında hava açıklıklarından, havadaki nem tanka nüfuz edebilir veya tankların temizliği esnasında bir miktar su kalabilir.

Yakıt içindeki su iki soruna neden olur. Bunlardan biri motor yakıt sistemi elemanlarını korozyona uğratmasıdır. Su zamanla asidik hale gelir ve yakıt depolarında korozyon oluşmaya başlar. Diğer bir sorun ise mikroorganizmalar için uygun bir ortam olmasıdır. Yakıt deposunun dibine biriken suyla yakıt arasındaki yüzeyde maya, mantar ve bakteriler yaşayabilir. Bu organizmalar çamur oluşturarak filtrenin tıkanmasına neden olurlar. Bazı organizmalar ise sülfürü, sülfürik aside dönüştürerek yakıt tanklarında metal korozyonuna neden olabilirler (Fedai, 2006).

Su, yakıtta; çözülmüş halde veya asılı zerrecikler halinde olmak üzere iki temel yapıda bulunur. Biyodizel genelde suda çözünmez olarak bilinmesine rağmen dizel yakıtta göre daha fazla su alır. Biyodizel yaklaşık 1500 ppm kadar çözülmüş su içerirken, bu değer dizel yakıt için yalnızca 50 ppm gibi düşük bir değerdir. ASTM D 975 dizel standartı ve ASTM D 6751 biyodizel standartında su miktarı 500 ppm olarak belirtilmektedir. Bu nedenle depolama tanklarının altından su birikintileri sürekli alınmalı, havalandırma açıkları ve borulardan yağmur sularının girmesi önlenmelidir (Gerpen et al.,1996).

5.2.3 Serbest gliserin

Son ürün olarak elde edilen biyodizeldeki gliserin miktarı olarak ifade edilir. Gliserin biyodizelde çözünmez, bu yüzden tamama yakını dinlendirme ya da santrifüjle alınabilir. Fakat serbest gliserin, asılı kalmış damlacıklar veya çok küçük miktarda çözülmüş halde biyodizelde bulunabilir. Alkol, gliserinin biyodizeldeki çözünürlüğünü artırıcı bir rol izleyebilir. Yakıt içindeki serbest gliserin, motorda birikinti oluşmasına neden olur. Ayrıca, tankın dibinde birikmeye meyilli olduğundan yakıt depolama tanklarında dinlenirken kıvamlı bir

karişim oluşturarak yakıt filtrelerini tıkeyabilmekte ve motorda yanma sorunları yaratabilmektedir (Gerpen et al.,1996).

5.2.4 Monogliserit ve digliseritler

Transesterifikasyon reaksiyonu tam anlamıyla gerçekleşmediğinde ortamda trigliseritler, digliseritler ve monogliseritlerden oluşan bir karişim olacaktır. Tüm bu bileşiklerin her biri, hala serbest hale gelmemiş bir gliserin içermektedir. İşte bu bileşiklerdeki gliserinler bağlı gliserin olarak tanımlanır. Bağlı gliserinin serbest gliserine eklenmesiyle toplam gliserin miktarı bulunur. Yüksek erime noktası, polar karakterleri nedeniyle monogliseritler (MG) ve Digliseritlerin (DG) yakıtta kristallenmelerine neden olabilmektedir. Kristallenmelerden dolayı yakıt filtrelerinde tıkanmalara yol açabilirler. DG' ler MG' lerden daha düşük bir kristallenme sıcaklığı gösterirler.

Gerpen ve ark.(1996) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, 1 no.lu, 2 no.lu ve % 20 katkılı dizel ile % 100 biyodizele kütlece % 0, % 0,1, % 0,5 , % 1, % 2, % 3, % 5 oranında MG eklenerek incelemeler yapılmıştır. 40 °C' de % 2 ,% 3, % 5 oranında MG karişımlarının kristallenmeye yol açtığı gözlenmiştir. DeneySEL sonuçlar MG yüzdesinin artmasıyla viskozitenin arttığını göstermiştir.

5.2.5 Alkol

Metanol ve etanol, biyodizel üretiminde yoğun olarak kullanılan alkollerdir. Polar gliserin fazında daha znr oldukları için gliserin ayırıtılırken ayrılırlar. Ancak ayırmadan sonra, biyodizel % 2-4 oranında metanol içerir, ki bu da fazla alkolün yaklaşık % 40 oranında ester fazında bulunması demektir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra, biyodizel suyla yıkanınca alkol suyun içinde kolayca znebilir olduğu için alkolün çoğu suyla giderilir. Biyodizelin kurutulması sırasında uygulanan vakum işlemiyle de, uzaklaştırılan suyla birlikte bir miktar daha kalmış olan alkol uzaklaşacaktır.

Alkol miktarından etkilenecek tek parametre parlama noktasıdır. Avrupa biyodizel standartlarına göre yakıt içinde kalan alkol miktarı sınırı % 0,2'dir, fakat bu ASTM standartlarına dahil değildir. Testler % 1 oranındaki metanolun bile biyodizelin parlama noktasını 170 °C' den 40 °C'ye dşrdğun göstermiştir. Bu nedenle ASTM standartlarına göre parlama noktası 130 °C olarak kabul edilerek, alkol miktarının < 0,1 olması istenmektedir. Kalıntı alkolün genelde yakıtın performansına negatif bir etkisi yoktur (Gerpen et al.,1996).

5.2.6 Serbest yağ asidi, sabun ve katalizör

Serbest yağ asidi, sabun ve katalizör birbirleriyle bağlantılı oldukları için beraber incelenirler. Biyodizel retiminde genellikle sodyum metoksit, sodyum hidroksit, potasyum hidroksit gibi baz katalizörler yaygın olarak kullanılır. Herhangi bir yağ asidi, baz katalizörle birleşerek sabun oluşturur. Bu sabun ve

kalan katalizör yıkamayla uzaklaştırılır. Bu kirlilikle ilgili en büyük sıkıntı, yakıt motorda yandığı zaman katalizör veya sabundan kalan metallerin küle dönüşmesi ve bunlarında tortu şeklinde birikmesidir. Katalizörler hakkında bir ASTM kriteri olmamasına rağmen, sülfat külü olarak bir limiti vardır. Kül fazlası motorda yüksek aşınmalara neden olur. Avrupa EN 14214 standardı, kalsiyum, magnezyum ve alkali metallerden sodyum ve potasyuma limitler getirmiştir (Gerpen et al.,1996).

5.2.7 Depolama kararlılığı

Biyodizelin kalite kriterlerinden biri de, depolama kararlılığıdır. Depolama kararlılığı, yakıtın uzun zamanlı depolanmasında kimyasal değişikliklere karşı dayanma becerisi olarak ifade edilir. Bu genelde sıcak ve soğuk koşullar altında ısıl kararlılığı, oksidasyon ve polimerizasyon direncini, depolama esnasındaki mikrobiyal aktiviteyi ve su absorpsiyonu gibi olayları kapsamaktadır (Meher et al., 2006).

Biyodizelin yağ asidi bileşimi, havaya karşı direncinin tespitinde önemli bir faktördür. Genellikle çoklu doymamış yağ asitleri (C18:2 linoleik asit; C18:3 linolenik asit) oksidasyona en duyarlı olanlardır. İki veya daha fazla çift bağ bulunduran yağ asitleri zincirinin doğal aktifleme özelliği bulunmaktadır. Mesela iki çift bağ bulunduran linoleik asit, tek çift bağ bulunduran oleik asitten daha fazla oksitlenme özelliğine sahiptir. Belli metallerin varlığıyla (depolama tanklarının yapıldığı malzeme düşünülürse) katalize olabilirler ve alev alırlar. Oksidasyon metil esterin kimyasal yapısını değiştirir ve biyodizel özelliğini bozar. Yakıtın oksidasyonu sonucu oluşan kimyasal değişimler, hidroperoksitleri ortaya çıkarır ve bu devamında kısa zincir yağ asitleri, aldehitler ve ketonlar oluşturur. Oluşan hidroperoksitler, esterlerin polimerizasyonuna neden olurlar ve çözünmeyen madde ile tortu oluştururlar. Bu da, yakıt sisteminde özellikle yakıt enjeksiyon pompasında sorunlar yaşanmasına neden olur. Aynı zamanda oksidasyon, genelde asit değerinin artması ve kıvamın değişmesiyle anlaşılır. Genelde bu değişiklikler biyodizelin renginin sarıdan kahverengiye koyulaşması ve boya kokusunun yayılmasıyla da desteklenir. Eğer su varsa, esterler uzun zincirli serbest yağ asitlerine hidrolize olmakta ve bu da asit değerinin artmasına yol açmaktadır (Hammond et al., 1997; Srivasta and Prasad, 2000; Gerpen, 2010).

BHT(bütil hidrotoluen) ve TBHQ (t-butil hidrokin) gibi katkı maddeleri, gıda sektöründe sıkça kullanılmaktadır ve bunların biyodizel depolamada da etkili olduğu gözlenmiştir. Soyadan üretilen biyodizel daha fazla antioksidan (tokoferol, örnek olarak E vitamini) içerir, ki bu da oksidasyona karşı biraz daha fazla koruma demektir(bazı tokoferoller yağı rafine ederken kaybedilir). 6 aydan daha fazla depolanacak dizel ya da biyodizele antioksidan katkı maddesi katılması önerilmektedir (Gerpen, 2010).

6. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Dizel motorlarında ayçiçeği, yerfıstığı, susam, zeytin, palmiye, pamuk, soya fasulyesi ve kanola yağı gibi bitkisel yağların ve bu yağların esterlerinin alternatif yakıt olarak kullanılabilmesi üzerine çok sayıda çalışma yapılmıştır.

Akçay (2006) tarafından yapılan çalışmada, soya yağının bazik katalizli ester değişimi reaksiyonunda, reaksiyon şartları değiştirilerek soya yağı metil esteri için en uygun reaksiyon koşulları belirlenmiştir. Bu amaçla reaksiyon süresi, sıcaklık, katalizör ve metanol miktarları değiştirilerek, soya yağının ester değişimi reaksiyonu yürütülmüştür. Elde edilen optimum reaksiyon koşullarının 50g ham soya yağı için; 60 °C sıcaklıkta, 13 g metanol ve 0,5 g KOH kullanılarak gerçekleştirilebileceği belirlenmiştir. Yine aynı koşullarda fındık, zeytin, mısır yağları için ester değişim reaksiyonu gerçekleştirilmiştir.

Alptekin ve Çanakçı (2008) , biyodizelin, dizel motorları için bitkisel veya hayvansal yağlar gibi yenilenebilir kaynaklardan üretilebilen alternatif bir yakıt olduğunu, Türkiye’de ayçiçek ve pamuk yağının üretilen bitkisel yağların başında geldiğini, dizel motorlarında biyodizel kullanımının hem ekonomik hem de çevresel bakımdan büyük yararlar sağlayacağını belirtmişlerdir. Bu nedenle, ülkemizde üretilen yağların biyodizel üretiminde kullanılabilirliğinin araştırılması ve bu konuya yönelik çalışmaların artırılması gerektiği üzerinde durulmaktadır.

Fedai (2006) tarafından yapılan bir çalışmada, kanola yağı metil esteri eldesinde sıcaklık, katalizör derişimi, alkol oranı ve reaksiyon süresi gibi parametreler açısından bu reaksiyonun optimum koşulları belirlenmeye çalışılmıştır. Baz katalizörlü transesterifikasyon yönteminin uygulandığı çalışmada reaksiyon sırasında oluşan safsızlıkları gidermek amacıyla yaygın olarak kullanılan su ile yıkama işleminin yerine, magnezyum silikatla saflaştırma yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem kuru yıkama adı verilmektedir. Üretilen numunelerin ester, linolenik, mono-, di-, trigliserit, serbest ve toplam gliserin miktarları, viskozite, yoğunluk, soğukta filtre tıkanma noktası ve alevlenme noktası analizleri yapılmıştır. Analizlerin sonuçlarına göre kanola yağından biyodizel üretiminde optimum reaksiyon koşullarının 55 °C’de, % 25 metanol ve % 1,05 NaOH kullanılarak 1 saat reaksiyon süresinde gerçekleştiği belirlenmiştir.

He ve Bao (2002), kanola yağı ile dizel yakıtı karışımını tek silindirli bir dizel motorda test ettikleri ve dizel motor için alternatif yakıt kaynağı olarak kanola yağının umut verici olduğunu, motor yapısında hiçbir değişiklik yapmadan dizel yakıtı olarak kullanılabilmesini belirtmişlerdir. Ayrıca kolza yağının yüksek viskozitesinin, bu yakıtı geniş çaptaki uygulamalardan alıkoyan çok önemli bir problem olduğu ifade edilmiştir.

Fort ve Blumberg (1982), 8 farklı yakıt kullanarak kısa ve uzun (200 h) zamanlı motor performans ile emisyon testleri yapmışlardır. Kullanılan bu yakıtlar; 2 D dizel yakıt, % 30, % 50, % 65, % 80 pamuk yağı-dizel karışımları,

% 50 - % 50 pamuk yağı-transesterifiye pamuk yağı karışımı, % 50 -% 50 transesterifiye pamuk yağı- dizel ve % 100 pamuk yağı metil esteri şeklindedir. Yapılan çalışma sonucunda, kısa dönem testlerin uzun döneme göre daha başarılı olduğu gözlenmiştir. Uzun dönem testlerinde karbon birikimi, yanma odasında kül ve aşınma gözlenmiş, yakıt sisteminde yapışkan bir tabaka oluşmuştur.

Keven (2005) tarafından yapılan çalışmada, ham fındık yağından fındık yağı etil esteri elde edilmiş ve belirli oranlarda motorin ile karıştırılmıştır. Elde edilen bu karışım yakıtlar tek silindirli, dört zamanlı, direkt püskürtmeli bir dizel motorunda kullanılarak, bunların motor performansı ve egzoz emisyonları üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Sonuç olarak fındık yağı etil esteri ile motorin karışımlarının, yakıt enjeksiyon sisteminde yakıtın cinsine göre gerekli düzenlemeler yapıldıktan sonra dizel motorlarında kullanılabileceği ifade edilmiştir.

Moser (2009) yaptığı çalışmada, bitkisel ve hayvansal yağların mono alkil esterleri olarak açıklanan biyodizelin cazip çevreci özelliğiyle dizel yakıtın bir alternatifi olduğunu; transesterifikasyon yöntemiyle bir monohidrik alkol (genellikle metanol) ile üretilmiş biyodizelin doğal kayganlık, düşük toksisite, yenilenebilir ve yerli hammadde üretilme, yüksek parlama noktası ve biyolojik bozunabilirlik, nerdeyse yok denilebilecek kükürt içeriği ve daha düşük egzoz emisyonları gibi birçok önemli teknik avantajları olduğunu; yüksek hammadde maliyeti, alt depolama ve oksidatif kararlılık, düşük hacimsel enerji içeriği, düşük alt sıcaklık değeri ve bazı durumlarda daha yüksek NO_x egzoz emisyonları gibi önemli dezavantajlara sahip olduğunu belirtmiştir.

Ölçüm (2006), petrol ürünleri tüketiminin büyük kısmını motor yakıtlarının oluşturduğu ülkemizde, kara taşımacılığı ve tarımda yaygın olarak dizel motorlarının kullanılmasının, dizel yakıt tüketimindeki payını arttırdığını, ülkemiz dizel yakıt üretiminin tüketimi karşılamaktan uzak olmasının, yeni ve yenilenebilir kaynaklardan elde edilecek alternatif yakıtları önemli hale getirdiğini, bu yakıtların başında da dizele rakip olabilecek biyodizelin geldiğini belirtmiştir.

Yağız (2006), tarafından yapılan çalışmada, transesterifikasyon reaksiyonunda kullanılan lipazın tutuklanması için hidrotalsit ve dört ayrı çeşit zeolit (13-x, 5A, FM-8 ve AW-300) denenmiş ve hidrotalsitin zeolitlere göre daha etkin olduğu görülmüştür. Elde edilen sonuçlara göre en iyi adsorplanan protein miktarının (Pg), 13 mg/g ile hidrotalsitin 4 °C' deki tutuklanması sonucu elde edildiği belirtilmiştir. Bu değer, zeolitlerde 9 mg/g olan miktara göre daha yüksektir ve en yüksek tutuklanma verimi hidrotalsitte % 95,8 iken, zeolit çeşitlerinde sadece %56,1 olarak elde edilmiş ve lipaz tutuklanması için hidrotalsit kullanılmasının daha verimli olduğu bildirilmiştir.

Saka ve Kusdiana (2001), yağ ve metanolün katalizöre gerek kalmadan reaksiyona girebileceğini ortaya koymuşlardır. Böylece suyla yıkama aşamasına gerek olmayacağı, ancak bu şartları sağlamak için, reaksiyon koşullarının 300-350 °C' de ve metanol-yağ molar oranının 42:1 olması gerektiği

belirtilmektedir. Yapılan çalışmada reaksiyon 120 s gibi kısa bir sürede gerçekleşirken, çok saf bir son ürün elde edilmiş ve metil ester dışındaki bileşiklerin çok az miktarda olduğu gözlenmiştir.

Dasari ve ark. (2003), 120-180 °C arasındaki sıcaklıklarda katalizör kullanmadan reaksiyon hızlarını ölçmüşlerdir. Yapılan çalışmada reaksiyon kabı yüzeyindeki katalitik etkilerin, yüksek sıcaklıktan olumsuz etkilendiği vurgulanmıştır. Yüzey reaksiyon etkisinin dahil edilmemesinin, reaktörlerin yüzey alanının hacim oranına bağlı olarak dengelenmesinde sorun yaratabileceği üzerinde durulmaktadır.

Zhou ve ark. (2003), transesterifikasyon hızını artırmak için bir teknik geliştirmişlerdir. İlk aşamalarda reaksiyon, alkolün özellikle metanolün yağda düşük çözünürlüğüyle sınırlıdır. Boocock (2003), bir kosolvent ekleyerek tek fazın yaratılmasını önermektedir. Bu olay reaksiyonu oldukça hızlandırmakta ve reaksiyon birkaç dakikada tamamlanmaktadır. Yüksek serbest asitli hammaddelerin ön işlemleri ve diğer alkoller için bu sistem kullanılabilir. Bu metotla ilgili ilk kaygı, kaynama noktası alkole yakın bir kosolvent seçilerek basitleştirilecek olsa da, kosolventin elde edilmesinde ve geri dönüşümünde karışıklık yaratacak olmasıdır. Ayrıca önerilen kosolventlerin (tetrahidrofur, metil tersiyer bütül eter) risk seviyesi de başka bir sorundur.

Tashtoush ve ark. (2004), atık hayvansal yağın etil ve metil estere dönüşümünü ve optimum koşullarını incelemişlerdir. Etanol, metanole göre daha yüksek dönüşüm ve daha düşük viskozite sağlamıştır. Sıcaklık değeri, her ikisinin esterlerinde önemli bir etki yaratmamıştır. Fakat yüksek sıcaklıklarda maksimum dönüşümüne ulaşmak için gereken süre kısalmış ve maliyet artmıştır. Yapılan deneyler sonucunda optimum sıcaklık 50 °C, optimum süre ise 2 saat olarak elde edilmiştir.

Vicente ve ark. (2004), ayçiçeği yağı metanolizinde farklı baz katalizörlerini karşılaştırmışlardır. Kullandıkları katalizörler; soydum metoksit, potasyum metoksit, sodyum hidroksit ve potasyum hidroksittir. Bütün katalizörlerde kütlece yaklaşık % 100 dönüşüm elde edilmiş, ancak sodyum hidroksitin kullanıldığı reaksiyonların en hızlı olduğu gözlenmiştir. Kütle denkliliğine göre ürün kayıplarının, trigliserit sabunlaşması ve metil esterin gliserin içinde çözünmesine bağlı olduğu bulunmuştur.

Savarache ve ark. (2005) tarafından bitkisel yağ metil esteri üretiminde, mekanik karıştırıcı yerine ultrasonik enerji (yüksek frekanslı ses dalgaları) kullanılmış ve reaksiyon süresinin 10-40 dakika arasında azaltıldığı saptanmıştır. Gerekli olan katalizör miktarının da, 2-3 kat daha azaldığı belirlenmiştir.

Kalam ve Masjuki (2002), palm yağından biyodizel elde ederek yakıt özellikleri ve motor performansını incelemişlerdir. Yapılan bu çalışmada palm yağı metil esterine antikorozyon katkı maddeleri eklenerek, dakikada 800-3600 devir ile % 50 kısma valfi konulup motor performansı, egzoz emisyonu ve

aşınma- dayanıklılık özellikleri irdelenmiştir. Sonuç olarak biyodizelin motorda yağlayıcılık özelliği olduğu ifade edilmiştir.

Tomasevic ve Marinkovic (2003), yaptıkları çalışmada kızartma yağının metanolizini incelemişlerdir. Ürün verimi ve saflığını etkileyen yağ kalitesi, yağ alkol oranı, baz katalizör konsantrasyonu, sıcaklık ve reaksiyon süresi gibi transesterifikasyon reaksiyon koşulları belirlenmiştir. 25 °C sıcaklıkta farklı yağlar kullanarak, % 0,5-1,5 potasyum hidroksit veya sodyum hidroksit eşliğinde reaksiyon gerçekleştirilmiştir. % 1 oranda potasyum hidroksitle 25 °C, 6:1 yağ alkol molar oranında, 30 dakika reaksiyon süresinde üretilen biyodizelin dizel motorunda yakıt olarak kullanıma uygun olduğu saptanmıştır.

Antolin ve ark. (2002), ayçiçek yağı transesterifikasyonu ile biyodizel üretiminin optimizasyonunu incelemişlerdir. Yüksek kalitede biyodizel elde etmek için reaksiyon sıcaklığı, reaksiyona giren maddelerin oranları ve saflaştırma gibi konulara dikkat edilmiştir. Buna göre üretilen metil esterlerin viskozitesi, parlama noktası, soğuk filtre tıkanma noktası ve asit değeri gibi özellikleri bulunmuştur. En iyi ürün 3:1 oranında metanol ile kütlece % 0.28 oranında KOH kullanılan 70 °C sıcaklıkta ve iki yıkama (biri fosforik asit katılmış suyla, diğeri saf suyla) yapılan koşullarda elde edilmiştir. Sonuçlar, optimum koşullarda üretilen biyodizelin, fosil yakıtların yerini alabileceğini göstermektedir.

Ramadhass ve ark. (2005), yüksek serbest yağ asidi içeren kauçuk tohumu yağından biyodizel üretimi üzerine çalışmışlardır. Yüksek yağ asidi içeren kauçuk yağını mono esterlerine dönüştürmek için, iki basamaklı bir transesterifikasyon prosesi uygulamışlardır. İlk aşamada asit katalizli esterifikasyon ile serbest yağ asidi bileşimi % 2' nin altına düşürülmüş, ikinci aşamada ise transesterifikasyonla birinci aşamada elde edilen ürünler monoesterlere ve gliserine dönüştürülmüştür. Maksimum dönüşüm 45 ± 5 °C' de gerçekleşmiştir. Reaksiyonu etkileyen en önemli parametrelerin molar oran, katalizör miktarı, tepkime sıcaklığı ve süresi olduğu vurgulanmaktadır.

Al-Widyan ve Al-shyouch (2002), atık palm yağından biyodizel sentezini incelemişlerdir. Bu çalışmada H_2SO_4 , farklı konsantrasyonlarda HCl ve farklı alkol seviyelerinde etanol kullanılmıştır. Yüksek konsantrasyonda (1,5-2,25) katalizör kullanıldığında, reaksiyon daha kısa sürede tamamlanmış ve daha düşük spesifik yoğunluk sağlanmıştır. 2,25 M kullanıldığında H_2SO_4 ile HCl' e göre daha iyi bir performans elde edilmiştir. En iyi reaksiyon koşulları 2,25 M H_2SO_4 ile %100 fazla alkol kullanıldığında elde edilmiş ve bu koşullarda spesifik yoğunluğun 3 saatlik bir reaksiyon süresi içinde 0,916 dan 0,8737'ye düştüğü gözlenmiştir.

Allen ve ark. (1999), biyodizel yakıtların serbest yağ asidi kompozisyonu yardımıyla viskozitelerini tahmin etmek için logaritmik ifadeler geliştirmişlerdir. Serbest yağ asidi tayini gaz kromatografi cihazı kullanılarak yapılmıştır. Viskoziteler hesaplandığında, doymamışlık derecesi arttıkça viskozitenin düştüğü gözlenmiştir. Ayrıca çok küçük miktarlardaki gliserit kirliliğinin bile viskoziteyi etkilediği saptanmıştır.

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

Hu ve ark. (2005), biyodizelin yağlayıcılık özelliğine etki eden faktörleri incelemişlerdir. Yapılan çalışmalar sonucunda, serbest yağ asitleri ile digliseritlerin monogliseritler kadar etkili olmadığı, trigliseritlerin ise hiçbir etkisinin bulunmadığı saptanmıştır.

Bournay ve ark (2005), transesterifikasyon reaksiyonunda sodyum ve potasyum hidroksit gibi homojen bir katalizör yerine heterojen katalizör kullanmışlardır. Katalizör olarak çinko ve alüminyum oksit karışımı baz alınmıştır. Bu prosesle ilgili 2 sabit yataklı reaktörlü bir pilot ölçekli tesis tasarlanmıştır. Üretilen metil ester yüzdesi % 98,3' e ulaşmıştır. Biyodizel prosesinde diğer bir ürün olan gliserinin saflığı, normal proseslerde % 80 iken, bu proseste % 98' e ulaşmıştır.

Bondioli ve ark (1995), kanola yağı metil esterinin kontrollü depolama koşullarındaki davranışlarını incelemişlerdir. Yapılan çalışmada, 20-40 °C sıcaklık aralığında ve farklı su oranlarında 180 günlük periyotta depolama yapılarak, peroksit ve asit değerleri ölçülmüştür. Yakıt, cam ve demir tanklarda depolanmıştır. Yapılan gözlemler sonucunda kanola metil esteri oksidasyonunun depolama tankı yapısına ve sıcaklığa bağlı olarak değiştiği gözlenmiştir.

Gerpen ve Mendes (2005), yaptıkları bir çalışmada 20 galon soya yağı metil esterini suyla yıkayarak, 20 galonu da magnesolle saflaştırmışlardır. Biyodizel içine kütlece % 1 magnesol koyup, 77 °C de 20 dakika karıştırıp daha sonra filtreden geçirmişlerdir. Analiz sonuçlarına göre her iki metotla da saflaştırılan biyodizelin ASTM-D 6751 standardına uyduğu fakat magnesol kullanılan biyodizelin çok daha düşük miktarda sabun ve sodyum içerdiği ve ayrıca çok daha yüksek bir oksidasyon kararlılığına sahip olduğu görülmüştür (Bryan, 2005).

Demir (2009) tarafından yapılan bir çalışmada, ülkemizde özellikle Ege Bölgesi' nde önemli bir potansiyele sahip olan pamuk yağından, transesterifikasyon yöntemi ile pamuk yağı metil esteri (PYME) elde edilerek motor yakıtı olarak kullanılmış ve motor performans testleri yapılmıştır. Yakıtın eldesi için laboratuvar koşullarında 150 L kapasiteli, kırsal kesimde kullanılabilirliğe yönelik küçük ölçekli bir biyodizel üretim sistemi tasarlanmış ve Ege Üniversitesi Güneş Enerjisi Enstitüsü Biyokütle Enerji Teknolojileri Araştırma Laboratuvarı' nda kurulmuştur.

İleri (2007) tarafından mevcut laboratuvar koşullarında ham kanola yağından üretilen biyodizel, test amaçlı kurulmuş motorda denenmiş ve elde edilen sonuçlara göre, kanola yağı metil esteri ile elde edilen moment değerinin, dizel yakıt ile elde edilen değere göre % 0,5 oranında azaldığı görülmüştür. Güç değerlerinin de % 1,21 oranında azalmasıyla birlikte saatlik yakıt tüketiminin arttığı belirlenmiştir.

Dinçbaş (2007) tarafından soya yağı metil esterinin uzun süreli kullanımının dizel motoru üzerindeki etkisini koymak amacıyla yapılan çalışmada, dört zamanlı, dört silindirli, direk püskürtmeli ve turboşarjlı bir dizel motor kullanılmıştır. Metil alkol ve NaOH(sodyum hidroksit) kullanılarak soya yağından transesterifikasyon yöntemi ile SME(soya yağı metil esteri) elde edilmiştir. Test motoru TS 1231' e göre 100 saatlik dayanma testine tabi tutulmuş ve sökülüştür. Bu motorda SME kullanımı sonucunda silindir yüzeylerinin çok temiz kaldığı belirlenmiştir.

7. MATERYAL ve METOT

Ege Üniversitesi Güneş Enerjisi Enstitüsü'nde yapılan bu çalışmada bitkisel yağlardan elde edilen ester ürünlerin dizele alternatif yakıt olarak uygunluğunun incelenmesi ve ayrıca pamuk yağından elde edilen biyodizelin saflaştırılmasında geleneksel suyla yıkamanın yanı sıra magnesol ve zeolit adsorbanıyla kuru yıkama yöntemlerinin de etkilerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu nedenle üretilen PYME'lerin yoğunluk, viskozite, akma noktası, toplam serbest gliserin, asit değeri, ester içeriği gibi bazı yakıt özellikleri belirlenmiştir.

7.1 Materyal

Bu çalışmada kullanılan nötr pamuk yağı, Bağ Tarım ve Gıda San. Tic. T.A.Ş' den temin edilmiştir. Yağın yoğunluğu yaklaşık 0,914 g/ml olarak ölçülmüştür.

Ham pamuk yağının yakıt özellikleri Çizelge 7.1'de verilmiştir.

Çizelge 7.1 Ham pamuk yağının özellikleri (Çelik, 2005)

Özellik	Birim	Değer
Yoğunluk	kg/m ³	0.922
Kinematik Viskozite	mm ² /s 40 °C	33.5
Setan sayısı	--	41.8
Akma Noktası °C	°C	-15.0
Bulutlanma Noktası °C	°C	1.70
Üst Isıl Değer(MJ/kg)	MJ/kg	38.25
İyot Değeri	---	90-119
Kül Yüzdesi	% (kütleli)	0.01
Kükürt Miktarı	% (kütleli)	0.028
Karbon Oranı	% (kütleli)	74.2
Su Yüzdesi	% (kütleli)	0.02
Sabunlaşma Sayısı	---	194-196
İyot Sayısı	---	103-111
Reichert Micissl Sayısı	---	0.95
Asetil Sayısı	---	21-25

Çalışmada SIGMA- ALDRICH marka olup \geq % 99.9 saflıkta metanol kullanılmıştır.

Sodyum hidroksit ise Riedel-deHaen firmasından alınmış olup pul şeklindedir.

Magnezyum silikat, yüksek adsorblama özelliğine sahip, beyaz renkli, ince toz halinde kokusuz, tatsız bir maddedir. Kimyasal formülü MgO₂.6SiO dur. Amerikan Dallas Grup tarafından biyodizel saflaştırma adsorbanı olarak pazarlanmaktadır. Biyodizelin kalitesini, metil ester içindeki safsızlıkları

temizleyerek artırmaktadır. Bu sayede ASTM D-6751 ve diğer endüstriyel standartlara uygun biyodizel üretimi garanti edilmektedir.

Zeolitler kristal yapıda hidrasyona uğramış alüminyum silikatlardır. Milyonlarca yıl evvel, volkanların patlaması ile ortaya çıkan kül ve lavların, göl ve ya deniz suları ile kimyasal reaksiyona girmesi sonucu oluşmuşlardır. Zeolitlerin oluşumu sırasındaki sıcaklık, jeolojik konum, su/kül oranı gibi değişiklikler onların kompozisyonlarına benzersiz özellikler katar. Farklı kompozisyonlara sahip 42 zeolit türü vardır. Klinoptilolit, endüstriyel boyutta en çok kullanılan ve en fazla ticari öneme sahip türüdür. Manisa/Gördes havzasında bulunan klinoptilolit rezervi oldukça yüksektir.

Klinoptilolit, doğal zeolitler arasında en yaygın olarak kullanılması (Sampson, 2004; Koçar'dan, 2007), oluşumu, ekonomik olarak işletilebilirliği ve homojen olması yönleri ile doğal zeolitlerin başlıca mineral grubudur. Klinoptilolit, hoylandit ile aynı grup zeolit minerali olmasının yanı sıra fiziksel ve kimyasal özellikleri farklıdır. Klinoptilolit'in Si/Al oranı, 4.25- 5.25 aralığındadır. Yapısındaki su % 14 kadar olup, kristal kafesin bozulduğu asit çözelti pH'ı 2'dir. (Ames, 1960; Koçar'dan, 2007). Klinoptilolit, silika bakımından hoylandite göre daha zengin olduğundan ısıya karşı daha fazla dayanıklıdır (Barrer and Coughlan, 1968; Koçar'dan, 2007).

Türkiye'de 1990'lı yılların sonlarına doğru klinoptilolit madeni, ülke gündeminde önemini hissettirmeye başlamıştır. İlk uygulama alanı, hayvan yemi katkısı olarak kullanımınıdır. Buna paralel olarak tarımda gübre katkısı olarak da değerlendirmeye alınmıştır. Bunu, mineralin amonyum değişim kapasitesinin yüksek olması özelliği ile ağıl, evcil hayvan ortamları gibi koku giderimi ve sterilizasyon gerektiren ortamlarda kullanımı izlemiştir (Koçar, 2007).

Bu çalışmada kullanılan klinoptilolit özellikleri Çizelge 7.2'de verilmiştir.

Çizelge 7.2 Klinoptilolitin özellikleri(Esenli, 1999)

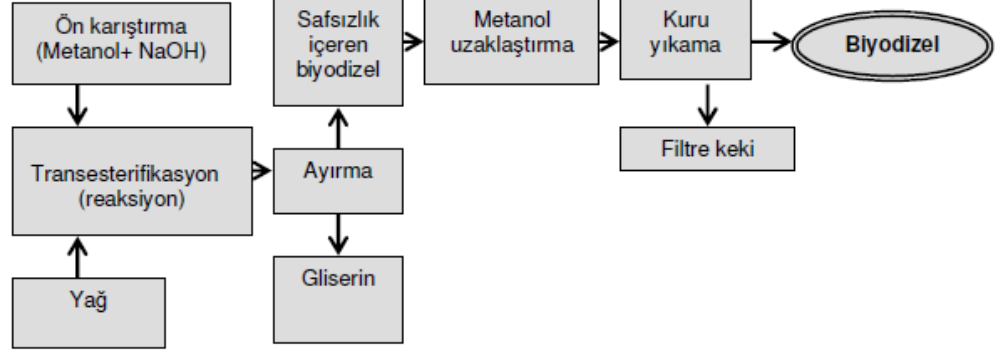
Zeolit	Birim Hücre İçeriği	Boşluk Hacmi(%)	İyon Değişimi (meq/g)
Klinoptilolit	(Na,K) ₆ (Al ₆ Si ₃₀ O ₇₂).24H ₂ O	34	2,54

7.2 Metot

DeneySEL çalışmalarda transesterifikasyon reaksiyonu için literatürdeki çalışmalara bakılarak en uygun alkol molar oranı, katalizör miktarı, tepkime sıcaklığı ve süresi tespit edilmiş ve sabit tutulmuştur.

7.2.1 Pamuk yağı metil esterinin (PYME) elde edilmesiyle ilgili işlemler

Bu çalışmada kullanılan pamuk yağının asitlik değeri % 2'den az olduğu için, baz katalizörlü transesterifikasyon yöntemi uygulanmıştır. PYME elde edilmesinde uygulanan proses akım şeması Şekil 7.1'de görülmektedir.



Şekil 7.1 Biyodizel proses akım şeması

Ön işlem:

Kullanılan pamuk yağı içinde taşıma ve depolamadan kaynaklı su bulunabileceği ve bulunan suyun sabunlaşmaya neden olabileceği düşünülerek öneriler doğrultusunda (Fedai, 2006) yağa ön işlem uygulanmıştır. Bu amaçla yağ, suyun kaynama noktasından yüksek bir sıcaklığa (110 °C) getirilerek yaklaşık 1 saat ısıtılmış ve böylece yağın içindeki suyun buharlaşması sağlanmıştır. Daha sonra 1 gün dinlenmeye bırakılmıştır.

Metoksi hazırlanması:

Vicente ve ark. (2004) tarafından yapılan bir çalışmada sodyum hidroksitin kullanıldığı reaksiyonların en hızlı olduğu belirtilmektedir. Bu yüzden bu çalışmada da katalizör olarak sodyum hidroksit seçilmiştir. Diğer bir çalışmada kütlece yağın % 1'i oranında NaOH katalizörüyle çalışmanın uygun olacağından ve çok yüksek katalizör kullanımının sabun oluşturma riski yaratabileceğinden bahsedilmektedir (Tomasevic and Marinkovic, 2003). Reaksiyon için en iyi şartların % 1,05 NaOH kullanıldığında elde edildiği, gerekli olandan yüksek miktarda katalizörün sabun oluşumuna, dolayısıyla ürün kaybına neden olduğu belirtilmektedir. % 1,35 oranında katalizör kullanıldığında önemli miktarda sabun oluştuğu ve gliserin ayırma işleminin de güçleştiği ifade edilmektedir.

Transesterifikasyon reaksiyonunda hangi katalizörün kullanılacağına karar verildikten sonra, titrasyon yöntemiyle katalizörün miktarı da belirlenmelidir. Deneysel çalışmada 1 ml pamuk yağı, 10 ml isopropil alkol, 2 damla fenolftalein ve 1 g payed tipi % 99 saflıkta NaOH kullanılmıştır. NaOH 1000 ml saf su

içerisinde çözünmüştür. Erlen içerisine 1 ml pamuk yağı üzerine 10 ml isopropil alkol eklenmiştir. Daha sonra erlene 2 damla fenolftalein damlatılmış ve karıştırılmıştır. 1L saf su içerisinde çözünen NaOH ile renk değişimi görülene kadar titrasyona devam edilmiştir. Normal olarak 1L bitkisel veya hayvansal yağa kullanılması gereken NaOH miktarı 3,5 gramdır. Eğer KOH kullanılacaksa, NaOH miktarının 1,5 katı yaklaşık 5 g kullanılması gerekmektedir (Bajpai and Tyagi, 2006; Demir, 2009). Titrasyon sonunda elde edilen değer, her litre yağ için gerekli 3,5 g değerine eklenir. Bu nedenle bu çalışmada 1L pamuk yağı için 3,7 g NaOH kullanılmıştır.

Bu çalışmada önceki çalışmalardan elde edilen sonuç ve öneriler doğrultusunda (Fedai, 2006) sıcaklık, katalizör derişimi, alkol oranı, reaksiyon süresi gibi parametreler sabit tutularak 4 adet PYME numunesi üretilmiştir . Pamuk yağı metil esteri üretimi 60 °C sıcaklıkta, % 20 metanol ile 1L pamuk yağı için 3.7 g NaOH kullanılarak ve 75 dakika reaksiyon süresinde gerçekleştirilmiştir.

Parametreye bağlı olarak metanol ve NaOH tartılıp reaktöre konulmuştur. NaOH atmosferik neme karşı duyarlı olduğu için reaktöre çok çabuk konulması gereklidir. NaOH metanol içinde tamamen çözününceye kadar ağzı kapalı reaktörde, manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır (Şekil 7.2). Bu bileşik sodyum ve metanol kullanıldığı için sodyum metoksit adını alır.



Şekil 7.2 Metanol NaOH karışımı

Transesterifikasyon Reaksiyonu:

NaOH tamamen çözüldükten sonra reaktöre yağ eklenmiştir. Metanolün uzaklaşmaması için reaksiyon kapalı olarak gerçekleşmiştir. Bu arada karışım sürekli ve hızlı ayarda karıştırılmaya devam edilmiştir. Sıcaklığın, ısıtıcı ayarı sürekli kontrol edilerek 60°C değerinde kalması sağlanmıştır. Belirlenen 75 dakikalık süre tamamlandıktan sonra karıştırma durdurulmuş ve karışım soğumaya bırakılmıştır. Reaksiyonun ilk dakikalarında karışım bulanık sarı bir renk almıştır (Şekil 7.3).



Şekil 7.3 Reaksiyonun ilk dakikalarında karışımın durumu

İlerleyen dakikalarda, metil ester ve gliserinin ayrılmaya başlamasıyla birlikte karışımın rengi değişmiştir (Şekil 7.4).



Şekil 7.4 30 dakika sonra karışımın durumu

PYME ile Gliserinin Ayrılması:

Reaksiyon sona erdiğinde, karışım reaksiyon kabından alınıp dinlendirme kabında bekletilmiştir. 5-10 dakika içinde gliserin- metil ester faz ayrışması oluşmuştur. Gliserin fazının yoğunluğunun esterin yoğunluğundan daha yüksek olması nedeniyle, gliserin fazı dibe çökerken ester üst kısımda kalmıştır (Şekil 7.5). Karışım, ayrışmanın tam olarak gerçekleşebilmesi için dinlendirme kabında yaklaşık olarak bir gün boyunca bekletilmiştir.



Şekil 7.5 Reaksiyonun sonlanmasından itibaren 8 saatlik bekleme sürecinde gliserin-metil ester faz ayrımı

7.2.2 Pamuk yağı metil esterinin (PYME) saflaştırılması ile ilgili işlemler

Su ile yıkama:

Ayırma işleminden sonra elde edilen pamuk yağı metil esterinin (PYME) içinde, kısmen reaksiyonda kullanılan alkol ve katalizör artıklarının yanı sıra reaksiyon sırasında oluşan sabun artıkları da bulunmaktadır. PYME bu haliyle yakıt olarak kullanılamaz durumdadır. Bu nedenle, elde edilen PYME yıkama işlemine tabi tutulmuştur. Karaosmanoğlu ve ark.(1996) tarafından, biyodizelin rafine aşamasında sıcak distile su ile yıkanmasının en iyi rafine prosesi olduğu belirtilmektedir. Bunun içindir ki bu çalışmada, yıkama işleminde 60°C sıcaklıkta saf su kullanılmıştır. Su ilavesinden sonra PYME hafifçe çalkalanmış ve bekletilmiştir. Bu şekilde yıkama işlemi dört kez tekrarlanmıştır. Yıkama işlemleri sonrasında yoğunluğu daha yüksek olan su dibe çökerken, ester üst kısımda kalmıştır (Şekil 7.6 b).



Şekil 7.6 Su ile yıkama prosesi a) karıştırma



b) ayırma

Konuya ilişkin olarak yapılan öneriler doğrultusunda (Alptekin ve Çanakçı, 2008), dördüncü yıkamadan sonra ester içindeki artık alkol ve suyun alınabilmesi için kurutma işlemi yapılmıştır.

Kuru yıkama:

Metanolün uzaklaştırılması:

Biyodizel içindeki safsızlıkları uzaklaştırmak için su ile yıkamanın yanı sıra diğer numunelere de kuru yıkama yapılmıştır. Bu amaçla magnezyum silikat ve zeolit adsorbantı kullanılmıştır. Magnezyum silikat ve zeolit biyodizel içindeki metanolden dolayı aktifliğini kaybetmektedir (Bryan, 2005). Bu yüzden magnezyum silikat ve zeolit kullanımından önce elde edilen PYME'den metanolün

uzaklaştırılması gerekmektedir. Üretilen PYME 110 °C sıcaklıkta 1 saat süreyle etüve konularak içindeki metanol uzaklaştırılmıştır. Metanolün kaynama noktası 64,5 °C olduğundan, 110 °C metanolün uzaklaştırılması için yeterlidir. Etüvden alınan PYME daha sonra soğumaya bırakılmıştır.

Magnezyum silikat ile kuru yıkama

Metanolü alınmış safsızlık içeren PYME’i saflaştırmak için suyla yıkama ve ardından kurutma yapmak yerine, magnezyum silikat ile saflaştırma yoluna gidilmiştir. Bu amaçla konuya ilişkin olarak yapılan bir çalışmadan (Fedai,2006) elde edilen bulgular ışığında, numunenin ağırlıkça % 1’ i kadar magnezyum silikat numune içine konularak ısıtıcı karıştırıcıda 77 °C sıcaklıkta ve 20 dakika süresince karıştırılmıştır (Şekil 7.7). Bu işlemden sonra karışım en az 1 saat süreyle soğumaya bırakılmıştır. Soğuyan karışım 2 defa süzgeç kağıdından geçirilerek filtre edilmiş (Şekil 7.8) ve daha sonra ince filtre kağıdıyla vakumlu süzme yapılarak, son ürün biyodizel PYME elde edilmiştir (Şekil 7.9).



Şekil 7.7 Magnezyum silikat uygulanan PYME



Şekil 7.8 Süzildükten sonra filtrede kalan magnezyum silikat kek tabakası



Şekil 7.9 Kuru yıkama yapıldıktan ve vakumlu süzme işleminden sonra elde edilen PYME

Bu işlemden sonra numunenin renginde az miktarda açılma olduğu gözlenmiştir (Şekil 7.10).



Şekil 7.10 Magnesol ile kuru yıkama sonrasında elde edilen en son ürün

Zeolit ile kuru yıkama:

Bu çalışmada metanolü alınmış safsızlık içeren PYME'yi saflaştırmak için suyla yıkama ve ardından kurutma yapmak yerine, magnesol ile saflaştırmanın yanı sıra zeolit ile saflaştırma yöntemi de kullanılmıştır (Şekil 7.11). Zeolit taneleri içindeki nemin uçurulması için 110 °C sıcaklıktaki etüvde bir saat süreyle bekletilmiş ve daha sonra zeolit huni üzerindeki filtre kağıdına yerleştirilmiştir. Ve daha sonra safsızlıklar içeren biyodizel numunesi, bu huni üzerine ağır ağır damlatılmıştır. Bu işlem iki kez tekrarlanmıştır. Her yıkamada numunenin renginde gözle görülür bir berraklaşma fark edilmiştir. En son ince filtre kağıdından vakumlu süzme ile küçük tanecikli zeolit parçacıkları uzaklaştırılmış (Şekil 7.12) ve son ürün PYME elde edilmiştir.



Şekil 7.11 Zeolit ile PYME kuru yıkama uygulaması



Şekil 7.12 Süzildükten sonra filtrede kalan zeolit kek tabakası

Zeolit ile kuru yıkama yapıldıktan sonra PYME numunesinin renginde az miktarda açılma olduğu gözlenmiştir. Ancak bir süre sonra PYME' nin renginde gözlenen bu açılmanın ve berrak görüntünün kaybolduğu belirlenmiştir (Şekil 7.13).



Şekil 7.13 Zeolit uygulanmadan önceki PYME numunesi ve son ürün

Gerek suyla yıkama, gerek kuru yıkama uygulanan PYME numunelerinde viskozite, yoğunluk, parlama noktası ve sabun sayısı analizleri yapılmıştır. Bu şekilde elde edilen PYME'lerin yakıt özelliklerinin yıkama yöntemlerine göre değişimi belirlenmeye çalışılmıştır (Çizelge 8.1).

Sabun sayısı:

Sabun miktarı hesaplanırken Gerpen ve ark.(2004) tarafından önerilen titrasyon yöntemi kullanılmıştır. Sabun sayısı AOCS metodu (Cc 17-79) kullanılarak bulunmuştur. 5 g yıkanmış numune, 100 g da yıkanmamış numune kullanılmıştır. Numuneler 100 mL % 2 saf su içeren aseton çözeltisinde çözülmüştür. Karışıma 2-3 damla fenolftaleyn indikatörü eklenip, 0,01 N hidroklorik asit çözeltisiyle kırmızı renk görülene kadar titre edilmiştir. Rengi değişen karışıma bu defa bromofenol mavi indikatörü 2-3 damla kadar damlatılıp 0,01 N hidroklorik asitle titrasyona devam edilmiştir. Mavimsi renk değişimi gözlemlendiğinde, bromofenol mavi indikatörü konulduktan sonra harcanan HCl çözelti değeri kaydedilmiştir.

Aşağıdaki denklemlerle sabun sayısı hesaplanmıştır:

$$\frac{(\text{Harcanan HCl, mL}) \times (0,01 \text{ HCl mol/L}) \times (304,4 \text{ g/mol sabun})}{(1000 \text{ mL/1L}) \times (\text{numune, g}) \times (1 \text{ mol HCl/1 mol sabun})} = \frac{\text{Sabun, g}}{\text{numune, g}}$$

8. BULGULAR ve TARTIŞMA

Deneyisel çalışmalarda pamuk yağının transesterifikasyonu için alkol molar oranı, katalizör miktarı, tepkime sıcaklığı ve süresi gibi reaksiyonu etkileyen parametrelerin değerleri bu konuda yapılan çalışmaların sonuçları doğrultusunda belirlenmiştir.

Bu çalışmada nötr pamuk yağı kullanılarak uygun koşullarda PYME üretimi yapılmış ve farklı yıkama yöntemleri denenerek bu proses için yaygın olarak kullanılan su ile yıkama yöntemine alternatif kuru yıkama adsorbanının belirlenmesi amaçlanmıştır. Nötr pamuk yağının yoğunluğu 0,91 g/mL iken transesterifikasyon reaksiyonundan sonra PYME' nin yoğunluğu 0,885 g/ml' ye kadar düşmüştür. Yağın rengi koyu turuncu bir renkten açık sarı renkte berrak bir görüntüye dönüşmüştür.

Pamuk yağı reaksiyona sokulmadan önce ön işlem olarak titrasyonla serbest yağ asidi miktarı bulunmuştur. Titrasyon yöntemi sonucunda serbest yağ asidinin % 0,165 olduğu saptanmıştır. Serbest yağ asidi miktarı % 2'den çok düşük olduğu için baz katalizörlü transesterifikasyon yöntemi seçilmiştir. Bazı araştırmacılar tarafından yağ asidi miktarı % 2'nin altında olan yağlarda, baz katalizörlü transesterifikasyon yöntemiyle çalışmanın uygun olacağı ifade edilmektedir (Gerpen et al., 2004; Truck, 2002). Kullanılan yağdaki asit miktarının düşük olması çok büyük bir avantajdır. Çünkü yağda asitlik ne kadar yüksekse, sabun oluşumuna neden olacağından dönüşüm verimi de o kadar düşük olur.

Bazik katalizli yöntemle bitkisel yağlardan biyodizel eldesi; asidik, süper kritik ve lipaz katalizli yöntemlere göre birçok avantaja sahiptir. Kullanılan reaktifler ve reaksiyon sistemi diğer yöntemlere göre oldukça ucuz maliyetlidir. Asidik katalizli yöntemde reaksiyon süresi daha kısadır. Ayrıca bazik katalizli yöntemde kullanılan metanol miktarı asidik ve süper kritik yöntemde göre çok daha düşüktür. Asit katalizli ester değişimi reaksiyonlarında katalizör olarak genellikle sülfürik asit kullanılır. Endüstriyel üretimlerde sülfürik asit katalizli reaksiyonlar, uzun vadeli çalışmalarda üretim ekipmanlarında korozyon meydana gelmesine yol açar. Lipaz katalizli yöntemde elde edilen metil ester çok az miktarda safsızlık içermesine rağmen enzimlerin pahalı maddeler olması sebebiyle bu yöntemle elde edilen biyodizelin maliyeti oldukça yüksektir. Süper kritik yöntem yüksek basınç ve sıcaklık gibi reaksiyon şartları gerektirir. Bu sebeple endüstriyel olarak tercih edilmemektedir. Çizelge 4.2 'de, biyodizel üretiminde çeşitli endüstriyel yöntemlerin özellikleri gösterilmiştir (Bkz. Çizelge 4.2)

Reaksiyon sıcaklığının genel olarak 65°C olması gerektiği ancak sıcaklığın kullanılan hammaddeye göre 25°C- 85°C arasında değişebileceği bildirilmektedir (Gerpen et al., 2004). Bu çalışmada pamuk yağı, 60°C' de reaksiyona tabi tutulmuştur. Reaksiyon sıcaklığı 65°C'ye yaklaştıkça metanolün kaynama noktasına ulaşıldığı için, metanol kayıpları nedeniyle ester miktarının azaldığı gözlenmiştir. Konuya ilişkin yapılan bir çalışmada da sıcaklığın ester verimini ve reaksiyon hızını etkilediğinden bahsedilmektedir (Ma and Hanna , 1999).

PYME elde edilmesinden sonra ürünün saflaştırılması için suyla yıkama prosesinin yanı sıra kuru yıkama adını verdiğimiz magnezyum silikat ve zeolit adsorbantıyla saflaştırma denenmiştir. Su ile yıkama yönteminde biyodizel içindeki yan ürün olan sabun su ile emülsiyon oluşturmakta ve ürün saflığını bozmaktadır. Ayrıca bu yöntem, suda çözünemeyen kirliliklere çözüm getirememektedir. Yapılan çalışmalarda magnezyum silikatın polar bileşiklere eğilimi olduğu yani serbest gliserin, mono-di gliseritler, sabun, metaller, serbest yağ asidi gibi safsızlıkların giderilmesinde etkili olduğu görülmüştür. Gliserinde polar bir yapıda olduğu için magnezyum silikat gliserin ayrıldıktan sonra kullanılır. Ayrıca su ile yıkamadaki ayırma ve kurutma basamaklarını da ihmal etmektedir. Magnezyum silikat ile saflaştırma biyodizelin oksidasyon kararlılığını arttırmaktadır. Hem kesikli hem sürekli sistemlerde gerçekleştirilen üretimlerde artık metanolü ve sülfürü temizlemektedir. Suyu bağımlılığı ve yüksek miktarda kirli su atılmasını önlemektedir (Bryan, 2005).

PYME numunelerinde viskozite, yoğunluk, parlama noktası ve sabun sayısı analizleri yapılmıştır. Bu şekilde elde edilen PYME'lerin yakıt özelliklerinin yıkama yöntemlerine göre değişimi belirlenmeye çalışılmıştır. Çizelge 8.1' de verilen sonuçlara bakıldığında magnezyum silikat için çok başarılı sonuçlar elde edilmiş, yıkama türleri arasında en iyi verimin magnesol ile yapılan kuru yıkama olduğu belirlenmiştir.

Gerpen ve Mendes(2005) tarafından yapılan bir çalışmada da aynı miktarda su ile yıkanmış ve magnezyum silikat ile saflaştırılmış soya yağı metil esterinin özellikleri karşılaştırılmış, her iki numunenin de ASTM D-6751 standartlarına uygun olduğu ancak magnezyum silikatla saflaştırılan SYME' nin oksidasyon kararlılığının daha iyi olduğu saptanmıştır. Yine atık yağla yapılan bir diğer çalışmada magnezyum silikatla saflaştırılan biyodizelin ASTM D-6751 standartlarına uygunken, su ile saflaştırılan biyodizel numunesinin standartlara uygun olmadığı belirtilmektedir (Bryan, 2005).

Çizelge 8.1 PYME numunelerinin analiz sonuçları

PYME	Yoğunluk (kg/m ³)	Su (mg/kg)	Viskozite (mm ² /s)	Parlama Noktası (°C)
	TS EN ISO 12185	TS 6147 EN ISO12937	TS 1451 EN 3104	TS EN ISO 2719
Ham PYME	884,8	883	4,2378	Oda sıcaklığı
Zeolit ile	885,5	227	4,4323	88
Magnezyum silikat ile	886,6	214	4,6569	125

Alptekin ve Çanakçı (2008) tarafından yapılan bir çalışmada, transesterifikasyon reaksiyonu için metanol-yağ molar oranı 6:1 olarak seçilmiş, alkol olarak metanol (CH₃OH), katalizör olarak ise yağın ağırlığının %1'i kadar potasyum hidroksit (KOH) kullanılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı 60°C ve reaksiyon süresi ise 4 saat olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Demir (2009) yaptığı

çalışmada transesterifikasyon reaksiyonu için metanol miktarı kullanılacak yağın % 20 olarak seçilmiş, alkol olarak metanol (CH₃OH), katalizör olarak ise 125 L pamuk yağı için 491 g sodyum hidroksit (NaOH) kullanılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı 58 °C ve reaksiyon süresi ise 2 saat olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Üretilen PYME'nin bazı yakıt özellikleri Çizelge 8.3' de verilmiştir. Çizelge 8.2 ve Çizelge 8.3 irdelenecek olursa, bu çalışmamızdan elde ettiğimiz sonuçlarla (Çizelge 8.1) benzerlik gösterdiği açıkça görülmektedir.

Çizelge 8.2 60 °C sıcaklıkta ve 4 saatte üretilen PYME' nin bazı yakıt özellikleri (Alptekin ve Çanakçı, 2008) .

Özellik	PYME	EN 14214	ASTM D-6751
Yoğunluk (g/cm ₃)	0,884	0,86 – 0,90	-
Viskozite (mm ² /s)	4,06	3,50 – 5,00	1,90-6,00
Akma Noktası (°C)	6	-	-
Ester İçeriği (%)	97,2	min. 96,5	-
Asit Değeri (mg KOH/g)	0,09	0,50	0,80
Toplam Gliserin(%)	0,11	maks. 0,25	maks. 0,24
Serbest Gliserin(%)	0,019	maks. 0,02	maks. 0,02

Çizelge 8.3 58 °C sıcaklıkta ve 2 saatte üretilen ve su ile yıkanan PYME bazı yakıt özellikleri (Demir, 2008) .

PYME	Yoğunluk (kg/m ³)	Su (mg/kg)	Parlama Noktası (°C)
	TS EN ISO 12185	TS 6147 EN ISO12937	TS EN ISO 2719
Su ile yıkanan PYME	837,3	130,5	72

Sabun sayısı AOCS metodu (Cc 17-79) kullanılarak bulunmuştur. Bu çalışmada PYME sabun miktarı açısından irdelendiğinde, optimum koşullarda üretilen numunedeki sabun miktarının kuru yıkama yapmadan önce 1511 mg/kg numune iken, magnezyum silikat kullanıldıktan sonra 33 mg/kg numune olduğu bulunmuştur. Buna rağmen zeolitle yapılan kuru yıkama sonrasında sabun miktarında herhangi bir azalma görülmemiştir. Fedai(2006) tarafından, kanola yağından biyodizel üretimi üzerine yapılan bir çalışmada da, biyodizel transesterifikasyon reaksiyonundan sonra ürünün saflaştırılması için suyla yıkama yöntemi yerine magnezyum silikat adsorbantıyla saflaştırma denenmiş ve kuru yıkama yapmadan önce optimum koşullarda üretilen numunedeki sabun miktarı 1491 mg/kg numune iken, magnezyum silikat kullanıldıktan sonra 23 mg/kg numune olarak bulunmuştur.

Elde edilen sonuçlarda ham PYME ve diğer yıkama işlemi görmüş PYME numuneleri karşılaştırıldığında, alevlenme noktasının ürün içindeki alkol oranına bağlı olduğu, alkol miktarı fazlaysa alevlenme noktasının düştüğü görülmüştür.

Fedai(2006), yaptığı çalışmada mono-, di-, trigliserit, serbest ve toplam gliserin gibi kirliliklerin yoğunluk, viskozite ve soğukta filtre akış noktası gibi yakıt özelliklerini olumsuz etkilediğini, bu kirliliklerin yakıt içinde fazla olmasının yoğunluk, viskozite ve soğukta filtre tıkanma noktasını artırdığını belirtmektedir. Bu kirliliklerin yüksek olması reaksiyonun tamamlanmadığını göstermektedir. Benzer şekilde Gerpen ve ark. (1996) tarafından, mono-, ve digliseritlerin artmasıyla viskozite ve yoğunluğun arttığı, sıcaklığın azaltılması durumunda ise kristallerin daha hızlı görüldüğü ifade edilmektedir.

Linolenik asit miktarı oksidasyon kararlılığı ile ilgili bilgi vermektedir. Ancak bu çalışmada oksidasyon kararlılığı analizleri yapılması mümkün olamamıştır. Ayrıca ester içeriğine de bakılamamıştır. Analizler sadece işlem görmemiş ham PYME için yapıldığından toplam gliserol değerleri olması gerekenden yüksek çıkmıştır.

Bu çalışmada elde edilen veriler değerlendirildiğinde; aşırı su tüketimine, enerji kaybına ve su kirlenmesine neden olan klasik su ile yıkama yöntemine alternatif olabilecek bir adsorban olarak magnezyum silikatın biyodizel kalitesini garanti eden, su tüketimini azaltan, saflaştırma işlemini hızlandıran ve kolaylaştıran, enerji ihtiyacını azaltan ve ürün miktarını artıran bir yöntem olduğu sonucuna varılmıştır.

9. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada sonuç olarak, TS EN 14214 biyodizel standardıyla karşılaştırıldığında, optimum koşullarda üretilen ve magnesol ile kuru yıkama uygulanan biyodizelin standartta belirtilen şartları sağladığı ve dizel yakıt yerine dizel motorlu araçlarda kullanılabileceği ortaya konulmuştur.

Daha sonraki çalışmalar için, sabunlaşma gibi sorunları önlemek amaçlı farklı katalizörler veya homojen katalizörler yerine heterojen katalizörlerle ayrıca lipazla çalışmak önerilebilir. Ayrıca, katalizörsüz sistemde yüksek sıcaklık ve yüksek metanol molar oranında çalışmak önerilebilir. Daha uzun reaksiyon süresinde de çalışılabilir.

Bundan sonraki çalışmalarda değişik yağ kaynaklarından metil ester üretiminin yanı sıra farklı yıkama proseslerinin bu yakıtların özelliklerine etkileri, motor performansı ve egzoz emisyonu açısından incelenebilir. Bu yağ kaynaklarının arasına atık kızartma yağının da eklenmesi mümkündür. Çünkü biyodizel üretim maliyetinde en önemli girdi, esterleştirilecek yağın maliyetidir. Maliyetin azaltılması ve biyodizelin fosil yakıtlara alternatif olması için, hammadde maliyetinin azaltılması önemlidir.

Biyodizelin petrol kaynaklı geleneksel dizel yakıtlardan en önemli farkı, tarımsal kaynaklı olması sebebiyle yerel olarak üretilebilmesidir. Tarım alanlarının ve iklim çeşitliliğinin oldukça geniş olduğu ülkemizde yağlı tohumlu bitki ve biyodizel üretimi teşvik edilmelidir. Şu anda ülkemizde biyodizel satışında özel tüketim vergisi alınmamakta, bu sayede normalde petrol kaynaklı dizel yakıtı göre daha yüksek ürün maliyetine sahip olan biyodizelin, dizel yakıtla rekabeti mümkün olmaktadır. Biyodizel konusunda teşvik edici vergilendirme uygulamalarına devam edilerek üretim miktarı artırılmalıdır. Biyodizel yakıtların devlete sağladığı doğrudan vergi geliri, petrol kaynaklı dizele göre daha düşüktür. Ancak yağlı tohumlu bitki üretimi, yağ eldesi, biyodizel üretimi ve satışından elde edilecek gelir ve katma değer, sonuç olarak ülkemizde kalacağından, biyodizel üretiminin teşviki ülkemiz açısından uzun vadede karlı bir yatırımdır. Yapılan çalışmalar dünyadaki kullanılabilir petrol rezervlerinin hızla tükendiğini ve bu sebeple yakın gelecekte petrole bağımlı ülkelerin ekonomilerinin, petrol fiyatlarındaki aşırı yükselmeler sebebiyle ciddi krizlere gireceğini göstermektedir.

Ülkemizde özellikle Ege Bölgesi'nde geniş ekim alanı bulunan pamuk bitkisinin son yıllarda üretim maliyetlerinin çok olması ve bu bitkinin tohumundan üretilen yağın alternatif kullanım alanları olmaması sebebiyle ekim alanı azalmış ve yerine alternatif ürünler yetiştirilmeye başlanmıştır(Çelik, 2005). Bu amaçla pamuk tohumundan elde edilen yağın, alternatif motor yakıtı olarak değerlendirilmesi önemlidir.

Biyodizel, Türkiye'de mevcut olanaklarla uygulamaya alınabilecek önemli alternatif yakıt seçeneklerinden birisidir. Biyodizel üretmek ve kullanmak için Türkiye yeterli ve uygun alt yapıya sahiptir. Biyodizel Türkiye için baştan

keşfedilecek yakıt değildir. Yakıt ve otomotiv sektörü biyodizeli bilmektedir. Önemli olan biyodizel tesisini kurmak değil, hammadde teminidir. Türkiye’de kolza (kanola), ayçiçek, soya, aspir gibi yağlı tohum bitkilerinin enerji amaçlı tarımı mümkündür. Hükümet tarafından kanola ve soya ekimi desteklenmektedir. Fakat ülkemizde üretilen bitkisel ve hayvansal yağlar, tüketimi karşılayacak düzeyde değildir. Ülkemizde, yılda 500 bin ton bitkisel yağ ithal edilmektedir (Ölçüm, 2006).

Dolayısıyla, biyodizel üretiminde hammadde olan yağlı tohum bitkilerinin fiyatının yüksek olması ve üretim maliyetinin artması yatırımları engellemektedir. Çünkü pahalıya mal olan ürünün pazarda rekabet şansı olmamaktadır. Bu nokta unutulmadan yatırımlar yönlendirilmelidir. Biyodizel üreticilerinin enerji tarımı yapması ve/veya sözleşmeli tarım uygulaması, yani hammadde girdilerini sağlamaları şarttır. Çünkü enerji tarımına bağlı olmayan biyodizel üretimi, güçlü bir temele oturmamış olur. Ayrıca, atık kaynaklarımıza bağlı olacak, bir geri kazanım ürünü olarak, biyodizel üretiminin, ulusal çıkarlarımız lehine olacağı da göz önüne alınmalıdır.

Bu sorunu aşmak için çeşitli kapasitelerde biyodizel üretim tesisleri öncelikle kırsal kesimde konuşturularak, tarım makinelerinin ve kamyonların bu yakıtı kullanmaları özendirilebilir. Tarım Bakanlığı tarafından çiftçi enerji amaçlı tarım için teşvik edilmelidir. Çiftçi öncelikle yağlı tohum bitkileri üreterek, bu üretimden elde edilen yağdan araç yakıtı, küsbe ve bitki artıklarından beslediği hayvanların yemini karşılayabilir. Hayvansal atık olarak görülen gübrenin biyogaz amaçlı değerlendirilmesi ile biyodizel işletmesinin ihtiyaç duyduğu enerji (ısıtma, elektrik) üretilebilir. Böylece, Türkiye tarımsal potansiyelini daha doğru ve faal olarak kullanıp, yeni iş olanakları sağlayacaktır. Ayrıca egzoz kirliliğinin yoğun olduğu büyük şehirlerde toplu taşımacılıkta biyodizel kullanımı yararlı olacaktır. İlk aşamada dizele , % 2-20 değişen oranlarda biyodizel katılarak kullanmak yakıtta kademeli geçişi sağlayacaktır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Akçay, H.T.**, 2006, Bazı bitkisel yağlardan biyodizel üretimi, Yüksek lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 76s.
- Allen, C.A.W., Watts K.C., Ackman R.G. and Pegg M.J.**, 1999, Predicting viscosity of biodiesel fuels from their fatty acid ester composition, *Fuel*, 78: 1319-1326pp.
- Alptekin, E. ve Çanakcı, M.**, 2008, Farklı Hammaddelerden Üretilen Metil Ester ve Gliserinin Bazı Özelliklerinin Belirlenmesi, *Gazi Üniv. Müh. Mim.Fak. Der.*, 23(3), 549-556ss.
- Al-Widyan I.M. and Al-shyoukh, O.A.**, 2002, Experimental evaluation of the transesterification of waste palm oil into biodiesel, *Biosource Technology*, 85: 253-256pp.
- Antolin, G., Tinaut, F.V., Briceno, Y., Castano, V., Perez, C. and Ramirez, A.I.**, 2002, Optimization of biodiesel production by sunflower oil transesterification, *Biosource Technology*, 83: 111-114pp.
- Ar, F.**, 2005, Biyodizel, *Kimya Mühendisliği Dergisi*, 167:18-24ss.
- Atımay, A.T.**, 2001, Biyokütlenin Temiz Enerji Eldesinde Kullanılması”, *Enerji Dünyası*, 37s.
- Aydın, A. ve Keskin, A.**, 2000, Dizel motorlarda motorin, bitkisel yağlar ve alkol karışımlarının performans ve emisyon etkilerinin araştırılması, *Yanma ve Hava Kirliliği Kontrolü V. Ulusal Sempozyumu*, Elazığ, 149-158ss.
- Barnwal, B.K. and Sharma M.P.**, 2004, Prospects o biodiesel roduction from vegetable oils in India, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, XX: 1-16pp.
- Biodiesel Magazine**, <http://www.biodieselmagazine.com/plant-list.jsp>, (Erişim tarihi: 16 Haziran 2010)
- Bitkisel Yağ Sanayicileri Derneği**, “İstatistikler”
<http://www.bysd.org.tr/index.php?area=1&p=static&page=istatistikler>, (Erişim tarihi: 17 Haziran 2010)
- Bondioli P., Gasparoli A., Lanzani A., Fedeli E., Veronese S. and Sala M.**, 1995, Storage stability of biodiesel, *J Am Oil Chem Soc*, 72(6):699-702pp.
- Bournay, L., Casanave, D., Delfort, B., Hillion, G. and Chodorge, J.A.**, 2005, New heterogeneous process for biodiesel production : A way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants, *Catalysis Today*, 106:190-192pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ(devam)

- Bryan, T.**, 2005, Adsorbing it all, *Biodiesel Magazine*, March, 43-45pp.
- Canakci, M. and Gerpen J. V.**, 1999, “Biodiesel Production Via Acid Catalysis”, *Transaction of ASAE*, 42(5): 1203-1210pp.
- Canakci, M., Senel, F. and Gerpen, J.V.**, 2000, “Biodiesel Pilot Plant and Glycerin Production and Purification”, *Final Report for IEC*, Iowa State University
- Çelik, M.**, 2005, Biyodizel Üretiminde Yıkama Prosesinin Yakıt Özelliklerine Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
- Çelik, M., Kahraman, A. ve Acaroğlu, M.**, 2009, Biyomotorin Üretiminde Yıkama Prosesinin Yakıt Özelliklerine Etkisi, <http://www.makineihtisas.com/B%C4%B0YOMOTOR%C4%B0N-uRET%C4%B0M%C4%B0NDE-YIKAMA-PROSES%C4%B0N%C4%B0N-YAKIT-oZELLIKLER%C4%B0KLER%C4%B0NE-ETK%C4%B0S-.aspx> (2009) (Erişim tarihi: 16 Haziran 2010)
- Dasari, M.A., Goff, M.J. and Suppes G.J.**, 2003, Non-catalytic alcoholysis kinetics of soybean oil”, *JAOCs*, 80: 189-192pp.
- Demir, B.**, 2009, Küçük Ölçekli Bir Biyodizel Sisteminin Oluşturulması, Elde Edilen Pamuk Yağı metil Esterin Motor Performans Testleri, Enerjetik ve Ekserjetik Değerlendirilmesi, Doktora tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 252s.
- Demirbaş A.**, 2003, Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey, *Energy Conversion and Manegement*, 44: 2093-2109pp.
- Demirbaş, A.**, 2005, Biodiesel production from vegetable oil via catalytic and non catalytic supercritical methanol transesterification methods”, *Progress in Energy and Combustion Science*, 31: 466-487pp.
- Dengiz, T.**, 1990, Ağır Yakıtların Diesel Motorlarında Kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü
- Dinçbaş,A.**, 2007, Biyodizel kullanımının dizel motoru üzerindeki etkilerinin uzun süreli testlerle ve motorinle karşılaştırmalı olarak incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
- Dizar, Ö.**, 2003, Kullanılmış kızartma yağı metil esterinin alternatif dizel yakıtı olarak kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü
- Dunn R.O.**, 2005, Effect of Antioxidants on The oxidative Stability of Methyl Soae (Biodiesel), *Fuel Processing Technology*, 86: 1071-1085pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ(devam)

- Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi (DEKTMK)** ,2004, Türkiye’de Enerji Dinamikler, Aralık 2004, Ankara.
- European Biodiesel Board (EBB)**, <http://www.ebb-eu.org/biodiesel.php> (Erişim tarihi: 16 Haziran 2010)
- T.C Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı(ETKB)**, “Enerji Ve Tabii Kaynaklar Bakanı Sayın Taner Yıldız’ın Bakanlığın 2010 Yılı Bütçesini TBMM Plan ve Bütçe Komisyonuna Sunuş Konuşması”
http://www.enerji.gov.tr/yayinlar_raporlar/2010_Plan_ve_Butce_Komisyonu_Konusmasi.pdf (Erişim tarihi: 16 Haziran 2010)
- Fedai, Ö.**, 2006, Transesterifikasyon ile kanola yağı metil esteri sentezinin optimizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 128s.
- Fort, E.E. and Blumberg, P.N.**, 1982, Performance and durability of turbocharged diesel fueled with cottonseed oil blends”, *Vegetable Oil Fuels Proceedings of International Conference on Plant and Vetable Oil as Fuel, ASAE*, 4-9pp.
- Fukuda, H., Kondo A. and Noda H.**, 2001, Biodiesel Fuel Production by Transesterification of ois, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 92: 405-416pp.
- Gerpen, J.V., Hammond, E.G., Johnson, A.L., Marley, J.S., Yu, L., Lee, I. and Monyem, A.**, 1996, Determining the influence of contaminants on biodiesel properties, Final Report For The Iowa Soybean Promotion Board, Iowa State University, 2-28pp.
- Gerpen, J.V., Pruszko, R. and Shanks, B.**, 2004, Biodiesel production technology, *National Renewable Energy Laboratory*, Colorado, 30-43pp.
- Gerpen, J.V., Shanks, B., Pruszko, R., Clements, D. and Knothe, G.**, 2004, Biodiesel analytical methods, *National Renewable Energy Laboratory Subcontractor Report*, Colorado, 32-56pp.
- Gerpen, J.V.**, 2005, Biodiesel Processing and Production, *Fuel Processing Technology*, 86: 1097-1107pp.
- Gerpen, J.V.** “*Biodiesel production and fuel quality*”,
<http://www.uidaho.edu/bioenergy/biodieselED/publication/01.pdf>,
(Erişim tarihi: 16 Haziran 2010)

KAYNAKLAR DİZİNİ(devam)

- Hammond, E.H., Yu, L. and Monyem, A.**, 1997, Determining the influence of contaminants on biodiesel properties, *Society of Automotive Engineers Technical Paper*, 971685, SAE, Warrendale, 26-28pp.
- He, Y. and Bao, Y.D.**, 2002, Study on rapeseed oil as alternative fuel for a singlecylinder diesel engine, *Renewable Energy*, 28: 1447-1453pp.
- Hu, J., Du, Z., Li, C. and Min, E.**, 2005, Study on the lubrication properties of biodiesel as fuel lubricity enhancers, *Fuel*, 84: 1601-1606pp.
- Işığür, A., Tuna, A., Karaosmanoğlu, F. ve Aksoy, H. A.**, 1989, Bitkisel Yağların Dizel Yakıt Alternatifi Olarak Kullanımı, *Türk Isı Bilimi ve Tekniği Derneği 7.Ulusal Isı Bilimi ve Tekniği Kongresi Bildirileri*, 189- 196ss.
- İleri, E.**, 2007, Kanola Yağı Metil Esterinin Dizel Motor Performansı ve Emisyonlarına Etkilerinin Deneysel Olarak İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
- Kalam, M., A. and Masjuki, H., H.**, 2002, Use of an additive in biofuel to evaluate emissions, engine component wear and lubrication characteristics, *I MECH E Part D Journal of Automobile Engineering*, 216 (9): 751-757
- Karahan, S.**, 2006, Biyodizel kalitesi ve biyodizel kalitesinin dizel motorlara etkileri, *Tübitak Mam Enerji Enstitüsü*, 20-51ss.
- Karaosmanoğlu, F., Cıgızoğlu, M.T., Tüter, M. ve Ertekin, S.**, 1996, Investigation of the Refining Step of Biodiesel Production, *Energy and Fuels*, 10: 890 895pp.
- Karaosmanoğlu, F.** “Biyomotorin Ve Türkiye”,
<http://www.biyomotorinbiodiesel.com/biomoto.html>
(Erişim tarihi:16 Haziran 2010)
- Keven, A.**, 2005, Dizel motorunda fındık yağı esterinin alternatif yakıt olarak kullanılabilirliği, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
- Kimya Mühendisi**, <http://www.kimyamuhendisi.com/dokumanlar.html> 2009
- Koçar, G.**, 2007, Biyokütlenin peletlenmesinde zeolit kullanımının ısıl davranış ve emisyon değerlerine etkilerinin incelenmesi, Ege Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Raporu, 60s.
- Kusdiana, D. and Saka, S.**, 2001, Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol, *Fuel*, 80: 693-698pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ(devam)

- Lois, E.**, 2007, Definition of Biodiesel, *Fuel*, 86: 1212-1213pp.
- Ma, F. and Hanna, M.A.**, 1999, Biodiesel production: a review, *Bioresource Technology*, 70: 1-15pp.
- Marchetti, J.M., Miguel, V.U. and Errazu A.F.**, 2005, Possible methods for biodiesel production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*.
- Meher L.C., Sagar D. V. and Naik S. N.**, 2006, Technical aspects of biodiesel production by transesterification: a review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* , 10: 248-268pp.
- Moore, A.**, 1997, Environmentally Sound Production of Liquid Biofuels, The View of the European Commission , Proceedings of the International Workshop on Environmental Aspects of Energy Crop Production, Brasimone – Italy, , 43-67pp.
- Moser, R.B.**,2009, Biodiesel production, properties, and feedstocks, *In Vitro Cell.Dev.Biol.*, 45:229–266pp.
- Ölçüm, T.**, 2006, Biyodizel teknolojisi, Yüksek lisans tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 82s.
- Özdabak, A.2008.** “Sanayide Enerjinin Verimli Kullanılması”, VII. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, UTES’2008,
http://www.uteg.org/makaleler/sanayideenerjinin_verimli_kullanilmasi.pdf
 (Erişim tarihi:16 Haziran 2010)
- Ramadhass, A.S., Jayaraj, S. and Muraleedharan, C.**, 2005, Biodiesel production from figh FFA rubber seed oil, *Fuel*, 84: 335-340pp.
- Saka S. and Kusdiana D.**, 2001, Biodiesel Fuel from Rapeseed Oil as Prepared in Supercritical Methanol, *Fuel* , 80: 225-231.
- Saka S. and Kusdiana D.**, 2004, Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical ethanol treatment, *Biosource Technology*, 91: 289-295pp.
- Savarache, C., Vinatoru, M., Nishimura, R. and Maeda, Y.**, 2005, Fatty acids methyl esters from vegetable oil by means of ultrasonic energy, *Ultrasonics Sonochemistry*, 12: 367-373pp.
- Schwab, A.W. and Pryde, E.H.**, (1985), Triglyceride – Metanol Microemulsion, *Journal of Dispersion Science Technology*, 6,5: 563-574pp.
- Schwab, A.W., Bagby , M.O. and Freedman, B.**, 1987, Preparation and Properties of Diesel Fuels From Vegetable Oils as Fuels, *Fuel*, 66: 1372-1378pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ(devam)

- Shimada Y., Watanabe Y., Sugihara A. and Tominaga Y.**, 2002, Enzymatic alcoholysis for biodiesel production and application of the reaction to oil processing, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 17: 133-142pp.
- Srivasta., A. and Prasad, R.**, 2000, Triglycerit-based diesel fuels, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 4: 111-133pp.
- Şen, Z., Karaosmanoğlu, F., Şahin, A. D., Öztopal, Ahmet. ve Çetinkaya, M.**, 2004, V. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, Su Vakfı Yayınları, İstanbul.
- Tashtoush, M.G., Al-Widyan, M.I. and Al-Jarrah M.M.**, 2004, Experimental study on eveluation and optimization of conversion of waste animal fat into biodiesel, *Energy Conversion and Management*, 45: 2697-2711pp.
- Tomasevic, A.V. and Marinkovic, S.S.**, 2003, Methanolysis of used frying oils, *Fuel Process Technology*, 81:1–6pp.
- Truck., R.**, 2002, Method for producing fatty acid esters of monovalent alkyl alcohols and use thereof, *USP 0156305*, 1-12pp.
- Tyson, K.S.**, 2001, Biodiesel Handling and Use Guidelines”, *NREL/TP-580-30004*, September
- Tüzün, C.**, 1996, Organik Kimya, Yedinci Basım , Palme Yayın Dağıtım, Ankara
- Ulusoy, Y. ve Alibaş, K.**, 2002, “Dizel Motorlarda Biyodizel Kullanımının Teknik ve Ekonomik Yönden İncelenmesi”, *Uludağ Üniv. Ziraat Fak. Dergisi*, Cilt 16, 37-50ss.
- Vicente, G., Martinez, M. and Aracil, J.**, 2004, Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems”, *Bioresource Technology*, 92: 297-305pp.
- Vikipedi** “Alkoller” <http://tr.wikipedia.org/wiki/Alkoller> (Erişim tarihi: 16 Haziran 2010)
- Yağız, F.** , 2006, Hidrotalsit ve zeolit üzerine tutuklanmış lipaz ile yemeklik atık yağlardan biyodizel üretimi, Yüksek lisans tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 111s.
- Zhang, Y., Dub, M.A.D., McLean, D. and Kates, M.**, 2003, “Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment”, *Bioresource Technology*, 89: 1–16pp.
- Zhou, W.** , 2000, Production of sunflower oil ethyl ester for use as a biodiesel fuel, MSc Thesis, University of Toronto

KAYNAKLAR DİZİNİ(devam)

Zhou, W., Konar, S.K. and Boocock D.G., 2003, Ethyl esters from the singlephase base-catalyzed ethanolysis of vegetable oils, *JAACS*, 80: 367-371pp.

Ziejewski, M. and Kaufman, K.R., 1983, Laboratory Edurance Test of a Sunflower Oil Blend in a Diesel Engine, *JAACS*, 60: 1567-1573pp.

ÖZGEÇMİŞ

08.01.1980 tarihinde İzmir’de doğdu. İlk ve orta öğrenimini İzmir’de tamamladı. 1997 yılında Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen- Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde öğrenim görmeye hak kazandı. Ayrıca Orta Doğu Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Çevre Kimyası yan dal programını tamamladı. 2002 bahar döneminde öğrenim gördüğü üniversiteden mezun oldu. 2007-2008 Eğitim-Öğretim yılında Ege Üniversitesi Güneş Enerjisi Enstitüsü Enerji Teknolojisi Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı.
