

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

MAKİNE EĞİTİMİ ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

**ATIK KIZARTMA YAĞLARININ KARAKTERİZASYONU VE
BİYODİZEL ÜRETİMİNDE DEĞERLENDİRİLMESİ**

HÜSEYİN ŞANLI

KOCAELİ 2014

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

MAKİNE EĞİTİMİ ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

**ATIK KIZARTMA YAĞLARININ KARAKTERİZASYONU VE
BİYODİZEL ÜRETİMİNDE DEĞERLENDİRİLMESİ**

HÜSEYİN ŞANLI

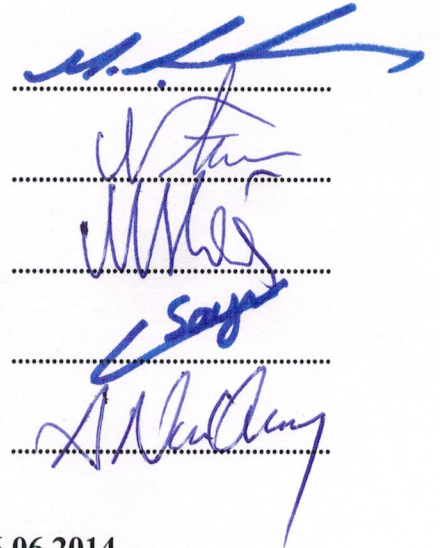
Prof. Dr. Mustafa ÇANAKCI
Danışman, Kocaeli Üniv.

Prof. Dr. Ayşe Nilgün AKIN
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.

Prof. Dr. Murat HOŞÖZ
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.

Doç. Dr. Cenk SAYIN
Jüri Üyesi, Marmara Üniv.

Doç. Dr. Ahmet Necati ÖZSEZEN
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.


.....
.....
.....
.....
.....

Tezin Savunulduğu Tarih: 26.06.2014

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Dünya genelinde kullanım miktarı gün geçtikçe artan alternatif enerji kaynaklarından bir tanesi de biyodizeldir. Atık kızartma yağlarının biyodizel üretiminde hammadde olarak kullanılmaları ile hem biyodizel birim fiyatı motorin ile rekabet edebilir seviyelere çekilebilecek hem de bu atık yağların çevreye vermiş oldukları zararlar önlenmiş olacaktır. Bununla birlikte; bu yağların potansiyeli, fiziksel-kimyasal özellikleri, biyodizel üretiminde kullanımları, motor performans, yanma ve egzoz emisyonlarına etkileri araştırılmalıdır. Bu nedenle, bu doktora çalışmasında öncelikle atık kızartma yağlarının İzmit sınırları içerisindeki potansiyeli tespit edilmiş, laboratuvar ölçekli deneylerle optimum reaksiyon şartları belirlenmiş ve daha sonra pilot ölçekli metil ve etil ester yakıtları üretilmiştir. Çalışmanın son aşamasında, pilot tesiste üretilen biyodizel yakıtları saf halde ve motorin ile karıştırılarak bir dizel motorda test edilerek performans, yanma ve egzoz emisyon karakteristikleri belirlenmiştir.

Bana güvenerek bu alanda çalışma fırsatı veren, emeğini, bilgisini, sabrını esirgemeyen, fikirleriyle yol gösteren değerli hocam ve danışmanım Prof. Dr. Mustafa ÇANAKCI'ya teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarında yardımcı olan değerli hocalarım Prof. Dr. Ayşe Nilgün AKIN'a ve Doç. Dr. Ahmet Necati ÖZSEZEN'e, tezimin her aşamasında değerli katkılarını esirgemeyen çalışma arkadaşlarım Yrd. Doç. Dr. Ertan ALPTEKİN'e ve Arş. Gör. Dr. Ali TÜRKCAN'a çok teşekkür ederim.

Beni bugünlere getiren ve hayatım boyunca yanımda olan aileme, sevgisini, sabrını ve hoşgörüsünü benden esirgemeyen değerli eşim Yasemin ŞANLI'ya, çalışmalarım nedeniyle kendilerine yeteri kadar vakit ayıramadığım halde bunu yaşlarından beklenmeyen bir olgunlukla karşılayan kızım Şevval ve oğlum Mehmet Emin'e sonsuz minnet duygularımı sunarım.

Bu doktora çalışmasını 2008/APP002 numaralı proje ile destekleyen Kocaeli Üniversitesi ve İzmit Belediyesi'ne çok teşekkür ederim.

Haziran – 2014

Hüseyin ŞANLI

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
TABLolar DİZİNİ	vii
SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR.....	x
ÖZET.....	xii
ABSTRACT.....	xiii
GİRİŞ	1
1. GENEL BİLGİLER.....	4
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	11
3. BİYODİZEL NEDİR?	46
3.1. Bitkisel Yağların Kimyasal Yapısı.....	46
3.2. Bitkisel Yağların Fiziksel-Kimyasal Yakıt Özellikleri	51
3.3. Hammaddeden Biyodizele (Transesterifikasyon)	53
3.4. Petrol Türevi Dizel Yakıtı ve Biyodizel Yakıt Standartları	58
4. BİYODİZEL HAMMADDESİ.....	63
4.1. Dünyada Biyodizel ve Teşvikler	63
4.2. Türkiye’de Yağlı Tohum Sektörü ve Biyodizel Harmanlama Zorunluluğu	65
4.3. Atık Kızartma Yağı ve Yağın Kullanımdan Çekilmesi	69
4.4. Atık Kızartma Yağlarının Toplanması İle İlgili Örnek Çalışmalar	73
5. MATERYAL VE METOT.....	77
5.1. Atık Kızartma Yağı Karakterizasyonu ve Yağ Asidi Dağılımı	77
5.2. Laboratuvar Ölçekli Transesterifikasyon	78
5.3. Pilot Tesis ve Biyodizel Üretimi	82
5.4. Motor Performans, Yanma ve Egzoz Emisyon Testleri.....	86
5.4.1. Motor test sistemi	87
5.4.2. Ölçülen ve hesaplanan motor performans parametreleri.....	90
5.4.2.1. Motor momenti	90
5.4.2.2. Efektif (faydalı) güç.....	92
5.4.2.3. Özgül yakıt tüketimi	92
5.4.2.4. Hava debisi.....	93
5.4.2.5. Hava-yakıt oranı.....	94
5.4.2.6. Efektif verim	95
5.4.2.7. Isı dağılımı	95
6. BULGULAR VE TARTIŞMA	99
6.1. İzmit Sınırları İçerisindeki Atık Kızartma Yağı Potansiyeli	99
6.2. Atık Kızartma Yağlarının Karakterizasyonu.....	101
6.2.1. Fast-foodlardan toplanan atık kızartma yağları.....	103
6.2.2. Hastanelerden toplanan atık kızartma yağları.....	107
6.2.3. Pastanelerden toplanan atık kızartma yağları	109
6.2.4. Restaurant ve lokantalardan toplanan atık kızartma yağları.....	112
6.2.5. Balık restaurantlarından toplanan atık kızartma yağları	114

6.2.6. Otellerden toplanan atık kızartma yağları.....	116
6.2.7. Kantinlerden toplanan atık kızartma yağları.....	118
6.3. Farklı Alkol Kullanımında Transesterifikasyon.....	121
6.3.1. Metanol kullanımı.....	122
6.3.1.1. Molar oran.....	123
6.3.1.2. Reaksiyon sıcaklığı	125
6.3.1.3. Reaksiyon süresi	127
6.3.1.4. Potasyum metoksit kullanımı.....	131
6.3.2. Etanol kullanımı.....	131
6.3.2.1. Molar oran.....	137
6.3.2.2. Reaksiyon sıcaklığı	139
6.3.2.3. Reaksiyon süresi	142
6.3.3. 2-propanol ve 1-bütanol kullanımı	146
6.4. Pilot Tesiste Metil ve Etil Ester Üretimleri	148
6.4.1. Metil ester üretimi.....	149
6.4.2. Etil ester üretimi	149
6.5. Motor Performans ve Emisyon Karakteristikleri	152
6.5.1. Motor testlerinde kullanılan yakıtların özellikleri	152
6.5.2. Motor performansı	153
6.5.2.1. Özgül yakıt tüketimi	153
6.5.2.2. Efektif verim	155
6.5.3. Yanma karakteristikleri	157
6.5.3.1. Yakıt hattı basıncı	157
6.5.3.2. Silindir gaz basıncı ve ısı dağılımı	160
6.5.4. Egzoz emisyonları	163
6.5.4.1. CO emisyonları	163
6.5.4.2. CO ₂ emisyonları.....	166
6.5.4.3. THC emisyonları.....	167
6.5.4.4. NO _x emisyonları.....	169
7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	173
KAYNAKLAR.....	179
EKLER.....	191
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER	195
ÖZGEÇMİŞ	197

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1.	Trigliserit oluşum mekanizması.....	47
Şekil 3.2.	Tristearin.....	47
Şekil 3.3.	Luono polmito stearin.....	47
Şekil 3.4.	Yağ asidi genel formülü.....	48
Şekil 3.5.	Tipik bir yağ asidinin açık formül üzerinden incelenmesi.....	48
Şekil 3.6.	İzole çift bağ.....	50
Şekil 3.7.	Cis ve trans konfigürasyonları.....	51
Şekil 3.8.	Stokiyometrik transesterifikasyon reaksiyonu.....	55
Şekil 3.9.	Alkosit anyonu ve su oluşumu.....	56
Şekil 3.10.	Hidroliz reaksiyonu.....	57
Şekil 3.11.	Sabun oluşum reaksiyonu.....	57
Şekil 3.12.	Ön iyileştirme reaksiyonu.....	58
Şekil 4.1.	Kızartma sırasında yağda oluşan değişimler.....	70
Şekil 4.2.	Fritöz ve kızartılmış çipslerden alınan yağ numunelerinin kromotogramları.....	73
Şekil 5.1.	Bazı atık kızartma yağı örnekleri.....	78
Şekil 5.2.	Optimizasyon çalışmasında hammadde olarak kullanılan atık kızartma yağı.....	79
Şekil 5.3.	Laboratuvar ölçekli transesterifikasyon reaksiyonu.....	81
Şekil 5.4.	Gliserin faz ayrışması.....	81
Şekil 5.5.	Ester yakıtının saf su ile yıkanması.....	82
Şekil 5.6.	Pilot ölçekli biyodizel üretim tesisi.....	83
Şekil 5.7.	Pilot ölçekli biyodizel üretim tesisi şematik görünüşü.....	84
Şekil 5.8.	Motor test sistemi şematik görünüşü.....	86
Şekil 5.9.	Test motoru genel görünüşü.....	87
Şekil 5.10.	Silindir basınç sensörü.....	88
Şekil 5.11.	Yakıt basınç hattı sensörü.....	89
Şekil 5.12.	Egzoz emisyon cihazı.....	90
Şekil 5.13.	Hidrolik dinamometre sistemi.....	91
Şekil 5.14.	Hidrolik dinamometre sistemi şeması.....	91
Şekil 5.15.	Orifis plaka ile hava debisi ölçüm şeması.....	93
Şekil 6.1.	Ürün eldesinin metanol:atık kızartma yağı molar oranı ile değişimi.....	124
Şekil 6.2.	Viskozitenin metanol:atık kızartma yağı molar oranı ile değişimi.....	125
Şekil 6.3.	Yoğunluğun metanol:atık kızartma yağı molar oranı ile değişimi.....	125
Şekil 6.4.	Ürün eldesinin metanoliz reaksiyon sıcaklığı ile değişimi.....	126
Şekil 6.5.	Viskozitenin metanoliz reaksiyon sıcaklığı ile değişimi.....	127
Şekil 6.6.	Yoğunluğun metanoliz reaksiyon sıcaklığı ile değişimi.....	127
Şekil 6.7.	Ürün eldesinin metanoliz reaksiyon süresi ile değişimi.....	128
Şekil 6.8.	Viskozitenin metanoliz reaksiyon süresi ile değişimi.....	128
Şekil 6.9.	Yoğunluğun metanoliz reaksiyon süresi ile değişimi.....	129

Şekil 6.10.	6:1 molar etanol oranı, %1 CH ₃ OK, 75 °C ve 4 saatlik reaksiyon şartları ile gliserol faz ayrışması.....	132
Şekil 6.11.	CH ₃ OK konsantrasyonu %1'den %1,25'e çıkartıldığında oluşan gliserolün bir miktar artması	133
Şekil 6.12.	6:1 molar etanol oranı, %1 CH ₃ ONa, 75 °C ve 4 saatlik reaksiyon şartları ile gliserol faz ayrışması.....	133
Şekil 6.13.	Diğer reaksiyon şartları korunarak, CH ₃ ONa konsantrasyonu %1'den %1,25'e yükseltildiğinde daha yoğun gliserol faz ayrışmasının oluşması	133
Şekil 6.14.	%1,25 CH ₃ ONa konsantrasyonu ve diğer reaksiyon şartları korunarak, etanol:hammadde oranı 9:1'e çıkartıldığında oluşan gliserol fazı	134
Şekil 6.15.	%1,25 CH ₃ OK konsantrasyonu ve diğer reaksiyon şartları korunarak, etanol:hammadde oranı 9:1'e çıkartıldığında oluşan gliserol fazı.....	134
Şekil 6.16.	6:1 molar etanol:hammadde oranı, %1,50 CH ₃ ONa, 75 °C ve 4 saatlik reaksiyon şartları ile viskozite standardının sağlandığı ilk deney sonucu gliserol faz ayrışması.....	135
Şekil 6.17.	%1,50 CH ₃ ONa ile üretilen etil esterin yıkanması sırasında meydana gelen yoğun sabunlaşma	136
Şekil 6.18.	Ürün eldesinin etanol:atık kızartma yağı molar oranı ile değişimi	138
Şekil 6.19.	Viskozitenin etanol:atık kızartma yağı molar oranı ile değişimi	138
Şekil 6.20.	Yoğunluğun etanol:atık kızartma yağı molar oranı ile değişimi.....	139
Şekil 6.21.	Ürün eldesinin etanoliz reaksiyon sıcaklığı ile değişimi.....	140
Şekil 6.22.	Viskozitenin etanoliz reaksiyon sıcaklığı ile değişimi	141
Şekil 6.23.	Yoğunluğun etanoliz reaksiyon sıcaklığı ile değişimi	141
Şekil 6.24.	Ürün eldesinin etanoliz reaksiyon süresi ile değişimi	142
Şekil 6.25.	Viskozitenin etanoliz reaksiyon süresi ile değişimi	143
Şekil 6.26.	Yoğunluğun etanoliz reaksiyon süresi ile değişimi.....	143
Şekil 6.27.	Etil ester yakıtlarının dibinde tabaka oluşumu.....	145
Şekil 6.28.	Pilot tesiste üretilen metil ester yakıt örneği.....	149
Şekil 6.29.	Pilot ölçekli etanoliz sırasında oluşan ara faz	150
Şekil 6.30.	Pilot ölçekli etil esterin yıkanması sırasında sabunlaşma	150
Şekil 6.31.	Pilot tesiste üretilen etil ester yakıt örneği	151
Şekil 6.32.	Özgül yakıt tüketimlerinin motor devri ile değişimi	154
Şekil 6.33.	Efektif verimlerin motor devri ile değişimi.....	156
Şekil 6.34.	1100 d/d'de yakıt hattı basınçlarının krank açısına göre değişimleri.....	158
Şekil 6.35.	1400 d/d'de yakıt hattı basınçlarının krank açısına göre değişimleri.....	158
Şekil 6.36.	1700 d/d'de yakıt hattı basınçlarının krank açısına göre değişimleri.....	159
Şekil 6.37.	1100 d/d'de silindir gaz basınçları ve ısı dağılımlarının krank açısına göre değişimleri.....	160
Şekil 6.38.	1400 d/d'de silindir gaz basınçları ve ısı dağılımlarının krank açısına göre değişimleri.....	161
Şekil 6.39.	1700 d/d'de silindir gaz basınçları ve ısı dağılımlarının krank açısına göre değişimleri.....	161

Şekil 6.40. CO emisyonlarının motor devri ile değişimi.....	165
Şekil 6.41. CO ₂ emisyonlarının motor devri ile değişimi	167
Şekil 6.42. THC emisyonlarının motor devri ile değişimi	168
Şekil 6.43. NO _x emisyonlarının motor devri ile değişimi	170

TABLolar DİZİNİ

Tablo 1.1. Türkiye toplam ithalatı, enerji ithalatı ve ulaştırma sektörünün payı.....	5
Tablo 1.2. Türkiye otomotiv yakıtları tüketiminin yıllara göre değişimi.....	6
Tablo 1.3. AB-27 ve ABD yıllık biyodizel üretim rakamları.....	9
Tablo 3.1. Yağ asitleri ve kimyasal yapıları.....	49
Tablo 3.2. Bazı bitkisel yağlar, pirina yağı ve alg yağı bazı kritik yakıt özellikleri.....	51
Tablo 3.3. Bazı bitkisel yağlar, pirina yağı ve alg yağı % yağ asidi dağılımları	53
Tablo 3.4. AB (EN 14214:2013) biyodizel standardı.....	59
Tablo 3.5. ABD (ASTM D6751-12) biyodizel standardı.....	60
Tablo 3.6. AB ve ABD’de geçerli olan PTDY standartları.....	62
Tablo 4.1. Harmanlama için gerekli biyodizel ve bitkisel yağ miktarları.....	66
Tablo 4.2. Türkiye yağlı tohum ve ham yağ ithalatı, yağlı tohum üretimi.....	67
Tablo 4.3. Kızartma sonucunda yağın yağ asidi dağılımının değişimi	71
Tablo 4.4. Bazı AB ülkelerinin tükettiği ve toplayabildiği yağ miktarları.....	75
Tablo 5.1. Optimizasyon çalışmasında hammadde olarak kullanılan atık kızartma yağının fiziksel-kimyasal özellikleri	79
Tablo 5.2. Optimizasyon çalışmasında hammadde olarak kullanılan atık kızartma yağının yağ asidi dağılımı (%)	79
Tablo 5.3. Pilot ölçekli biyodizel üretiminde kullanılan atık kızartma yağının fiziksel-kimyasal özellikleri	82
Tablo 5.4. Pilot ölçekli biyodizel üretiminde kullanılan atık kızartma yağının yağ asidi dağılımı (%)	83
Tablo 5.5. Yağ karakterizasyonu ve yakıt özelliklerinin tespitinde kullanılan metot ve cihazlar	85
Tablo 5.6. Testlerde kullanılan motorun teknik özellikleri	87
Tablo 5.7. Silindir basınç sensörü teknik özellikleri	88
Tablo 5.8. Yakıt hattı basınç sensörü teknik özellikleri	88
Tablo 5.9. Sinyal şartlandırıcı teknik özellikleri	89
Tablo 5.10. Egzoz emisyon cihazı teknik özellikleri.....	90
Tablo 6.1. İzmit sınırları içindeki atık kızartma yağı toplanan firmaların bölgelere göre dağılım.....	100
Tablo 6.2. İzmit sınırları içinde oluşan atık kızartma yağı miktarları ve belediye araçlarında tüketilen benzin ve motorin miktarı.....	100
Tablo 6.3. Tüm atık kızartma yağları için hesaplanan genel korelasyon katsayıları	102
Tablo 6.4. Fast-foodlardan toplanan atık kızartma yağlarının karakterizasyonu.....	104
Tablo 6.5. Fast-foodlardan toplanan atık kızartma yağlarının % yağ asidi dağılımları	105
Tablo 6.6. Fast-foodlardan toplanan atık kızartma yağları için hesaplanan korelasyon katsayıları.....	106

Tablo 6.7. Hastanelerden toplanan atık kızartma yağlarının karakterizasyonu.....	108
Tablo 6.8. Hastanelerden toplanan atık kızartma yağlarının % yağ asidi dağılımları	108
Tablo 6.9. Hastanelerden toplanan atık kızartma yağları için hesaplanan korelasyon katsayıları.....	109
Tablo 6.10. Pastanelerden toplanan atık kızartma yağlarının karakterizasyonu.....	110
Tablo 6.11. Pastanelerden toplanan atık kızartma yağlarının % yağ asidi dağılımları	111
Tablo 6.12. Pastanelerden toplanan atık kızartma yağları için hesaplanan korelasyon katsayıları.....	112
Tablo 6.13. Restaurant-lokantalardan toplanan atık kızartma yağlarının karakterizasyonu.....	113
Tablo 6.14. Restaurant-lokantalardan toplanan atık kızartma yağlarının % yağ asidi dağılımları.....	113
Tablo 6.15. Restaurant-lokantalardan toplanan atık kızartma yağları için hesaplanan korelasyon katsayıları.....	114
Tablo 6.16. Balık restaurantlarından toplanan atık kızartma yağlarının karakterizasyonu.....	115
Tablo 6.17. Balık restaurantlarından toplanan atık kızartma yağlarının % yağ asidi dağılımları	115
Tablo 6.18. Balık restaurantlarından toplanan atık kızartma yağları için hesaplanan korelasyon katsayıları.....	116
Tablo 6.19. Otellerden toplanan atık kızartma yağlarının karakterizasyonu.....	117
Tablo 6.20. Otellerden toplanan atık kızartma yağlarının % yağ asidi dağılımları	117
Tablo 6.21. Otellerden toplanan atık kızartma yağları için hesaplanan korelasyon katsayıları.....	118
Tablo 6.22. Kantinlerden toplanan atık kızartma yağlarının karakterizasyonu.....	118
Tablo 6.23. Kantinlerden toplanan atık kızartma yağlarının % yağ asidi dağılımları	119
Tablo 6.24. Kantinlerden toplanan atık kızartma yağları için hesaplanan korelasyon katsayıları.....	119
Tablo 6.25. Baz katalizör türü ve miktarının ürün eldesi, viskozite ve yoğunluk üzerindeki etkileri.....	122
Tablo 6.26. Molar metanol:atık kızartma yağı oranının ürün eldesi, viskozite ve yoğunluk üzerindeki etkileri	124
Tablo 6.27. Metanoliz reaksiyon sıcaklığının ürün eldesi, viskozite ve yoğunluk üzerindeki etkileri.....	125
Tablo 6.28. Metanoliz reaksiyon süresinin ürün eldesi, viskozite ve yoğunluk üzerindeki etkileri.....	128
Tablo 6.29. Optimum metanoliz reaksiyon parametreleri ile üretilen metil ester yakıtının tespit edilen özellikleri ve EN 14214 biyodizel standardı ile karşılaştırılması.....	130
Tablo 6.30. Reaksiyon süresinin CH ₃ OK için ürün eldesi, viskozite ve yoğunluk üzerindeki etkileri.....	131

Tablo 6.31. Molar etanol:atık kızartma yağı oranının ürün eldesi, viskozite ve yoğunluk üzerindeki etkileri	137
Tablo 6.32. Etanoliz reaksiyon sıcaklığının ürün eldesi, viskozite ve yoğunluk üzerindeki etkileri.....	139
Tablo 6.33. Etanoliz reaksiyon süresinin ürün eldesi, viskozite ve yoğunluk üzerindeki etkileri.....	142
Tablo 6.34. Optimum etanoliz reaksiyon parametreleri ile üretilen etil ester yakıtının tespit edilen özellikleri ve EN 14214 biyodizel standardı ile karşılaştırılması.....	145
Tablo 6.35. Deneylede kullanılan alkollerin asidik iyonizasyon sabitleri	146
Tablo 6.36. Optimum reaksiyon parametreleri ile üretilen 2-propil ve 1-bütül ester yakıtlarının tespit edilen özellikleri.....	147
Tablo 6.37. EN 14214 standardı, metil ve etil ester yakıtlarının özellikleri.....	152
Tablo 6.38. Motorin ve ester- motorin karışımlarının bazı yakıt özellikleri.....	153
Tablo 6.39. PTDY göre özgül yakıt tüketimindeki % değişimler	155
Tablo 6.40. PTDY göre efektif verimdeki % değişimler	156
Tablo 6.41. Püskürtme ve yanma başlangıcı değerleri.....	162
Tablo 6.42. Tutuşma gecikmesi ve toplam yanma süreleri.....	162
Tablo 6.43. Maksimum silindir gaz basınçları ve elde edildikleri krank açıları.....	163
Tablo 6.44. Test yakıtlarının hava/yakıt oranlarının motor devri ile değişimi	165
Tablo 6.45. PTDY göre CO emisyonundaki % değişimler	166
Tablo 6.46. PTDY göre CO ₂ emisyonundaki % değişimler.....	167
Tablo 6.47. PTDY göre THC emisyonundaki % değişimler.....	169
Tablo 6.48. PTDY göre NO _x emisyonundaki % değişimler.....	172

SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR

A_1	: Orifis iç çap alanı, (m ²)
A_2	: Orifis dış çap alanı, (m ²)
be	: Özgül yakıt tüketimi, (g/kW-saat)
C_d	: Deşarj katsayısı
C_E	: Genleşme katsayısı
F	: Dinamometre yük hücresinde ölçülen kuvvet, (N)
H_u	: Yakıtın alt ısıl değeri, (kJ/kg)
l	: Moment kolu uzunluğu, (m)
τ	: Motor momenti (tork), (Nm)
\dot{m}_y	: Yakıt tüketimi, (g/s)
n	: Motor devri, (d/d)
P_{atm}	: Atmosfer basıncı, (kPa)
P_e	: Efektif güç, (kW)
R	: Gaz sabiti, (kJ/kgK)
T_{atm}	: Ortam sıcaklığı, (K)
W_e	: Motordan alınan faydalı iş, (kJ)
ρ_{hava}	: Havanın yoğunluğu, (kg/m ³)
ω	: Açısal hız, (rad/s)

Kısaltmalar

AB	: Avrupa Birliği
ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
ASTM D975	: Amerika Motorin Standardı
ASTM D6751	: Amerika Biyodizel Standardı
ASTM D7467	: B6-B20 Karışımları İçin Amerika Standardı
AYARGEM	: Alternatif Yakıtlar Araştırma Geliştirme ve Uygulama Merkezi
BR	: Balık Restaurantlarından Toplanan Atık Kızartma Yağları
EE	: Etil Ester
E20	: %20 Etil Ester ve %80 Motorin İçeren Karışım
EN 590	: Avrupa Birliği Motorin Standardı
EN 14214	: Avrupa Birliği Biyodizel Standardı
EPDK	: Enerji Piyasası Düzenleme Kurumu
FF	: Fast-Foodlardan Toplanan Atık Kızartma Yağları
H	: Hastanelerden Toplanan Atık Kızartma Yağları
HFK	: Hava Fazlalık Katsayısı
HYO	: Hava-Yakıt Oranı
K	: Okul-Dershane Kantinlerinden Toplanan Atık Kızartma Yağları
KA	: Krank Açısı
KDV	: Katma Değer Vergisi
LPG	: Sıvılaştırılmış Petrol Gazı
ME	: Metil Ester
M20	: %20 Metil Ester ve %80 Motorin İçeren Karışım

O	: Otellerden Toplanan Atık Kızartma Yağları
ÖTV	: Özel Tüketim Vergisi
P	: Pastanelerden Toplanan Atık Kızartma Yağları
PTDY	: Petrol Türevi Dizel Yakıtı
R-L	: Restaurant ve Lokantalardan Toplanan Atık Kızartma Yağları
SYA	: Serbest Yağ Asidi
TPM	: Toplam Polar Madde
ÜİD	: Üst Isıl Değer
ÜÖN	: Üst Ölü Nokta

ATIK KIZARTMA YAĞLARININ KARAKTERİZASYONU VE BİYODİZEL ÜRETİMİNDE DEĞERLENDİRİLMESİ

ÖZET

Biyodizel üretimi için düşük maliyetli bir hammadde olan atık kızartma yağlarının fiziksel ve kimyasal özellikleri transesterifikasyon reaksiyonundan önce detaylı bir şekilde incelenmelidir. Bu özellikler hem biyodizel üretimin hem de yakıt özelliklerini önemli oranda etkilemektedir. Bu nedenle, bu çalışmada, İzmit Belediye sınırları içerisinde 7 farklı sektörden 70 farklı atık kızartma yağı örneği toplanmış ve bunların viskozite, yoğunluk, asit değeri, iyot değeri, peroksit değeri, sabunlaşma değeri, toplam polar madde (TPM), ısıl içerik ve yağ asidi dağılımları belirlenerek birbirleriyle karşılaştırılmıştır. Ayrıca, bu özellikler arasındaki korelasyon katsayıları da hesaplanmıştır. TPM içeriği ile viskozite, yoğunluk ve asit değerleri arasında dikkat çekici bir korelasyon belirlenmiştir.

Laboratuvar ölçekli transesterifikasyon reaksiyonlarında metanoliz için en iyi sonuçlar KOH ile elde edilmiş ve %97,18'lik ürün eldesi sağlanırken etanoliz için ise CH₃ONa ile %99,08'lik ürün eldesi sağlanmıştır. Optimize edilen reaksiyon şartları ile pilot ölçekli üretim gerçekleştirildiğinde ürün eldesi bir miktar düşmekle birlikte (metanoliz için %94,5 ve etanoliz için %91) üretilen biyodizellerin yakıt özellikleri standart değerleri karşılamıştır.

Motor testlerinde metil ve etil ester yakıtlarının özgül yakıt tüketimlerinin petrol türevi dizel yakıtına (PTDY) göre daha fazla olduğu görülmüştür. Etil esterin özgül yakıt tüketimi metil estere göre daha az gerçekleşmiştir. Test edilen tüm motor devirlerinde ester yakıtlarının efektif verimlerinin PTDY göre bir miktar daha fazla olduğu belirlenmiştir. Ester yakıtlarının yakıt hattı basınçları PTDY oranla daha erken yükselmiş ve böylece bu yakıtlar daha erken püskürtülmeye başlamıştır. Ester yakıtları kullanıldığında, PTDY göre biraz daha yüksek silindir gaz basınçlarına ulaşılmış ve basınç artışı üst ölü noktaya daha yakın gerçekleşmiştir.

Egzoz emisyon sonuçları incelendiğinde, ester yakıtlarının PTDY göre daha az karbon monoksit (CO) ve hidrokarbon (HC) üretirken daha fazla azot oksit (NO_x) ürettikleri ve karbon dioksit (CO₂) emisyonunun ise önemli bir değişiklik göstermediği anlaşılmaktadır. Ester yakıtları kendi içlerinde değerlendirildiklerinde, etil esterin daha düşük egzoz emisyonlarına yol açtığı görülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Atık Kızartma Yağı, Egzoz Emisyonları, Karakterizasyon, Motor Performansı, Transesterifikasyon Optimizasyonu.

CHARACTERIZATION OF WASTE FRYING OILS AND THEIR UTILIZATION IN BIODIESEL PRODUCTION

ABSTRACT

The physical and chemical properties of waste frying oils which are low cost feedstocks for biodiesel production must be controlled in detail prior to transesterification reaction since these properties significantly influence biodiesel production as well as fuel properties. Therefore, in this study, 70 different waste frying oil samples were collected from 7 different sectors in Izmit city boundaries and their viscosity, density, acid value, iodine value, peroxide value, saponification value, total polar material (TPM), heating content and fatty acid compositions were determined and compared to each other. In addition, correlation coefficients between these properties were calculated. The correlations between TPM content and viscosity, density and acid values were remarkable.

In the laboratory scale transesterification reactions, the best results for methanolysis were obtained with KOH catalyst and the yield was 97.18% while, for ethanolysis, the yield of 99.08% was obtained with CH_3ONa catalyst. Although the yield (94.5% for methanolysis and 91% for ethanolysis) decreased when the pilot scale biodiesel productions were carried out with the optimized reaction conditions, the fuel properties of the produced biodiesels met the biodiesel fuel standards.

In the engine tests, it was seen that brake specific fuel consumptions (bsfc) of methyl and ethyl ester fuels were higher than that of petroleum based diesel fuel (PBDF). The bsfc of ethyl ester was a little lower than that of methyl ester fuel. The thermal efficiencies of ester fuels were higher than that of PBDF in all tested engine speeds. The fuel line pressures of ester fuels increased earlier compared to PBDF and so these fuels were injected earlier. The maximum in-cylinder gas pressures of ester fuels were a little bit higher than that of PBDF and pressure increases happened relatively closer to top dead center.

The exhaust emission results showed that ester fuels emitted lower CO and HC emissions but they caused more NO_x emissions compared to PBDF. The changes in CO_2 emissions were relatively lower as compared with other emissions. When ester fuels were compared it is seen that ethyl ester fuel caused lower exhaust emissions compared to methyl ester fuel.

Keywords: Waste Frying Oils, Exhaust Emissions, Characterization, Engine Performance, Transesterification Optimization.

GİRİŞ

En genel anlamda iş yapabilme yeteneği olarak tanımlanan enerji; üretim süreçleri için zorunlu bir faktör ve yaşam standardının yükselmesi için gerekli bir parametre olarak, ekonomik ve toplumsal kalkınmanın en temel unsurlarından biridir.

Endüstri ve insanlığın giderek artan ihtiyacının sonucu olarak enerji talebi de artmakta, dünyanın pek çok ülkesi ihtiyaç duyduğu enerjinin büyük bir kısmını ithal etmekte ve bu durum enerji bağımlılığı gibi çok kritik bir problem oluşturmaktadır. Ayrıca, dünya genelinde ihtiyaç duyulan enerjinin çok büyük bir kısmının karşılandığı fosil enerji kaynaklarının insanlık için çok kısa sayılabilecek bir süre içerisinde tükenerek olması üzerinde durulması gereken önemli bir noktadır. Fosil enerji tüketiminin artması sonucu çevre problemleri de giderek kritik ve belirleyici bir hal almakta ve dünya genelinde devletleri hareket etmeye zorlamaktadır.

Tüm bu hususlar yenilenebilir enerji kaynaklarının önemini bir kat daha artırmıştır. Alternatif enerji kaynakları içerisinde teknik ve uygulanabilirlik noktasında en önemlilerinden bir tanesi de biyodizeldir.

Biyodizel üretiminde atık kızırtma yağlarının kullanılmasıyla, hem biyodizel üretim maliyeti azaltılacak ve hem de bu atık yağların sebep olacağı muhtemel problemler de önlenmiş olacaktır. Bununla birlikte; atık kızırtma yağlarından biyodizel üretimi, yüksek kaliteli bitkisel yağlardan biyodizel üretime göre daha kompleks bir işlemdir. Ayrıca, biyodizel üretim reaksiyonunda kullanılan alkol ve katalizör türü ile miktarının değişimi ile hem ürün eldesi ve hem de yakıt özellikleri önemli değişiklikler göstermektedir.

Kocaeli Üniversitesi ve İzmit Belediyesi tarafından desteklenen 2008/APP-002 no'lu proje kapsamında gerçekleştirilen bu doktora çalışması yedi bölümden oluşmakta ve bölümler kısaca aşağıdaki konuları içermektedir:

Birinci bölümde; enerji kullanımı, enerjinin elde edildiği kaynakların zamanla değişimi, fosil yakıtların neden olduğu problemler, alternatif enerji kaynakları içerisinde biyodizelin önemi ve üretim miktarları üzerinde durulmaktadır.

İkinci bölüm kaynak araştırmasını kapsamaktadır. Bu bölümde, ilk önce kızartma işlemi sonucu oluşan atık kızartma yağlarının fiziksel-kimyasal özellikleri ile ilgili kaynak araştırması verilmektedir. İkinci aşamada atık kızartma yağlarından biyodizel üretimi, üçüncü ve son aşamada ise atık kızartma yağlarından üretilen biyodizel yakıtlarının motor performansı, yanma ve egzoz emisyonları üzerindeki etkileri ile ilgili, bu tezdeki çalışmalara ışık tutabilecek, yayınlar sunulmaktadır.

Üçüncü bölümde; biyodizel yakıtını daha iyi anlayıp daha isabetli yorumlar yapabilmek adına ilk önce yağ kimyasal yapısı ve bunun yakıt özellikleri üzerindeki etkileri açıklanmakta, devamında ise biyodizel üretimi ve dünyanın en büyük iki biyodizel üreticisi olan Avrupa Birliği (AB) ve Amerika Birleşik Devletleri (ABD) biyodizel standartları verilerek bu standartların önemi vurgulanmaktadır.

Dördüncü bölümde; biyodizel hammaddesinin önemi, dünyada biyodizel hammadde seçimi ile ilgili örnekler ve Türkiye yağlı tohum sektörü üzerinde durulduktan sonra kızartma işlemi ve bunun yağ özelliklerini nasıl değiştirdiği anlatılmaktadır.

Deneyle sırasında kullanılan malzeme ve metotlar, beşinci bölümde verilmektedir. Ayrıca bu bölümde, pilot çaplı üretimin yapıldığı tesisin yapısı ve çalışma şekli üzerinde de geniş kapsamlı bir şekilde durulmaktadır.

Deneyle sonucu elde edilen bulguların sunulduğu ve bunların muhtemel sebeplerinin tartışıldığı altıncı bölümün ilk kısmında İzmit sınırları içerisinde oluşan atık kızartma yağlarının envanteri ve fiziksel-kimyasal özellikleri ile ilgili sonuçlar, ikinci kısmında laboratuvar ve pilot ölçekli biyodizel üretim deneyleleri verilirken üçüncü ve son kısmında ise motor deneylelerinin gerçekleştirildiği metil ve etil ester yakıtları ile ilgili sonuçlar gerek kendileriyle ve gerekse petrol türevi dizel yakıtı (PTDY) ile karşılaştırılmalı olarak sunulmaktadır.

Yedinci ve son bölümde ise tez kapsamında gerçekleştirilen tüm deneylerde elde edilen bulgular ışığında bundan sonra bu alanda yapılacak çalışmalar için öneriler verilmektedir.

1. GENEL BİLGİLER

Bir ülkenin sosyo-ekonomik olarak kalkınması ve insan hayatındaki en önemli etkenlerden bir tanesi enerjidir. Enerji, günlük hayatımızın vazgeçilmez bir parçasını oluşturmakta ve gerekli hemen tüm ihtiyaçlarımız enerji aracılığıyla karşılanabilmektedir. Üretim sürecinin gerçekleştirilmesi ve yaşamın çağdaş koşullarda sürdürülmesi enerjiye bağlıdır. Tüm sektörlerin doğrudan ve dolaylı enerji talepleri olup, bu taleplerin aksamadan karşılanması çok önemlidir. Hızlı nüfus artışı, teknolojik gelişmeler ve yükselen hayat standardı gibi çeşitli nedenler sonucu dünya enerji tüketimi her geçen yıl sürekli olarak artmaktadır. Aşağıdaki rakamlar, nüfus artış hızı ve özellikle sanayileşmenin dünya toplam enerji tüketimini nasıl artırdığını çok net bir şekilde göstermektedir: 1900 yılında 503 Mtep (milyon ton eşdeğeri petrol, 1 tep = 41,87 GJ), 1913’de 1180 Mtep, 1937’de 1240 Mtep, 1950’de 1640 Mtep, 1960’da 2745 Mtep, 1970’de 4450 Mtep, 1975 ‘de 6500 Mtep. Günümüzde enerji tüketimi çok daha büyük noktalara gelmiştir. 2012 yılında 12806 Mtep olan toplam dünya birincil enerji tüketiminin [1], 2035 yılına kadar %49 artacağı öngörülmektedir [2].

Dünya enerji ihtiyacının çok büyük bir kısmı fosil enerji kaynaklarından karşılanmaktadır. 2012 yılı sonu itibariyle, toplam enerjinin %87’si fosil yakıtlardan elde edilmiş olup, global petrol tüketimi bir önceki yıla göre yaklaşık %1 artarak %33,1’lik payı ile ilk sıradaki yerini korumuştur [3]. Petrol; pek çok farklı sektörde kullanılmakla birlikte, ulaştırma sektörü tüketim miktarı olarak ilk sıradadır. 2011 yılında dünya petrol ürünleri tüketiminin %62,3’ü taşımacılık sektöründe kullanılırken, bu oran doğalgaz için %6,7 olmuştur [4]. Bu oranların, 1973 yılında petrol türevi yakıtlar için %45,4, doğalgaz için ise %2,7 olduğu göz önünde bulundurulmalıdır [5].

Enerji tüketimindeki hızlı artışla birlikte, bu ihtiyacın çok büyük bir kısmının karşılandığı fosil enerji kaynakları da hızla tükenmekte ve insanlık için çok kısa sayılabilecek bir süre içerisinde biteceği tahmin edilmektedir. Ayrıca dünya enerji

tüketimindeki hızlı artış, rezerv sürelerinde de problemlere yol açmaktadır. Örneğin; 2009 yılında 46,98 yıl olan dünya petrol rezerv ömrü, 2010 yılında %1,75 azalarak 46,16 yıl olarak belirlenmiştir. Paralel bir durum Türkiye için de söz konusudur. 2010 yılı yurt içi üretilebilir petrol rezervi 310,4 milyon varil olup, yeni keşifler olmadığı takdirde, bugünkü üretim seviyesi ile yurt içi toplam ham petrol rezervinin 19,2 yıl olduğu belirtilmektedir [6].

Fosil enerji kaynakları dünyanın belirli bölgelerinde toplanmıştır. Bunun sonucunda pek çok ülke ihtiyaç duyduğu enerjiyi ithal etmek durumundadır. Türkiye'nin 2011 yılında petrol üretiminin tüketimi karşılama oranı %7 kadar olmuştur [7]. Bu durum, ithal enerjiye bağımlılık gibi çok stratejik bir probleme yol açmakta ve çok yüksek ithal enerji faturaları olarak karşımıza çıkmaktadır. Ülkemizin 2002-2012 yılları arasındaki 11 yıllık ithalat rakamlarının verildiği Tablo 1.1 'de bu durum çok açık bir şekilde görülmektedir.

Tablo 1.1. Türkiye toplam ithalatı, enerji ithalatı ve ulaştırma sektörünün payı [8]

Yıl	Toplam İthalat (Milyar \$)	Enerji İthalatı (Milyar \$)	Enerji İthalatının Toplam İthalat İçindeki Payı (%)	Ulaştırma Sektörü (Milyar \$)	Ulaştırma Sektörünün Enerji İthalatı İçindeki Payı (%)
2002	51,5	9,20	17,86	5,41	58,80
2003	69,3	11,58	16,71	6,58	56,82
2004	97,5	14,41	14,78	8,64	59,96
2005	116,7	21,26	18,22	12,41	58,37
2006	139,5	28,86	20,69	16,61	57,55
2007	170,1	33,88	19,92	19,34	57,08
2008	201,9	48,28	23,91	27,03	55,99
2009	140,9	29,91	21,23	15,17	50,72
2010	185,5	38,49	20,75	21,03	54,64
2011	240,8	54,13	22,48	33,06	61,07
2012	236,5	60,10	25,40	35,00	58,24

Tablo 1.1'de görüldüğü gibi, 2009 ve 2012 yılları haricinde, tüm yıllar boyunca toplam ithalatımız ile birlikte enerji ithalatımız da sürekli artış göstermiştir. Ayrıca genel ithalatın azaldığı 2012 yılında da enerji ithalatı artış trendini sürdürmüştür. Dikkat çekici olan bir diğer nokta da enerji ithalatının toplam ithalat içindeki payının

her geçen yıl daha fazla olmasıdır. Örneğin; 2002 yılında enerji ithalatı toplam ithalatın %17,86'lık bir kısmını oluştururken bu oran 2012 yılında %25,40'a çıkmıştır.

Enerjinin pek çok kullanım alanı olmakla birlikte, ulaştırma sektörü enerji tüketiminde oldukça önemli bir noktadadır. Örneğin; Avrupa Enerji Ajansı, AB üyesi 27 ülkenin enerji tüketimlerini sektörel bazlı olarak araştırmış ve toplam enerji tüketiminin %31,5'lik en yüksek pay ile ulaştırma sektörüne ait olduğunu belirlemiştir [9]. Üzerinde durulması gereken bu hususun Türkiye için de, Tablo 1.1'de de görüldüğü gibi, benzer olduğu anlaşılmaktadır. 2002 yılında ulaştırma sektörünün enerji ihtiyacını karşılamak için 5,41 milyar \$ harcanırken, 2012 yılında bu rakam 35 milyar \$ ile neredeyse 7 kat artmıştır. Bu oldukça önemli ve dikkat çekici durumu daha iyi anlamak için şöyle düşünebiliriz: 2012 yılı için ulaştırma sektörü düşürüldüğünde enerji ithalatı yaklaşık 25,1 milyar \$ ile toplam ithalatın %10,61'ini oluşturmaktadır (%25,40'dan %10,61'e 2,39 katlık bir düşüş).

Petrol türevi yakıtlar içinde en çok kullanılanı ise motorindir. Petrol Sanayi Derneği tarafından verilen, Türkiye otomotiv yakıtları tüketimlerinin gösterildiği rakamlar, Tablo 1.2, bu durumu çok net bir şekilde göstermektedir.

Tablo 1.2. Türkiye otomotiv yakıtları tüketiminin yıllara göre değişimi [10]

Ürün (milyon m ³)	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
Benzin	3,3	3,0	2,9	2,8	2,6	2,5	2,5
LPG	3,6	3,8	4,1	4,4	4,7	4,8	5,0
Motorin	16,2	16,6	15,9	16,5	17,5	18,5	19,8

Tablo 1.2. incelendiğinde, 2013 yılında otomotiv yakıtları satışlarının 2012'ye göre %5,8 artarak 27,3 milyon m³ olduğu görülmektedir. Bu yakıtlar arasında %72,53'lük tüketim ile en büyük paya sahip olan motorin tüketimi 2013'de bir önceki yıla göre %7,1 artarak 19,8 milyon m³, otogaz LPG tüketimi yaklaşık %4,1 artarak 5 milyon m³ olurken, benzin tüketimi ise hemen hemen aynı kalıp 2,5 milyon m³ olarak gerçekleşmiştir. Otomotiv yakıt satışları içindeki bu oranın önümüzdeki yıllarda da önemli bir değişiklik göstermeyeceği, hatta motorin tüketiminin daha da artacağı

beklenmektedir. Nitekim 2013 yılında satılan binek araçların %58,8'i dizel motorlu araçlar olmuştur [11].

Fosil enerji kaynaklarının yoğun olarak kullanımı ile birlikte gittikçe ağırlaşan çevre problemleri (küresel ısınma, asit yağmurları, vb.) ortaya çıkmaktadır. Enerji kullanımının sera gazı emisyonlarının %79'luk bir kısmına sebep olduğu belirtilmektedir [12]. Fosil yakıtlar; üretimleri ve kullanımları sırasında çevreye yaydıkları önemli miktardaki CO₂, SO₂ ve NO_x gibi zararlı ve toksik gazlar nedeniyle hem çevreye ve insan sağlığına zarar vermekte ve hem de global olarak tehlikeli gelişmelere neden olabilecek küresel iklim değişikliklerine yol açmaktadırlar. Bu durumun buzulların erimesi, okyanusların yükselmesi, sel baskınları ve çölleşme gibi ciddi sorunlara yol açmasından endişe edilmektedir. Atmosferdeki karbon konsantrasyonunun artarak bir tabaka oluşturması sonucu güneş ışınları dünyayı terk edememekte ve böylece dünya ısınmaktadır. Hükümetler arası iklim değişikliği panelinde yapılan bir projeksiyona göre ise 2100 yılının sonunda küresel hava sıcaklığının 1980-1999 yılları arasına göre 1,1-6,4 °C yükselmesi beklenmektedir [13]. CO₂ gazının küresel ısınmaya neden olan sera gazı emisyonları içinde miktar olarak belirleyici olduğu bilinmektedir. 2005 yılında 27,139 milyar ton olan CO₂ salınımının 2015'de 33,9 milyar tona, 2030 yılında ise 42,9 milyar tona çıkması öngörülmektedir [14].

İçten yanmalı motorlu araç sayısı her geçen yıl artmaktadır. Örneğin; 2000 yılında her bin kişiye 4 araç düşerken, bu miktar 2010 yılında 40 araca çıkmış ve 2035 yılında ise 310 araca çıkması beklenmektedir. Ayrıca, bu süreçte içten yanmalı motorların sektörü domine edeceği belirtilmektedir [15]. Motorlu araç sayısındaki bu artışla birlikte; taşıtlardan kaynaklanan kirleticilerin, toplam atmosfer kirliliğindeki payı da artmaktadır. Toplam sera gazı emisyonunun yaklaşık %19'luk bir kısmı ulaştırma sektöründen kaynaklanmaktadır [12].

Pek çok noktadaki bu karamsar tablo göz önünde bulundurulduğunda, enerji gibi çok kritik bir noktada ithalata bağımlılıktan kurtulma, sürdürülebilir bir ekonomik kalkınma ve daha temiz bir çevre için yerli kaynaklarla elde edilebilen, yenilenebilir ve çevre dostu alternatif enerji kaynaklarının önemi kolayca anlaşılmaktadır.

Ülkeler kendi ekonomik, çevresel, doğal ve sosyal özelliklerine bağlı olarak çeşitli yenilenebilir enerji kaynakları (biyokütle, güneş, rüzgar, hidroelektrik, jeotermal, dalga vb. enerjiler) üzerinde yoğunlaşmakta ve bu durum çeşitli ekonomik unsurlarla teşvik edilmektedir. Bunun sonucunda, yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanım miktarları artmaktadır. Örneğin; Avrupa Birliği (AB)'nin 2005 yılında %8,2 olan birincil enerji tüketiminde yenilenebilir enerji kaynaklarının payı, 2012 yılında %12,4'e çıkmıştır. Tüm dünya genelinde ise 2012'de 2011'e göre %0,9'luk bir artış göstermiştir [16].

Alternatif enerji kaynakları içerisinde ulaşılabilirlik ve uygulama noktasında en büyük teknik potansiyele sahip olanlardan bir tanesi de biyoyakıtlardır. Küresel biyoyakıt üretimi her geçen yıl sürekli olarak artmaktadır. 2000 yılında dünya biyoyakıt üretimi 16 milyar litre iken, 2011 yılında 100 milyar litreyi geçmiştir [17]. Ayrıca biyoyakıtlar ile ilgili yapılan projeksiyonlarda kullanımının artmaya devam edeceği ve 2023 yılında 235 milyar litreye ulaşmasının beklendiği belirtilmektedir [18].

Biyoyakıtların karayolu taşımacılığında kullanım miktarı da düzenli olarak artmaktadır. Karayolu taşımacılığında kullanılan enerjinin 2009 yılında yaklaşık %2'si biyoyakıtlardan karşılanırken, bu rakam 2012 yılında %3 seviyesine ulaşmıştır. Küresel bazlı bu rakamların bazı ülkelerde daha büyük miktarlara çıktığı görülmektedir. Örneğin; Brezilya taşımacılık sektöründe kullanılan yakıtın yaklaşık %23, ABD %4, AB ise %3'ünü biyoyakıtlardan karşılamaktadır [17]. Kullanımının artması ile birlikte, biyoyakıtların uluslararası yakıt piyasasındaki maddi büyüklüğü de artmaktadır. Küresel biyoyakıt piyasasının maddi değeri 2011 yılında 82,7 milyar \$ olarak gerçekleşmiş ve bu miktarın 2021 yılında yaklaşık 185 milyar \$ olması öngörülmektedir [19].

İçten yanmalı motorlarda kullanılan biyoyakıtlar, genel olarak biyogaz ve sıvı biyoyakıtlar olarak iki grupta toplanabilir. Sıvı biyoyakıtlar ise, biyodizel ve etanol (biyobenzin) şeklinde yine iki grupta incelenebilir. Dünya sıvı biyoyakıt üretiminin yaklaşık %80'ini etanol oluşturmaktadır. 2011 yılında dünya genelinde 84,5 milyar litre etanol üretilirken, biyodizel üretimi 21,4 milyar litre kadar olmuştur. Bununla birlikte; biyodizel üretim miktarı hızla artmakta ve aradaki farkı azaltmaktadır.

Örneğin; 2012’de global etanol üretimi %1,7 düşerken, biyodizel üretimi %2,7 artmıştır [20].

Dünya biyodizel üretiminde AB lider durumda bulunmakta ve yaklaşık yarısını tek başına karşılamaktadır. İkinci sırada ise ABD bulunmakta, fakat biyodizel üretim hızı AB’ye göre çok daha fazla gerçekleşmektedir. Dünya biyodizel piyasasının öncü bu iki ülkesinin haricinde Endonezya, Malezya, Arjantin, Brezilya gibi ülkelerde son yıllarda ciddi üretim miktarlarına ulaşılmaktadır. Tablo 1.3’de dünyanın ilk iki biyodizel üreticisinin, yıllık biyodizel üretim rakamları görülmektedir.

Tablo 1.3. AB-27 ve ABD yıllık biyodizel üretim rakamları (milyar litre)

Ülke	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	Referans
AB-27	3,50	5,38	6,28	8,53	9,95	10,53	9,47	[21]
ABD	0,42	0,95	1,70	2,65	2,06	1,19	4,16	[22]

Bir yakıtın ticari olarak var olabilmesi için ilk ve en önemli özelliği ekonomik olmasıdır. Biyodizel, ilerleyen bölümlerde çok daha ayrıntılı olarak anlatılacağı gibi, PTDY kıyasla pek çok olumlu teknik özelliğe sahip olmasına rağmen yüksek fiyatı nedeniyle onunla rekabet edememektedir. Dünyanın pek çok ülkesinde, ekonomik teşvikler ve vergi indirimleri ile pazarlanabilmekte ve bu ise devletler için ciddi vergi kayıplarına yol açmaktadır.

Biyodizelin bu yüksek maliyetinin en büyük nedeni, biyodizelin genellikle yüksek kaliteli bitkisel yağlardan üretilmesinden kaynaklanan hammadde maliyetidir. Atık kızartma yağları, biyodizel üretiminde kullanılacak düşük maliyetli hammadde durumundadırlar. Biyodizel üretiminde hammadde olarak atık kızartma yağlarının kullanılmasıyla, hem biyodizel pompa fiyatları makul seviyelere çekilebilecek ve hem de atık kızartma yağlarının sebep oldukları ciddi çevresel problemler bertaraf edilebilecektir.

Bir hammadde miktarının, o hammaddeyi işlemek için yatırım yapacak sanayi için ne kadar önemli bir konu olduğu bir gerçektir. Bununla birlikte; atık kızartma yağlarının potansiyeli noktasında ülkemizde şu ana kadar gerçekleştirilmiş geniş kapsamlı ve uzun süreli bir çalışma bulunmamaktadır.

Biyodizel fiziksel-kimyasal yakıt özellikleri, çok önemli oranda üretildiği hammaddeye bağlı olduğundan [23-25], atık kızartma yağlarının özelliklerinin detaylı olarak incelenmesi gerek biyodizel üretim reaksiyonu ve gerekse yakıt kalitesine ulaşabilmek için hayati bir önem taşımaktadır. Atık kızartma yağlarının özelliklerinin, bu yağlar farklı sektörlerdeki işletmelerde çok farklı şartlarda kullanıldıklarından, önemli değişiklikler göstereceği açıktır. Atık yağ envanterinde olduğu gibi, atık yağ karakterizasyonu noktasında da literatürde bir boşluk bulunmaktadır.

Bu doktora çalışması; bahsedilen bu hususlarda literatürdeki eksikliği kısmen de olsa giderebilmek amacıyla, Kocaeli Üniversitesi ve İzmit Belediyesi tarafından desteklenen bir proje (2008/APP-002) kapsamında gerçekleştirilmiştir. Öncelikle, belediye sınırları içerisinde faaliyet gösteren işletmelerde oluşan atık kızartma yağı miktarı 2009-2012 yılları arasında aylık olarak belirlenmiştir. Ayrıca, farklı sektörlerde hizmet veren çeşitli firmalardan toplanan atık kızartma yağlarının karakterizasyon çalışması da yapılmıştır.

Envanter ve karakterizasyon çalışmalarından sonra, biyodizel üretim aşamasına geçilmiş ve atık kızartma yağlarından yakıt kalitesinde biyodizel üretilmesi için uygun reaksiyon şartlarının belirlenmesi amacıyla, ilk etapta, laboratuvar ortamında, asit ve baz katalizörler eşliğinde, transesterifikasyon yöntemiyle metil ester, etil ester, 2-propil ester ve 1-bütül ester yakıtları üretilip, bunların standartlarda verilen yakıt özellikleri saptanmıştır.

AB biyodizel yakıt standardında (EN 14214) verilen şartları karşılamak koşuluyla en yüksek ürün eldesinin sağlandığı reaksiyon parametreleriyle, pilot ölçekli metil ve etil ester üretimleri (yakıt standardının sağlanamaması ve yüksek maliyetleri nedeniyle 2-propil ve 1-bütül ester yakıtları, pilot ölçekli üretilmemişlerdir) gerçekleştirilmiş ve yakıt özellikleri ölçülerek yakıt kalitesinde oldukları belirlenmiştir.

Çalışmanın son aşamasında, üretilen metil ve etil ester yakıtlarıyla motor testleri gerçekleştirilerek; bu yakıtların motor performansı, yanma karakteristiği ve egzoz emisyonları üzerindeki etkileri gerek birbirleriyle ve gerekse PTDY ile karşılaştırılmıştır.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Bu doktora tezinde yapılan çalışmaları daha iyi anlayabilmek için, literatür araştırması bölümü kendi içerisinde üç kısma ayrılarak verilmiştir. Birinci kısımda, kızartma işlemi sırasında kızartma yağlarının fiziksel-kimyasal özelliklerinin değişimi ile ilgili literatür çalışmaları sunulmaktadır. İkinci kısımda atık kızartma yağlarından değişik alkol, katalizör ve reaksiyon parametreleriyle biyodizel üretimi üzerinde durulmaktadır. Üçüncü ve son kısımda ise atık kızartma yağlarından üretilen biyodizel yakıtlarının motor performansı, yanma ve egzoz emisyonları üzerindeki etkilerinin araştırıldığı, bu doktora çalışmasına ışık tutup karşılaştırma yapılabilecek yayınlar irdelenmektedir.

Biyodizel için ticari bir çıkış noktası olan atık kızartmalık yağların; potansiyelinin uzun vadeli olarak tespiti, fiziksel-kimyasal özelliklerinin çeşitli sektörlerde faaliyet gösteren farklı işletmelerden elde edildiklerinde nasıl değiştiklerinin belirlenmesi, farklı yakıt özelliklerinin birbirleriyle olan ilişkilerinin irdelenmesi, bu değişikliklerin gerek biyodizel üretim prosesine gerek elde edilen yakıtın özelliklerine ve dolayısıyla kullanıldıkları dizel motorun performans parametreleri ve egzoz emisyonlarına nasıl etkidiğinin incelenmesi üzerine yapılan çalışmalar dünyada sınırlı sayıda olmakla birlikte ülkemizde bu ölçekte yapılmış bir çalışma bulunmamaktadır.

Knothe ve Steidly [26], kızartma işlemi sırasında yağların yapısının nasıl değiştiğini saptamak amacıyla 16 farklı restauranttan topladıkları atık kızartma yağlarının, yağ asidi dağılımlarını, asit değerlerini ve viskozitelerini kullanım öncesi ve sonrası belirlemişlerdir. Kızartma işlemi sonucu, yağların doymuşluk seviyeleri, asit değerleri ve viskozitelerinde artış görülmüştür. Örneğin; linoleik asit (C 18:2) içeriği ortalama olarak %6,7 (standart sapma 4,92) düşerken, asit değeri 4,02 mg KOH/g (standart sapma 3,60) ve viskozite 7,46 mm²/s'lik ortalama artış göstermiştir. Standart sapmaların yüksek çıkma nedeni, farklı işletmelerden elde edilen atık yağların ciddi farklılıklar göstermesi olarak ifade edilmiştir. Doymuşluk, asit değeri

ve viskozite de genel bir artış olmakla birlikte araştırılan hiçbir özellik önemli bir korelasyon göstermemiştir. Sonuç olarak; atık kızartma yağlarının, yağ asidi kompozisyonu ve fiziksel-kimyasal özellikler bakımından çok heterojen oldukları ve hatta aynı firmadan farklı zamanlarda alınan yağ örneklerinde dahi ciddi sapmalar olduğu rapor edilmiştir.

Gertz [27], kızartma işlemi sırasında yağda meydana gelen değişiklikleri sürekli olarak izlemek için en güvenilir metotların toplam polar madde (TPM) ve polimerleşmiş trigliserit (PTG) içeriklerinin tespiti olduğunu ve diğer analitik metotların doğruluklarının tayini için referans kriterler olarak kullanılmasını gerektiğini belirtmiştir. Çalışmada, yağın bozulma derecesinin objektif ve hassas olarak belirlenerek kızartma yağı kalitesinin saptanması için önerilen ve kullanılan metotlardan birçoğunun yeteri kadar hassas olmadığı ve kızartılan ürüne göre ciddi farklılıklar gösterdiği ifade edilmiştir.

Wegmüller [28], 68 adet atık kızartma yağının kromatografik olarak elde edilen TPM değerleri ile FOS (Food Oil Sensor, yağın di elektrik sabitini ölçmek için tasarlanan bir sensör cihaz) değerlerini karşılaştırmış ve aralarında önemli bir korelasyon ($R^2 > 0,97$) tespit etmiştir. Battaglia ve Mitiska [29], 50 tane atık yağın TPM ve viskozite değerlerini karşılaştırmış ve bu iki özellik arasında 0,8985'lik bir korelasyon belirlemişlerdir.

Derin kızartma işleminde kullanılan yağların kimyasal yapılarını inceledikleri makalelerinde, Choe ve Min [30], kızartma sırasında yağın bozunması ile yağda uçucu ve uçucu olmayan bileşikler oluştuğunu ve yağda kalan uçucu olmayan bozunma ürünlerinin yağın fiziksel-kimyasal özelliklerini değiştirdiklerini belirtmişlerdir. Derin kızartma işlemi sonunda; yağın doymamış yağ asidi içeriği azalırken, viskozite, yoğunluk, serbest yağ asidi (SYA) içeriği, TPM ve polimerik madde içerikleri ile renk koyulukları ve köpüklenmeleri artmıştır.

Houhoula ve arkadaşları [31], patates cipslerini pamuk yağı ile derin kızartma işlemine tabi tutmuşlar ve yağdaki polar madde oluşumunun yağın linoleik asit içeriğindeki artışla doğru orantılı olarak arttığını saptamışlardır.

Berger [32] ve Kun [33], kızartma yağının viskozitesindeki artışın ana sebebi olarak bozunma sonucu oluşan yüksek moleküler ağırlıklı polimerik maddeleri göstermişlerdir.

Takeoka ve arkadaşları [34], kızartma işleminin yağın kimyasal yapısı ve karakteristiği üzerindeki etkilerini belirlemek amacıyla, 7 farklı yağ ile çalışmışlardır. Test edilen tüm yağlar için; TPM yüzdesi, dimerik-polimerik trigliserit (DTG-PTG) içeriği ($r \geq 0,99$) ve aynı zamanda renk indeksi ve iyot değeri ile (sırasıyla $r > 0,94$ ve $r \leq -0,97$) önemli korelasyonlar göstermiştir.

Yağın doymuşluğunu artırmak, yağ kararlılığını önemli ölçüde artırmıştır. Kısmen hidrojenize edilmiş soya ve kanola yağlarının, hidrojenize edilmemişlere kıyasla 10 birim daha düşük iyot değerine sahip oldukları tespit edilmiştir. Daha yüksek doymamışlıktaki yağların, doymuşlara oranla, genel olarak, daha fazla polar madde içeriğine sahip oldukları saptanmıştır. Bununla birlikte; iyot değeri ile belirlenen mutlak doymamışlık içeriğinin, yağda oluşan polar madde miktarı ile direk olarak orantılı olmadığı ifade edilmiştir. Kızartma işlemi boyunca yağın doymamışlık seviyesi sürekli olarak azalmış ve bu durum kendisini iyot değerinde göstermiştir. Doymamışlıktaki bu düşüşün, oksidasyon ve polimerizasyon gibi reaksiyonlar sonucu çift bağların parçalanmasından kaynaklandığı belirtilmiştir.

TPM içeriği ile renk indeksi arasında 0,94'lük anlamlı bir korelasyon olmasına karşın, yağın renginin bir çok faktörden etkileneceği düşüncesiyle, bu parametrenin kızartma yağının kalitesini belirlemede kullanılmayacağı not edilmiştir. Yüksek doymamışlıktaki yağların, kızartma işlemi sırasında, polar bileşiklerden daha fazla polimerik bileşikler oluşturma eğilimde olduğu ifade edilmiştir.

Przybylski ve Eskin [35], CO₂ örtüsü ve vakum kızartmanın yağın kızartma performansı üzerindeki etkisini görebilmek için kanola yağını 7 gün süreyle günde 7 saat 185 ± 5 °C'de kızartma işlemine tabi tutmuşlardır. Standart kızartma işlemine kıyasla, yağın TPM miktarı, CO₂ örtüsü kullanıldığında %54, vakum kızartma yapıldığında %76 kadar azalmıştır. Ayrıca, polar madde oluşum hızını CO₂ örtüsü 2, vakum kızartmanın ise 8 kat yavaşlatmıştır. Linolenik asit içeriği; standart kızartma, CO₂ örtüsü ve vakum kızartma için, sırasıyla, %24,5, %7,1 ve %5,3 azalmıştır. Bununla birlikte; linoleik asit konsantrasyonudaki düşüş daha az olmuştur. Bu asit

içeriği, vakum kızartmada %0,5, CO₂ örtüsünde %2,4 ve standart kızartmada %7,6 azalmıştır. Standart kızartma işlemi sonunda, yağın içeriğindeki en önemli antioksidan olan tokopherol başlangıç değerine oranla %85 azalırken, CO₂ örtüsü kullanıldığında %30 azalmıştır. Tokopherol içeriğindeki en düşük azalma %10 ile vakum kızartma ile elde edilmiştir. Kızartmanın ilk gününde tüm kızartma şartları için anisidin değerinde %80'lik bir artış gözlenmiştir. Bu durum kızartma yağında başlangıçta bulunan çözünmüş oksijene bağlanmıştır. Nitekim; Shyu ve arkadaşları da [36], yağda çözünmüş durumda bulunan oksijenin dahi 10 meq/kg'lık bir peroksit değerine yol açabileceği belirtmektedirler.

Tyagi ve Vasishtha [37], kızartma sırasında yağ kalite karakteristikleri ve yağ asidi kompozisyonunun nasıl değiştiğini gözlemek için; patates cipslerini soya yağında, %0,01 (kütlesel) BHA ve TBHQ antioksidantları içeren soya yağında ve vanaspati yağında 170, 180 ve 190 °C'de 11 gün süreyle ilk gün 10 saat diğer günler 6 saat boyunca kızartmış ve yeni yağ eklememişlerdir. 190 °C'de 70 saatlik kızartma sonucu soya yağının SYA içeriği %0,04'ten %1,51'e, vanaspatinin SYA içeriği ise %0,13'ten %2,45'e çıkmıştır. Soya yağının %26,7 olan oleik (C18:1) asit içeriği 170, 180 ve 190 °C için sırasıyla %23,3 - %20,7 ve %19,7'ye; linoleik asit içeriği %52,3'den %29,5 - %24,4 ve %21'e; linolenik asit konsantrasyonu ise %6,7'den %2,4 - %1,8 ve %1,4'e düşmüştür.

Tüm yağların sabunlaşma değerleri kızartma sıcaklığı ile önemli miktarda artmıştır. En yüksek sabunlaşma soya yağında oluşmuş ve bu durum, soya yağında birincil oksidasyon ürünlerinin daha fazla bozunarak ikincil oksidasyon ürünlerine (karbonil bileşikleri gibi) dönüşmesine bağlanmıştır.

Soya yağında başlangıçta bulunmayan trans yağ asitleri, üç sıcaklık değeri içinde kızartma sonucunda oluşmuştur. Vanaspati yağı için %26,7 olan trans yağ asidi konsantrasyonu 170, 180 ve 190 °C'lik kızartmalar sonucunda sırasıyla %28,8-%31,1 ve %31,7'ye yükselmiştir. Bu verilerin kızartma işlemi sırasında hem geometrik ve hem de pozisyonel izomerizasyon meydana geldiğinin göstergesi olduğu belirtilmiştir. Peroksit değerinin, yağların oksidasyonunun (oto oksidasyon) göstergesi olduğu; fakat bu ölçümün çoklu doymamış yağ asitleri içeren ve derin kızartma işlemlerinde termal oksidasyona uğrayan yağlar için yanıltıcı sonuçlar vereceği ifade edilmiştir.

Frega ve arkadaşları [38], SYA içeriğinin bitkisel yağın oksidatif kararlılığı üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Filtre edilmiş ve edilmemiş zeytinyağı numunelerinin başlangıçtaki asit değerleri ve peroksit değerleri ölçülerek, gerçek bozunma sırasında oluşan değerleri simule etmek için, numunelerin asit değerleri SYA ilave edilerek artırılmıştır. SYA'ların tüm filtre edilmiş yağlarda, oksidatif ve hidrolitik bozunmayı hızlandırdığı belirtilmiştir. Bozunmanın SYA miktarına bağlı olduğu; fakat SYA konsantrasyonu ve bozunma zamanı arasında genel bir korelasyonun görülmediği ifade edilmiştir.

Sebedio ve arkadaşları [39], yağın bozunmuşluk durumundan kızartılan gıdanın ne derece etkilendiği belirlemek için, kullanılmış kızartma yağı ve kızartılan patates cipsinin yüzeyinden alınan yağ örneklerinin analizleri gerçekleştirmişlerdir. GC analizi sonucu beş bileşik grubu belirlenmiştir; trigliserit polimerleri ve dimerleri, oksitlenmiş trigliserit monomerleri, dialkilgliseroller ve yağ asitleri. Kızartma yağı ve kızartılan patates cipsindeki bozunma ürünlerinin genel olarak aynı olduğu saptanmıştır. Bu sonuç kızartma yağının insan sağlığı üzerindeki etkisini göstermesi açısından oldukça önemlidir.

Aladedunye ve Przybylski [40], kızartma sırasında yağın bozunması ve besleyicilik kalitesinin değişmesi üzerindeki çalışmalarında patates dilimlerini kanola yağında 185 ± 5 °C ve 215 ± 5 °C'de arka arkaya 7 gün 7 saat süreyle kızartmışlar ve yağın TPM, anisidin değeri, renk değişimi, yağ asidi dağılımındaki değişim ve tokopherol içeriklerini incelemişlerdir. 185 °C'de kızartma sonucu yağın TPM içeriği %19,8 olmuştur. Bununla birlikte, 215 °C'de kızartıldığında ise yağ dördüncü günde %24'lük üst sınıra ulaşmış ve yedinci günün sonunda %38'e çıkmıştır. Bu durumun sıcaklığın bozunma üzerindeki etkisini açık bir şekilde gösterdiği ifade edilmiştir. Nitekim Almanya'da akrilamid oluşumunu sınırlamak amacıyla maksimum kızartma sıcaklığı olarak 165 °C belirlenmiştir. Polar bileşiklerin yapılarının belirlenmesi için digliseritler, oksitlenmiş trigliseritler, dimer ve polimerler ayrı ayrı incelenmiştir. TPM içindeki polimer payı, her iki kızartma sıcaklığında da kızartma süresiyle artmış ve 185 °C'de %8, 215 °C'de %15,6 olarak gerçekleşmiştir.

Ramadan ve arkadaşları [41], derin kızartma işleminin bitkisel yağların yağ asidi dağılımları ve fiziksel-kimyasal karakteristikleri (peroksit değeri, renk indeksi, viskozite, TPM, ve 232-270 nm'deki UV ışık emilimleri) üzerindeki etkilerini

araştırmışlardır. Kütlesel olarak eşit oranda ayçiçeği yağı/palmiye yağı ve pamuk yağı/palmiye yağı karışımları olmak üzere iki çeşit yağ karışımını toplam 18 saat süreyle kızartma işleminde kullanılmıştır.

Ayçiçeği yağı karışımının başlangıçta %0,14 olan SYA içeriği, 16 saat sonunda %0,35'e çıkarken, pamuk yağı karışımının ki %0,19'dan %0,38'e yükselmiştir. Bununla birlikte; titrasyon ile SYA belirlenmesi işleminin oksidasyon ve hidroliz reaksiyonları sonucu oluşan asitlerini ayırt etmediği ve dolayısıyla kızartma yağının SYA içeriğinin yağın bozunmuşluk durumunun belirlenmesinde çok net bir gösterge olamayacağı ifade edilmektedir.

Pamuk yağı karışımının peroksit değerinin ayçiçeği yağı karışımınıninkinden daha yüksek olması, pamuk yağının daha yoğun oksidasyona maruz kaldığı şeklinde yorumlanmıştır. Bununla birlikte; peroksit değerinin başlangıç aşamalarındaki oksidatif bozunma için iyi bir gösterge olabileceği; fakat kızartma boyunca ilk bozunma ürünlerinin parçalanarak başka bozunma ürünlerine dönüştüğü ve dolayısıyla peroksit değerinin kızartma yağının bozunmasını kontrol etmek için yanıltıcı olacağı not edilmiştir.

Her iki yağ karışımının da TPM değerleri kızartma sırasında artmış ve bu artış kızartma süresi ile kuvvetli bir pozitif korelasyon göstermiştir. Ayçiçeği yağı karışımının başlangıçta %2,77 olan TPM içeriği kızartma sonunda %9,70'e çıkarken, pamuk yağı karışımının ise %2,81'den %10,90'a yükseldiği rapor edilmiştir.

Fujisaki ve arkadaşları [42], yüksek miktarda oleik yağ asidi içeren aspir yağının 180 °C'de 30 saat süreyle ısıtılması işlemini 4 farklı oksijen konsantrasyonuna sahip (%2, 4, 10 ve 20) ortamda gerçekleştirmiş ve bunun aldehit, asit değeri, karbonil değeri ve TPM üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Kızartma yağında oluşan uçucu bileşiklerin aldehitler, ketonlar, hidrokarbonlar, alkoller, asitler, esterler ve aromatik bileşikler olduğu ve bunlar içinde en önemlisinin ise aldehitler olduğu çünkü miktar olarak en fazla aldehit oluşumunun gözlemlendiği belirtilmektedir. Yağda oluşan aldehit miktarı; ısıtma süresi ve oksijen konsantrasyonu ile pozitif bir korelasyon göstermiştir. %2 O₂ içeren ortamda oluşan aldehit emisyonu %20 O₂ içeren ortamda oluşan miktarın yaklaşık 1/10'u kadardır.

Ruiz-Mendez ve arkadaşları [43], biyodizel hammaddesi olarak kullanılan atık kızartma yağlarının kalitesini belirlemek ve bunlardan üretilen biyodizel yakıtlarının bu kalite durumundan nasıl etkilendiğini anlamak amacıyla gerçekleştirdikleri çalışmalarında, 24 adet atık kızartma yağı numunesini biyodizel üretiminden önce ve sonra analiz etmişlerdir. Atık kızartma yağlarının toplam polar madde ve bu atık yağlardan elde edilen biyodizel yakıtlarının toplam polar metil ester içerikleri arasında gerçekleştirilen regresyon analizi sonucu elde edilen denkleme göre, yağın kızartma amaçlı kullanımı için yasal sınır olan %25 TPM içeriğine sahip bir atık kızartma yağından üretilen biyodizel yakıtı yaklaşık %10'luk toplam polar metil ester içeriğine sahip olacağı görülmektedir.

Araştırmacılar ayrıca, daha önce başka çalışmalarda hayvansal yağlar ve laurik asit (C12:0) içerikli yağlar için de ifade edildiği [44] gibi, biyodizel metil ester içeriğinin tespit edildiği EN 14103 metodunun biyodizelin polar metil ester içeriğine bağlı olarak yanıltıcı sonuçlar verebileceğini belirtmişlerdir. Bu yoruma neden olarak ise, kızartma sırasında oluşan oksitlenmiş yağ asidi monomerlerinin C12:0 ve C24:1 arasında değişen yağ asitleri arasında GC ile saptanamayabileceğini göstermişlerdir.

Knothe [45], ester yapısını değiştirerek biyodizelin yakıt özelliklerinin iyileştirilmesi üzerinde çalışmıştır. En önemli yakıt özellikleri olan setan sayısı, viskozite, soğuk akış, oksidatif kararlılık ve yağlayıcılığın büyük ölçüde biyodizel yakıtının yağ asidi kompozisyonuna, bunun ise biyodizelin üretildiği hammaddenin yağ asidi profiline bağlı olduğu ifade edilmiştir. Biyodizel üretiminde en yaygın olarak kullanılan hammaddelerin esas olarak beş yağ asidinden (palmitik, stearik, oleik, linoleik ve linolenik asit) meydana geldiği, bu yağ asidi konfigürasyonun ise kötü soğuk akış özellikleri ya/ya da yetersiz oksidatif kararlılığa yol açtığı belirtilmiştir. Yağ asidi esterinin iki ana kısımdan (yağ asidi zinciri ve alkol) oluştuğu, bu nedenle, katkı kullanmanın yanında, bu iki bileşenden bir ya da ikisinin değiştirilmesi ile de yakıt özelliklerinin iyileştirilebileceği ifade edilmektedir.

İyot değerinin yakıtın toplam doymamışlığının bir ölçümü olduğu ve yüksek iyot değerine sahip yakıtların oksidasyona daha meyilli olduklarının genel bir kanı olduğu; fakat bu değerın yakıtın molekül ağırlığına bağlı olduğu belirtilmiştir. Örneğin; etil esterler metil esterlere göre daha düşük iyot değerlerine sahiptir. Ancak

esterdeki alkil grubunun çift bağı oksidatif kararlılığı üzerindeki etkisinin yok denecek kadar az olacağı dolayısıyla yakıtın iyot değerinin oksidasyon kararlılığı noktasında fazla göz önünde bulundurulmaması gerektiği anlatılmıştır. Oksidatif kararlılık ve soğuk akış özellikleri arasında, setan sayısını önemli oranda düşürmeden, optimizasyon yapmak için hammaddenin yağ asidi profilindeki oleik asit içeriğinin artırılmasının en yaygın olarak kullanılan yöntem olduğu belirtilmektedir.

Lapuerta ve arkadaşları [46], ABD ve Brezilya gibi ülkelerin biyodizel standartlarında iyot değeri olmamasına rağmen, AB standardında iyot için 120 (g I₂/100 g)'lik bir üst sınır belirlendiğini, bununla kolza haricinde yağların Avrupa piyasasına girmesinin engellenmeye çalışıldığını, oysa İspanya'da bu sınırın 140'a çıkartılarak ayçiçek ve soya yağlarının da biyodizel üretiminde hammadde olarak kullanılabildiklerini dile getirmişlerdir. Avrupa biyodizel sektöründe, iyot değerinin oksidasyon kararlılığı ile ilişkilendirildiğini, iyot sayısı arttıkça oksidasyon eğiliminin de artacağını genel bir kanı olduğu ifade edilmiş; bununla birlikte, iyot sayısının oksidasyon eğilimiyle tam olarak korelasyon göstermediğini belirtmişlerdir.

SYA ve doğal anti-oksidant içeriği gibi iyot sayısı ile belirlenemeyen fakat oksidatif kararlılığı önemli oranda etkileyen faktörlerin de göz önünde bulundurulması gerektiği anlatılmıştır. Biyodizel standardında oksidasyon kararlılığı parametresinin bulunması durumunda iyot değerine gerek olmadığı, hiç olmazsa, oksidasyon testinden geçmek kaydıyla, iyot sınırının yukarıya çekilebileceği öne sürülmüştür. Yakıt enjektör endüstrisinin linolenik asit içeriği sınırlanarak kaydıyla iyot sayısı için 135'in üst sınır olabileceği ve Avrupa Komisyonu tarafından desteklenen BIOScopes projesinde oksidasyon kararlılığının hammaddenin iyot sayısından bağımsız olduğu ve tam bir korelasyon göstermediği dile getirilmiştir. Ayrıca iyot sayısı 140 kadar çıkan biyodizel yakıtları kullanıldığında dahi motorda aşınma, tortu oluşumu, enjektör tıkanıklığı gibi ciddi problemlerin görülmediğinden bahsedildiğini (Costenoble ve arkadaşları [47]) dile getirilerek iyot sayısı ile ilgili düşüncelerini desteklemişlerdir.

Wadumesthrige ve arkadaşları [48], distile edilmiş ve edilmemiş biyodizel yakıtlarının setan sayılarının depolama sırasında nasıl değiştiklerinin karşılaştırmalı

olarak incelemişlerdir. Çevre şartlarında dört aylık depolama sonucu distile edilmemiş biyodizelin setan sayısı kayda değer bir şekilde değişmemesine rağmen, distile edilmiş biyodizelin setan sayısı önemli miktarda artmıştır. Bu durum doğal bir anti-oksidant olan tokopherolün distilasyon sırasında biyodizelden uzaklaşmasına bağlanmıştır.

Van Gerpen [49], doymamış yağ asitlerinin oksidasyonu sırasında oluşan hidroperoksitlerin parçalanarak aldehit ve karboksil asitleri gibi ikincil oksidasyon ürünlerine dönüştüğünü, bunların ise setan sayısını artırıcı özellikleri bulunduğunu belirtmiştir.

Klopfenstein [50], yağ asidi esterlerinin setan indekslerinin hesaplanmasıyla ilgili makalesinde, PTDY'nin setan indeksinin, yoğunluk ve %50 destilasyon sıcaklığının kullanılarak, belirlendiği ASTM D-976 standardının biyodizel yakıtlarının setan indekslerinin hesaplanması için uygun olmadığını belirtmiştir. Bu ifadesine neden olarak ise belirtilen metot ile hesaplanan setan indekslerinin, yüksek doymuşluğa sahip esterler için çok düşük, çoklu doymamış yağ asitleri bakımından zengin olan ester yakıtları için ise bir miktar yüksek olmasını göstermiştir. İlgili makalede, saf (tekil) yağ asidi metil esterinin setan indeksinin belirlenmesi için aşağıdaki formül önerilmektedir:

$$\text{Setan İndeksi} = 58,1 + 2,8 \times ((n-8)/2) - 15,9 \quad (2.1)$$

n = Zincirdeki karbon sayısı

Metil ester karışımının (farklı yağ asitlerinin metil esterlerinden oluşan) setan indeksinin ise, her bir yağ asidi metil esterinin karışım içindeki ağırlık yüzdesi hesaba katılarak tespit edilebileceği belirtilmiştir.

Ayrıca, etil esterlerin setan indekslerinin aynı yağ asidi metil esterlerinininkine oranla daha yüksek olduğu ifade edilmektedir.

Klopfenstein, setan sayıları ile ilgili bir diğer çalışmasında [51], yağ asidi esterlerinin molekül ağırlıklarının setan sayıları üzerindeki etkilerini araştırmıştır. Makalede, C8'den C18'e yalnızca doymuş yağ asitlerinin çeşitli esterlerinin setan sayıları ASTM D-613 prosedürüne göre hesaplanmıştır. Yağ asidi kısmı sabit tutulup

reaksiyonda kullanılan alkol değiştirildiğinde, esterın setan sayısının moleköl ağırlığı ile arttığı görölmüştür. Bununla birlikte; esterın yağ asidi kısmının moleköl ağırlığındaki artışın, alkol kısmındaki aynı miktardaki artışa göre setan sayısını daha fazla arttırdığı belirlenmiştir. Yağ asidi alkil esterının setan indeksini zincirindeki karbon sayısına göre hesaplayan bir matematik model geliştirilmiştir;

$$\text{Setan İndeksi} = 24,48 + (8,431 \times C) - (0,1299 \times C^2) \quad (2.2)$$

C = Yağ asidi zincir uzunluğu

Denklem (2.2) deki karbon sayısı, esterın alkol ve yağ asidi kısımlarındaki toplam karbon atomlarını belirtmektedir. Yani, 10 karbona sahip dekanıik asit, bütıl alkol ile esterlendiğinde toplam 14 karbona sahip olacaktır.

Krisnangkura [52], bitkisel yağ metil esterlerinin setan indeksinin yakıt özelliklerine göre hesaplandığı, bir denklem geliştirmiştir (Denklem (2.3)). Yazar çalışmasında yağ asidi esterının setan indeksini belirleyen iki bağımsız değişkenin zincir uzunluğu ve doymamışlık derecesi olduğunu ve kendisinin bu iki değişkeni sabunlaşma değeri (SD, mgKOH/g) ve iyot değeri (İD, gI₂/100g) ile nitelediğini belirtmektedir:

$$\text{Setan İndeksi} = 46,3 + (5458 / \text{SD}) - (0,225 \times \text{İD}) \quad (2.3)$$

Yukarıdaki denklem kullanılarak hesaplanan setan indekslerinin, deneysel olarak tespit edilenlere çok yakın olduğu belirtilmektedir. Yağların ve onların metil esterlerinin sabunlaşma ve iyot değerlerinin hemen hemen aynı olduğu; fakat metil esterlerin, setan sayılarının yağlara oranla çok daha yüksek olduğu ve dolayısıyla bu formölün yağların setan indekslerinin hesaplanması için uygun olmadığı dile getirilmiştir. Ancak, şu belirtilmelidir ki, yağdan biyodizel üretildiğinde setan sayısı yazarın dediği gibi çok fazla değil belirli bir miktar artmaktadır [23, 53-55]. Dolayısıyla, eğer bu formöl biyodizel yakıtlarının setan indekslerinin hesaplanmasında doğru sonuçlar verecekse hammaddeler için de büyük bir hata olmayacaktır.

Freedman ve Bagby [56], regresyon çalışmaları sonucu doymuş yağ asidi metil esterlerinin setan indeksini karbon sayısına bağılı olarak hesaplayan bir denklem elde etmişlerdir. Buna göre;

$$\text{Setan İndeksi} = -57,26 + (14,892 x) - (0,4149 x^2) \quad (2.4)$$

x = Zincirdeki karbon sayısı

Bamgboye ve Hansen [57], biyodizel yakıtlarının setan indekslerinin yağ asidi kompozisyonlarından, Denklem (2.5) deki gibi hesaplanabileceğini ifade etmişlerdir:

$$\text{Setan İndeksi} = 61,1 + 0,088x_2 + 0,133x_3 + 0,152x_4 - 0,101x_5 - 0,039x_6 \quad (2.5)$$

$x_2 = \text{C14:0}$ (%kütle), $x_3 = \text{C16:0}$, $x_4 = \text{C16:1}$, $x_5 = \text{C18:0}$, $x_6 = \text{C18:1}$

Tang ve arkadaşları [58], yukarıda belirtilen formüllerin, C12 - C18 arasında değişen 5-7 tür yağ asidi metil esterini dikkate aldığını, bunların ana kimyasal bileşenler olduğuna fakat yakıtın tamamı demek olmadığını ifade etmişlerdir. Biyodizel bir karışım olduğuna göre her bir yağ asidinin setan indeksi üzerinde etkisi olacağı ve dolayısıyla, küçük yüzdelerde de olsa, diğer yağ asitlerinin formülde göz ardı edilmesinin sonucun doğruluğunu etkileyeceğini belirtmişlerdir. Yağ asidi metil esterleri doymuş ve doymamışlar olarak ikiye ayrılarak setan indeksi hesaplanmıştır;

Doymuş yağ asidi metil esterleri için;

$$\text{Setan İndeksi} = -107,71 + (31,126 x) - (2,042 x^2) + (0,0499 x^3) \quad (2.6)$$

x = Zincirdeki karbon sayısı

Doymamış yağ asidi metil esterleri için;

$$\text{Setan İndeksi} = 109,00 - (9,292 x) + (0,354 x^2) \quad (2.7)$$

Biyodizelin setan indeksi ise aşağıdaki formülle hesaplanmaktadır;

$$\text{Setan İndeksi} = 1,068 \sum (\text{Sİ}_i W_i) - 6,747 \quad (2.8)$$

$\text{Sİ}_i = \text{Yağ asidi } i \text{'nin setan indeksi}$

$W_i = \text{Yağ asidi } i \text{'nin \% kütlesi}$

Demirbaş ve arkadaşları [59], bir yakıtın ısı değerinin karbon ve hidrojen sayısı ile artıp, oksijen sayısı ile azaldığını ve bitkisel yağların oksijen içeriklerinden dolayı ısı değerlerinin PTDY'ninkine oranla daha az olduğunu ifade etmişlerdir. Yaygın olarak kullanılan çeşitli bitkisel yağların karbon, hidrojen ve oksijen içerikleri kütleli olarak, sırasıyla, %74,5-%78,4, %10,6-%12,4 ve %10,8-%12,0 olduğu belirtilmiş ve bitkisel yağların ısı değerlerinin, karbon, hidrojen ve oksijen içeriklerine bağlı olarak hesaplanabildiği şu formülü sunmuşlardır:

$$\text{ÜID} = 33,5 (\text{C}) + 142,3 (\text{H}) - 15,4 (\text{O}) \quad (2.9)$$

ÜID = Üst Isıl Değer (kJ/kg), C = Yağın karbon içeriği (%küt.)

H = Yağın hidrojen içeriği (%küt.), O = Yağın oksijen içeriği (%küt.)

Demirbaş [60], bitkisel yağların ısı değerlerinin hesaplanmasıyla ilgili bir diğer çalışmada ise, ısı değerinin zincir uzunluğu ile artıp, doymamışlık ile azaldığını ifade ettikten sonra bu özellikler ile değişen iki özellik olan sabunlaşma değeri ve yot değerinin kullanılarak ısı değerinin hesaplanabileceğini belirtip aşağıdaki formülü önermiştir:

$$\text{ÜID} = 49,43 - [0,041 (\text{SD}) + 0,015 (\text{İD})] \quad (2.10)$$

Fassinou ve arkadaşları [61], bitkisel yağların ve biyodizel yakıtlarının üst ısı değerlerinin, yağ asidi dağılımlarının kullanılarak hesaplandığı bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Bitkisel yağların birçok yağ asidinin birleşiminden meydana geldiği ve her bir yağ asidinin ısı değerinin kütleli yüzdesi miktarına bağlı olarak toplam ısı değere etkidiğini belirttikten sonra aşağıdaki formülü sunmuşlardır:

$$\text{ÜID} = [100 (\sum k_i (34,03x + 121,64y - 12,54z))] / T_{YA} \quad (2.11)$$

k_i = Yağ asidi i'nin bitkisel yağ ya da biyodizel içindeki % kütlesi

x = Yağ asidi i'deki toplam karbon molekülü sayısı

y = Yağ asidi i'deki toplam hidrojen molekülü sayısı

z = Yağ asidi i'deki toplam oksijen molekülü sayısı

TYA = Numunenin GC ya da HPLC ile tespit edilen tüm yağ asitlerinin toplam yüzdesi

Adı geçen çalışmada literatürden elde edilen 23 bitkisel yağ, 14 biyodizel ve 1 tane de hayvansal yağ verisi kullanılmıştır. Belirtilen formül ile hesaplanan ÜID'ler ile ölçülenler arasında %1,71'lik ortalama mutlak hata bulunmaktadır. Formülün, bitkisel yağlar için biyodizellere oranla daha hassas sonuçlar verdiği ifade edilmiştir. Farklı ülkelerde, farklı zamanlarda ve farklı yöntemlerle üretilen ve rafine edilen bitkisel yağların ve biyodizellerin aynı hammaddeden de olsa farklılık göstereceği açıktır. Bu durum, önerilen modelin hassasiyetini düşürebilecektir.

Şanlı ve arkadaşları [62], yalnızca atık kızartma yağlarının ÜID'lerinin hesaplanabilmesi için ampirik bir formül geliştirilebilmesi amacıyla gerçekleştirdikleri çalışmalarında, 35 adet farklı atık kızartma yağı numunesinin yağ asidi dağılımları ve ÜID'lerini deneysel olarak tespit edip, bu değerlerle regresyon analizi gerçekleştirdiklerinde aşağıdaki denklemi elde etmişlerdir:

$$\text{ÜID} = [32629,061 + (57,39a) + (71,79b) + (231,63c) + (16,91d) + (66,63e)] \quad (2.12)$$

a = C14:0 (% kütle), b = C16:0, c = C16:1, d = C18:0, e = C18:1

Gapinanth ve arkadaşları [63], biyodizel yakıtlarının yağ asidi kompozisyonlarından iyot ve sabunlaşma değerlerini hesaplama imkânı sunan aşağıdaki modelleri geliştirmişlerdir:

$$\text{İD} = 35,9 - (0,212 P) + (0,660 S) + (0,448 O) + (1,23 L) + (1,73 LL) \quad (2.13)$$

P = Palmitik Asit (%kütle), S = Stearik Asit, O = Oleik Asit, L = Linoleik Asit, LL = Linolenik Asit

Denklem (2.13) den doymamış yağ asidi esteri miktarı arttıkça iyot değerinin de artacağı anlaşılmaktadır. Başka bir deyişle, çift bağların sayısı arttıkça iyot değeri de artacaktır.

$$SD = 268 - (0,418 P) - (1,300 S) - (0,695 O) - (0,770 L) - (0,847 LL) \quad (2.14)$$

Denklem (2.14) incelendiğinde, doymamış yağ asidi miktarı arttıkça sabunlaşma değerinin düşeceği görülmektedir.

Kaynak araştırması bölümünün bu ikinci kısmında, farklı reaksiyon parametreleriyle biyodizel üretimi üzerinde durulacaktır. İlgili literatür incelendiğinde; üretim işleminde çok büyük bir oranda baz katalizör kullanılan (genellikle NaOH ve KOH) metanoliz reaksiyonunun tercih edildiği, metanol haricindeki alkollerin kullanıldığı çalışmaların görece daha az ve genellikle metanol ile karşılaştırma amaçlı olduğu anlaşılmaktadır.

Wyse-Mason ve Beckles [64], kızartma şartlarının atık kızartma yağlarının karakteristikleri ve bu atıklardan metil ester eldesi üzerindeki etkilerini araştırdıkları çalışmalarında atık kızartma yağı oluşturan firmaları dört kategoriye (Çin Lokantası, Hint Lokantası, Fast-food ve Pizza) ayırmışlar ve bunlardan toplam on bir adet atık kızartma yağı numunesi almışlardır. Karakterizasyon çalışmalarında atık yağların asit değerleri, SYA içerikleri, sabunlaşma sayıları, peroksit değerleri, su içerikleri ve yağ asidi dağılımları belirlenmiştir.

Fast-food ve pizza restaurantlarından toplanan atık kızartma yağlarının SYA değerlerinin daha yüksek olduğu ve daha yüksek oranda doymuş yağ asidi içeriğine sahip oldukları belirlenmiştir. Atık kızartma yağlarının sabunlaşma sayıları (194,0 mgKOH/g – 205,3 mgKOH/g) ve su içeriklerinin (%0,03-%0,14) çok büyük farklılıklar göstermediği; fakat peroksit değerlerinde ciddi farklılıklar olduğu rapor edilmiştir. Bu durum birincil bozunma ürünleri olan peroksitlerin kızartma sürdükçe bozunmaya devam ederek ikincil-üçüncül bozunma ürünlerine dönüştükleri şeklinde yorumlanmıştır.

Biyodizel üretim çalışmalarında reaksiyon şartları; 6:1 metanol:atık yağ molar oranı, %1 KOH, 250 dev/dak karıştırma hızı, 1 saat reaksiyon süresi ve 68,2±3,9 °C olarak seçilmiştir. SYA içeriği yüksek olan fast-food atık yağı (%6,50) ve pizza atık yağlarından (%6,52) biyodizel üretimi oldukça düşük (sırasıyla %4 ve %6,7) olmuştur. Bu durum yüksek SYA içeriğine bağlanmış ve ciddi bir sabunlaşma olduğu ifade edilmiştir. Çin ve Hint restaurantlarından toplanan atık kızartma yağları

kullanıldığında daha iyi dönüşümler (sırasıyla %77,5 ve %82,1) elde edilmekle birlikte bunun beklenenin altında kaldığı belirtilmiştir. Bununla birlikte; Hint lokantalarından toplanan atık kızartma yağının SYA değerinin baz katalizör kullanım için tavsiye edilen üst sınır olan %0,5'in altında olduğu görülmektedir.

Bu durumda, düşük ürün eldesinin SYA'dan başka nedenlerden kaynaklanabileceği ifade edilmiş ve muhtemel sebep olarak da hammaddenin sabunlaşması ve oluşan metil esterlerin gliserol/metanol tabakasında çözünmesi gösterilmiştir.

Formo [65], bitkisel yağların metil alkol transesterifikasyonunda katalizör olarak aynı miktarda asit ve baz katalizör kullandığında reaksiyon baz katalizör için 4000 kat daha hızlı gerçekleştiğini tespit etmiştir.

Nye ve Southwell [66], kolza yağı metanolizinde %1 sodyum hidroksit (NaOH) ya da potasyum hidroksit (KOH) kullanıldığında 6:1'lik molar oranın en iyi ester dönüşümünü sağladığını tespit etmişlerdir.

Tomasevic ve Siler-Marinkovic [67], ısıtılmış ve rafine edilmiş ayçiçek yağı ile kullanılmış kızartma yağlarından metil ester ürettikleri çalışmalarında, yağ kalitesi, molar alkol oranları ve farklı katalizör türleri ile yüzdelerinin ester dönüşüm oranı ve özellikleri üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Tüm reaksiyonlar 25°C'de 30 dakika süreyle gerçekleştirilmiştir. Alkol oranının etkisini görebilmek için, %1 KOH kullanılan reaksiyonlarda, 4,5:1, 6:1, 9:1 molar oranlar kullanılmıştır. Saf ayçiçek yağı için 4,5:1'lik oran dahi tatmin edici sonuçlar vermiş; fakat kullanılmış kızartma yağından metil ester üretebilmek için bu oranın uygun olmadığı ifade edilmiştir. 6:1 molar oran ile de kabul edilebilir sonuçlar alınmış, 9:1'lik oranın ester dönüşümü ve kalitesi üzerinde, 6:1'lik orana göre, önemli bir artış sağlamadığı belirtilmiştir.

Yapılan bu çalışmada, katalizör türünün ve yüzdesinin etkilerini görebilmek için ise 6:1 molar oran kullanılan reaksiyonlarda %0,5-%1,0-%1,5 NaOH ve KOH kullanılmıştır. Rafine yağ için %1'lik NaOH ve KOH katalizörlerinin her ikisi de olumlu sonuçlar vermişlerdir. Bununla birlikte, kullanılmış kızartma yağının transesterifikasyonunda kullanılan katalizör türünün önemli bir etkisi olduğu görülmüştür. %1 KOH en iyi ester dönüşümleri ve viskozitelerini vermiştir. 6:1'lik oran ve %1 KOH miktarından daha fazla oranda alkol ve katalizör kullanılması, ester

dönüşümü ve kalitesine ekstra bir katkı sağlamamıştır. Kullanılmış kızartma yağının kalitesinin, eğer optimum reaksiyon şartları kullanılırsa, üretilen metil esterlerin kalitesi üzerinde temel bir etkisi olmadığı görülmüştür.

Dias ve arkadaşları [68], farklı baz katalizör türlerinin (KOH, NaOH ve sodyum metoksit (CH_3ONa)), yüksek kaliteli bitkisel yağlar (ayçiçek ve soya yağları) ve atık kızartma yağının (asit değeri 0,82 mgKOH/g) transesterifikasyonu ve üretilen yakıtların kaliteleri üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Genel olarak, tüm katalizör türleri için yeni yağlarda (maksimum ürün eldesi %97) ürün eldesinin atık kızartma yağına (maksimum ürün eldesi %92) göre daha fazla olduğu görülmüştür. 5 mm²/s'lik viskozite üst sınır değerinin sağlanabilmesi için; yeni yağlarda %0,6 KOH yeterli olurken atık kızartma yağında ise %0,8 KOH kullanılması gerekmiştir. Bununla birlikte; bu viskozite hedefi için yeni yağlarda %0,4 NaOH ya da CH_3ONa yeterli iken atık kızartma yağı için her iki katalizörün de %0,6 oranında kullanılması gerektiği rapor edilmiştir.

En yüksek metil ester içeriği %1,2 KOH kullanımında sağlanırken, hiçbir KOH yüzdesinde EN 14214 biyodizel standardında belirtilen %96,5'lik minimum metil ester içeriği elde edilememiştir. Bununla birlikte; bu minimum ester içeriği limiti %0,8 CH_3ONa kullanımında sağlanmış, %0,8 ve %1,0 NaOH kullanımında ise çok yaklaşılmakla birlikte elde edilememiştir. Bu sonuçlar ışığında genel olarak, KOH'un sodyum katalizörlerine oranla daha zayıf olduğu tespit edilmiş ve KOH kullanılması durumunda %1,2'den daha fazla miktarda kullanılması gerektiği belirtilmiştir. Kurutma işleminde susuz sodyum sülfat kullanımının oldukça etkisiz olduğu gözlenmiş, bunun yerine vakum altında uygulanan ısıtma işleminin daha uygun olacağı ifade edilmiştir.

Gauglitz ve Lehman [69], metanolden n-hegzanole kadar bir çok alkol ile transesterifikasyon reaksiyonu gerçekleştirmişlerdir. Reaksiyonlarında katalizör olarak CH_3ONa kullanılmıştır. Deneyler sonucunda, aynı reaksiyon sıcaklığında, daha uzun zincirli alkollerin daha fazla reaksiyon zamanına ihtiyaç duyduğunu gözlemlenmiştir. Alkole bir metilen (CH_2) grubunun eklenmesinin reaksiyon süresini ikiye katladığı ve dallanmış bir zincirin eklenmesi ise iki metilen grupluk artışa eş değer olduğu rapor edilmiştir.

Lang ve arkadaşları [70], bitkisel yağ olarak kanola, kolza, keten ve ayçiçek yağları, katalizör olarak ise KOH ve/veya sodyum alkositler kullandıkları transesterifikasyon reaksiyonlarıyla metil, etil, 2-propil ve bütül esterler üretmişler ve yakıt özelliklerini karşılaştırmışlardır. Biyodizel yakıtlarının yoğunluklarının dizelinkinden %2-7 daha fazla olduğu ve metil~2-propil>etil>bütül ester sırasıyla azaldığı tespit edilmiştir. Aynı bitkisel yağdan elde edilen farklı esterler içinde en uçucu olan metil esterler iken, uçuculuk alkil grubu büyüdükçe azalmıştır. Yapılan ölçümler sonucunda, bütül esterlerin -6 °C ile -10 °C arasındaki bulutlanma ve -13 °C ile -16 °C arasındaki akma noktalarıyla yazlık dizel yakıtına (bulutlanma noktası -8 °C, akma noktası -15 °C) benzer soğuk akış özellikleri gösterdikleri saptanmıştır.

Metil ester üretiminde katalizör olarak %1 KOH ve %0,5 CH₃ONa kullanıldığında eşit etkinlikte oldukları görülmüş ve her iki durumda da %95-97'lik dönüşümler elde edilmiştir. Bununla birlikte, etil ester üretiminde CH₃ONa'nın KOH'a oranla daha üstün olduğu ve %1,3 KOH kullanıldığında 70 °C'de 2 saatlik reaksiyon sonunda faz ayrışımı olmadığı rapor edilmiştir. CH₃ONa kullanıldığında ise reaksiyon 1 saat sürmüştür ve yüksek ester dönüşümü elde edilmiştir. Bu durumun etanolün (pKa=15,9) ve diğer birincil alkollerin suya (pKa=15,7) oranla asiditelerinin daha düşük olmasından kaynaklandığı ifade edilmektedir. Oysaki metanol (Pka=15,5) güçlü bir asittir. 2-propanol gibi dallanmış zincirli alkollerin asiditeleri çok daha düşüktür. Bu yüzden, KOH ve metanol haricindeki diğer alkoller (özellikler dallanmış zincirli alkoller) arasındaki alkosit anyonunu oluşturmak için gerçekleşen reaktivite çok düşük olmakta ve bu da düşük dönüşüm oranlarıyla sonuçlanmaktadır. Bu nedenlerden dolayı, 2-propil ve bütül esterlerin üretiminde katalizör olarak metalik sodyum kullanılmıştır.

Metil esterden bütül estere alkil grubu büyüdükçe viskozitenin arttığı, 2-propil esterlerinin viskozitelerinin, içlerindeki mono ve digliseritlerden dolayı daha yüksek olduğu dile getirilmiştir.

Encinar ve arkadaşları [71], atık kızartma yağından (SYA içeriği %1,15) metil ester ürettikleri çalışmalarında, molar alkol oranı (3:1, 4:1, 5:1, 6:1 ve 9:1), baz katalizör türü (KOH, NaOH, CH₃ONa ve CH₃OK (potasyum metoksit)) ve miktarı (%0,5-1,0-1,25 ve 1,50), reaksiyon sıcaklığı (25, 45 ve 65 °C) ve süresi gibi çeşitli reaksiyon

parametrelerinin ürün eldesi ve üretilen yakıtın karakteristiği üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. 3:1 molar metanol oranında (%1 KOH ve 65 °C) iki saat sonunda ürün eldesi yaklaşık %70 civarındayken, alkol oranı arttıkça ürün eldesi de artmıştır. En yüksek ürün eldesi 6:1 oranda elde edilmiştir. 6:1'in altındaki oranlarda reaksiyonların tam olmadığı ve 9:1 oranında ise fazla alkolün gliserol ayrıştırmasını zorlaştırdığı ve bu nedenle ürün eldesinin düştüğü belirtilmiştir.

Katalizör türünün etkisini incelemek için KOH, NaOH, CH₃OK ve CH₃ONa % 1'lik oranda (65 °C ve 6:1 molar metanol:yağ oranında) kullanılmışlardır. Potasyum katalizörlerinin sodyum katalizörlerine göre daha etkili olduğu ve ayrıca hidroksit katalizörlerin metoksit katalizörlerden daha iyi sonuçlar verdiği tespit edilmiştir. Ürün eldesi için KOH'un en iyi sonuçları vermesi üzerine bu katalizör için en iyi yüzdeyi belirleyebilmek amacıyla KOH miktarı %0,5-%1,0-%1,25 ve %1,50 şeklinde değiştirilmiştir. En yüksek ürün eldesi %1 KOH için elde edilmiştir. Diğer KOH yüzdelerinde düşük dönüşüm elde edilmesi %0,5 için reaksiyonun tam olmamasına, %1,25 ve %1,50 oranlarında ise fazla katalizörün sabunlaşmaya yol açtığı şeklinde yorumlanmıştır.

Reaksiyon sıcaklığı 25 °C'den 65 °C'ye çıkartıldığında ürün eldesinin de arttığı görülmüştür. 25 °C, 45 °C ve 65 °C'lik sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyonlarda ilk 5 dakikada sırasıyla %49,3 - %61,6 ve %84,7 olarak gerçekleşen dönüşümler 120 dakika sonunda %69,8 - %79,9 ve %94,2 olmuştur. Bu değerlerden de anlaşılacağı üzere, reaksiyonun başlangıçta çok hızlı olduğu ilk periyot sonunda reaksiyonun dengeye çok daha yavaş ulaştığı ikinci periyot başlamaktadır. Reaksiyon oranı, reaksiyon sıcaklığından önemli oranda etkilenmektedir.

Leung ve Guo [72], farklı baz katalizör tür (KOH, NaOH ve CH₃ONa) ve miktarları, molar alkol oranı, reaksiyon sıcaklığı ve süresinin, atık kızartma yağı (asit değeri 2,1 mg KOH/g) ve yiyecek sınıfı kanola yağının metanolizi üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Çalışmanın ilk aşamasında test edilen üç baz katalizör türünün performansını tespit edebilmek için 7,5:1 molar metanol oranında 70 °C ve 30 dakikalık deneyler gerçekleştirilerek, ürün eldesi ve elde edilen yakıtların metil ester içerikleri tespit edilmiştir.

Maksimum ester içerikleri %1,1 NaOH, %1,3 CH₃ONa ve %1,5 KOH için elde edilmiştir. Aynı miktardaki hammadde için daha az miktarda NaOH'ın yeterli olması ve birim fiyatının diğer iki katalizöre göre çok daha ucuz olması nedeniyle çalışmaya NaOH ile devam edilmiştir. NaOH miktarının ürün eldesi ve metil ester içeriği üzerindeki etkilerini görmek için NaOH içeriği %0,5 ile %1,5 arasında %0,1 artırılarak değiştirilmiştir. Kanola yağı için en yüksek ester içeriği %1,0 oranında elde edilmiştir. NaOH miktarı %1,0'dan %1,6'ya çıkartıldığında, ürün eldesi %85 'den %65' e düşmüştür. Katalizör miktarı artırıldığında yoğun bir sabunlaşmanın meydana geldiği ve ürün eldesindeki bu düşüşe sabunlaşma reaksiyonunun neden olduğu belirtilmiştir. Hammadde olarak atık kızartma yağı kullanıldığında maksimum ester içeriği %1,1 NaOH konsantrasyonunda elde edilmiştir.

Reaksiyon süresinin etkisini belirlemek için yapılan deneylerde (7,5:1 metanol:hammadde molar oranı, kanola yağı için %1,0 NaOH, atık kızartma yağı için %1,1 NaOH ve 70 °C), kanola yağı transesterifikasyonunda on beş dakika sonunda üründe trigliserit kalmadığı yalnızca çok az miktarda mono ve digliserit olduğu tespit edilmiştir. Benzer durum atık kızartma yağında da görülmüştür. On beş dakikadan sonra ester içeriği hemen hemen sabit kalmış ve hatta reaksiyon süresi otuz dakikaya çıkartıldığında ürün eldesinin %87,5'den %85,3'e düştüğü görülmüştür. Bu düşüş uzun reaksiyon sırasında, transesterifikasyonun ters reaksiyonu olan hidroliz reaksiyonunun arttığı ve bu durumun hem ester kaybına ve hem de daha çok sabunlaşmaya sebep olduğu şeklinde açıklanmıştır.

Molar metanol miktarının etkisini gözlemlemek için metanol miktarı 3:1'den 11:1'e kadar birer basamak artırılmıştır. Oran 3:1'den 6:1'e çıkartıldığında, ester içeriği %80,3'den %98,0'a çıkarken ürün eldesi de %78,7'den %90,0'a yükselmiştir. Bu durum, 6:1'den daha küçük metanol konsantrasyonlarında reaksiyonun tam olmadığı şeklinde yorumlanmıştır. Alkol miktarının 6:1'den daha fazla artırılması durumunda ürünün yıkanması sürecinde ester tabakasının sudan ayrılmasının çok daha uzun sürdüğü gözlemlenmiş ve bu polar bir hidroksil grubuna sahip olan alkolün yıkama sırasında emülsiyon oluşumuna neden olduğu şeklinde açıklanmıştır.

Atık kızartma yağında ise en yüksek ürün eldesi ve ester içeriği 7:1 molar metanol oranında sağlanmıştır. Kanola yağına göre biraz daha fazla metanol gerekmesi, atık kızartma yağının viskozitesinin çok daha fazla olması ve fazla alkolün hammaddenin

alkol içerisindeki çözünürlüğünü artırarak alkol ve yağ molekülleri arasındaki teması artırarak ester dönüşümünü yükselttiği ifade edilmiştir.

Canakci ve Gerpen [73], yüksek miktarda SYA içeren yağlardan biyodizel yakıtı ürettikleri çalışmalarında, katalizör olarak farklı miktarlarda sülfürik asit (H_2SO_4) kullanarak etanol ve metanolü karşılaştırmışlardır. Her iki alkol için de reaksiyon süresi 1 saat, molar alkol oranı 9:1, katalizör miktarı ise %5, %15 ve %25 olarak alınmıştır. %20 SYA içeren yağ için etanol kullanıldığında yağın son asit değeri (3 mg KOH/g) metanole oranla (0,54 mg KOH/g) daha fazla olmasına rağmen, etanolün reaksiyon oranının daha hızlı olduğu belirlenmiştir. Katalizör eklendikten 1 dakika sonra asit değeri 41,33 mg KOH/g'dan 3,35 mg KOH/g'a düşerken, bu değer metanol için 14,45 mg KOH/g olarak gerçekleşmiştir. Bu durumun muhtemelen daha yüksek reaksiyon sıcaklığından ya da etanolün ester ve yağ içindeki çözünürlüğünün daha yüksek olmasından kaynaklandığı ifade edilmiştir. Ayrıca makalede, testlerden alınan numuneler buzdolabında depolanırken, etanol kullanılan numuneler donmazken metanol kullanılanların donduğu belirtilmiştir.

Singh ve arkadaşları [74], kanola yağının (asit değeri 1,97 mgKOH/g) metanolizinde baz katalizör türü ve miktarının ürün eldesi ve sabun oluşumu değerlerini tespit ederek proses optimizasyonu gerçekleştirmişlerdir. Dört katalizör için (KOH, NaOH, CH_3OK , CH_3ONa) ürün eldelerinin önemli oranda değiştiği görülmüştür. Potasyum katalizörleri, sodyum katalizörlerine oranla daha iyi dönüşümler vermiştir.

Ayrıca metoksit katalizörlerinin aynı türün hidroksit katalizörlerine göre daha etkili olduğu tespit edilmiştir. Biyodizel ürün eldesi denenen dört katalizör için aşağıdaki gibi olmuştur: $CH_3OK > CH_3ONa > KOH > NaOH$. Katalizör türünün sabun oluşumu üzerindeki etkisinin net bir trend izlemediği; fakat genellikle potasyum katalizörlerinin karşılık gelen sodyum katalizörlerine göre daha fazla sabunlaşmaya yol açtıkları rapor edilmiştir. Sabunlaşma bakımından en kötü katalizör KOH olmuştur: $KOH > CH_3OK > NaOH > CH_3ONa$.

Molar metanol oranı 3:1'den 4,5:1'e çıkartıldığında, sabun oluşumu azalmış; fakat oran 6:1 olduğunda sabunlaşma artmıştır. Alkol miktarındaki artışın sabunlaşmayı beklenmedik bir şekilde artırması yorumlanmamıştır. Ürün eldesini maksimuma

çıkarırken sabunlaşmayı minimuma indirecek reaksiyon parametreleri Taguchi metodu kullanılarak (dört faktör – üç seviye) aşağıdaki şekilde optimize edilmiştir:

4,5:1 molar metanol/hammadde oranı, %1,59 CH₃OK ve 50 °C. Bu parametrelerle; %99 ürün eldesi ve %0,85 toplam sabunlaşma değerlerine ulaşılabileceği hesaplanmıştır. Modeli doğrulamak için aynı parametrelerle transesterifikasyon reaksiyonu gerçekleştirildiğinde ürün eldesi %95,8 olurken, toplam sabun oluşumu ise %0,75 olarak tespit edilmiştir. Bu çalışmada eleştiriye açık olan taraf tüm deneylerin sadece 15 dakika ile sınırlı tutulmasıdır. Reaksiyon süresi arttıkça hem transesterifikasyon ve hem de sabunlaşma reaksiyonları da devam edecektir. Dolayısıyla bu süre, literatürdeki pek çok çalışmadan da anlaşılacağı gibi, oldukça kısa bir süredir.

Hossain ve Al-Saif [75], yüksek kaliteli soya yağı ve soya yağı kökenli atık kızartma yağının transesterifikasyon optimizasyonu üzerine gerçekleştirdikleri çalışmalarında; alkol olarak metanol, etanol ve 1-bütanol, katalizör olarak ise KOH ve NaOH kullanmışlardır. Molar yağ:alkol oranı 4:1 – 3:1 – 1:3 – 1:4 ve 1:6 olarak seçilmiştir. Tüm deneylerde 40 °C, 3 saat ve 320 d/d sabit reaksiyon şartları olarak kullanılmıştır. Ürün eldesi bakımından alkollerin performansları metanol > etanol > 1-Bütanol şeklinde sıralanmıştır.

Katalizör türünün etkisini belirlemek için, NaOH ve KOH %1,0 konsantrasyonda 6:1 molar metanol için denenmişler ve ürün eldesi bakımından KOH kullanımında daha iyi sonuçlar görülmüştür. Bunun üzerine optimum KOH miktarını belirlemek için katalizör miktarı %0,5-%1,0-%1,5 ve %2,0 olarak kullanılmıştır. KOH miktarı %0,5'den %1,0'a çıkartıldığında ürün eldesi artarken, %1,5 ve %2,0'a çıkartıldığında ise azalmıştır. Bu sonuçlar sonucunda KOH miktarını %1,0'ın üzerine çıkartmanın ürün eldesini olumsuz etkilediği rapor edilmiştir.

Çetinkaya ve Karaosmanoğlu [76], molar metanol oranı ve NaOH miktarının atık kızartma yağının (SYA içeriği %0,62) transesterifikasyonu üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Çalışmanın ikinci kısmında ise yıkama sayısının üretilen ester yakıtının toplam gliserol içeriği üzerindeki etkisi incelenmiştir. Metanol miktarının etkilerini tespit edebilmek için molar alkol:hammadde oranı 3:1, 4:1, 5:1 ve 6:1 olarak kullanırken, NaOH konsantrasyonu ise %1,0 ve %2,0 olarak seçilmiştir. Deneyler 55 °C sıcaklık, 40 dev/dak'da 4,5 saat sürede gerçekleştirilmiştir. Yıkama

işlemi 50 °C'deki suyla 1:1 oranında gerçekleştirilmiştir. %1,0 NaOH miktarı için, metanol oranı 3:1, 4:1 ve 5:1 olarak değiştirildiğinde ürünlerin ester içerikleri 4,5 saat sonunda, sırasıyla, %35,06, %40,32 ve %75,17 olmuştur. Bununla birlikte, metanol/atık kızartma yağı molar oranı 6:1 'e çıkartıldığında, ester içeriği 60 dakika sonunda %100 olmuş ve reaksiyon sonuna kadar herhangi bir değişim göstermemiştir.

Reaksiyon optimizasyonunun ikinci adımında NaOH konsantrasyonu %2,0'a çıkartılmış, diğer tüm şartlar sabit kalmıştır. Bu durumda; 4:1 metanol oranında ester içeriği 4,5 saat sonunda %46,84 olurken, 5:1 oranı için 2 saat sonunda %100 olmuş ve reaksiyon sonuna kadar sabit kalmıştır. Metanol oranı 6:1'e çıkartıldığında ise sadece 30 dakika sonunda ester içeriği %100 olmuştur. Gliserol akıtıldıktan sonra ürünün toplam gliserol içeriği % 0,338 olarak ölçülmüştür. Yıkama çalışması sonunda optimum yıkama adımı sayısı yedi olarak belirlenmiştir.

Felizardo ve arkadaşları [77], atık kızartma yağından yakıt kalitesinde biyodizel üretebilmek için en iyi şartları belirleyebilmek amacıyla bir dizi transesterifikasyon çalışması gerçekleştirmişlerdir. Toplanan atık kızartma yağları, iki farklı asit değeri (0,42 mg KOH/g ve 2,07 mg KOH/g) olacak şekilde karıştırılmıştır. Tüm deneylerde reaksiyon süresi 1 saat, sıcaklık ise 65 °C olarak kullanılmıştır. Molar metanol oranı 3,6:1 – 4,2:1 – 4,8:1 ve 5,4:1 olarak belirlenirken kütleli NaOH miktarı ise %0,2 ile %1,0 arasında %0,2 artırılarak seçilmiştir.

İki numune de kullanılarak yapılan ilk iki deney sonucunda, ürün eldeleri hemen hemen benzer olmasına rağmen, yüksek asit değerine sahip hammadde kullanıldığında metil ester içeriğinin %15 kadar düşük olduğu belirlenmiştir. Ayrıca bu hammadde kullanıldığında gliserol ayrışmasının da daha zor olduğu gözlemlenmiştir. Bu olumsuz sonuçlar üzerine yüksek asitli hammadde ile baz katalizör kullanabilmek için ön iyileştirme reaksiyonu önerilmiştir. Metanol ve NaOH miktarı optimizasyonu için yapılan deneyler sonucunda, en uygun metanol oranı 4,2:1, NaOH miktarı ise %0,6 olarak belirlenmiştir. Bununla birlikte; 4,2:1 metanol oranında baz katalizör miktarının çok önemli olduğu, daha yüksek oranlarda gliserol faz ayrışmasının daha kolay ve ayrıca yüksek ester içeriklerine (%98'den

daha fazla) ulaşılabildiği belirtilerek 4,8:1'lik oran optimum değer olarak rapor edilmiştir.

Issariyakul ve arkadaşları [78], yaklaşık %6 SYA içeren atık kızırtma yağının 6:1 molar alkol oranında metanol, etanol ve metanol-etanol karışımı ile KOH kullanılan transesterifikasyon reaksiyonları gerçekleştirmişlerdir. Deneylerde metanol-etanol karışımının da kullanılmasının nedeni olarak, etanolün daha iyi çözücülük özelliği ve metanolün daha yüksek olan reaksiyon oranından aynı anda faydalanılması gösterilmiştir. Reaksiyonlara başlamadan önce atık kızırtma yağının %7,3 olan su içeriği, kütle bazda %10 silika jel ile 15 dakika karıştırılarak (bu işlem iki kez tekrarlanmıştır) %0,2'ye düşürülmüştür.

Transesterifikasyon reaksiyonunda %1,0 + 1,444 g KOH ve 1 saatlik reaksiyon süresi, metanol için oda sıcaklığı, etanol için 60 °C ve metanol-etanol karışımı için ise 50 °C'lik sıcaklıklar kullanılmıştır. Tek adımlı baz katalizör kullanılan reaksiyonda %50 ürün eldesi sağlanabilirken, ön iyileştirme metodu kullanıldığında yaklaşık %90'lık bir dönüşüm elde edilmiştir.

Metanol-etanol karışımı (3:3) kullanıldığında, metil ester ile birlikte etil ester de oluşmuş; fakat, bu oluşum metil esterinin %45'i kadar olmuştur. Etil esterinin daha düşük oranda oluşması, metoksit radikallerinin etoksit radikallerine göre daha yüksek reaktiviteye sahip olmasına bağlanmıştır. Etil ester yakıtının ısıl değeri 40,72 MJ/kg, metil esterinin ısıl değeri ise 37,27 MJ/kg olarak ölçülmüştür. Ayrıca etil esterinin bulutlanma ve akma noktaları (sırasıyla -2 °C ve 6 °C), metil esterinkine göre (sırasıyla 1 °C ve -3 °C) daha düşük olmuştur.

Meng ve diğerleri [79], atık kızırtma yağının 7,25 mg KOH/g olan asit değerini, H₂SO₄ kullanılan ön iyileştirme reaksiyonu ile düşürdükten sonra, NaOH kullanılan metanoliz reaksiyonunu optimize etmek amacıyla deneyler gerçekleştirmişlerdir. En yüksek ürün eldesi (%88,9) 7:1 metanol-hammadde molar oranında elde edilirken, alkol oranı 6:1 olduğunda elde %88,4 olmuştur. Ürün eldesindeki bu çok küçük artış alkolün daha fazla artırılmasını gerektirmeyecek kadar küçük olduğu ifade edilmiştir. NaOH konsantrasyonu %0,5'den %0,7 ve %1,0'a çıkartıldığında, ürün eldesi artarken, miktar %1,1 ve %1,2 olduğunda ise düşmüştür. Bu düşüş fazla katalizörün hidroliz ve sabunlaşmaya yol açtığı şeklinde yorumlanmıştır. Reaksiyon süresi, 30

dakikadan 45 dakika ve 60 dakikaya çıkartıldığında ürün eldesi artarken, süre daha fazla artırıldığında kayda değer bir değişim olmamıştır. Reaksiyon sıcaklığı, 30 °C'den 40 °C, 45 °C ve 50 °C'ye çıkartıldığında dönüşüm artarken, 60 °C ve 70 °C'ye çıkartıldığında ise düşmüştür.

Sabudak ve Yıldız [80], farklı McDonald's restaurantlarından topladıkları atık kızartma yağlarını birbirlerine karıştırarak elde ettikleri %2 ve %4,6 SYA içeriğine sahip iki atık hammaddesinden metil ester eldesi üzerine çalışmışlardır. Deneylerde bir adımlı baz katalizörlü (CH₃ONa) transesterifikasyon, iki adımlı baz katalizörlü transesterifikasyon ve iki adımlı asit katalizörlü (H₂SO₄) esterifikasyon ve ardından baz katalizörlü transesterifikasyon reaksiyonlarını denemişlerdir. %4,6 SYA içeren atık kızartma yağı numunesi; 5:1 metanol, %2 CH₃ONa ile 58 °C'de 2 saat süreyle reaksiyona sokulmasına rağmen herhangi bir dönüşüm elde edilememiştir. Aynı reaksiyon parametreleri %2 SYA'lı için de kullanılmış, gliserol faz ayrışması elde edilmesine karşın ürünün viskozite değeri standartta verilen değeri aşmıştır. Bunun üzerine birer saatlik iki adımdan oluşan baz katalizörlü deneylere geçilmiş, kullanılması gereken toplam alkol ve katalizör miktarlarının %75'i ilk adımda kullanılmıştır. İlk adım bittikten sonra karışım 2 saat süreyle dinlendirilmiş, gliserol fazı ayrıştırılarak reaksiyona geriye kalan %25'lik alkol ve katalizör ile devam edilmiştir. Bu reaksiyon şartlarında %4,6 SYA'lı hammadde için herhangi bir dönüşüm elde edilemezken, %2 SYA'lı hammadde de faz ayrışması sağlanmasına karşın, tek adımlı baz katalizör deneyinde olduğu gibi, ürünün viskozitesinin limit değeri aştığı görülmüştür. Ön iyileştirmeli prosedürde, %4,6 SYA içeren atık kızartma yağı hammaddesi birer saatlik iki adımdan oluşan ön iyileştirme (esterifikasyon) reaksiyonuna tabi tutulmuştur. Karışımdan her 15 dakika da örnekler alınarak SYA değerleri ölçülmüştür. SYA içeriklerinin 45 ve 60. dakikalarda alınan örneklerde hemen hemen aynı olduğu görülmüştür. İlk ön iyileştirme adımı sonucu %2,2'ye düşen SYA, ikinci adımda %0,7'ye düşürülmüştür. Bu aşamadan sonra reaksiyona baz katalizör ile devam edilmiştir. Ön iyileştirmeli bu reaksiyon parametreleri ile EN 14214 standardının sağlandığı belirtilmiştir.

Mendow ve arkadaşları [81], ayçiçeği yağının etanolizi üzerinde çalıştıkları makalelerinde çeşitli baz katalizör tür ve miktarları ile deneyler gerçekleştirmişler ve ayrıca reaksiyon sıcaklığı, süresi ve etanol miktarının etkilerini de gözlemlemişlerdir.

Etanoliz sırasında sabun oluşumunun metanolize göre daha fazla olduğu tespit edilmiştir. KOH ve NaOH kullanıldığında bu katalizörlerin hemen hemen tamamı tükenirken, CH_3ONa 'nın %25 ve CH_3OK 'nın ise %28'i tükenmiştir. Etanolün, yağ-ester fazındaki katalizör çözünürlüğünü artırdığı ve böylece sabunlaşma reaksiyonunu hızlandırdığı belirtilmektedir. 55 °C'de 3 saatlik reaksiyon sonunda oluşan etil esterlerin toplam gliserol (TG) değeri NaOH için %1,46, KOH için ise %3,06 olarak belirlenmiştir.

Sıcaklığın etkisini görebilmek için NaOH ile deneyler gerçekleştirilmiş; fakat, hiçbirisinde istenilen standart değer yakalanamamıştır. Aynı reaksiyon şartlarında metanol kullanıldığında ise %0,20'nin altında TG değeri elde edilmiştir. Bunun nedenlerini araştırmak amacıyla, etanolizde KOH ve NaOH kullanıldığında ester ve gliseroldeki sabun ve katalizör miktarı tespit edilmiş ve 5 dakika sonunda NaOH'ın %95'i tükenirken, KOH'ın ise tamamı tükenmiştir. Bu durum, bu katalizörler ile kötü sonuçlar elde edilmesinin sonucu olarak gösterilmiştir. Hidroksit katalizörlerle yoğun sabunlaşma görülmesi üzerine CH_3OK ve CH_3ONa ile deneyler gerçekleştirilmiştir. 55 °C'de 3 saatlik deney sonunda CH_3ONa ile %0,26'lık TG değeri elde edilirken, bu CH_3OK ile %0,29 olmuştur. Metoksit katalizörlerle sabun oluşumunun, hidroksit katalizörlere göre 3,5 kat daha az olduğu (katalizör kaybı %25) tespit edilmiştir. Sabunlaşmanın az olması ise reaksiyon ortamındaki su miktarının az olmasının bir sonucu olarak yorumlanmıştır.

Korus ve arkadaşları [82], kolza yağından etil ester üretimi gerçekleştirdikleri yaptıkları çalışmalarında etanol miktarı (3:1, 4,5:1, 5,2:1 ve 6:1) ve saflığı (hiç su içermeyen ve %5 su içeren), katalizör türü (KOH, NaOH, CH_3OK ve CH_3ONa) ve miktarı (%0,5 ve 1,0) üzerinde durmuşlardır. CH_3OK ile elde edilen dönüşümün önemli oranda düşük olduğu tespit edilmiştir. En iyi sonuçlar CH_3ONa ile %0,5 konsantrasyonda elde edilirken, optimum etanol:kolza yağı oranı ise 4,5:1 olarak tespit edilmiştir. Aynı dönüşüm oranını KOH ile elde etmek için bu katalizörün %1 miktarında ve 6:1 etanol oranı ile kullanılması gerektiği ifade edilmiştir.

Reaksiyon sıcaklığının reaksiyon süresini kısaltacağı; fakat ısıtma için gerekli enerji maliyetinin zamandan kazanılandan daha fazla olacağı ve bu nedenle oda sıcaklığının optimum değer olduğu belirtilmektedir. Etil ester fazının yıkanması

sırasında suyun yavaşça ve bir sprey şeklinde eklenmesi gerektiği dile getirilmektedir. Deneysel sırasında su eklenirken karıştırıldığında, emülsiyon oluşumundan dolayı %18 kadar kayıp olduğu rapor edilmiştir.

Alptekin ve Canakci [83], tavuk yağının 26,89 mg KOH/g olan asit değerini ön iyileştirme reaksiyonu ile 1,34 mg KOH/g'ye düşürdükten sonra alkol olarak 6:1 molar oranda metanol kullanılan baz katalizörlü transesterifikasyon reaksiyonunun optimizasyonu üzerinde çalışmışlardır. Baz katalizör tür ve miktarları (nötralizasyon miktarına ilave olarak), KOH ve NaOH %1,0, CH₃ONa %1,7 ve CH₃OK %2,0 şeklinde belirlenmiştir. Reaksiyon sıcaklıkları 25 ve 65 °C olarak seçilirken, reaksiyon süreleri 1, 2 ve 4 saat olarak gerçekleştirilmiştir.

En yüksek ester eldesi %88,5'lik dönüşüm ile 60 °C'de bir saatlik reaksiyonla CH₃OK için elde edilirken, en düşük ester eldesi ise %71,3'lük dönüşümle 25 °C'deki dört saatlik reaksiyonla NaOH için elde edilmiştir. Bununla birlikte; yakıt standardında verilen toplam gliserol, mono-, di- ve trigliserit değerleri yalnızca KOH ve NaOH için sağlanabilmiştir.

NaOH ile elde edilen toplam gliserol değerlerinin, KOH'a göre biraz daha iyi olduğu belirtilmiştir. Ayrıca, CH₃OK ve CH₃ONa kullanıldığında daha yoğun sabunlaşma olduğu rapor edilmiştir. Toplam gliserol ve gliserit değerlerine ilave olarak, 5 mm²/s'lik viskozite sınırı yalnızca 60 °C'deki iki saatlik KOH ve dört saatlik NaOH reaksiyonları ile yakalanabilmiştir. Bu sonuçlara göre, KOH ve NaOH katalizörlerinin CH₃OK ve CH₃ONa katalizörlerine oranla, bu çalışmada kullanılan konsantrasyonlar çerçevesinde, daha iyi olduğu belirtilmiştir. Bununla birlikte; yazarlar makalelerinde, deneylerde metoksit katalizörler için kullanılan miktarların literatürde bu katalizörlerle kullanılan miktarlara göre daha fazla olduğunu; fakat bu değerlerin üretici firma tarafından önerilen değerler olduğunu belirterek, metoksit katalizörlerin miktarları için optimizasyon çalışmasının faydalı olabileceğini ifade etmişlerdir.

Literatür araştırması bölümünün üçüncü ve son kısmında, bitkisel yağlar ve biyodizel yakıtlarının dizel motorlarda kullanımı konusu irdelenecektir. Dizel motorun mucidi Rudolf Diesel'in 1900 yılındaki Paris Fuarı'nda bir dizel motoru yerfıstığı yağı ile çalıştırması bize aslında bitkisel yağların dizel motor yakıtı olarak kullanılması

fikrinin neredeyse dizel motorun tarihi kadar eski olduğunu göstermektedir. Özellikle II.Dünya Savaşı yıllarında, bitkisel yağların dizel motorlarda yoğun bir şekilde kullanıldığını, kısa süreli çalışmalarda olumlu sonuçlar alınsa da test süreleri uzatıldığında ciddi motor problemleriyle karşılaşıldığı görülmektedir. Gerek bu teknik problemler ve gerekse petrol rafinaj teknolojisindeki gelişmelerle ucuz ve bol miktarda PTDY üretilebilmesi sonucu bitkisel yağlar dizel motor yakıtı olarak popülaritelerini kaybetmişlerdir.

1973 yılındaki petrol krizi ile birlikte, bir dizel motor yakıtı olarak bitkisel yağlar yeniden hatırlanmış, motor testleri yapılmaya başlanmış; fakat bu sefer zamanın dizel motorları direk püskürtmeli yanma odalarına sahip olduğundan motor problemleri daha kısa sürede ve daha ciddi bir şekilde ortaya çıkmıştır. Bu motor problemlerini ortadan kaldırmak ya da azaltabilmek için yağların çeşitli kimyasal işlemlere tabi tutulduğu ve üretilen biyodizel yakıtlarıyla dizel motorların çalıştırılarak performans, yanma, yakıt tüketimi ve emisyonlar bakımından değerlendirildiği bir çok araştırmanın gerçekleştirildiği görülmektedir.

Bununla birlikte; bir önceki biyodizel üretim kısmında da belirtildiği gibi, çok büyük bir sıklıkla metil ester yakıtlarının kullanıldığı, diğer alkoller kullanılarak üretilen biyodizellerle gerçekleştirilen motor testlerinin çok daha az olduğu anlaşılmaktadır.

Walton [84], soya, palmye ve pamuk yağları ile motor testleri gerçekleştirmiş ve kullanılan bütün yağların karbon birikintisi oluşturup, akma noktası problemleri gösterdiğini rapor etmiştir. Palmye yağı bakırı ve pirinci önemli oranda paslandırmıştır. Yaşanan zorluklar nedeniyle Walton, trigliseritleri parçalamayı ve sonuçta ortaya çıkan yağ asitlerini yakıt olarak kullanmayı önermiştir. Bu biyodizel için ilk kavram olması bakımından önemlidir.

Martinez de Vedia [85], %20 ve %40'luk dizel/keten yağı karışımları ile yaptığı motor testlerinin sonunda yağlama yağının özelliğini kaybettiğini belirtmiştir. Sonuç olarak, keten yağı karışımlarının ticari anlamda geniş ölçekli kullanımının araçlarda problem çıkartabileceği rapor edilmiştir.

Pestes ve Stanislawo [86], ayçiçeği yağı ve dizel yakıtını eşit oranlarda karıştırarak direk püskürtmeli bir dizel motorda kullanmışlardır. Çalışma sonunda, yanma odası

ve sekmanlarda çok yoğun bir karbon birikintisi olduğu ve bunun sonucunda sekmanların silindirlere yapışmaya başladığı görülmüştür. Piston yüzeyindeki kurumlaşmanın, piston üst kısmından eteğine doğru azaldığı, sekman yapışma probleminin 2. kompresyon sekmanında en yoğunken 3. ve 1. sekmanlarda giderek azaldığı ve yağ sekmanında ise yapışmanın görülmediği anlatılmaktadır. Karbon birikintisi probleminin sekmanların yanma odası tarafında daha yoğun olduğu, sekman ile piston arasındaki boşluğa dolan karbon birikintilerinin sekmandan ziyade önce pistona yapıştığı dile getirilmiştir. Bu çalışmada anlatılan dikkat çekici bir nokta da, birikinti probleminin pistonun alüminyum içeren parçalarında dökme demir içeren parçalarına göre daha belirgin olduğudur.

Ryan ve diğerleri [87]; ayçiçeği yağı, pamuk yağı ve yer fıstığı yağının enjeksiyon ve atomizasyon karakteristiklerini direk püskürtmeli ve bölünmüş yanma odalı dizel motorların her ikisinde de test etmişlerdir. Yüksek viskoziteden dolayı, püskürtme ve atomizasyon karakteristiklerinin dizel yakıtına göre önemli farklılıklar gösterdiği belirlenmiştir. Bununla birlikte; bitkisel yağlar ısıtıldığında püskürtme karakteristiklerinin dizel yakıtıninkine yaklaştığı görülmüştür. Direk püskürtmeli dizel motorundaki yanma karakteristikleri, bitkisel yağlar kullanıldığında önemli oranda değişirken, bölünmüş yanma odalı dizel motorlarda çok önemli bir değişim olmamıştır.

Ayçiçeği yağının uzun süreli kullanımının direk püskürtmeli ve bölünmüş yanma odalı dizel motorlar üzerindeki etkilerini görebilmek amacıyla Van der Walt ve Hugo [88] araştırmalar yapmışlardır. Bölünmüş yanma odalı dizel motorlar yapışkanlığı alınmış ve filtre edilmiş ayçiçeği yağı ile herhangi bir olumsuz etki oluşturmadan 2000 saatten fazla çalıştırılırken, direk püskürtmeli dizel motorlar %20 ayçiçek yağı - %80 dizel yakıtı karışımıyla 400 saatlik çalışmayı dahi tamamlayamamışlardır. Güç kaybına enjektörlerin tıkanması, yanma odasında kurumlaşma ve sekmanların yapışması neden olduğu belirtilmiştir. Yağlama yağı analizi de yüksek oranda piston, silindir ve yatak aşınması olduğunu göstermiştir.

Mittelbach ve Tritthart [89], evlerden ve çeşitli restaurantlardan topladıkları atık kızartma yağlarından, metanol ve KOH kullanarak metil ester yakıtı üretmişler ve bu yakıtı dört silindirli direk püskürtmeli bir dizel motorunda test etmişlerdir. Metil

ester yakıtı kullanıldığında, dizel yakıtına kıyasla, HC ve CO emisyonları bir miktar düşerken, NO_x emisyonunun önemli miktarda arttığı tespit edilmiştir.

Ergenç ve arkadaşları [90], PTDY – soya yağı metil esteri karışımlarının performans, ısı yayılımı ve emisyon değerleri üzerindeki etkilerini tespit etmek amacıyla; tek silindirli, direk enjeksiyonlu bir dizel motorunda B-10, B-20, B-50 ve PTDY ile tam yükte 1500-3250 devir/dakika (d/d) aralığında testler gerçekleştirmişlerdir. Biyodizel karışımları ile biraz daha fazla tork elde edildiği belirlenmiş ve maksimum tork 2000 d/d'de elde edilmiştir. Bu devirde B-50 ve B-20 yakıtlarının PTDY oranla, sırasıyla, %3,4 ve %4,8 daha fazla tork ürettikleri tespit edilmiştir. B-10 yakıtında ise dizel yakıtı ile herhangi bir değişiklik göstermemiştir. Maksimum güce her iki yakıt için de 3000 d/d'de ulaşılmış ve B-50 ile PTDY göre biraz daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Bu durum, metil ester yakıtının oksijen içeriğinden dolayı daha iyi bir yanma meydana geldiği şeklinde açıklanmıştır. Özgül yakıt tüketimi değerlerinin, ester yakıt karışımları için PTDY göre biraz daha düşük olduğu belirlenmiştir.

Maksimum karbon dioksit (CO₂) değeri, PTDY ile ölçülürken, minimum değer B-50 ile gerçekleşmiştir. Bununla birlikte; karışımların CO₂ değerleri genellikle birbirlerine yakın olmuştur. CO emisyonunun karışımlar ile önemli oranda azaldığı görülmüştür. Minimum CO emisyonu 3000 d/d'de B-50 için elde edilirken, maksimum değer ise 1500 d/d'de PTDY ile oluşmuştur. CO emisyonundaki bu azalma metil ester yakıtları ile daha iyi yanma elde edildiği şeklinde yorumlanmıştır. NO_x emisyonlarının ise, metil ester yakıtları ile daha fazla olduğu belirlenmiştir. NO_x salınımindaki bu artış, daha yüksek yanma sıcaklıklarına ve oksijen içeriğine bağlanmaktadır. Maksimum güç şartları (3000 d/d) için verilen ısı yayılım eğrisi incelendiğinde, PTDY'nin kontrolsüz yanma aşamasının ester yakıtlarına kıyasla daha fazla bir ısı yayılımı ürettiği; fakat ana yanma fazının kayda değer bir farklılık göstermediği anlaşılmaktadır.

Lee ve arkadaşları [91], biyodizel yakıtlarının atomizasyon ve yanma karakteristikleri üzerindeki etkilerini araştırmak için pirinç ve soya yağı kökenli biyodizel yakıtlarını PTDY ile hacimsel bazda %10, %20 ve %40 oranlarında karıştırarak tek silindirli, common-rail enjeksiyon sistemli bir dizel motorda deneyler gerçekleştirmişlerdir. Yakıt spreyi performansını belirlemek için 60 MPa'lık

püskürtme basıncı kullanılarak nüfuz derinliği, Sauter ortalama çapı ve ortalama damlacık hızları belirlenmiştir. Motor deneyleri ise tam yükte 1000 d/d'de 50 MPa ve 100 MPa püskürtme basınçları ile gerçekleştirilerek ısı yayılım eğrisi ve silindir içi basınç verileri alınmıştır. Emisyon olarak da HC, NO_x ve CO değerleri ölçülmüştür.

Biyodizel karışımları kullanıldığında ortalama damlacık çapının daha büyük olduğu görülmüştür. Bir yakıt damlacığının parçalanma karakteristiğinin esas olarak Weber sayısından etkilendiği ve biyodizel yakıtlarının yüzey gerilme kuvvetlerinin PTDY'ninkine göre daha fazla olduğu için düşük Weber sayılı biyodizel yakıtlarının parçalanma verimlerinin kötü olduğu ve bunun sonucunda daha büyük çaplı yakıt damlacıklarının oluştuğu belirtilmektedir. Buna bir başka gerekçe olarak da biyodizel yakıtlarının enjeksiyon hızlarının düşük olması gösterilmiştir. Biyodizel enjeksiyon hızının daha düşük olması ise, biyodizel viskozitesinin yüksek olması sonucu enjektör memesi ile biyodizel arasında, PTDY oranla, daha fazla bir sürtünme kuvvetinin oluşması ve bunun da hızı olumsuz etkilemesi şeklinde açıklanmıştır.

Biyodizel karışımları ile PTDY'nin nüfuz derinlikleri önemli bir farklılık göstermemiştir. Büyük çaplı biyodizel yakıt damlacıklarının yüksek momentumlarının etkisiyle daha fazla yol kat edeceği düşünülse de enjeksiyon hızındaki düşüşün bunu dengelediği ve sonuçta biyodizel ve PTDY arasında anlamlı bir değişiklik olmadığı dile getirilmiştir. Püskürtme basıncının nüfuz derinliği üzerindeki etkisini incelemek amacıyla püskürtme basıncı 60 MPa'dan 100 MPa'ya çıkartılmış ve bu durumda artan enjeksiyon hızının da etkisiyle nüfuz derinliğinin arttığı görülmüştür. Püskürtme çalışmalarında dikkat çeken noktalardan bir tanesi de biyodizel yakıtları kullanıldığında püskürtme oranının bir miktar düşmesidir. Biyodizel püskürtme oranındaki bu düşüş, biyodizel yakıtları ile enjektör memesi arasındaki daha yüksek sürtünme sonucu püskürtme hızının düşmesi şeklinde yorumlanmıştır. Biyodizel püskürtme oranının düşük olması ve püskürtme basıncı arttığında yakıt nüfuz derinliğinin artması bulgularının ışığında, yazarlar biyodizel yakıtları kullanıldığında daha yüksek püskürtme basınçlarının daha iyi bir yanma sağlayacağı ve bunun sonucunda performansın artacağını belirtilmektedir. Biyodizel karışımları kullanıldığında ve karışım içindeki biyodizel miktarı arttığında tutuşma gecikmesi süresinin azaldığı görülmüş ve bu durum biyodizel yakıtlarının yüksek

setan sayısına dayandırılmıştır. Ayrıca biyodizel ile maksimum yanma basınçları artmış bunun ise biyodizel yakıtındaki oksijenin yanmayı iyileştirmesi ve tutuşma gecikmesi süresinin daha kısa sürmesinden kaynaklandığı belirtilmiştir. Emisyon testlerinde, karışım içerisindeki biyodizel miktarı arttığında, yanma bölgesindeki oksijen miktarının artmasıyla HC ve CO emisyonları azalırken NO_x emisyonlarının arttığı görülmüştür. Ayrıca püskürtme avansı artırıldığında (krank açısı (KA°) 2 iken 8'e çıkartıldığında) HC ve CO emisyonları azalırken, NO_x emisyonları artmıştır. Biyodizelin yüksek NO_x emisyonu probleminin bertaraf edilmesi için homojen doldurma metodunun kullanılabileceği ya da EGR ve su püskürtme işlemlerinin kullanılabileceği dile getirilmiştir.

Utlu ve Koçak [92], atık kızartma yağından ürettikleri biyodizel yakıtının direk püskürtmeli dizel motorunun performans ve emisyon karakteristikleri üzerindeki etkisini irdeledikleri çalışmalarında, tam yükte 1750, 2000, 2500, 3000, 4000 ve 4400 d/d'de motor deneyleri gerçekleştirmişlerdir. Maksimum tork, PTDY (220 Nm) ve atık kızartma yağı metil esteri (216,8 Nm) yakıtlarının her ikisi için de 2000 d/d'de gerçekleşmiştir. Maksimum güç 4000 d/d'de PTDY için 72,4 kW, metil ester için 72 kW olarak ölçülmüştür. Dizel motor, ester yakıtı ile çalıştırıldığında güç ortalama olarak %4,5 azalmıştır. Güç ve tork değerlerindeki bu azalma, ester yakıtının yoğunluk ve viskozitenin yakıt atomizasyon kalitesini bozarak yanma verimini düşürdüğü şeklinde yorumlanmıştır. Bununla birlikte; yakıtların yanma verimleri üzerinde herhangi bir çalışma yapılmamıştır. Her iki yakıt için de minimum özgül yakıt tüketimi 1750 d/d'de PTDY için 229,59 g/kWh, metil ester için 258,66 g/kWh olarak hesaplanmıştır.

Tüm motor devirleri için yakıt tüketiminin atık kızartma yağı metil esteriyile ortalama olarak %14,34 arttığı belirtilmiştir. Yakıt tüketimindeki bu artış metil esterinin ısı değeri düşük, yoğunluğunun ise yüksek olması ile yorumlanmıştır. Dizel motoru metil ester ile çalıştırıldığında duman opaklığının ortalama olarak %22,46 azaldığı rapor edilmektedir. Duman koyuluğu sonuçlarında dikkat çekici olan her iki yakıt için de maksimum tork değerlerinin elde edildiği motor hızlarında duman opaklığının minimum, maksimum gücün elde edildiği motor devirlerinde ise maksimum değerlere ulaşmasıdır. Metil ester ile CO ve CO₂ emisyonlarında ki ortalama azalma, sırasıyla, %17,13 ve %8,05 olarak gerçekleşmiştir. NO_x emisyonlarının ise tüm

motor devirlerinde PTDY ile daha fazla olduğu görülmektedir. Maksimum değerler ise her iki yakıt ile de 3000 d/d'de, PTDY ile 482 ppm, ester yakıtı için ise 465 ppm olarak ölçülmüştür. Dikkat çekici olan nokta, NO_x emisyonları ile egzoz sıcaklık değerlerinin paralellik göstermesi ve maksimum tork ve güç devir aralığında hacimsel verimin artması ile birlikte yükselmesidir.

Lin ve arkadaşları [93], palmiye yağının, soya yağı ile birlikte dünyanın en çok üretilen yağı olduğunu ve palmiye bitkisinin yalnızca meyvesinden değil (%20 yağ içeriği) çekirdeğinden de (%2 yağ içeriği) yağ elde edildiğini belirtmişlerdir. Bununla birlikte; palmiye çekirdeği yağının palmiye yağından daha kısa zincirli ve daha doymuş bir yağ asidi yapısına sahip olduğu ifade edilerek bunun bir dizel motorun performans, yanma ve emisyon değerlerini etkileyeceğini dile getirmişlerdir. Bu etkiyi belirlemek için palmiye yağı ve palmiye çekirdeği yağları, CH₃ONa kullanılarak metil esterlerine dönüştürülmüş ve PTDY ile hacimsel bazda %20 ve %50 oranlarında karıştırılarak tek silindirli, direk püskürtmeli bir dizel motorunda 1200, 1800 ve 2400 d/d motor hızlarında ve her bir motor hızı için 12, 15, 20, 25, 30, 35 ve 40 Nm (tam yük) motor yüklerinde testler gerçekleştirilmiştir. Palmiye çekirdeği yağı metil esterinin (PÇYME) %50 karışımı en yüksek özgül yakıt tüketimini vermiş ve bunu palmiye yağı metil esteri (PYME) 50, PÇYME 20 ve PYME 50 karışımları izlemiştir. Tüm yakıtlar için özgül yakıt tüketimi motor devri ile artmıştır.

Tam yük şartları altında PTDY ile metil ester yakıtları içerisinde en büyük güç farkının PÇYME 50 yakıtı ile 1200 d/d hızında ve yalnızca %0,95 olarak gerçekleştiği rapor edilmiştir. En düşük duman opaklığı, PÇYME yakıtı ile elde edilmiş ve bunun yakıtın yapısındaki oksijenin zengin karışım bölgelerinde is emisyonunu azaltıcı yönde etki etmesinden kaynaklandığı belirtilmiştir. Tüm ester yakıtları için motor devri arttıkça duman opaklığındaki azalmanın daha belirgin olduğu görülmektedir. Ayrıca, palmiye yağı ve palmiye çekirdeği yağlarının diğer bitkisel yağlara oranla daha kısa karbon zincirine sahip oldukları ve bunun da opaklığı azaltıcı yönde etkidiği belirtilmiştir.

İs emisyonları ile NO_x emisyonları arasındaki ters ilişki nedeniyle PYME ve PÇYME yakıtları kullanıldığında NO_x emisyonlarının artmasının beklenen bir sonuç

olduğu ifade edilmektedir. Yüksek oranda doymuş biyodizel yakıtlarının daha düşük NO_x emisyonları oluşturduğu, PYME karbon bağlarının yaklaşık %50'sinin, PÇYME karbon bağlarının ise %80 kadarının doymuş olduğu ve bu etkinin palmiye yağı esterlerinin oksijen içerikleri ve kısa zincirleri ile birleştiğinde NO_x emisyonları önemli miktarda artırılmadan is emisyonlarının ciddi miktarlarda azaltabildiği belirtilmektedir. HC emisyonları en fazla 1200 d/d'de PÇYME 20 ve PÇYME 50 yakıtları ile, sırasıyla %15,33 ve %22,09 kadar azalmış ve motor devri arttıka tüm yakıtlar için HC emisyonları artmıştır.

Al-Widyan ve arkadaşları [94], atık palmiye yağından hidroklorik asit (HCl) ile ürettikleri etil ester yakıtını, PTDY ile üç farklı oranda (E-25, E-50, E-75) karıştırarak tek silindirli atmosferik bir dizel motorda, tam yükte dört farklı motor devrinde (1000, 1200, 1450 ve 1800 d/d) test etmişlerdir.

Etil ester yakıtı tüm karışımlar için dizel yakıtından daha fazla güç üretmiş ve bu durum hacimsel bazlı yakıt pompasında daha yoğun ve viskoz olan karışımların aynı yakıt hacmi için daha fazla yakıt kütlesi püskürtülmesine yol açtığı şeklinde yorumlanmıştır. Güç verileri ile tutarlı bir şekilde, termal verim değerleri de ester yakıtları için daha yüksek çıkmıştır. PTDY'nin termal verimi motor devri ile azalırken, E-100 yakıtınıninki artmıştır. Bu sonuçlar, etil ester ve karışımları ile yanma işleminin dizel yakıtına göre daha verimli olduğunun bir göstergesi olarak ifade edilmiştir. Özgöl yakıt tüketimi değerlerinin etil ester yakıtları için daha düşük olduğu görölmektedir. Bu durum, etil ester yakıtlarının daha az olan alt ısıl değerlerinin etkisinin, bu yakıtların daha düşük yakıt/hava oranı ile çalışmaları nedeniyle azaldığı ve ayrıca yakıtların ısıl değerleri arasındaki farkların hacimsel bazda %5 ve altında olduğu şeklinde yorumlanmıştır.

Peterson ve arkadaşları [95], Idaho Üniversitesi için gerçekleştirdikleri projelerinde, donmuş patates üreten bir işletmede patates artıklarından elde edilen etanol ve bir lokantadan atık olarak çıkan hidrojenize soya yağı ile transesterifikasyon çalışmaları gerçekleştirmişlerdir. Bu proje kapsamında 1000 litre etil ester yakıtı üretilmiş, bazı yakıt özellikleri belirlenmiş ve ayrıca kısa süreli enjektör tıkanıklık testleri, 300 saatlik motor dayanıklılık testi ve emisyon testleri gerçekleştirilmiştir. Transesterifikasyon reaksiyonunda; 5,1:1 molar etanol:hammadde oranı, %1,3 KOH, 49 °C ve 2 saatlik reaksiyon parametreleri kullanılmıştır. Üretilen etil esterinin yakıtı

özellikleri incelendiğinde yakıt kalitesinden oldukça uzak olduğu görülmektedir (viskozite 5,78 mm²/s, TG %0,99, serbest gliserol %0,3, mono, di- ve trigliserit değerleri ise sırasıyla %1,49, %1,23 ve %1,42). Enjektör tıkanıklık testleri sonucunda, enjektör memelerinde, etil ester ile, PTDY'ye oranla, 3,05 kat daha fazla tıkanıklık oluştuğunun ölçüldüğü belirtilmiştir. Etil ester yakıtı ile güç %4,85 düşerken, tork ise %6 düşmüştür. Düşük devirlerde yakıtların ürettikleri tork değerleri arasındaki farkın daha az olduğu belirtilmektedir. Yakıt tüketimi ise %7 kadar artmıştır. Termal verim; motorin ile %30,6 olurken, etil ester ile %32,7 olarak ölçülmüştür. Etil ester ile duman opaklığı, PTDY göre 2,5 kat azalırken, HC %54, CO %46, NO_x %14,7 azalmıştır. Bununla birlikte; CO₂ %0,57, partikül madde emisyonu da %14 artmıştır.

Özsezen ve Çanakçı [96], atık palmye yağı ve kanola yağı metil esterlerinin direk püskürtmeli bir dizel motorunun performans ve yanma karakteristikleri üzerindeki etkilerini karşılaştırmak için tam yük şartlarında ester yakıtlarını %100 oranında kullanmışlar ve referans yakıt olarak PTDY ile karşılaştırmışlardır. Deneyler sırasında ester yakıtları kullanıldığında motor gücü bir miktar azalırken (PTDY için 68,3 kW, kanola yağı metil esteri için 66,6 kW ve atık palmye yağı metil esteri için ise 65,8 kW) özgül yakıt tüketiminin ise arttığı (atık palmye ve kanola yağı metil esterleri için sırasıyla %10 ve %9 daha fazla) tespit edilmiştir. Bu durumun, ester yakıtlarının ısı değerleri PTDY'ninkine göre daha düşük olduğundan (yaklaşık %9 kadar), beklenen bir sonuç olduğu ifade edilmiştir. Metil ester yakıtlarının kullanımı ile yakıt hattı basıncı daha çabuk yükselmiş ve bunun sonucu olarak bu yakıtlar daha erken püskürtülmeye başlanmıştır (ortalama olarak, PTDY ÜÖN'den 16,35 °KA, palmye yağı metil esteri 16,45 °KA ve kanola yağı metil esteri ise 16,75 °KA önce). Yakıt enjeksiyonundaki bu avans, ester yakıtlarının daha yüksek yoğunluğa sahip olmaları ve bulk modüllerinin daha fazla yani sıkıştırılabilirliklerinin daha düşük olmasıyla yorumlanmıştır.

Biyodizel yakıtlarının setan sayıları PTDY'nin setan sayısından daha fazla olduğundan tutuşma gecikmeleri de daha kısa sürmüştür. Tutuşma gecikmesi değerleri; PTDY, kanola yağı metil esteri ve atık palmye yağı metil esteri için, sırasıyla, 8,15 °KA, 8,05 °KA ve 6,85 °KA olarak gerçekleşmiştir. Setan sayısının etkisine ilave olarak, biyodizel yakıtlarının PTDY göre daha düşük aromatik içeriğe

sahip olduğu ve bunun da tutuşma gecikmesi sũresini azaltıcı yũnde etkisi olabileceği ayrıca belirtilmiştir. Emisyon değerlerindeki değişimler ise şoyle olmuştur; Atık palmiye yağı metil esteri ile, ortalama olarak, HC %26, CO %67, CO₂ %8, duman koyuluğu %63 azalırken NO_x emisyonu ise %11 kadar artmıştır. Kanola yağı metil esteri ile ise, HC %17, CO %59, CO₂ %5, duman opaklığı %56 azalmış, NO_x %22 artmıştır. İki ester yakıtının NO_x değerleri arasındaki önemli sayılabilecek fark, kanola yağı metil esterinin daha yũksek doymamış yağ asidi içeriğine sahip olması ve doymamışlığın (yũksek iyot değer) NO_x emisyonunu artırıcı etkiye sahip olduğu şeklinde yorumlanmıştır.

Yukarıdaki literatũr çalışmaları incelendiğinde ũlkemizde; atık kıztartma yağı envanterinin çıkartılmadığı, farklı sektũrlerden toplanan farklı yapıdaki çok sayıda atık kıztartma yağı ũrneđinin karakterizasyonunun yapılmadığı, bu yağlardan biyodizel ũretiminde metanol haricindeki alkollerin optimizasyon çalışmalarının yapılmadığı, bu optimum reaksiyon parametreleri için maliyet hesabının çıkarılmadığı, yine metanol haricindeki alkoller ile de bũyũk çaplı ũretim yapılmayıp, ũretilen yakıtlarla motor performans, yanma ve emisyon karakteristiklerinin incelenmediği gũrũlmektedir. Dũnya genelinde ise yukarıdaki konuları içeren bũtũnleřik bir çalışmanın yapılmadığı gũze çarpmaktadır. Bu nedenle, bu doktora çalışmasında İzmit sınırları içerisinde oluşan atık kıztartma yağı potansiyeli 4 yıl sũre ile (2009-2012) tespit edilmiş, 7 farklı sektũrden toplam 70 farklı atık kıztartma yağı ũrneđinin karakterizasyon çalışması yapılmış, her birinin yağ asidi dağılımları çıkartılmış ve bu tũm bu ũzelliklerin birbirleriyle korelasyonları hesaplanmıştır. Biyodizel ũretim aşamasında ilk ũnce laboratuvar ũlekli olarak transesterifikasyon optimizasyon çalışmaları yapılmış, optimum şartlar için maliyet hesabı gerçekleştirilerek metanol ve etanol ile pilot ũlekli biyodizel ũretimi gerçekleştirilmiştir. ũretilen metil ve etil ester yakıtlarının motor performans, yanma ve emisyon karakteristikleri incelenerek gerek birbirleriyle ve gerekse PTDY ile karşılaştırılmıştır. Bu alışmalar ile literatũrdeki bu boşluğu kısmen de olsa doldurmak ve bu alanda ilerleyen yıllarda yapılacak olan çalışmalara ışık tutabilmek hedeflenmiştir.

3. BİYODİZEL NEDİR?

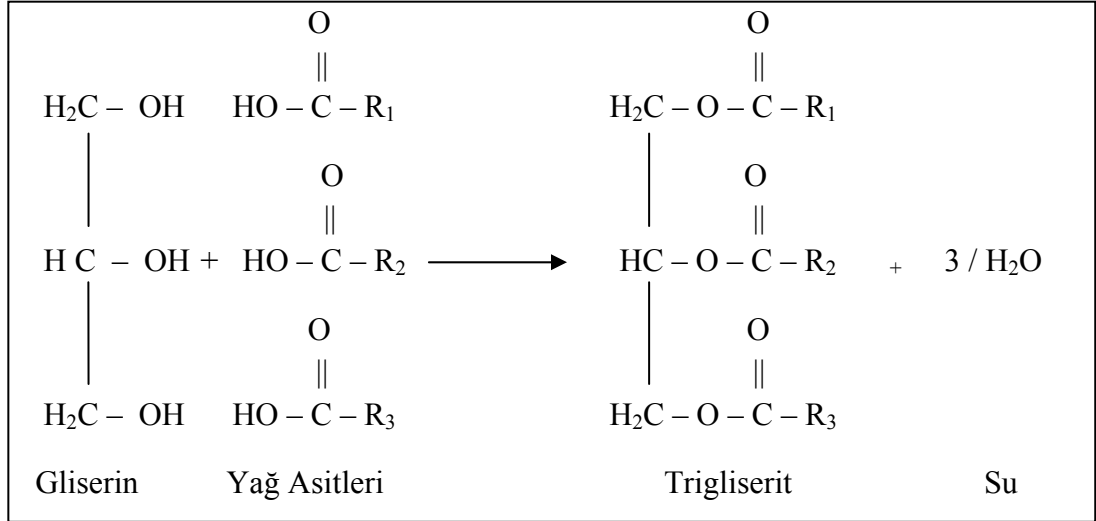
Biyodizel, PTDY alternatif olarak, dizel motorlarında kullanım için, bitkisel, hayvansal ve yosun (alg) yağları gibi yenilenebilir hammaddelerden elde edilen yağ asitlerinin alkil mono esterleri olarak tanımlanır. “Biyo” eki bu yakıtın biyolojik kökenli olduğunu, “dizel” kelimesi ise dizel motorlar için kullanıldığını göstermektedir.

Biyodizel büyük oranda üretildiği hammaddenin özelliklerini yansıttığından, biyodizelin ne olduğunu teknik anlamda tam olarak kavrayabilmek için bu yağların kimyasal yapılarını hatırlamak faydalı olacaktır. Ayrıca ilerleyen bölümlerde sunulacak olan atık kızartma yağlarının karakterizasyonu ve bu yağlardan biyodizel üretilmesi (transesterifikasyon, esterifikasyon) konularının da anlaşılabilmesi ve isabetli yorumlar yapılabilmesi için de yararlı olacaktır.

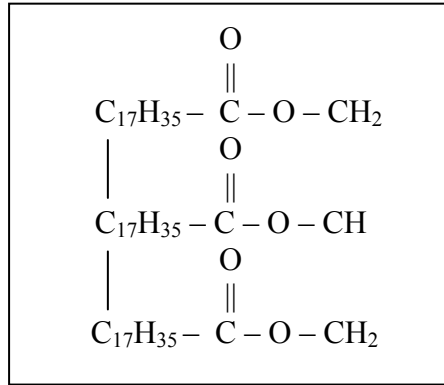
3.1. Bitkisel Yağların Kimyasal Yapısı

Yağlar, üç mol yağ asidinin bir mol gliserine (gliserin üç değerli bir alkol olduğundan) ester bağlarıyla (hidroksil, -OH, ve karboksil, -COOH, grupları arasındaki bağ) bağlanması (esterleşmesi) sonucu oluşurlar. Yağ oluşumunda gliserin bulunduğu bunlara gliserit de denilmektedir. Bir yağ molekülünün oluşumu sırasında üç ester bağı kurulur ve üç mol su açığa çıkar. Oluşan yapıya trigliserit denir [97, 98]. Trigliserit oluşum mekanizması Şekil 3.1’de görülmektedir. Şekildeki R₁, R₂ ve R₃ yağ asidi moleküllerini göstermektedir. Bitkisel ve hayvansal yağların temel kimyasal bileşeni trigliseritlerdir. Yağlar, %90-%98 kadar trigliseritlerden ve sınırlı miktarlarda di- ve monogliseritlerden meydana gelirler [99, 100].

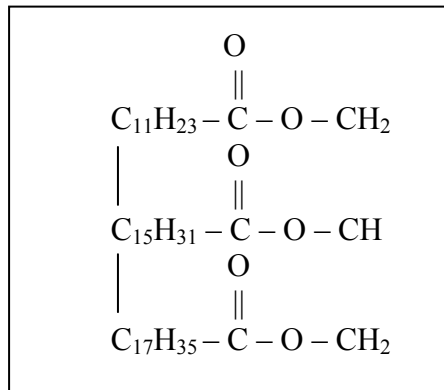
Trigliserit molekülündeki yağ asitleri benzer olduğu zaman buna basit trigliserit, iki ya da daha fazla farklı yağ asidi gliserinle birleşirse buna karışık trigliserit denir. Şekil 3.2’de basit trigliserite, Şekil 3.3’de ise karışık trigliserite birer örnek görülmektedir.



Şekil 3.1. Trigliserit oluşum mekanizması

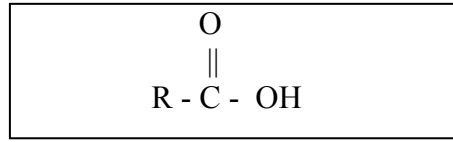


Şekil 3.2. Tristearin



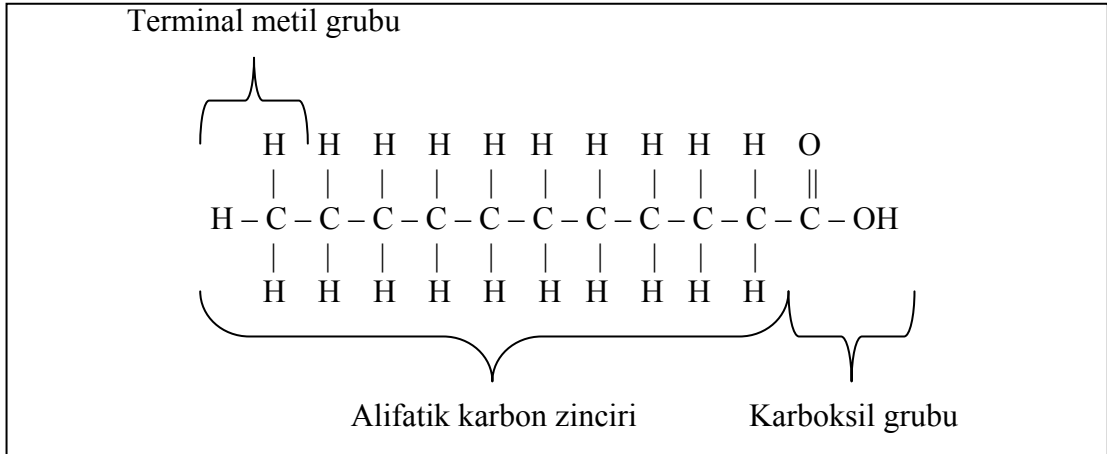
Şekil 3.3 Louno polmito stearin

Bir trigliserit molekülünde, gliserol kütlesi yaklaşık 41 gram, yağ asidi radikallerinin kütleleri ise 650-790 gram arasındadır [24]. Buradan yağ asidi radikallerinin bir trigliserit molekülündeki reaktif grupların büyük bir kısmını oluşturduğu ve yağların fiziksel-kimyasal karakteristiklerini büyük ölçüde etkilediği anlaşılmaktadır. Bir trigliserit molekülünün kütle bazda %94-%96'sını oluşturan yağ asitlerinin geniş kapsamlı bir şekilde araştırılmasının önemi açıkça görülmektedir. Yağ asitleri, karboksil grubu ve düz yapıda karbon atom zincirinden (4-24 arasında çift sayıda karbon atomu) oluşan organik asitler şeklinde tanımlanmaktadır [101]. Yağ asitleri, bağ yapmadıkları durumda serbest yağ asidi (SYA) olarak adlandırılır ve Şekil 3.4.'de gösterilen yapıya sahiptirler.



Şekil 3.4. Yağ asidi genel formülü

Yağ asitlerinin kimyasal yapıları, laurik asidin açık formül örneği üzerinden daha ayrıntılı olarak Şekil 3.5'deki gibi incelenebilir:



Şekil 3.5. Tipik bir yağ asidinin açık formül üzerinden incelenmesi

Yağ asitleri, karbon zincir uzunlukları, çift bağların sayısı ve pozisyonu bakımından birbirlerinden ayrılırlar. Yağ asitleri doymuş (tüm bağları tekli bağ şeklinde) ya da doymamış (bir veya daha fazla sayıda çift bağ içeren) olabilirler ve iki rakamla gösterilirler. Birinci rakam yağ asidi zincirindeki karbon atomu sayısını, ikinci rakam ise çift bağların sayısını göstermektedir. Örneğin; C 18:3 (linolenik asit), bu yağ

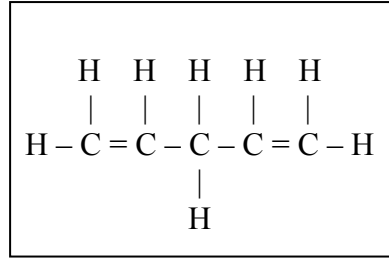
asidinin toplam olarak 18 karbon atomuna sahip olduğunu ve 3 adet çift bağ içerdiğini ifade etmektedir.

Doymamış yağ asitlerine göre de isimlendirme yapılabilmektedir. Bunlara omega (ω) yağ asitleri de denir. Bu metotta, çift bağ ile terminal metil grubu arasındaki karbon atomlarının sayısı “ $\omega + \text{sayı}$ ” şeklinde gösterilir. Örneğin; oleik asit $\omega 9$, linoleik asit $\omega 6$ ve linolenik asit $\omega 3$ yağ asidi olarak da isimlendirilebilmektedir [97]. Tablo 3.1’de trigliseritte bulunabilen tüm yağ asitleri görülmektedir.

Doymamış yağ asitlerindeki çift bağların pozisyonları da farklılık göstermektedir. Çift bağ pozisyonları da, çift bağ sayısı gibi, kimyasal reaktivite üzerinde oldukça etkilidir. Çift bağlar için iki farklı pozisyon durumu vardır: Konjuge çift bağ pozisyonunda, çift bağlar arasında metilen (CH_2) grubu yoktur. Karbon zincirindeki çift bağlar tekli bağla ayrılmış durumdadır. İzole çift bağ pozisyonunda ise karbon zincirindeki çift bağlar arasında bir veya daha fazla metilen grubu vardır [97-100]. Şekil 3.6’da izole çift bağ pozisyonu için bir örnek görülmektedir.

Tablo 3.1. Yağ asitleri ve kimyasal yapıları

Yağ Asidi Genel İsmi	Karbon : Çift Bağ Sayısı	Kimyasal Yapısı
Bütirik Asit	C 4:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$
Kaproik Asit	C 6:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$
Kaprilik Asit	C 8:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$
Kaprik Asit	C 10:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$
Laurik Asit	C 12:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$
Miristik Asit	C 14:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$
Miristoleik Asit	C 14:1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Palmitik Asit	C 16:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$
Palmitoleik Asit	C 16:1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Stearik Asit	C 18:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$
Oleik Asit	C 18:1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Linoleik Asit	C 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 Asit	C 18:3	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Araşidik Asit	C 20:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$
Gadoleik Asit	C 20:1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$
Behenik Asit	C 22:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$
Erukik Asit	C 22:1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$
Lignoserik Asit	C 24:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$



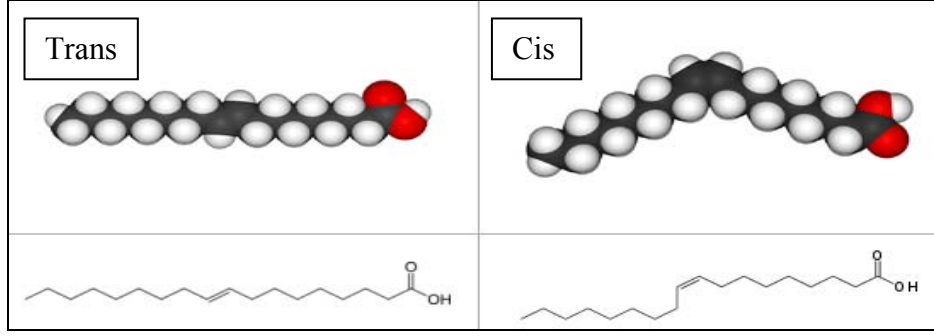
Şekil 3.6. İzole çift bağ

Konjuge yağ asitleri, benzer kapalı formül ile gösterilebilen izole yağ asitlerinden oldukça farklı fiziksel-kimyasal özellikler gösterirler. Her şeyden önce bu yağ asitleri, çift bağları konjuge yapıda olmaları nedeniyle, izole yağ asitlerine göre kimyasal tepkimelere daha kolay girerler. Bu tip yağlar yüksek sıcaklıklara ısıtıldıklarında SYA ve bunların polimerizasyon ürünlerini oluşturduklarından giderek jelimsi bir yapıya dönüşürler [102].

Çift bağ konfigürasyonlarında üzerinde durulup irdelenmesi gereken bir husus da “cis” ve “trans” konfigürasyonlarıdır. Bu çift bağ konfigürasyonları hem yağın özelliklerini önemli oranda etkilemekte ve hem de, bir sonraki bölümde detaylı bir şekilde belirtileceği gibi, kızartma işlemi sırasında dönüşerek yağın özelliklerini değiştirmektedirler.

“cis” konfigürasyonunda, çift bağların iki tarafındaki karbon zincirleri birbirlerine doğru eğilimlidirler ve çift bağdaki H atomları aynı taraftadırlar. Çift bağın olduğu bölgede hafif bir kıvrım olmaktadır. Doymamış yağ asitlerinin pek çoğunda çift bağlar cis şeklindedir.

“trans” konfigürasyonunda, çift bağdaki H atomları ters taraftadırlar. Trans zinciri neredeyse düz şekildedir. Trans yağ asitlerinin erime noktaları, cis yağ asitlerine göre daha yüksektir. Örneğin; cis şeklinde bir çift bağ içeren oleik asidin (C 18:1 cis) erime noktası 18,9 °C iken trans konfigürasyonunda bir çift bağ içeren elaidik asidin (C 18:1 trans) erime noktası 43 °C’dir [97]. Bunun anlamı insan vücudu sıcaklığında trans yağ asitlerinin katı olarak kalacağıdır. Aşağıda trans ve cis konfigürasyonları için birer örnek görülmektedir.



Şekil 3.7. Cis ve trans konfigürasyonları [103]

3.2. Bitkisel Yağların Fiziksel-Kimyasal Yakıt Özellikleri

Biyodizel üretiminde pek çok yağ hammadde olarak kullanılabilir. Bununla birlikte; farklı özelliklere sahip hammaddeler, biyodizel üretim sürecini etkileyebilecekleri gibi üretilecek biyodizel yakıtlarının fiziksel-kimyasal yakıt özellikleri de değişecektir. Farklı yağ hammaddelerinin özelliklerini görebilmek ve bunları diğer bölümlerde verilecek olan, atık kızartma yağlarının özellikleri ile karşılaştırabilmek amacıyla 8 adet bitkisel yağ, 1 adet pirina yağı (zeytinyağının rafinerizasyonu sırasında açığa çıkan yan ürün) ve 1 adet alg (yosun) yağı olmak üzere 10 adet yağın bazı kritik yakıt özellikleri ve yağ asidi dağılımları tespit edilmiştir.

Tablo 3.2. Bazı bitkisel yağlar, pirina yağı ve alg yağının bazı kritik yakıt özellikleri

Yağ Adı	Yoğunluk (kg/m ³ , 15 °C)	Viskozite (mm ² /s, 40 °C)	Asit Değeri (mg KOH/g)	İyot Değeri (g I ₂ /100g)	Peroksit Değeri (meq/kg)	Sabunlaşma Değeri (mgKOH/g)	TPM (%)	Isıl Değer (kJ/kg)
Ayçiçeği Yağı	921,7	33,08	0,21	122,68	10,39	192,73	4,0	39873
Soya Yağı	923,3	32,63	0,12	129,65	25,45	195,06	8,0	39633
Kanola Yağı	919,9	35,78	0,19	110,74	13,45	191,04	2,0	39755
Mısırözü Yağı	921,9	34,33	0,26	115,36	6,09	189,72	6,0	39651
Pamuk Yağı	922,3	33,96	0,19	114,19	9,09	195,27	6,5	39568
Fındık Yağı	917,1	37,74	0,19	86,91	12,88	188,33	2,5	39710
Zeytin Yağı	917,5	38,93	2,32	81,85	11,39	183,42	5,5	39617
Pirina Yağı	915,8	37,01	46,19	83,86	4,59	192,95	7,0	39582
Alg Yağı	918,0	30,43	0,07	105,44	17,35	183,28	7,5	39357

Tablo 3.2’de görüldüğü gibi, bitkisel yağların viskoziteleri 40 °C’de 30,43 mm²/s ile 38,93 mm²/s arasında değişmektedir. Bu yüksek viskozite değerleri, büyük moleküler kütlelerinden ve kimyasal yapılarından kaynaklanmaktadır. Bitkisel yağların moleküler kütleleri, PTDY’nin mol kütesinin üç katından daha fazladır.

Yoğunlukları, 15 °C’de 915,8 kg/m³ ile 923,3 kg/m³ arasında birbirlerine oldukça yakın değerler almaktadırlar. Asit değerlerine bakıldığında, pirina yağının asit değerinin (46,19 mgKOH/g) çok yüksek olduğu görülmektedir. Zeytin yağının asit değeri de 2,32 mgKOH/g ile baz katalizör ile biyodizel üretimi yapabilmek için tavsiye edilen 2 mgKOH/g’ın (SYA karşılığı %1) [73, 83, 104-107] sınırın üzerindedir. Bunların dışındaki bitkisel yağların asit değerleri ise bu sınırın altındadır.

Toplam polar madde (TPM) değerleri %2,0-%8,0 arasında değişmektedir. Isıl değerlerinin (39568-39873 kJ/kg) birbirlerine çok yakın olduğu anlaşılmaktadır. Bu değerler PTDY’nin ısıl değerine göre daha düşüktür. Bunun nedeni, kütle bazda yaklaşık %10’luk oksijen içerikleridir.

Belirtilen yağların yağ asidi dağılımları da Tablo 3.3’de görüldüğü gibidir. Tablo incelendiğinde bitkisel yağların içersinde en fazla bulunan yağ asitlerinin oleik, linoleik, palmitik ve stearik asitler olduğu görülmektedir. Yağ asidi dağılımı oldukça önemlidir. Yağın ve ondan üretilen biyodizelin (biyodizel üretim reaksiyonu sırasında yağ asidi dağılımı önemli bir değişime uğramadığından) pek çok kritik yakıt özelliği yağ asidi içeriğine göre değişmektedir. Her trigliseritte farklı yağ asitleri farklı miktarlarda bulunmakta ve bu fiziksel-kimyasal özellikleri belirlemektedir. Örneğin; yağ asidi zincir uzunluğu ve doymuşluk derecesi arttıkça viskozite, yağlayıcılık ve setan sayısı gibi özellikler iyileşirken soğuk akış özellikleri kötüleşir. Yüksek doymamışlık değerine sahip yağ asitlerinin bozunma reaksiyonlarına (oksidasyon, polimerizasyon vb.) karşı direnci daha düşüktür. Bozunma reaksiyonları sonucunda yağın ve yakıtın özellikleri değişmektedir [108-110].

Yukarıda anlatılan özelliklere ilave olarak, yağ asidi zincir uzunluğu ve yoğunluğu arttıkça; pompanın sıkıştırdığı yakıt içinde basınç dalgalarının ilerleyiş hızını

gösteren ses iletim hızı ve yakıtın bu basınç dalgalarını kendi içinde sönmemesini ifade eden bulk elastisite modülü de artar yani yakıtın sıkıştırılabilirliği azalır.

Bunların sonucunda, yüksek oranda doymuşluğa sahip olan yakıt kullanıldığında, yakıt hattı içinde basınç daha çabuk yükselmekte ve kritik basınç olarak adlandırılan enjektör iğnesi kalkma basıncına erken ulaşılarak enjeksiyon başlangıcı öne kaymaktadır [111-112].

Tablo 3.3. Bazı bitkisel yağlar, pirina yağı ve alg yağının % yağ asidi dağılımları

Yağ Adı	C 14:0	C 16:0	C 16:1	C 18:0	C 18:1	C 18:2	C 18:3	C 20:0	C 22:0	Doymuşluk (%)
Ayçiçeği Yağı	0,063	5,883	0,127	3,241	36,031	51,932	0,073	0,150	0,612	9,949
Soya Yağı	0,078	10,363	0,081	3,969	24,749	54,925	3,193	0,216	0,538	15,164
Kanola Yağı	0,061	5,089	0,244	1,981	59,693	21,358	6,917	1,349	0,316	8,796
Mısırözü Yağı	-	12,284	0,131	2,113	33,207	49,907	0,888	0,238	0,148	14,783
Pamuk Yağı	0,676	20,618	0,534	2,402	19,100	55,331	0,135	0,072	0,136	23,904
Fındık Yağı	-	5,740	0,164	2,680	77,170	13,696	0,084	0,176	-	8,596
Zeytin Yağı	-	14,546	0,929	2,775	66,708	12,222	0,600	0,307	0,137	17,765
Pirina Yağı	-	12,414	0,884	2,955	67,937	12,498	0,765	0,309	0,160	15,838
Alg Yağı	-	5,245	0,252	1,980	59,406	21,790	6,725	1,387	0,317	8,929

3.3. Hammaddeden Biyodizele (Transesterifikasyon)

Literatür araştırması kısmından hatırlanacağı gibi, bitkisel yağlar hiçbir işleme tabi tutulmadan doğrudan motor yakıtı olarak kullanıldıklarında ciddi motor problemlerine yol açmaktadırlar. Ayrıca günümüz modern dizel motorlarının hemen hemen tamamı direk püskürtmeli yanma odası ve elektronik kontrollü yakıt püskürtme sistemine (Common Rail) sahip olduklarından yakıt kalitesine karşı daha hassas durumdadırlar.

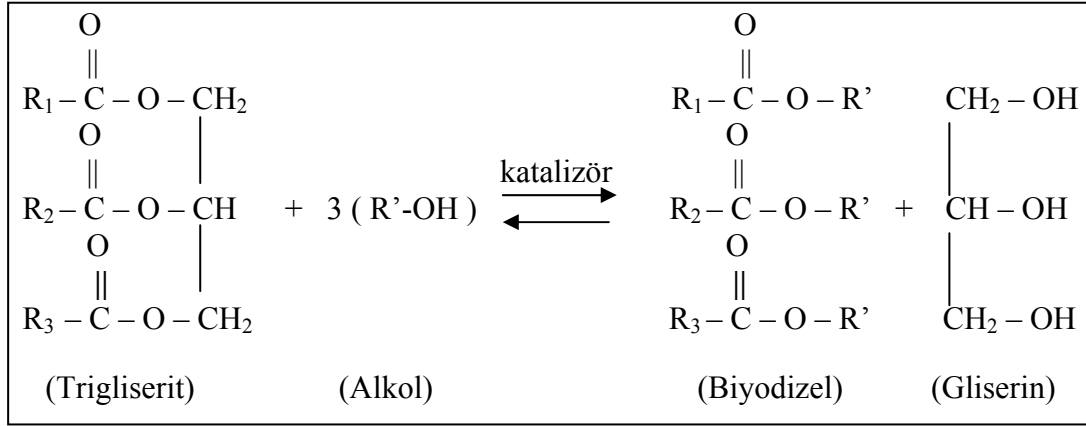
Trigliseritlerin direk olarak kullanımlarının sebep olduğu motor problemlerinin en büyük nedenleri olarak bunların yüksek viskoziteleri, düşük uçuculuk ve kötü soğuk akış özellikleri gösterilmektedir [23, 105, 113-115]. Bitkisel yağların dizel motorlarında sorunsuz bir şekilde kullanılabilmesi için çok yüksek olan viskozitelerinin PTDY'ninkine yaklaştırılması ve uçuculuklarının da iyileştirilmesi gerekmektedir. Bitkisel yağların bu problemleri dört kimyasal yöntemle

iyileştirmektedir: İnceltme, mikroemülsifikasyon, piroliz ve transesterifikasyon. Bu yöntemlerden bitkisel yağların PTDY, alkol ya da diğer çözücülerle belirli oranlarda karıştırılarak viskozitelerinin düşürülmeye çalışıldığı inceltme; metanol, etanol, 1-bütanol gibi çözücülerle karıştırıldıkları mikroemülsifikasyon; oksijensiz bir ortamda ısı enerjisi uygulayarak kimyasal bağlarının kırılıp daha küçük moleküler yapıya dönüştürüldükleri piroliz (termal kraking) işlemlerinde elde edilen yakıtlarla yapılan yakıt ve motor testlerinde tatmin edici sonuçlar alınamamıştır [116]. Bu dört yöntemden sadece transesterifikasyon yöntemi ile istenilen özelliklere sahip yakıtlar elde edilebilmekte ve motorlar sorunsuz bir şekilde çalıştırılabilmektedir. Günümüzde dünya genelinde biyodizel üretimi amacıyla en yaygın olarak kullanılan yöntem transesterifikasyondur.

Transesterifikasyon; bitkisel ve hayvansal yağları oluşturan trigliseritleri parçalayarak yani içindeki gliserini alarak, kullanılan alkoldeki alkil radikali ile yer değiştiren bir ester dönüşüm işlemidir. Kısacası gliserin esaslı triesterler alkil esaslı monoesterlere dönüştürülür. Transesterifikasyon ile trigliseritler alkil monoesterlere dönüştürüldüğünde moleküler ağırlık üçte bir oranında azalırken büyük bir problem olan yüksek viskozite ise PTDY'nin viskozite değerine yaklaşmakta ve ayrıca uçuculuk bir miktar iyileşmektedir. Stokiyometrik bir transesterifikasyonda bir mol yağ için üç mol alkol kullanılır ve bunun sonucunda üç mol ester ve yan ürün olan bir mol gliserin elde edilir. Reaksiyonu hızlandırmak ve ester dönüşümünü artırmak için bir katalizör kullanılır. Reaksiyondan sonra ürünler ester, gliserol, artık alkol ve katalizör ve tri-, di- ve monogliseritlerin karışımıdır.

Transesterifikasyon işlemi aynı zamanda alkoliz işlemi olarak da tanımlanabilir. Transesterifikasyon reaksiyonunda kullanılan alkol metanol (metil alkol) ise bu işlem metanoliz, etanol ise etanoliz olarak da isimlendirilebilir. Şekil 3.8'de stokiyometrik transesterifikasyon reaksiyonu görülmektedir. Stokiyometrik transesterifikasyon reaksiyonu için alkol:hammadde molar oranı 3:1 olmakla birlikte, transesterifikasyon tersinir bir denge reaksiyonu olduğundan reaksiyonu ürünler tarafına ilerletebilmek için teoride olandan daha fazla alkol kullanmak gerekir. Bu nedenle, pratikte 3:1'den daha büyük molar oranda alkol kullanılır. Genellikle %100 fazla alkol (6:1) kullanıldığında reaksiyon oranı ve ester dönüşümü en üst seviyede elde edilmektedir. Bununla birlikte, alkol oranını belirli bir değerden daha fazla artırmak ester

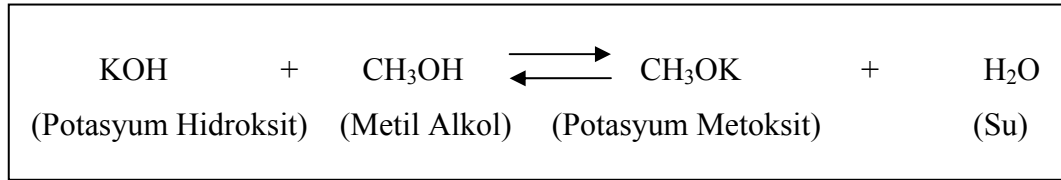
dönüşümünü geliştirmedeği gibi gliserolün ayrışmasını engellemektedir. Ayrıca, reaksiyon sonunda artık alkolü reaksiyon ortamından uzaklaştırmak gerektiğinden sisteme ekstra maliyet yüklemektedir.



Şekil 3.8. Stokiyometrik transesterifikasyon reaksiyonu

Kullanılan alkol, hem transesterifikasyon reaksiyonunu ve hem de elde edilen biyodizel yakıtının özelliklerini etkilediğinden, oldukça önemlidir. Biyodizel, üretimi sırasında kullanılan alkolün alkil kısmı ile isimlendirilen bir ester yakıttır. Reaksiyonda metanol kullanıldıysa metil ester, etanol kullanıldıysa etil ester yakıtı olarak tanımlanır. Üretilen biyodizel yapısında kullanılan alkolün bağlarını da içerir ve yakıt özellikleri bundan etkilenmektedir. Örneğin; aynı yağdan üretilen biyodizellerin uçuculukları alkil grubu büyüdükçe azalmaktadır. Yoğunluklar metil~2-propil>etil>bütil ester sırasıyla düşer. Transesterifikasyonda izo-propil alkol gibi dallanmış zincirli alkoller kullanıldığında soğuk akış özellikleri iyileşmektedir. Etil alkolün ve özellikle dallanmış zincirli alkollerin asiditesi düşük olduğundan katalizör ile gerçek aktif katalizör olan, alkosit anyonunu oluşturmak için gerçekleştirdikleri reaksiyonun reaktivitesi düşük olmaktadır. Bunun sonucunda transesterifikasyonda çok yüksek molar oranlar kullanmak gerektiği gibi hem ester dönüşümü düşük olmakta hem de elde edilen ester içinde reaksiyonun tam olmadığını gösteren mono- ve digliserit gibi kirleticilerden önemli miktarda bulunmaktadır [116, 117]. Transesterifikasyon reaksiyonunda kullanılan alkoller arasında düşük maliyeti ve fiziksel-kimyasal üstünlüklerinden dolayı (polar ve en kısa zincirli alkol) en çok metanol tercih edilmektedir. Trigliseritlerle hızlı bir şekilde reaksiyona girmekte ve katalizör metanol içinde kolayca çözünmektedir.

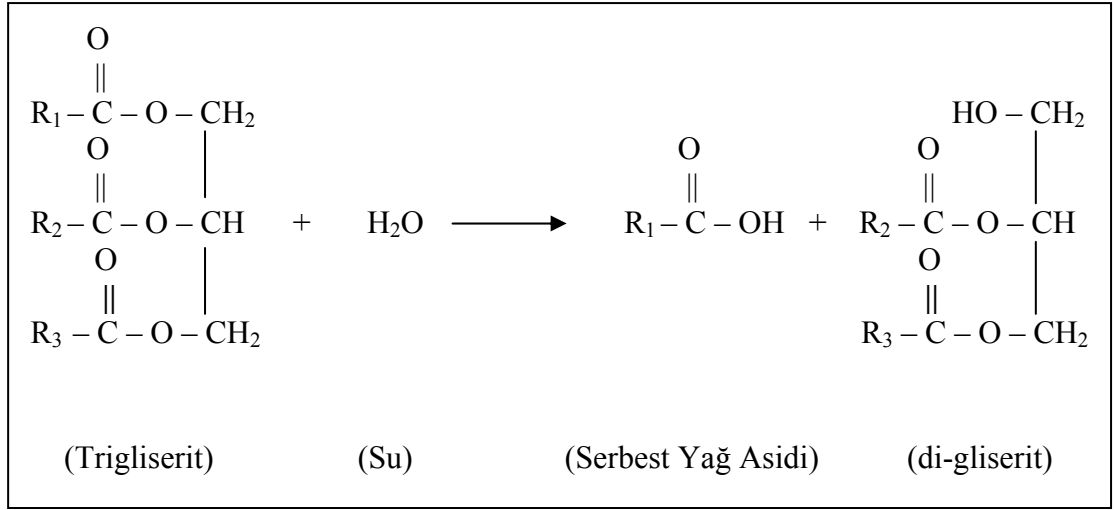
Transesterifikasyon reaksiyonunu hızlandırmak için katalizör olarak baz, asit ya da enzim (biyolojik) katalizör kullanılabilir. Asit ve enzim katalizörler, baz katalizörlere oranla daha yavaştır. Baz katalizör kullanıldığında oda sıcaklığı yeterli iken asit katalizör durumunda reaksiyon kabına ısı uygulamak gerekir. Asit katalizör durumunda hem kullanılması gereken katalizör miktarı ve hem de alkol miktarı artmaktadır [105, 118, 119]. Bu anlatılan hususların hepsi reaksiyon maliyetini artırmaktadır. Gerek yukarıda anlatılan olumsuz özellikler ve gerekse baz katalizörler asit katalizörlere oranla daha az korozif olduğundan pek çok ticari transesterifikasyon baz katalizörler ile gerçekleştirilir. Baz katalizör olarak genellikle hidroksit katalizörler (potasyum hidroksit-KOH; sodyum hidroksit-NaOH gibi) kullanılsa da, alkosit katalizörler de (potasyum metoksit-CH₃OK; sodyum metoksit-CH₃ONa gibi) kullanılabilir. Alkosit katalizörlerin hidroksit katalizörlere göre üstün olduğu bir nokta; hidroksit katalizörler alkolle karıştırıldığında, gerçek aktif katalizör türü olan alkosit anyonu oluşurken az da olsa su oluşması ve oluşan suyun transesterifikasyonda sabun oluşumuna yol açmasıdır. Şekil 3.9.'da KOH ve CH₃OH'ın tepkimeye girmesiyle CH₃OK ile birlikte su oluşumu görülmektedir.



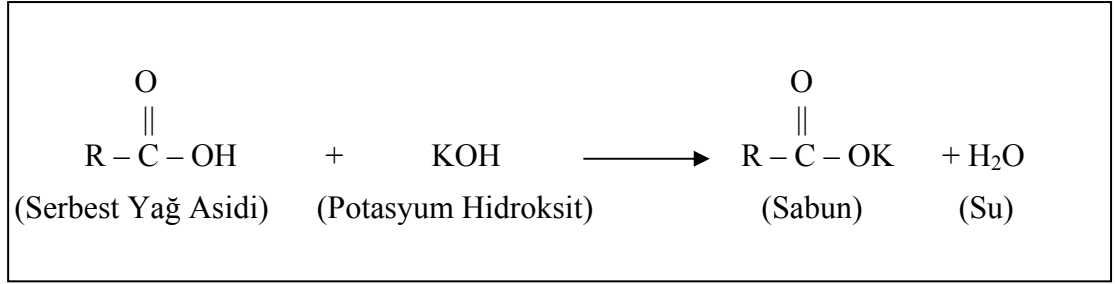
Şekil 3.9. Alkosit anyonu ve su oluşumu

Su ise yağ için bir bozunma reaksiyonu olan hidrolize yol açmaktadır. Hidroliz sırasında H₂O \longrightarrow H + OH şeklinde parçalanır. Yağ asidi gliseritten uzaklaştırılarak SYA oluşumuna yol açılmış olur. Şekil 3.10'da hidroliz reaksiyonuna bir örnek görülmektedir.

Baz katalizörlerin yukarıda bahsedilen avantajlarına rağmen eğer hammaddenin SYA içeriği %1'in üzerinde ise baz katalizör kullanılmamalıdır. Çünkü; SYA'lar baz katalizör ile reaksiyona girdiğinde, katalizörü tüketip ester dönüşümünü azaltan ve ester, gliserin ve yıkama suyunun ayrışmasını engelleyen sabun oluşumuna neden olurlar. Ayrıca oluşan sabunlar viskoziteyi artırır ve jel oluşumuna yol açar [53, 54, 120]. Şekil 3.11'de sabun oluşum reaksiyonu görülmektedir.



Şekil 3.10. Hidroliz reaksiyonu



Şekil 3.11. Sabun oluşum reaksiyonu

Kullanılan yağın SYA seviyesi %1'i geçerse, SYA'lara karşı çok daha toleranslı olan asit katalizörler kullanılmalıdır. Asit katalizörler, trigliseritleri biyodizele dönüştürmek için pratik sayılamayacak kadar yavaştır; fakat SYA'ları estere dönüştürmek için pratik sayılabilecek kadar hızlıdır [105]. Böylece asit katalizörler kullanılarak bu yağların SYA seviyesi %1'in altına indirilebilir. Bu, bir ester değişimi değil esterleştirme reaksiyonudur. Bu reaksiyonda (ön iyileştirme), SYA'lar bir alkol ve asit katalizör ile tepkimeye sokularak monoesterlere dönüştürülür. Bu reaksiyon Şekil 3.13'de görülmektedir. Ön iyileştirme için ana engel su oluşumudur. Şekil 3.12'de görüldüğü gibi, SYA'lar alkol ile reaksiyona girdiklerinde ester ile birlikte su oluşmaktadır. Suyun transesterifikasyon üzerindeki olumsuz etkisi ise Şekil 3.10'da gösterilmiştir. Bu nedenle transesterifikasyon reaksiyonuna geçmeden önce ön iyileştirme reaksiyonuna tabi tutulmuş hammaddenin su içeriğinin düşürülmesi gerekli olabilmektedir [105, 107].



Şekil 3.12. Ön iyileştirme reaksiyonu

3.4. Petrol Türevi Dizel Yakıtı ve Biyodizel Yakıt Standartları

Transesterifikasyon reaksiyonu sonunda gliserin faz ayrışmasının gerçekleşmesi dizel motorlarda sorunsuz bir şekilde kullanım için uygun, yakıt kalitesinde bir yağ asidi alkil monoester ürününün elde edildiği anlamına gelmeyebilir. Üretilen ester yakıtlarının günümüz ileri teknoloji dizel motorlarında uzun süreli kullanımı için belirli özelliklere sahip olması yani belirli bir kalitede olması gerekmektedir. Ülkeler bunu garanti altına alabilmek için kritik yakıt özelliklerinin belirli sınırlar içersine alındığı standartlar belirlemişlerdir. Biyodizel yakıt standartlarında belirtilen özelliklerden yalnızca bir tanesini dahi karşılamayan yakıt biyodizel olarak isimlendirilmemelidir. Bu durumdaki bir yakıt için ester yakıtı ifadesini kullanmak daha doğru olacaktır.

Dünyanın en büyük biyodizel üreticisi olan AB’de biyodizel yakıt standardı EN-14214, ikinci en büyük ABD’de ise ASTM D6751’dir. Bu standartlar zamanla gerek biyodizel ve gerekse otomotiv endüstrisinden gelen talepler üzerine küçük revizyonlara uğramakta, bazı özelliklerin sınır değerleri değiştirilebilmekte, bazı özellikler standartlara yeni eklenirken bazıları ise standarttan çıkartılabilmektedir. Örneğin; Amerikan biyodizel standardı ilk önce 1999 yılında yayımlanmış ve PS-121-199 olarak isimlendirilmiştir. Daha sonra 2002’de ASTM D6751-02, 2011’de ASTM D6751-11b olarak değiştirilmiştir. Halen yürürlükte olan biyodizel standardı ise 2012’de ASTM D6751-12 olarak belirlenmiştir. AB’de ise ilk biyodizel standardı Ekim 2004’de EN 14214 olarak yürürlüğe girmiştir. Bu standart pek çok kez revize edilmiş ve güncel halini Şubat 2013’de almıştır (EN 14214:2013). Ülkemizde de bu standart 12.06.2013 tarihinden itibaren TS EN 14214:2013 olarak yürürlüktedir. En son yapılan bu revizyon ile maksimum %0,8 olan monogliseric içeriği %0,7’ye indirilmiş, 6 saat olan oksidasyon stabilitesi 8 saate yükseltilmiş, karbon kalıntısı

özelliği standarttan çıkartılmıştır. EN 14214:2013 ve ASTM D6751-12 standartları, sırasıyla, Tablo 3.4 ve Tablo 3.5’de verilmektedir.

Tablo 3.4. AB (EN 14124:2013) biyodizel standardı

Özellik	Birim	Sınır Değerler	Test Metodu
Yağ Asidi Metil Esteri (FAME) İçeriği	% (kütlesel)	96,5 min.	EN 14103
Yoğunluk (15 °C)	kg/m ³	860-900	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viskozite (40 °C)	mm ² /s	3,5 – 5,0	EN ISO 3104
Parlama Noktası	°C	101 min.	EN ISO 2719 EN ISO 3679
Kükürt İçeriği	mg/kg	10,0 mak.	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Setan Sayısı	-	51,0 min.	EN ISO 5165
Sülfat Külü İeriği	% (kütlesel)	0,02 mak.	ISO 3987
Su İeriği	mg/kg	500 mak.	EN ISO 12937
Toplam Kirlilik	mg/kg	24 mak.	EN 12662
Bakır şerit Korozyon (3 saat, 50 °C)	Korozyon derecesi	No 1 mak.	EN ISO 2160
Oksidasyon Stabilitesi (110 °C)	saat	8 min.	EN 15751 EN 14112
Asit Değer	mg KOH/g	0,50 mak.	EN 14104
İyot Değer	g I ₂ /100 g	120 mak.	EN 14111
Linolenik asit metil ester ieriği	% (kütlesel)	12,0 mak.	EN 14103
Çoklu Doymamış (≥4 çift bağ) Metil Ester İçeriği	% (kütlesel)	1 mak.	EN 15779
Metanol İçeriği	% (kütlesel)	0,20 mak.	EN 14110
Monogliseric İçeriği	% (kütlesel)	0,70 mak.	EN 14105
Digliseric İçeriği	% (kütlesel)	0,20 mak.	EN 14105
Trigliseric İçeriği	% (kütlesel)	0,20 mak.	EN 14105
Serbest Gliserin	% (kütlesel)	0,02 mak.	EN 14105 EN 14106
Toplam Gliserin	% (kütlesel)	0,25 mak.	EN 14105
Grup I metaller (Na+K)	mg/kg	5,0 mak.	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Grup II metaller (Ca+Mg)	mg/kg	5,0 mak.	EN 14538
Fosfor İçeriği	mg/kg	4,0 mak.	EN 14107
Soğuk Filtre Tıkanma Noktası	°C	Bölgesel	EN 116

Tablo 3.5. ABD (ASTM D6751-12) biyodizel standardı

Özellik	Birim	Sınır Değerler	Test Metodu
Viskozite (40 °C)	mm ² /s	3,5 – 6,0	D445
Parlama Noktası	°C	101 min.	D93
Monogliserit İçeriği	% (kütleli)	0,40 mak.	D6584
Kükürt İçeriği			
S15	mg/kg	15 mak.	D5453
S500		500 mak.	
Setan Sayısı	-	47,0 min.	D613
Sülfat Külü İçeriği	% (kütleli)	0,02 mak.	D874
Su ve Tortu	% (hacimsel)	0,05 mak.	D2709
Soğuk Halde Filtrelenebilme (-12 C ve altındaki yakıt sıcaklıklarında)	saniye	200 mak.	D7501
Bakır Şerit Korozyon (3 saat, 50 °C)	Korozyon derecesi	No 3 mak.	D130
Karbon Kalıntısı	% (kütleli)	0,05 mak.	D4530
Oksidasyon Stabilitesi	saat	3 min.	EN 15751
Asit Değeri	mg KOH/g	0,50 mak.	D664
Fosfor İçeriği	% (kütleli)	0,001 mak.	D4951
Serbest Gliserin	% (kütleli)	0,02 mak.	D6584
Toplam Gliserin	% (kütleli)	0,24 mak.	D6584
Grup I metaller (Na+K)	µg/g	5,0 mak.	EN 14538
Grup II metaller (Ca+Mg)	µg/g	5,0 mak.	EN 14538
Alkol Kontrolü (Bir tanesi karşılanmalıdır)			
1. Metanol İçeriği	% (kütleli)	0,2	EN 14110
2. Parlama Noktası	°C	130	D93
Distilasyon Sıcaklığı	°C	360	D1160
%90 Geri Kazanım			
Bulutlanma Noktası	°C	Bölgesel	D2500

İlgili standartlar incelendiğinde aralarında küçük de olsa bazı farklılıklar olduğu görülmektedir. Bunlar arasında en çok dikkat çekenler; ASTM standardında metil ester içeriği ve yoğunluk değerlerinin bulunmaması ve EN 14214’de maksimum 5,00 mm²/s olan viskozitenin ASTM D6751’de 6,00 mm²/s olmasıdır. Bu 1 mm²/s’lik fark, bu tezin biyodizel üretim çalışmaları kısmında da görüleceği gibi, özellikle atık

kızartma yağları ve hayvansal yağlar gibi görece yüksek doymuşluğa sahip olan hammaddelerden biyodizel üretiminde oldukça büyük bir önem arz etmektedir. Bu fark, biyodizel üretimi için hammadde seçiminde de esneklik sağlamaktadır. EN 14214:2013’de bulunan iyot değeri, linolenik metil ester, çoklu doymamış metil ester ve toplam kirlilik gibi değerlerin ASTM D6751-12’de bulunmaması da iki biyodizel standardı arasında dikkat çeken noktalardandır. Transesterifikasyon reaksiyonunun tamlığının göstergesi olarak tanımlayabileceğimiz ve EN 14214’de istenilen trigliserit, digliserit ve monogliserit değerlerinden yalnızca monogliserit ASTM standardında istenmektedir. Bu teknik olarak anlaşılabilir bir durumdur. Transesterifikasyon reaksiyonu, adım adım gerçekleşen önce trigliseritten digliserite ondan da monogliserite geçişin olduğu ve her bir adımda esterin açığı çıktığı bir reaksiyondur. Dolayısıyla %0,4’lük (AB standardında %0,7) monogliserit değerini sağlayan bir yakıt tri- ve digliserit değerlerini de sağlayacaktır. Yakıtta kalan alkol miktarı için de EN 14214’de doğrudan metanol içeriği parametresi verilirken, ASTM D6751’de alkol kontrolü için metanol içeriğinin yanında parlama noktasının 130 °C ve üzerinde olması durumunda metanol içeriğine bakılmayabileceği de belirtilmektedir.

EN 14214’den AB’de yalnızca metanol ile üretilen ester yakıtlarına standart gösterildiği ve dolaylı olarak da olsa yalnızca bu alkole izin verildiği anlaşılmaktadır. Çünkü biyodizel üretiminde metanol haricinde bir alkolden (bu doktora tezinde de olduğu gibi) ester yakıtı üretildiğinde bu yakıtın metanol içeriği, metil ester içeriği, linolenik metil ester ve çoklu doymamış metil ester içerikleri tespit edilemeyecektir. Dolayısıyla bu ester yakıtının yakıt kalitesinde olup olmadığı ve biyodizel olarak tanımlanıp tanımlanamayacağına karar verilemez. Bununla birlikte; ASTM D6751’de metil esterli herhangi bir parametre bulunmamakta ve ayrıca yakıttaki kalıntı alkol miktarının belirlenmesi için parlama noktasının da yeterli olacağı belirtilerek metanolün haricindeki alkollere de imkan tanınmaktadır.

ABD’de %5 ve altındaki biyodizel-PTDY karışımlarında yine PTDY standardı (ASTM D975-13) geçerli olmaktadır. Bununla birlikte; %6-20 arasındaki biyodizel-PTDY karışımları için ise ASTM D7467-13 isimli ayrı bir yakıt standardı belirlenmiştir. ASTM D975-13 (Tablo 3.6) ve ASTM D7467-13 incelendiğinde, PTDY içersine %20’ye kadar biyodizel karıştırıldığında PTDY standardında bulunan

iletkenlik özelliğinin çıkartıldığı ve PTDY için 338 °C olan maksimum distilasyon sıcaklığının ise 343 °C'ye yükseltildiği görülmektedir. AB ve ABD PTDY standartları (sırasıyla, EN 590 ve ASTM D975-13) Tablo 3.6'da verilmektedir. Biyodizel standardında olduğu gibi, PTDY standartları arasında da bazı farklılıklar olduğu görülmektedir. Dikkat çeken bir nokta, EN 590'da %7'ye kadar metil ester içeriğine izin verilmesidir.

Tablo 3.6. AB ve ABD'de geçerli olan PTDY standartları

Özellik	Birim	EN 590	ASTM D975-13 (No. 2-D)
Viskozite (40 °C)	mm ² /s	2,0 – 4,5	1,9-4,1
Yoğunluk (15 °C)	kg/m ³	820-845	-
Parlama Noktası	°C	55 min.	52 min.
Setan Sayısı	-	51 min.	40 min.
Setan İndeksi	-	46 min.	40 min.*
Aromatiklik	% (hacimsel)	-	35 mak.*
Su ve Tortu	% (hacimsel)	-	0,05 mak.
Su İçeriği	mg/kg	200 mak.	-
Kül İçeriği	% (kütlesele)	0,01 mak.	0,01 mak.
Kükürt İçeriği	mg/kg	10 mak. 500 mak.	15 mak. (S15) 500 mak (S500)
Bakır Şerit Korozyon (3 saat, 50 °C)	Korozyon derecesi	No 1 mak.	No 3 mak.
Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar	% (kütlesele)	11	-
Karbon Kalıntısı %10 distilasyon kalıntısında)	% (kütlesele)	0,35 mak.	0,30 mak.
Toplam Kirlilik	mg/kg	24 mak.	-
Oksidasyon Stabilitesi	g/m ³	25 mak.	-
Distilasyon Sıcaklığı (%90 Geri Kazanım)	°C	-	282-338
Distilasyon % (hacimsel) 250 °C'de elde edilen 350 °C'de elde edilen %95'in geri kazanıldığı sıcaklık		65 mak. 85 min. 360 °C	-
Yağlayıcılık (HFRR, 60 °C)	µm	-	520 mak.
Yağlayıcılık Düzeltilmiş aşınma izi çapı (wsd 1,4) 60 °C	µm	460 mak.	-
İletkenlik	pS/m ya da İletkenlik birimi (CU)	-	25 min.
Yağ Asidi Metil Ester İçeriği	% (hacimsel)	7 mak.	-
Bulutlanma Noktası	°C	-	Rapor**
Soğuk Filtre Tıkanma Noktası	°C	-15 +5	Rapor**
Kış			
Yaz			

* ASTM D975-13 standardında bu iki özellikten bir tanesinin sağlanması yeterlidir

** ASTM D975-13 standardında bu iki özellikten bir tanesinin sağlanması yeterlidir

4. BİYODİZEL HAMMADESİ

Biyodizel üretiminde hammadde seçimi; transesterifikasyon reaksiyonu ve üretilen yakıtın özellikleri üzerindeki belirleyiciliği gibi teknik etkilerinin yanında o ülke biyodizel endüstrisinin sürdürülebilirliği ve ekonomik büyüklüğü bakımından da çok büyük önem arz etmektedir. Bu nedenle, bu bölümde dünya genelinde kullanılan biyodizel hammaddeleri ve ülkemizdeki durum üzerinde durmak faydalı olacaktır.

4.1. Dünyada Biyodizel ve Teşvikler

Fosil enerji kaynakları noktasında ciddi sıkıntılar yaşayan ve ithal enerjiye bağımlılık gibi kritik bir probleme sahip olan ülkelerde pek çok alternatif enerji kaynağında olduğu gibi biyoyakıtlar ile ilgili de çok yoğun çalışmalar ve teşvikler bulunmaktadır.

Biyodizel üretiminin yurt içi kaynaklı sürdürülebilirliği için en önemli parametre hammaddedir. Dünyanın önde gelen biyodizel üreticisi ülkelerinin hammadde seçimleri incelendiğinde, kendi topraklarında yetişen ve ellerindeki gıda arzı fazlası yağları tercih ettikleri görülmektedir. Aşağıda çok büyük endüstrilere sahip oldukları halde yeterli fosil enerji kaynaklarına sahip olmayıp, biyodizel üretimi noktasında belirleyici konumda bulunan ülkelere örnekler verilmektedir.

Dünyanın en büyük biyodizel üreticisi olan AB, 2003/30/EC sayılı biyoyakıt direktifi ile 2010 yılında birlik genelinde ulaştırma sektöründe kullanılan yakıtın %5,75'ini biyoyakıtlardan karşılamayı hedeflemiştir. 2009 yılında yeni bir direktifle bu hedef 2020 yılı için %10 olarak revize edilmiştir. Bu hedeflere ulaşabilmek için AB ülkelerinde, hem enerji tarımı ekonomik olarak desteklenmekte ve hem de biyodizel yakıtına vergi indirimi uygulanmaktadır. Biyoyakıtlar için hammadde olarak kullanılacak tarımsal ürünleri üretecek çiftçilere dönüm başına 45 Euro ödenmektedir. Ayrıca, 2003/96/EC sayılı direktifle biyoyakıtlardan; petrol türevi benzin ve motorine göre yaklaşık %50 daha az vergi alınmaktadır [121].

ABD’de 2005 yılında yürürlüğe giren Enerji Politikası Kanunu ile PTDY ile harmanlanan biyodizele litrede 0,264 \$ vergi indirimi uygulaması başlatılmıştır. 2007 yılında çıkartılan Enerji Bağımsızlığı ve Güvenliği Kanunu ile 2022 yılında 136 milyar litre biyoyakıtın karayolu taşımacılığında kullanılması hedeflenmektedir.

Hindistan 2003 yılında yürürlüğe giren Ulusal Biyodizel Programı ile yerli üretim jojoba bitkisinden biyodizel üretimini desteklemektedir. Bu program ile 2003-2007 yılları arasında 400 bin, 2007-2012 yılları arasında ise daha fazla alanda jojoba ekimi yapılarak %20 harmanlama oranı hedeflenmiştir. Jojoba yağı kökenli biyodizel tüm vergilerden muaf tutulmuştur [122].

Dünyanın en büyük palmiye yağı üreticisi olan Endonezya’da 2009 yılından itibaren ulaştırma sektöründe %1 biyodizel harmanlama zorunluluğu bulunmaktadır. Malezya’da ise palmiye yağından üretilen biyodizelin, ulaştırma sektöründe kullanılan PTDY ile %5 harmanlanması şartı bulunmaktadır

Yerli kaynaklardan yağlı tohum üretimi noktasında sıkıntı yaşayan Çin, hammadde arz açığı bulunduğundan biyodizel yakıtını desteklememektedir. Brezilya’da 2005 yılında yürürlüğe giren Biyodizel Kanunu’nda biyodizelin PTDY ile 2008 yılında %2, 2013 yılında ise %5 harmanlanması kararlaştırılmıştır [121].

Ülkemizde biyodizel için uygulanan vergi muafiyetleri ve harmanlama zorunlulukları ile ilgili kanunlar yıllar içinde incelendiğinde net bir hedefin belirlenemediği, alınan bir kararın daha sonra iptal edildiği, daha sonra tekrar yürürlüğe girip ardından yine revizyona uğradığı görülmektedir. Bu durum aşağıda ayrıntılı olarak açıklanmaktadır.

Türkiye’de ilk olarak 20.12.2003 tarih ve 25322 sayılı Resmi Gazete’de yayımlanan yasa ile biyodizelin Özel Tüketim Vergisinden (ÖTV) muaf tutulacağı belirtilmiştir. Bu ciddi vergi avantajının da etkisiyle ülke genelinde birçok biyodizel tesisi kurulmuş ve üretime başlamıştır. Bununla birlikte; 08.04.2006 tarih ve 25794 sayılı Resmi Gazete’de yayımlanan kanunla biyodizele litrede 0,6498 TL ÖTV getirilmiştir. Bu uygulama ile biyodizel üretim tesislerinin hemen hepsi kapanmıştır.

26.12.2006 tarih ve 26388 sayılı Resmi Gazete’de yayımlanan kanun ile yerli tarım ürünlerinden üretilen biyodizelin PTDY ile harmanlanması durumunda, PTDY’den alınan ÖTV, en fazla %2 olmak koşuluyla biyodizel karışım oranı kadar vergiden muaf tutulmuştur (Ülkemizde PTDY’den litre başına 1,5945 TL ÖTV alınmaktadır). Bununla birlikte; burada atık kızartma yağlarından üretilen biyodizel için herhangi bir vergi muafiyeti öngörülmemiştir.

06.06.2008 tarih ve 26898 sayılı Resmi Gazetede yayımlanan 5766 sayılı kanunla, atık kızartma yağlarından ve yerli tarım ürünleri haricinde hammaddeden üretilen biyodizele 0,72 TL ÖTV getirilmiştir. 31.12.2009 tarih ve 27449 sayılı Resmi Gazete yayımlanan Bakanlar Kurulu Kararı ile bu hammaddelerden üretilen biyodizele uygulanan ÖTV litrede 0,910 TL’ye yükseltilmiştir. Bununla birlikte; 31 Aralık 2013 tarih ve 28868 sayılı Resmi Gazete’de yayımlanan Özel Tüketim Vergisi Genel Tebliği ile, Türkiye’de toplanan atık bitkisel kızartma yağlarından ve kullanım süresi geçmiş bitkisel yağlardan üretilen biyodizelin de yerli tarım ürünlerinden üretilen biyodizel gibi %2’ye kadar ÖTV’den muaf tutulması kararlaştırılmıştır [123].

4.2. Türkiye’de Yağlı Tohum Sektörü ve Biyodizel Harmanlama Zorunluluğu

Yukarıdaki örneklerden de anlaşılacağı gibi yeterli fosil enerji kaynaklarına sahip olmayan ülkeler, ithal enerjiye bağımlılıklarını azaltabilmek için biyodizel üretimini teşvik etmek adına yerli kaynaklardan üretilen biyodizelin PTDY içersine belirli yüzdelerle katılmasını zorunlu kılmışlar ve bu harmanlama miktarını kademeli olarak artırmayı planlamışlardır. Bu hedeflerine ulaşabilmek için de hem yağlı tohum ekimini ekonomik olarak desteklemişler ve hem de vergi imtiyazları uygulamışlardır. Ülkemizde ise 2006 yılının sonundan itibaren yerli tarım ürünlerinden üretilen biyodizelin PTDY ile %2’ye kadar harmanlanması durumunda ÖTV indirimi uygulanmaktadır. Ancak, PTDY içersine katılması ile ilgili herhangi bir zorunluluk bulunmadığından dolayı ülkemizde biyodizel sanayi beklenen büyümeyi sağlayamamıştır.

Türkiye’de 27.09.2011 tarih ve 28067 sayılı Resmi Gazete’de yayımlanan tebliğ ile 01.01.2014 tarihinde başlamak üzere petrol türevi motorine yerli tarım ürünlerinden elde edilen biyodizelin en az %1 (hacimsel bazda) oranında katılması zorunluluğu getirilmiştir. Bu oran, sırasıyla, 2015 ve 2016 yılları için en az %2 ve %3 olarak belirlenmiştir.

Türkiye otomotiv yakıtları tüketimi incelendiğinde (bakınız Tablo 1.2); 2013 yılı motorin tüketiminin 2012 yılına göre %7 kadar artarak 19,8 milyon m³ (2012 yılında da 2011 yılına göre yaklaşık olarak aynı miktarda artmıştır) olduğu görülmektedir.

2013 yılı Türkiye motorin tüketim rakamları esas alındığında ve 2014-2016 yılları arasında, bu miktarın 2013 yılındaki artış kadar artacağı öngörüsüyle 2014, 2015 ve 2016 yılları için yıllık biyodizel gereksiniminin yaklaşık olarak Tablo 4.1’de gösterildiği gibi olacağı hesaplanmıştır. Biyodizel yakıtının yoğunluğu ortalama 885 kg/m³ ve bitkisel yağların biyodizel dönüşümü %90 olarak kabul edilirse, bu 2014 yılında yaklaşık 203 bin tonluk bir yağ hammaddesine ihtiyaç duyulacağı anlamını taşımaktadır. Bu rakam 2015 yılında yaklaşık 430 bin ve 2016 yılında ise 680 bin ton olacaktır. Bu rakamlar Türkiye yağlı tohum sektörü bakımından çok büyük rakamlardır.

Tablo 4.1. Harmanlama için gerekli biyodizel ve bitkisel yağ miktarları

Yıl	Harmanlama İçin Gerekli Biyodizel Miktarı (bin m ³)	Biyodizel İçin Gerekli Bitkisel Yağ Miktarı (bin ton)
2014	206,60	203,16
2015	436,80	429,52
2016	692,40	680,86

Tablo 4.2, ülkemizin bitkisel yağ noktasında önemli miktarda ithalatçı olduğunu göstermektedir. Örneğin, 2011 yılında toplam ham yağ arzı 2239 bin ton olarak gerçekleşmiş, bunun 655 bin tonu yurt içi tohumdan elde edilirken, 541 bin tonu ithal tohumdan elde edilmiştir. 1043 tonu ise ham yağ olarak ithal edilmiştir. Yurt içinin toplam arz içindeki payı %29,25’dir [124].

2014 yılında yerli tarım ürünlerinden biyodizel üretiminin başlaması ile hali hazırda gıda sektöründeki talebi karşılayamayan yağlı tohum sektöründe daha büyük bir ithalat gereksinimi ortaya çıkacaktır. Bu durumda petrol ürünü ithalatındaki düşüş ile tasarruf edilecek para, yine yurt dışına bu sefer bitkisel yağ alımı için çıkacak ve

böylece dışa bağımlılık noktasında kayda değer bir gelişme olmayacaktır. Ayrıca biyodizelin yiyecek sınıfı yüksek kaliteli yağlardan üretilmesi durumunda, arz ve talep noktasındaki dengesizlikten dolayı bu yağların fiyatları da artacaktır.

Tablo 4.2. Türkiye yağlı tohum ve ham yağ ithalatı, yağlı tohum üretimi [124]

	2008			2009			2010			2011		
	A*	B*	C*	A*	B*	C*	A*	B*	C*	A*	B*	C*
Soya	1239	20		974	10		1756	10		1298	2	
Kolza	216	-		158	-		307	-		122	-	
Ayçiçeği	474	425	900	586	342	800	662	238	1000	911	470	950
Pamuk	20	-	1200	5	-	850	20	-	1150	-	-	1500
Mısır	-	83		-	83		-	54		-	41	
Palm	-	535	-	-	497	-	-	510	-	-	530	-
Toplam	1949	1063	2216	1723	932	1801	2735	812	2315	2331	1043	2613
İthalat Faturası (Milyon \$)	1304	1456	-	910	944	-	1393	801	-	1358	1338	-

A* Yağlı Tohum İthalatı (bin ton), B* Ham Yağ İthalatı (bin ton), C* Yağlı Tohum Üretimi (bin ton)

Rakamlardan da anlaşılacağı gibi ülkemizde mevcut yağlı tohum türleri ve üretim miktarları ile biyodizel üretimi sürdürülebilir görünmemektedir. Bu durum Enerji Piyasası Düzenleme Kurulu (EPDK) tarafından da anlaşılmış ve ilk önce 14.02.2013 tarihinde görüşe açılan “Yağ Asidi Metil Esteri (YAME) Harmanlanması Hakkında Tebliğ” taslağında zorunlu harmanlama oranlarına yeni düzenlemeler getirilmiştir. Taslağa göre, motorine harmanlanması zorunlu olacak biyodizel oranı 01.01.2014 itibariyle %0,3, 01.01.2015 itibariyle %0,4 ve 01.01.2016 itibariyle %0,5 olarak belirlenmiştir. Bu rakamlar, Türkiye yağlı tohum sektörü ve mevcut kurulu biyodizel üretim kapasitesi bakımından değerlendirildiğinde daha gerçekçi olmakla birlikte, motorine harmanlanacak bir litre biyodizel dahi eğer yiyecek sınıfı bir yağlı tohumdan üretilecekse gıda alanında kullanılacak yağ arzını azaltacaktır. Ayrıca genel anlamda düşünüldüğünde, ithalatın azaltılmasına net bir katkı sağlamayacaktır. Nitekim bu durum sonucunda, PTDY içerisine biyodizel harmanlama zorunluluğundan vazgeçilmiştir.

Biyodizel üretiminde yüksek kaliteli yiyecek sınıfı bitkisel yağların yerine daha başka alternatif hammaddelerin kullanılması gerekmektedir. Dünya genelinde de bitkisel yağlardan biyodizel üretiminin adım adım azaltılması ve bunun yerine yeni

nesil hammaddelerin kullanılması gerektiğini ifade eden çalışmalar yapılmaktadır. 2008-2010 yılları arasında dünya genelindeki biyodizel üretiminin %85'i bitkisel yağ kökenli iken bu miktarın 2020 yılında %75'e çekilmesi hedeflenmektedir [14].

Bir yakıtın ticari olarak var olabilmesi için sahip olması gereken ilk ve belki de en önemli özelliği ekonomik olmasıdır. Biyodizel, PTDY kıyasla teknik anlamda bir çok olumlu özelliğe sahip olmasına rağmen yüksek fiyatı nedeniyle rekabet edememektedir. AB, ABD vb. gibi dünyanın önde gelen biyodizel üreticisi ülkelerindeki büyük biyodizel üretim miktarlarına hükümetler tarafından verilen ekonomik destekler, teşvikler ve vergi indirimleri sayesinde ulaşıldığı unutulmamalıdır. Bu ekonomik desteklerin olmadığı ülkelerde biyodizel ticari büyüklük olarak bir anlam ifade etmemektedir. Bunun en belirgin örneği, günümüz itibariyle, maalesef ülkemizde yaşanmaktadır. Biyodizel için uygulanan ekonomik teşvik ve vergi indirimleri, ülkeler için ciddi vergi kayıplarına yol açmaktadır. Bununla birlikte; bu ülkelerin biyodizel hammaddesi seçimleri incelendiğinde kendi topraklarında yetişen, gıda arzı fazlası yağları tercih ettikleri görülmektedir. Örneğin; AB, 2011 yılında ürettiği biyodizelin %77,06'sını en büyük üretime sahip olduğu kolza yağıdan gerçekleştirmiştir [124]. Benzer durum, ABD'nin biyodizel hammaddesi olarak soya yağı, bazı Asya ülkelerinin ise (Endonezya, Malezya vb.) palmiye yağını tercih etmelerinde kendini göstermektedir. Böylece, bu uygulama devletler için görünürde ekonomik kayıplara yol açabilmekte; fakat ham petrol ve petrol türevi yakıt ithalatı için yurt dışına gidecek olan para yurt içinde kalmakta, ekonomi canlanmakta, kırsal yaşam gelişmekte ve enerjide dışa bağımlılık azalmaktadır.

Bu noktada üzerinde dikkatle durulması gereken bir nokta da, biyodizel kullanımının artması ile birlikte bitkisel yağ talebi içerisindeki biyodizel üretim amaçlı kısmın artacak olmasıdır. Global bitkisel yağ üretiminin 2008-2010 döneminde yaklaşık %11'lik kısmı biyodizel üretimi için kullanılırken, bu oranın 2020 yılına kadar yaklaşık %16 olması öngörülmektedir. Daha özel bir örnek olarak; AB-25 ülkeleri içinde, soya yağı talebinin 2004 yılında 174 bin tonu biyodizel üretimi kaynaklı iken bu rakam biyodizel kullanım direktifinin ilk uygulama yılı olan 2005'de 541 bin tona yükselmiştir [14]. Bununla birlikte; lider biyodizel üreticileri hammadde olarak ellerindeki gıda arzı fazlası yağları kullandıklarından, bitkisel yağ fiyatları bundan

olumsuz etkilenmemektedir. Ancak, böyle bir durum ülkemiz için maalesef mümkün görünmemektedir. Zira ülkemiz fosil enerji kaynakları gibi yağlı tohum noktasında da net ithalatçı durumdadır.

Biyodizelin, PTDY kıyasla yüksek maliyetinin en büyük nedeni, biyodizel genellikle yüksek kaliteli yiyecek sınıfı bitkisel yağlardan üretildiğinden, hammadde fiyatıdır. Son yıllarda bitkisel yağ fiyatlarında yaşanan artışlardan biyodizel de ekonomik anlamda olumsuz olarak etkilenmiştir. Örneğin; 1990'ların ortasında hammadde maliyeti toplam biyodizel maliyetinin %60-75'ini oluştururken bu oran günümüzde yaklaşık %85'dir [125-127]. Biyodizel maliyetinin hammadde ile olan ilişkisi üzerine yapılan bir çalışmada, hammadde fiyatında US\$ 0,022/kg'lık bir artışın biyodizel fiyatını US\$ 0,020/l artırdığı görülmüştür [125]. Bu bize hammadde fiyatı ile biyodizel pompa fiyatı arasında 1:1'lik bir ilişki olduğunu göstermektedir.

Biyodizelin ekonomik olarak çekici bir yakıt haline gelmesi ve PTDY ile ticari olarak rekabet edebilmesi için yüksek maliyeti düşürülmelidir. Bu yüksek maliyet atık kızartma yağlarının biyodizel üretiminde hammadde olarak kullanılmasıyla makul seviyelere çekilebilir. Ancak atık kızartma yağlarının sahip oldukları özellikleri anlamak açısından kızartma işlemi ile meydana gelen reaksiyonları göz önüne almak ve bu yağların kullanımdan çekilme şartlarını vurgulamak faydalı olacaktır.

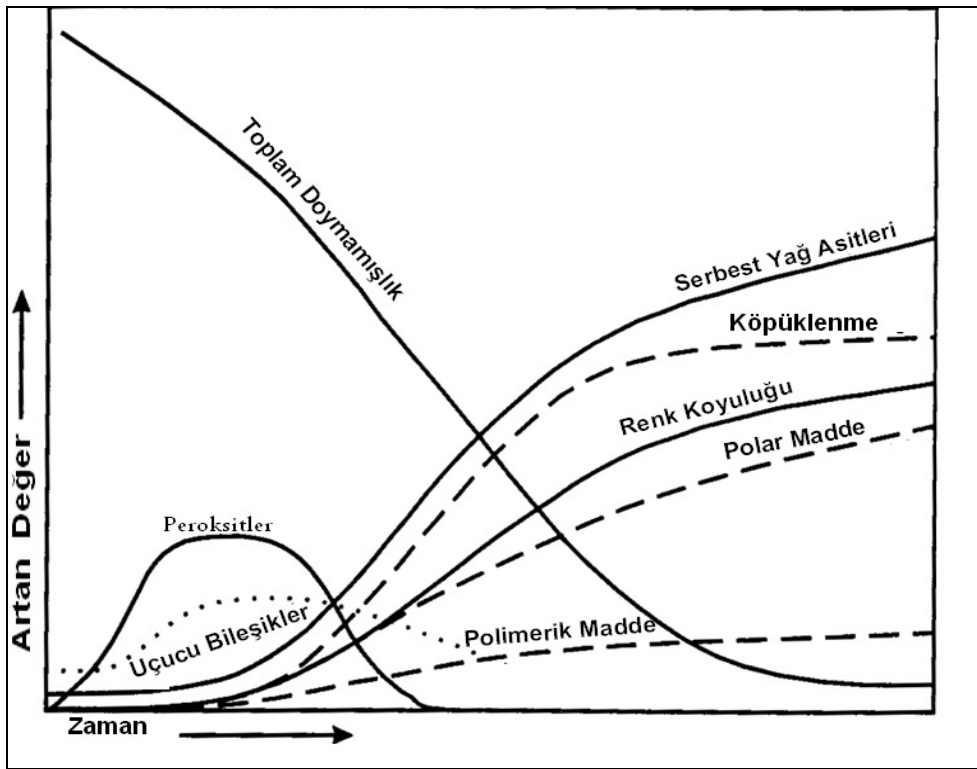
4.3. Atık Kızartma Yağı ve Yağın Kullanımdan Çekilmesi

Kızartma işlemi, gıda maddesinin 150-190 °C sıcaklıktaki yağ içersine daldırılması ile yağ, gıda ve hava arasında aynı anda gerçekleşen ısı ve kütle iletimi sonucunda, gıdanın istenilen renk, doku ve lezzet kazanarak kısa sürede pişmesini sağlayan bir prosestir. Kızartma işlemi esas olarak bir su giderme (dehidrasyon) işlemidir. Bu işlem ile kızartılan maddedeki su buharlaşır ve onun yerine yağ emilir [102].

Kızartma işlemi sırasında yağda üç temel reaksiyon oluşmaktadır. Bunlar; a) Gıdanın içerdiği nemden kaynaklanan hidroliz (reaksiyon ürünleri olarak SYA, mono- ve digliseritler oluşur), b) Hava ile temasın neden olduğu oksidasyon ve termal bozunma (reaksiyon ürünleri olarak oksitlenmiş monomerik, dimerik ve oligomerik trigliseritler ve aldehit, keton, alkol gibi uçucu maddeler oluşur), c) Bu reaksiyonlar

sonucu ortaya çıkan ve yüksek sıcaklığın neden olduğu polimerizasyondur (reaksiyon ürünleri olarak halkalı yapıda dimerik, polimerik trigliseritler oluşur) [4, 128].

Bu reaksiyonlar sonucu yağda bir takım fiziksel ve kimyasal değişimler meydana gelmektedir. Yağın viskozitesi artar, köpürme başlar, renk koyulaşır, dumanlanma noktası azalır, SYA içeriği, polar ve polimer maddeler artar, lezzet kalitesi ve besleyici değeri azalır. Kızartma süresi ile yağın bazı fiziksel-kimyasal özelliklerinin nasıl değiştiği Şekil 4.1’de görülmektedir.



Şekil 4.1. Kızartma sırasında yağda oluşan değişimler [30]

Kızartma sırasında doymuş yağ asidi konsantrasyonu artarken çoklu doymamış yağ asidi içeriği azalmaktadır [129, 130]. Yağın yağ asidi yapısında kızartma sonucu meydana gelen değişiklikler içerisinde dikkat çeken bir diğer nokta ise kızartma işleminde trans yağ asitlerinin önemli miktarda artmasıdır [131-133]. Tablo 4.3’de kızartma sırasında cis yağ asitlerinin trans yağ asitlerine dönüşümü net bir şekilde görülmektedir.

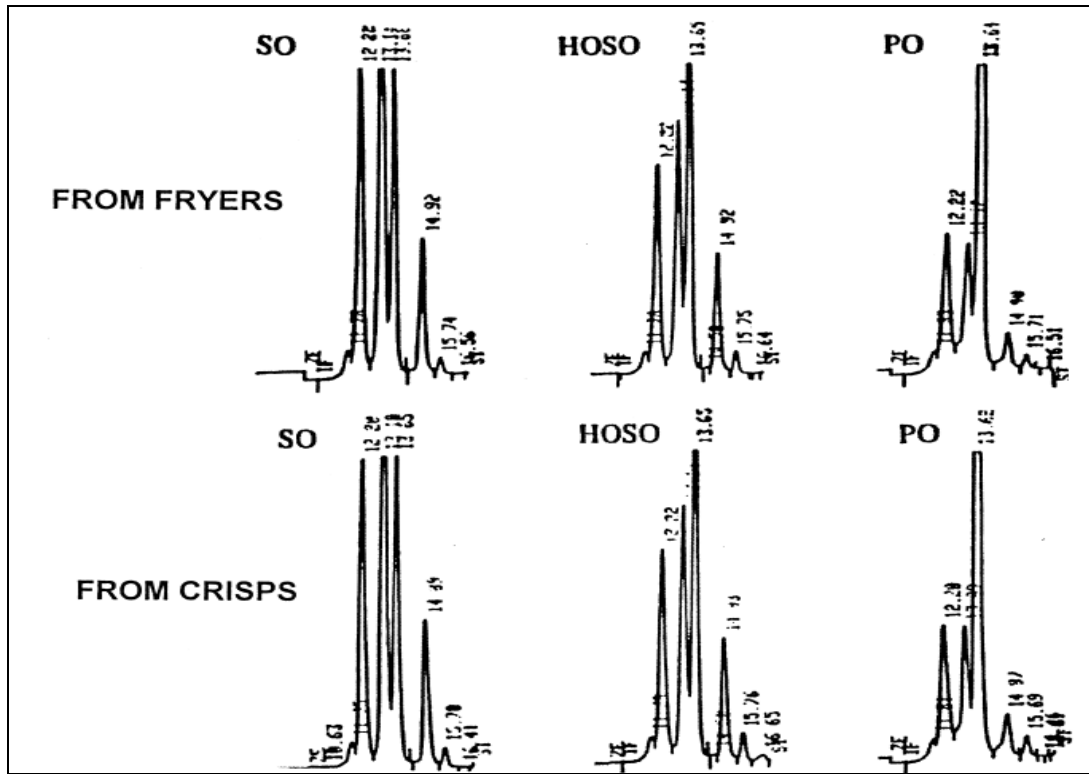
Tablo 4.3. Kızartma sonucu yağın yağ asidi dağılımının değişimi [133]

Yağ asidi	Başlangıç Değeri (%)	Kızartma Sonundaki Değer (%)
16:0	0,84	12,37
18:0	3,32	9,61
18:1 9t	0,00	2,84
18:1 trans	0,00	11,43
18:1 9c	21,25	22,22
18:1 10c	1,37	1,87
18:1 11c	0,00	1,47
18:2 9c, 12t	0,57	0,74
18:2 9t, 12c	0,15	0,67
18:2 9c, 12c	55,11	30,69
18:3 trans	1,38	0,95
18:3 9c, 12c, 15c	4,79	1,84
Tespit Edilemeyen	0,07	0,61
Toplam Doymuş Yağ Asitleri	15,24	23,26
Toplam Tekli Doymamış Yağ Asitleri	22,69	26,64
Toplam Çoklu Doymamış Yağ Asitleri	59,90	26,64
Trans Tekli Doymamış Yağ Asitleri	0,00	14,27
Trans Çoklu Doymamış Yağ Asitleri	2,10	2,85

Kızartmaya devam edildiğinde bu maddeler bozunmaya devam eder ve belirli bir süre sonunda yağ kızartma için uygun olmayan bir hale gelir. Bu nedenle, kızartma yağlarının kullanımdan çekilmesi için bazı sınır değerler kabul edilir. 1973 yılında derin kızartma (deep-fat frying) ile ilgili olarak gerçekleştirilen ilk uluslararası sempozyumda, kızartma yağlarının kullanımdan çekilmesi için oksitlenmiş yağ asidi içeriğinin baz alınması önerilmekle birlikte, 6 yıl sonra bu alanda gerçekleştirilen ikinci uluslararası sempozyumda ise oksitlenmiş yağ asitleri yerine TPM içeriğinin kullanılması kabul görmüştür [134]. Tüm bozunma ürünleri, yüzlerce farklı yapıda olmakla beraber, polar karakterli maddeler olduklarından kızartma yağının TPM içeriği, meydana gelen bozunma reaksiyonlarının miktarı hakkında sağlıklı bir gösterge olabilmektedir. Bu nedenle, dünyanın pek çok ülkesinde kızartma yağlarının kullanımdan çekilmesi için TPM içerikleri sınırlayıcı değer olarak kabul edilir. Bununla birlikte, bazı ülkelerde asit sayısı, dumanlanma noktası, polimerize olmuş trigliseritler (PTG) gibi ek kriterler kullanılmaktadır.

Ülkemizde bu kriterler; Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı tarafından yayımlanan “Kızartma Amacıyla Kullanılan Katı ve Sıvı Yağların Kontrol Kriterleri Tebliği”

(Tebliğ No: 2007/41 – Resmi Gazete 28/08/2007 Sayı: 26627) ile TPM ve dumanlanma noktası olarak belirlenerek, TPM'nin %25'i geçmemesi, dumanlanma noktasının ise 170 °C'nin altına düşmemesi istenmektedir. TPM ve dumanlanma noktası değerleri belirtilen sınırları aştığında, kızartma yağı atık yağ kategorisine girmiştir. 19.04.2005 tarih ve 25791 sayılı Resmi Gazete'de yayımlanan Çevre ve Orman Bakanlığı'nın Bitkisel Atık Yağların Kontrolü Yönetmeliğine göre; atık kızartma yağları, yüksek sıcaklık altında okside olmuş, tekrar kullanımı sağlık açısından uygun olmayan kızartma yağları olarak tanımlanmaktadır. Tanımda da belirtildiği gibi bir kızartma yağı belirlenen sınır değerleri aştığında kullanımına devam edilmesi insan sağlığı için uygun değildir. Kızartma süresince yağ içerisinde yukarıda belirtilen ve insan sağlığı için tehdit oluşturan ve hatta kanserojen etkiye sahip olabilen bozunma ürünleri oluşmaktadır [135-138]. Kızartma işlemi sırasında, kızartılan gıda kızartma yağını emmektedir ve yağ ne kadar bozunmuşsa ürün de o kadar bozunmuş demektir. Sebedio ve arkadaşları [39], yağdan ve kızartılan üründen aldıkları yağ örneklerini inceleyip GC analizlerini gerçekleştirmişler ve Şekil 4.2'de görülen sonucu elde etmişlerdir. Bu sonuç, kızartma yağı kalitesinin insan sağlığı üzerindeki etkisini göstermesi açısından oldukça önemlidir.



Şekil 4.2. Fritöz ve kızartılmış cipslerden alınan yağ numunelerinin kromotagramları [39]

Atık yağlar ekotoksik özelliğe sahiptirler; bulunduğu ortamı kirletir, ortamda yaşayan canlılara zarar verirler. Atık su kirliliğinin %25 oranında kaynağını, kullanılmış bitkisel ve hayvansal yağlar oluşturmaktadır. Atık yağlar; denizlere, göllere ve akarsulara döküldüğü zaman suyun kirlenmesi ve sudaki oksijenin azalması sonucu; ortamdaki canlılar üzerinde büyük tahribata yol açar. Toprağa döküldüklerinde ise toprağı kirlettiği gibi yer altı sularına kadar ulaşarak yer altı su kaynaklarının kirlenmesine neden olabilmektedirler. Atık kızartma yağları lavaboya döküldüğünde zamanla borunun daralmasına neden olur.

Kanalizasyona dökülen atık yağlar diğer atıkları tutar ve kanalizasyon sisteminin kullanılmaz hale gelmesine yol açar. Böylece atık su arıtma tesislerine zarar verir ve işletme maliyetini artırır. ABD’de yapılan bir araştırmaya göre lavaboya dökülen atık yağların kanalizasyon sistemlerinin %40 oranında tıkanmasına neden olduğu bildirilmiştir [139].

Ülkemizde atık kızartma yağlarının yem sanayinde kullanımı Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı’nın 28.08.2007 tarih ve 2007/41 sayılı tebliği, sabun üretiminde kullanımları ise Sağlık Bakanlığı’nın 15.02.2010 tarih ve 1967 sayılı tebliği ile yasaklanmıştır. Atık kızartma yağlarının değerlendirilebilecekleri en önemli alan biyodizel üretiminde hammadde olarak kullanılmalarıdır. Atık kızartma yağlarının biyodizel üretiminde kullanılması ile biyodizel birim fiyatı PTDY ile rekabet edebilir seviyelere çekilebileceği gibi bu yağların sebep olabileceği pek çok muhtemel problem de önlenmiş olacaktır.

4.4. Atık Kızartma Yağlarının Toplanması İle İlgili Örnek Çalışmalar

Atık kızartma yağlarının toplanması, ekonomik bir değer ifade etmesi ve yasak olduğu halde çeşitli alanlarda kullanılması nedeniyle, oldukça güçtür. Ülkemizde atık kızartma yağlarının potansiyeli ile ilgili geniş kapsamlı net bir çalışma bulunmamaktadır. Türkiye genelinde atık kızartma yağlarının potansiyeli ile ilgili belirsizliğe ve atık kızartma yağlarının işletmelerden toplanması ile ilgili çalışmaların henüz birkaç yıllık olmasına rağmen; AB, ABD, Japonya vb. ülkelerde bu konunun uzun yıllara dayandığı ve belirli bir seviyeye geldiği görülmektedir. Aşağıda bu ülkelerdeki uygulamalardan bazı örnekler verilmektedir.

AB genelinde yıllık yaklaşık 17 milyon ton yağ tüketilmekte ve bu miktar her yıl %2 kadar artmaktadır [140]. AB ülkelerinde atık kızırtma yağlarının mümkün olduğu kadar fazla toplanabilmesi için ciddi çalışmalar yapılmakta ve bu işle ticari anlamda uğraşan büyük ölçekli firmalar bulunmaktadır. Tablo 4.4’de AB’nin önde gelen bazı ülkelere ait yağ tüketimi, toplanabilen atık kızırtma yağı miktarları ve bunların yüzdeleri görülmektedir.

Tablo 4.4. Bazı AB ülkelerinin tükettiği ve toplayabildiği yağ miktarları [139]

Ülke	Tüketilen Yağ Miktarı (Ton)	Toplanabilen Yağ Miktarı (Ton)	Toplanabilme Oranı (%)
Avusturya	42900	9000	20,97
Almanya	185000	148000	80,00
Belçika	40000	23126	57,81
Fransa	95000	32000	33,68
Hollanda	45920	24600	53,57
İngiltere	225000	100000	44,44
İrlanda	30000	5300	17,67
İspanya	113750	54600	48,00
İsviçre	12500	9000	72,00
İtalya	70000	40000	57,14

Tabloda belirtilen 10 ülkenin atık kızırtma yağı toplayabilme ortalaması %48,53’tür. AB genelinde 2020 yılında 1 milyon ton atık kızırtma yağının toplanacağı öngörülmektedir [141]. Bazı AB ülkelerinde atık kızırtma yağı toplama şirketleri topladıkları bu yağları biyodizel üreticisi firmalara satmaktadır. Örneğin; Fransa’da kurulu bulunan Greenea isimli şirket yalnızca Fransa’da oluşan atık kızırtma yağlarını toplamakla yetinmeyip başka ülkelerden de atık kızırtma yağı getirmekte ve bunları depolama alanlarında harmanlamaktadır. İlgili şirket tarafından yapılan açıklamada toplanan atık kızırtma yağlarının ortalama olarak %7 SYA ve %3 su-kirletici içeriğine sahip olduğu belirtilmektedir. Bununla birlikte; atık kızırtma yağları temizlenip saflaştırıldıktan sonra ortalama değerler olarak SYA içeriğinin %1, su içeriğinin %0,2, kirletici içeriğinin %0,05, viskozitenin 44 mm²/s, yoğunluğun 928 kg/m³, Kalsiyum-Magnezyum (Ca-Mg) içeriğinin 1,3 ppm, fosfor

içeriğinin 5,1 ppm ve oksidatif stabilitesinin ise 5 saat olduğu rapor edilmektedir [141].

Avusturya'da %100 atık kıztartma yağı kullanarak yakıt kalitesinde biyodizel üretimine 1995 yılında başlanmıştır. Ayrıca, atık kıztartma yağlarını bitkisel yağlarla %10 oranında karıştırarak biyodizel üretiminde kullanan işletmeler de bulunmaktadır [139]. Avusturya'nın Graz şehrinde belediye otobüslerinde atık kıztartma yağlarından üretilen biyodizel kullanılmaktadır. 1994 yılında test amaçlı 2 araçla başlayan denemeler olumlu sonuç vermiş ve 2005 yılında 139 belediye aracı biyodizel ile çalışır hale gelmiştir [142].

ABD'nin Güney Carolina eyaletinde 2010 yılında 100 milyon litre atık kıztartma yağı toplanmıştır. Bu atık kıztartma yağlarının atık yağ toplayıcılar tarafından ücretsiz olarak toplandığı veya SYA içeriği %4'ün altında olanların ise 50¢/litre fiyatla alındığı ifade edilmektedir [143]. ABD genelinde biyodizel hammaddesi olarak soya yağından sonra en fazla atık kıztartma yağları kullanılmaktadır [139].

Türkiye gibi enerji ithalatçısı konumunda bulunan ülkeler için kritik bir öneme sahip olan biyodizel endüstrisinin, hem ithalat rakamlarını azaltarak ve hem de gıda amaçlı bitkisel yağ fiyatlarını yükseltmeden, gelişebilmesi için yurt içinde üretilen ve gıda arzı fazlası olan bitkisel yağlar hammadde olarak kullanılmalıdır. Bununla birlikte; ülkemiz yağlı tohum bitkileri noktasında da net ithalatçı durumdadır. Bu durum göz önüne alındığında biyodizel hammaddesi olarak atık kıztartma yağlarının önemi daha açık bir şekilde anlaşılmaktadır. Lider biyodizel üreticisi ülkeler incelendiğinde atık kıztartma yağlarının toplanması ve bunların biyodizel üretiminde kullanılması konusunda önemli mesafe kat ettikleri görülmektedir. Ancak ülkemizde bu çalışmalar maalesef çok daha gerilerden gelmektedir.

Atık kıztartma yağları noktasında dikkat edilmesi gereken en önemli hususlardan bir tanesi bunların potansiyeli ve bir diğeri de farklı sektörlerden toplanan atık kıztartma yağlarının özelliklerinin nasıl değişeceği. Bu nedenle, bu çalışmada hem envanter tespiti gerçekleştirilmiş ve hem de farklı sektörlerde faaliyet gösteren farklı firmalardan toplanan atık kıztartma yağı numunelerinin fiziksel-kimyasal özellikleri tespit edilerek gerek birbirleriyle gerek diğer sektörlerden toplananlarla

karşılaştırılmıştır. Ayrıca bu atık kızartma yağlarının yağ asidi dağılımları da belirlenerek kızartma sırasında nasıl değiştiği ve fiziksel-kimyasal özelliklerin üzerindeki etkileri yorumlanmaya çalışılmıştır.

5. MATERYAL VE METOT

Bu bölümde; doktora çalışmasının deneysel kısmını meydana getiren dört aşama olan atık kızartma yağlarının karakterizasyonu ve yağ asidi dağılımlarının belirlenmesi, farklı alkol ve reaksiyon parametreleriyle laboratuvar ölçekli transesterifikasyon optimizasyonu, laboratuvar ölçekli olarak belirlenen optimum reaksiyon parametreleriyle pilot ölçekli biyodizel üretimi ve biyodizel, PTDY ve bunların hacimsel bazlı %20 ve %50 karışımlarının motor performans, yanma ve egzoz emisyonları üzerindeki etkilerini belirlemek için kullanılan materyal ve metotlar anlatılmaktadır.

5.1. Atık Kızartma Yağı Karakterizasyonu ve Yağ Asidi Dağılımı

Laboratuvar ölçekli biyodizel optimizasyon çalışmalarına geçilmeden önce atık kızartma yağları ile karakterizasyon çalışması yapılmıştır. Daha önceki bölümlerde belirtildiği gibi, biyodizel hammaddesi hem transesterifikasyon reaksiyonunu hem de üretilen yakıtın özelliklerini etkilediğinden bu özelliklerin geniş kapsamlı olarak belirlenmesi önemli bir noktadır.

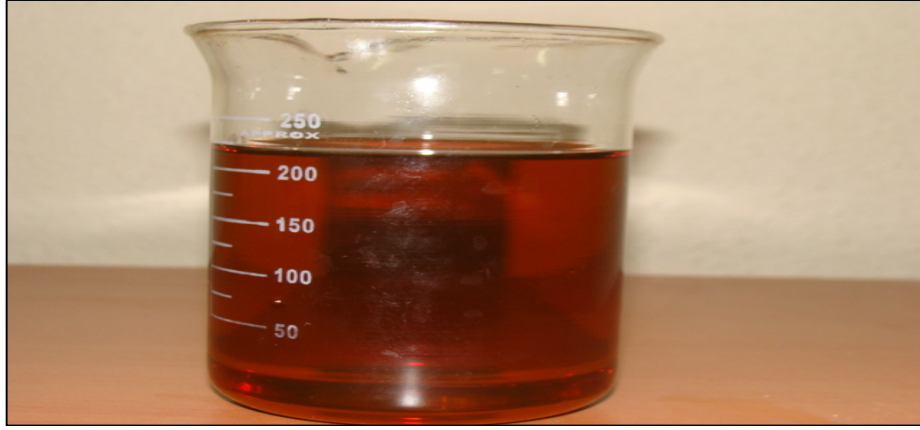
İzmit Belediyesi ile ortaklaşa yürütülen projenin ilk aşamasında bir taraftan envanter çalışmaları devam ederken diğer taraftan da belediye ekiplerince atık kızartma yağı oluşan yedi farklı sektörden (fast-foodlar, hastaneler, pastaneler, restaurant-lokantalar, balık restaurantları, oteller ve okul-dershane kantinleri) toplanan yetmiş farklı atık kızartma yağı numunesinin sekiz farklı fiziksel-kimyasal özelliği (viskozite, yoğunluk, asit değeri, iyot değeri, peroksit değeri, sabunlaşma değeri, TPM ve ısı değer) tespit edilmiştir. Bu yetmiş farklı atık kızartma yağının karakterizasyon çalışması tamamlandıktan sonra her birinin yağ asidi dağılımları tespit edilmiştir. Tespit edilen özellikler arasındaki korelasyon katsayıları, SPSS (Statistical Package for the Social Sciences) programında çoklu korelasyon analizi metodu ile hesaplanmıştır. Toplanan atık kızartma yağı örneklerinden bazıları Şekil 5.1'de gösterilmektedir.



Şekil 5.1. Bazı atık kızartma yağı örnekleri

5.2. Laboratuvar Ölçekli Transesterifikasyon

Bir sonraki bölümde çok daha ayrıntılı bir şekilde anlatılacağı gibi, karakterizasyon çalışması sonucu transesterifikasyon reaksiyonunun gerek kullanılması gereken kimyasal ve gerekse zaman noktasında en ekonomik şekilde gerçekleştirilmesine fırsat verecek özelliklere sahip atık kızartma yağlarının pastanelerden elde edilenler olduğu tespit edilmiştir. Bunun üzerine laboratuvar ölçekli biyodizel üretim optimizasyon çalışmalarında hammadde olarak kullanılan atık kızartma yağı İzmit Ayaz Pastanesi'nden alınmıştır. Atık kızartma yağı hammaddesi içerisinde bulunabilecek herhangi bir yiyecek parçası veya kalıntıya karşı yağ filtre edilmiştir. Şekil 5.2'de optimizasyon çalışmasında kullanılan bu atık kızartma yağından filtre edilmiş bir örnek görülmektedir. Filtrasyon işleminden sonra, yukarıda bahsedilen fiziksel-kimyasal özelliklerine ilave olarak yağın su ve kükürt içerikleri de ölçülmüştür. Elde edilen değerler Tablo 5.1'de gösterilmiştir. Yağ karakterizasyon işlemi gerçekleştirildikten sonra ise yağ asidi dağılımı çıkartılmıştır. Tablo 5.2'de verilen yağ asidi kompozisyonu ile hem yağın toplam doymuşluk seviyesi (%20,048) ve hem de kullanılacak alkolün hesaplanması için gerekli olan yağın mol kütlesi (871,01 g/mol) belirlenmiştir.



Şekil 5.2. Optimizasyon çalışmasında hammadde olarak kullanılan atık kızartma yağı

Tablo 5.1. Optimizasyon çalışmasında hammadde olarak kullanılan atık kızartma yağının fiziksel-kimyasal özellikleri

Özellik	Birim	Değer
Viskozite	mm ² /s	36,51
Yoğunluk	kg/m ³	922,5
Kükürt İçeriği	ppm	1,80
Asit Değeri	mg KOH/g	1,51
Isıl Değer	kJ/kg	39446
Peroksit Değeri	meq/kg	14,56
İyot Değeri	g I ₂ /100g	104,86
Su İçeriği	ppm	836,41
TPM	%	11,5
Sabunlaşma Değeri	mg KOH/g	197,16

Tablo 5.2. Optimizasyon çalışmasında hammadde olarak kullanılan atık kızartma yağının yağ asidi dağılımı (%)

C 14:0	C 16:0	C 16:1	C 18:0	C 18:1	C 18:2	C 18:3	C 20:0	C 22:0	Toplam Doy.
0,355	15,230	0,170	3,820	31,482	47,440	0,102	0,146	0,497	20,048

Transesterifikasyon optimizasyon çalışmalarında alkol olarak metanol, etanol, 2-propanol ve 1-bütanol kullanılmıştır. Kullanılan alkollerin hepsi %99,9 saflıkta ve JT Baker markadır. Baz katalizör olarak KOH, NaOH, CH₃ONa ve CH₃OK, asit katalizör olarak ise H₂SO₄ kullanılmıştır. Kullanılan tüm katalizörler Merck markadır.

Tablo 5.1'de görüldüğü gibi, atık kızartma yağının SYA değeri %1'in altında olduğundan ön iyileştirme reaksiyonuna gerek duyulmamış ve doğrudan transesterifikasyon reaksiyonuna geçilmiştir. Reaksiyonlarda kullanılan alkolün

hesaplanması molar, katalizörün hesaplanması ise atık kızartma yağı hammaddesinin yüzdesi şeklinde kütleli olarak yapılmıştır. Laboratuvar ölçekli tüm transesterifikasyon reaksiyonlarında 250 gram atık kızartma yağı kullanılmıştır. Bu hammadde miktarına göre 6:1 molar metanol ve %1 NaOH için reaksiyonda kullanılması gereken kimyasalların hesaplanması aşağıdaki gibidir:

$$\text{Yağın mol miktarı} = 250 / 871,01 = 0,287 \text{ mol}$$

$$\text{Metanol miktarı} = 6 \times 0,287 \times 32,04 \text{ (metanol mol kütlesi)} = 55,17 \text{ gram}$$

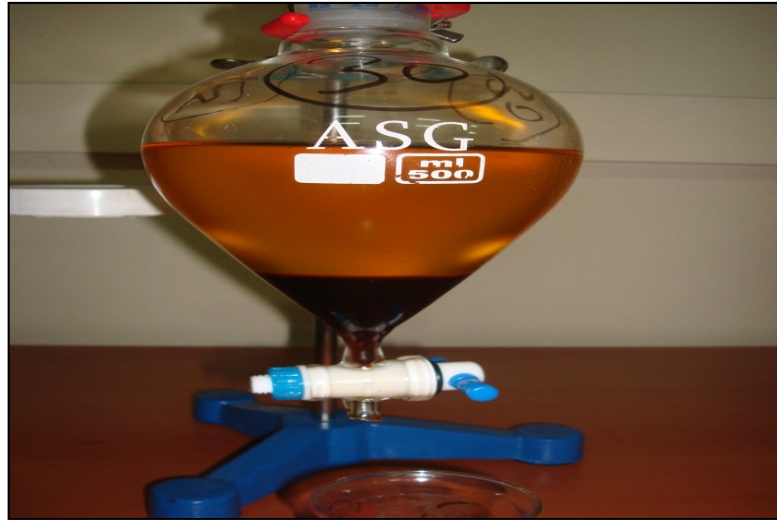
$$\text{NaOH miktarı} = 250 / 100 = 2,5 \text{ gram}$$

Hammaddenin, transesterifikasyon için problem oluşturma potansiyeli olan, su içeriğinin düşürülebilmesi için reaksiyona başlamadan önce 110 °C’de bir saat süreyle ısıtılmıştır. Optimizasyon çalışmalarında ilk önce metanoliz optimizasyonu daha sonra sırasıyla etanoliz, 2-propanoliz ve 1-bütanoliz optimizasyonları gerçekleştirilmiştir. Metanoliz optimizasyonunda 31, etanoliz optimizasyonunda 40, 2-propanoliz optimizasyonunda 15 ve 1-bütanoliz optimizasyonunda 1 olmak üzere laboratuvar ölçekli transesterifikasyon optimizasyonlarında toplam 87 adet deney gerçekleştirilmiştir.

Deneyleerde 250 g yağ hassas terazide tartıldıktan sonra reaksiyon kabına alınmış ve istenilen reaksiyon sıcaklığına getirilmiştir. Reaksiyonda kullanılacak olan ve miktarı yukarıda anlatıldığı gibi hesaplanan katalizör, yine yukarıda anlatıldığı şekilde hesaplanan alkol içerisine eklenmiştir. Alkol-katalizör karışımı (alkosit anyonu) yağ içerisine eklenerek transesterifikasyon reaksiyonu başlatılmıştır (Şekil 5.3). Karıştırma hızı özellikle reaksiyon oranının yavaş olduğu başlangıç aşamasında önemli olduğundan alkol-katalizör karışımı hammadde üzerine dökülürken devir 1000 d/d olarak ayarlanmıştır. Tek fazlı bir sistem oluştuktan sonra ise 700 d/d’ye düşürülmüş ve reaksiyon boyunca sabit tutulmuştur. Belirlenen reaksiyon süresi sona erdiğinde karışım ayırma hunisine alınmıştır. Gliserin faz ayrışmasının tam olarak gerçekleşmesi için karışım bir gün süreyle bekletilmiştir. Şekil 5.4’de görüldüğü gibi, yoğunluk farkından dolayı dibe çöken gliserin ayırma hunisi ile üstteki ester fazından ayrılmıştır.



Şekil 5.3. Laboratuvar ölçekli transesterifikasyon reaksiyonu



Şekil 5.4. Gliserin faz ayrışması

Gliserinin alınmasından sonra ayırma hunisinde kalan ester saf durumda değildir. Ester içerisinde reaksiyondan kalan alkol ve katalizör kalıntıları, mono-, di- ve trigliseritler ile reaksiyonda oluşan sabun gibi kirleticiler de bulunmaktadır. Şekil 5.5’de görüldüğü gibi, bunları uzaklaştırmak için ester, saf su ile yıkanmıştır. Yıkama işlemi 5 kez tekrarlanmıştır. Yıkama işleminden sonra yakıt içinde kalan su ve alkolün uzaklaştırılması için 110 °C’de bir saat süreyle kurutulmuş, daha sonra filtrelenip saklama kabına alınarak yakıt özellikleri belirleninceye kadar buzdolabında bekletilmiştir.



Şekil 5.5. Ester yakıtının saf su ile yıkanması

5.3. Pilot Tesis ve Biyodizel Üretimi

Metanol, etanol, 2-propanol ve 1-bütanol için laboratuvar ölçekli optimizasyon çalışmaları sonucunda 2-propanol ve 1-bütanol ile biyodizel üretiminin, bir sonraki bölümde detaylı olarak anlatılacağı gibi, ekonomik olarak anlamlı olmadığı görülmüştür. Ayrıca elde edilen 2-propil ve 1-bütil ester yakıtlarının bazı yakıt özelliklerinde standartlarda verilen değerleri karşılama noktasında problemler yaşanmıştır. Bu nedenlerden dolayı, bu dört alkolden sadece metanol ve etanol ile pilot ölçekli üretim gerçekleştirilmiştir. Pilot ölçekli üretimde kullanılan atık kızartma yağı da optimizasyon deneylerinde olduğu gibi İzmit Ayaz Pastanesi'nden alınmış ve Tablo 5.3'de verilen fiziksel-kimyasal özellikler ile Tablo 5.4'de verilen yağ asidi dağılımından anlaşıldığı gibi, genel olarak yakın özelliklere sahip olduğu görülmüştür. Tespit edilen yağ asidi dağılımına göre işlenecek olan atık kızartma yağı hammaddesinin mol kütlesi 868,07 g/mol olarak hesaplanmıştır.

Tablo 5.3. Pilot ölçekli biyodizel üretiminde kullanılan atık kızartma yağının fiziksel-kimyasal özellikleri

Özellik	Birim	Değer
Viskozite	mm ² /s	36,23
Yoğunluk	kg/m ³	922,1
Kükürt İçeriği	ppm	1,8
Asit Değeri	mg KOH/g	1,74
Isıl Değer	kJ/kg	39487
Peroksit Değeri	meq/kg	16,85
İyot Değeri	g I ₂ /100g	107,33
Su İçeriği	ppm	1494,7
TPM	%	9,5
Sabunlaşma Değeri	mg KOH/g	195,42

Tablo 5.4. Pilot ölçekli biyodizel üretiminde kullanılan atık kızartma yağının yağ asidi dağılımı (%)

C 12:0	C 14:0	C 16:0	C 16:1	C 18:0	C 18:1	C 18:2	C 18:3	C 20:0	C 22:0	Toplam Doy.
1,03	0,68	16,18	0,16	4,11	30,69	44,71	0,51	0,28	0,48	22,76

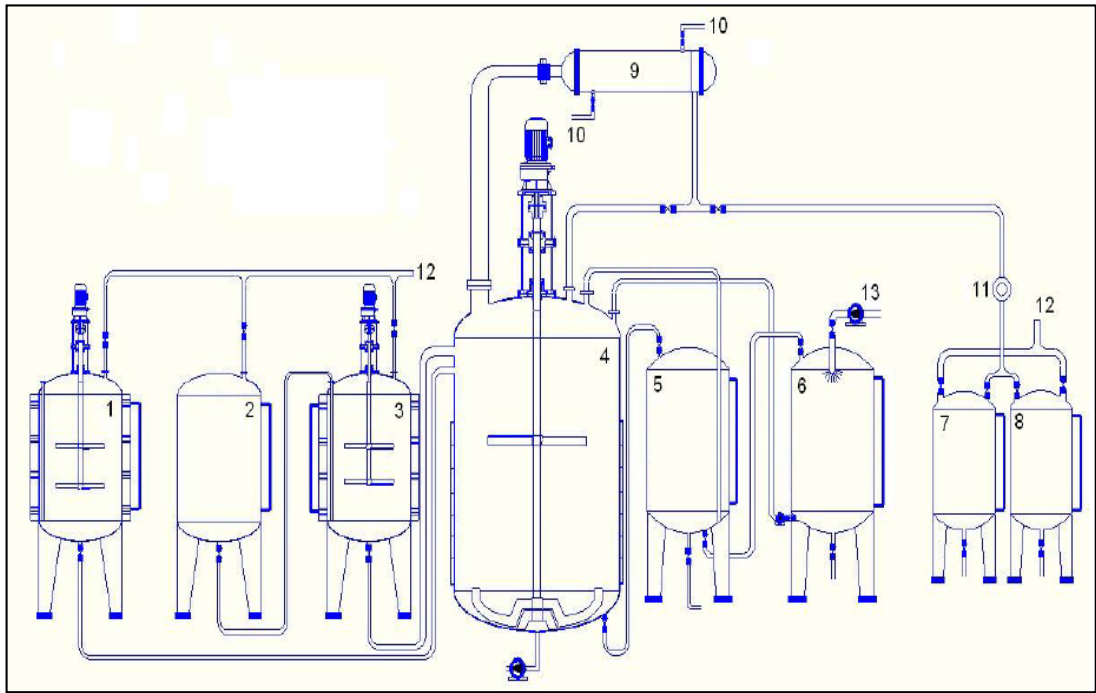
Pilot ölçekli biyodizel üretimi için, Kocaeli Üniversitesi Alternatif Yakıtlar Araştırma Geliştirme ve Uygulama Merkezi'nde (AYARGEM) bulunan pilot tesis kullanılmıştır. Şekil 5.6'da görülen pilot tesis; hammadde tankı, alkol tankı, alkosit tankı, ana reaktör, dinlendirme (gliserin ayrıştırma) tankı, yıkama tankı, atık alkol ve su tanklarından meydana gelmektedir. Pilot tesisin tüm tankları ve tanklar arasında kullanılan borular, kimyasal kullanımı ve paslanmaya karşı krom malzemeden imal edilmiştir. Isıtma işlemini gerçekleştirebilmek için battaniye rezistans olarak tanımlanan ve ısıtacağı bölgeyi dışarıdan saran, dolayısıyla malzemeye doğrudan temas etmeyen rezistanslar kullanılmıştır. Sıcaklık, ilgili üniteye monte edilen sensörle (PT-100) ölçülerek otomatik kontrol ünitesine iletilmekte ve sürücü vasıtasıyla kumanda edilmektedir. Sistemin hassasiyeti ± 1 °C'dir.



Şekil 5.6. Pilot ölçekli biyodizel üretim tesisi

Pilot tesiste kullanılan proses, ilgili tüm ünitelerin numaralandırıldığı Şekil 5.7'deki şematik görünüş üzerinden anlatılmaktadır: Pilot tesiste işlenecek olan hammadde, bünyesinde bulunabilecek herhangi bir kirleticiyi tutabilmek amacıyla 50 mikronluk filtre ile filtrelenerek 1 numaralı hammadde tankına alınmaktadır. Hammadde tankında, rezistans ile hammaddenin sıcaklığı istenilen değere getirilmekte ve mikser ile karıştırılarak homojen halde tutulmaktadır. Hammadde, buradan vakum pompası

aracılığıyla 4 numaralı ana reaksiyon tankına transfer edilmektedir. 2 numaralı alkol tankında bulunan reaksiyonda kullanılacak olan alkol yine vakum ile 3 numaralı alkosit tankına çekilmektedir. Alkolün sıcaklığı, alkosit tankında bulunan rezistans ile reaksiyon sıcaklığına getirildikten sonra tankın üst kısmında bulunan ve bir vana ile açılıp kapatılan kısımdan reaksiyonda kullanılması gereken kadar katalizör alkol üzerine eklenir. Alkosit tankında bulunan mikser ile alkol-katalizör karışımı 5 dakika süre ile karıştırılarak katalizörün alkol içinde tamamen çözünmesi sağlanmaktadır.



1.Hammade tankı, 2. Alkol tankı, 3. Alkosit tankı, 4. Ana reaktör, 5. Gliserin ayrıştırma (dinlendirme) tankı, 6. Yıkama tankı, 7. Atık alkol tankı, 8. Atık su tankı, 9. Kondenser, 10. Kondenser su giriş-çıkışı, 11.Gözetleme camı, 12. Vakum hattı, 13. Su giriş-çıkışı

Şekil 5.7. Pilot ölçekli biyodizel üretim tesisi şematik görünüşü

Bu süre sonunda hazırlanan alkosit anyonu, ana reaktördeki yağ hammaddesi üzerine gönderilir. Belirlenen reaksiyon süresi sona erdikten sonra, karışım 5 numaralı gliserin ayrıştırma tankına transfer edilmektedir. Burada gliserin, yoğunluk farkından dolayı dibe çökmekte ve bu tankın altında bulunan vana vasıtasıyla alınmaktadır. Gliserinin alınmasından sonra dinlendirme tankında kalan ester fazı, buradan 50 mikronluk filtre üzerinden geçirilerek 6 numaralı yıkama tankına çekilmektedir. Yıkama tankının üst kısmında bulunan fıskiye vasıtasıyla ester yakıtı üzerine su püskürtülerek 3 dakika boyunca yıkanmaktadır. Bu süre sonunda suyun ve beraberindeki kirleticilerin dibe çökmesi için bir süre beklenmekte ve yıkama

tankının dibinde bulunan vana vasıtasıyla esterden ayrılmaktadır. Son yıkama adımı da bitip, su alındıktan sonra ester yakıtı kurutma amacıyla tekrar ana reaktöre gönderilir. Burada sıcaklık 110 °C'ye getirilerek, ester yakıtının bünyesinde bulunan kalıntı su ve alkolün buharlaştırılması gerçekleştirilmektedir. Kurutma işlemi sırasında buharlaşan su ve alkol, 9 numaralı kondenser vasıtasıyla yoğunlaştırılarak 7 ve 8 numaralı atık alkol ve su tanklarına akıtılmaktadır. Atık alkol ve su tankının dip kısımlarında bulunan vana vasıtasıyla bunlar daha sonra tanklardan alınmaktadır. Kurutma işlemi sona erdikten sonra nihai ürün, ana reaktörün alt kısmına irtibatlandırılan pompa vasıtasıyla buradan çekilmekte ve 10 mikronluk filtreden geçirilerek varillerde depolanmaktadır. Motor testlerine geçilmeden önce, üretilen ester yakıtlarının EN 14214'de verilen özellikleri tespit edilerek biyodizel yakıt kalitesinde olup olmadıkları belirlenmiştir. Bu doktora çalışmasında, gerek atık kızartma yağlarının karakterizasyonunda ve gerekse üretilen ester yakıtlarının özelliklerinin tespitinde kullanılan metot ve cihazlar, cihazların çalışma prensipleri ve hassasiyetleri Tablo 5.5.'de gösterilmiştir. Ester yakıtlarının toplam-serbest gliserin, mono-, di- ve trigliserit değerleri ile setan sayıları TÜBİTAK-MAM Enerji Enstitüsü'nde tespit edilmiştir.

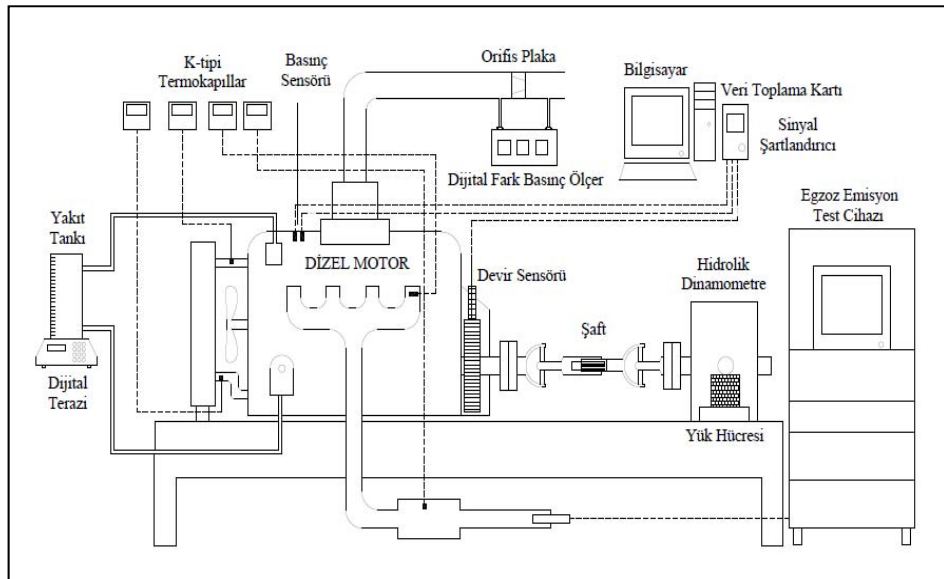
Tablo 5.5. Yağ karakterizasyonu ve yakıt özelliklerinin tespitinde kullanılan metot ve cihazlar

Özellik	Birim	Cihaz	Çalışma Metodu	Hassasiyet
Viskozite	mm ² /s	Tanaka AKV-202	ASTM D445	0,001
Yoğunluk	kg/m ³	KEM DA-500	ASTM D4052	0,1
Isıl Değer	kJ/kg	IKA C200	ASTM D240	1,0
Parlama Noktası	°C	Petrotest 30000-0	ASTM D93	0,5
Kükürt İçeriği	ppm	Tanaka FX-700	ASTM D2622	0,1
Oksidatif Stabilité	sanıye	Petrotest-PetroOXY	ASTM D7545	1,0
Soğuk Filtre Tıkanma Noktası	°C	Tanaka	ASTM D6371	0,1
Su İçeriği	ppm	KEM Karl-Fischer MKC-501	EN ISO 12937	0,01
Toplam Kirlilik	ppm	Sartorius	EN 12662	0,001
Metanol İçeriği	% kütlesele	Varian 430 GC	EN 14110	0,001
Mikro Karbon Kalıntısı	ppm	Tanaka ACR-M3	ASTM D4530	0,0001
Ester İçeriği	% kütlesele	Agilent 6890	EN 14103	0,001
Bakır Şerit Korozyon Derecesi	Korozyon Derecesi	Petrotest	ASTM D130	-
TPM	%	TESTO 270	EN ISO 8420:2002	0,5
İyot Değeri	g I ₂ /100g	Titrasyon	EN 14111	-
Asit Değeri	mg KOH/g	Titrasyon	AOCS Cd 3d-63	-
Sabunlaşma Değeri	mg KOH/g	Titrasyon	EN ISO 3657	-
Peroksit Değeri	meq/kg	Titrasyon	AOCS Cd 8b-90	-
Yağ Asidi Dağılımı	% kütlesele	Variant 450 GC	IUPAC 2.301	0,001

5.4. Motor Performans, Yanma ve Egzoz Emisyon Testleri

Laboratuvar ortamında elde edilen optimum reaksiyon şartlarıyla pilot tesiste üretilen metil ve etil ester yakıtlarının, yakıt özelliklerinin tespit edilerek standartlar dahilinde olduğu belirlendikten sonra bu yakıtlar saf halde, PTDY ile hacimsel olarak %20 ve %50 oranlarında karıştırılarak içten yanmalı direk püskürtmeli bir dizel motorda test edilmiş ve motor performans, yanma ve egzoz emisyon karakteristikleri belirlenmiştir.

Deneyleerde kullanılan motor test sisteminin şematik görünüşü, Şekil 5.8'de verilmektedir. Motor testlerinde veri toplama işlemine başlamadan önce motor kararlı hale gelmesi için ilgili testte kullanılan yakıt ile yağlama yağı sıcaklığı 60-70 °C'ye gelinceye kadar çalıştırılmıştır. Motor kararlı hale geldikten sonra PTDY, saf halde metil ve etil ester yakıtları ve bunların hacimsel %20 ve %50 karışımları kullanılarak 600 Nm yükte 1100, 1400 ve 1700 d/d'lik üç farklı motor devrinde testler yapılmış ve yakıtların performans, yanma ve egzoz emisyonları üzerindeki etkileri tespit edilmiştir. Motor testlerinde yakıt, egzoz ve radyatör giriş-çıkış sıcaklıkları ile ortam havası sıcaklığı ölçülmüştür. Bu sıcaklık ölçümleri için K tipi termokapıllar kullanılmıştır. Silindir içi basıncı ve yakıt hattı verileri 0,25 krank açısında (°KA) bir alınmıştır. Alınan verilerde 50 çevrimin ortalaması alınarak grafikler elde edilmiştir.



Şekil 5.8. Motor test sistemi şematik görünüşü

5.4.1. Motor test sistemi

Bu çalışmada Ford Cargo model dört zamanlı, altı silindirli, direk püskürtmeli, turbo beslemeli, Şekil 5.9’da gösterilen, bir dizel motor kullanılmıştır. Testlerde kullanılan bu motorun teknik özellikleri Tablo 5.6’da gösterildiği gibidir. Motor testlerine başlamadan önce test motoru ve test sistemi genel olarak kontrol edilmiş ve bu kontrollere ilave olarak avans, supap ve yakıt pompası ayarları motor katalog değerlerine göre ayarlanmıştır.

Tablo 5.6. Testlerde kullanılan motorun teknik özellikleri

Motor	6 litre Ford Cargo
Tipi	Direk püskürtmeli, turbo-ara soğutmalı, 4-zamanlı, su soğutmalı
Silindir Sayısı	6
Silindir Çapı	104,8 mm
Piston Kursu	114,9 mm
Sıkıştırma Oranı	16,4:1
Püskürtme Pompası	Sıra Tip
Enjektör Açılma Basıncı	197 bar
Maksimum güç	136 kW – 2400 d/d
Maksimum Moment	650 Nm – 1400 d/d
Püskürtme Sırası	1-5-3-6-2-4



Şekil 5.9. Test motoru genel görünüşü

Silindir basınç ölçümü için, teknik özellikleri Tablo 5.7’de verilen, Şekil 5.10’da gösterilen Kistler 6061 B piezo-elektrik, su soğutmalı bir basınç sensörü kullanılmıştır. Silindir basınç sensörü, birinci silindirin yanma odasına bakacak şekilde yerleştirilmiştir. Yakıt hattı basıncı ölçümü için ise, teknik özellikleri Tablo 5.8’de verilen, Kistler 6005 piezo-elektrik basınç sensörü kullanılmıştır. Sensör, Şekil 5.11’de görüldüğü gibi, birinci silindirin enjektörü ile yakıt pompası arasındaki bağlantı hattına yerleştirilmiştir.

Tablo 5.7. Silindir basınç sensörü teknik özellikleri

Basınç Sensörü	Kistler 6061B
Ölçüm Aralığı	0 – 250 bar
Hassasiyet	-25 pC/bar
Kararlı Çalışma Aralığı	-50 – 350 °C
Doğal Frekans	90 kHz
Aşırı Yükleme	300 bar



Şekil 5.10. Silindir basınç sensörü

Tablo 5.8. Yakıt hattı basınç sensörü teknik özellikleri

Basınç Sensörü	Kistler 6005
Ölçüm Aralığı	0 – 1000 bar
Hassasiyet	-10 pC/bar
Kararlı Çalışma Aralığı	-196 – 350 °C
Doğal Frekans	140 kHz
Aşırı Yükleme	1500 bar



Şekil 5.11. Yakıt basınç hattı sensörü

Motor testlerinde motor yüklemesi hidrolik dinamometre ile gerçekleştirilmiş, motor yükü 1 gram hassasiyetli yük hücresi (load-cell) ile ölçülmüş, krank açısı ise manyetik devir sensörü ile belirlenmiştir. Manyetik devir sensörü, krank kasmağında üst ölü nokta (ÜÖN) için belirlenen yer kullanılarak ÜÖN’de sinyal üretecek şekilde monte edilmiştir. Alınan sinyaller Tablo 5.9’da teknik özellikleri verilen sinyal şartlandırıcı ile filtrelenmiş ve Labview programı ile KA’ya dönüştürülmüştür.

Tablo 5.9. Sinyal şartlandırıcı teknik özellikleri

Sinyal Şartlandırıcı	Kistler 5064-A1
Çıkış Voltajı	$\pm 0 - 10 \text{ V}$
Hata (0 – 60 C)	$< \pm \% 0,5$
Aşırı Yükleme	$\pm 10,5 \text{ V}$

Basınç sensörlerinden gelen sinyaller, sinyal şartlandırıcı ve Advantech PCI-1716 veri toplama kartı ile bilgisayara aktarılmıştır. Verilerin işlenmesi Matlab bilgisayar yazılımı ile gerçekleştirilmiştir. Yakıt tüketimini doğrudan kütleli ölçebilmek için 1 g hassasiyetli bir elektronik terazi kullanılmıştır. Bir dijital kronometre kullanılarak bir dakika içerisinde dijital terazide görülen yakıt kütleindeki değişiklik kaydedilmiş ve birim zamandaki yakıt tüketimi hesaplanmıştır.

Hava debisini ölçmek için, emme manifoldu hattına bir orifis plaka monte edilmiştir. Orifis giriş ve çıkış basınçları arasındaki fark Kimo MP-102 dijital fark basınç ölçer ile ölçülmüştür. Motor test sisteminde yakıt, egzoz ve soğutma suyu sıcaklıkları K tipi termokuplar ile ölçülmüştür. Havanın nemi ve sıcaklığı Kimo HD-50 dijital nem ve sıcaklık ölçer ile tespit edilmiştir. Egzoz emisyon ölçümü için, teknik özellikleri Tablo 5.10’da verilen ve Şekil 5.12’de gösterilen AVL SESAM FITR egzoz emisyon cihazı kullanılmıştır.

Tablo 5.10. Egzoz emisyon cihazı teknik özellikleri

Parametre	Birim	Ölçüm Aralığı	Hassasiyet
HC	ppm	0 - 20000	< ± %2
CO	ppm	0 – 8000 (düşük) 8000 – 10000 (yüksek)	< ± %2
CO ₂	%	0,5 – 20	< ± %2
NO _x	ppm	0 - 10000	< ± %2



Şekil 5.12. Egzoz emisyon cihazı

5.4.2. Ölçülen ve hesaplanan motor performans parametreleri

Yakıtların motor performans, yanma ve egzoz emisyonları üzerindeki etkilerini analiz edebilmek için testlerde elde edilen veriler kullanılarak efektif güç, özgül yakıt tüketimi, efektif verim, sıcaklık değişimleri, silindir basıncı ve ısı dağılım verileri hesaplanmıştır. Bu kısımda, aşağıda her biri ayrı ayrı anlatılan, ölçüm ve hesaplama yöntemleri kullanılmıştır.

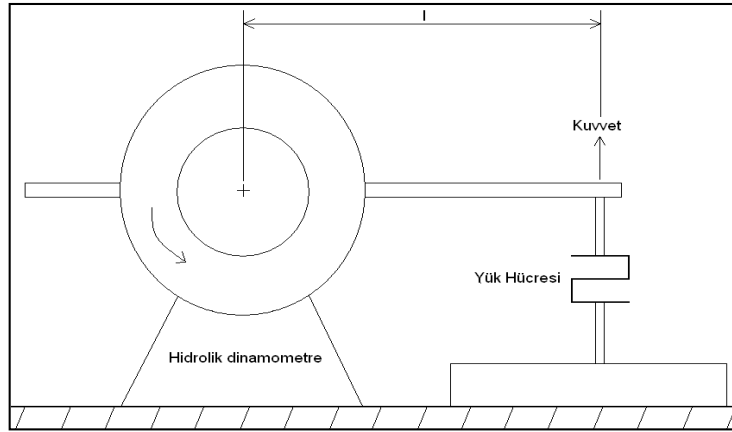
5.4.2.1. Motor momentini

Motorun iş yapabilme yeteneğinin iyi bir göstergesi olan ve krank miline uygulanan döndürme momentini (tork) olarak tanımlanan motor momentini mekanik, hidrolik, elektrikli ve elektromanyetik dinamometreler kullanılarak ölçülebilmektedir [144]. Bu doktora tez çalışmasında motor moment ölçümü için hidrolik dinamometre kullanılmıştır. Hidrolik dinamometre stator ve rotor kısımlarından oluşmaktadır. Bu tür dinamometrelerde dönen kısımdaki mekanik enerji çark etrafında dolaşan suyun

miktarı ve debisi kontrol edilerek motor yükleme işlemi gerçekleştirilmektedir. Su ile aynı zamanda soğutma işlemi de yapılmaktadır. Rotor ile motor volanı bir kardan mili kullanılarak birbirlerine bağlanmışlardır. Motor testlerinde kullanılan dinamometre sistemi ve şematik resmi, sırasıyla, Şekil 5.13 ve Şekil 5.14’de gösterildiği gibidir.



Şekil 5.13. Hidrolik dinamometre sistemi



Şekil 5.14. Hidrolik dinamometre sistemi şeması

Testler sırasında yük hücresinde ölçülen kuvvet F (N) ve kuvvet (moment) kolu (l) kullanılarak motorun ürettiği moment (tork) aşağıdaki gibi hesaplanabilir;

$$\tau = F \times l \quad (5.1)$$

Bu formüldeki l uzunluğu, F kuvvetinin etki ettiği nokta ile rotor merkezi arasındaki uzaklıktır.

5.4.2.2. Efektif (faydalı) güç

Efektif güç; silindir içinde elde edilen iç (indike) güçten sürtünme kayıpları, kam mili, pompalar vb. gibi elemanların döndürülmesi gibi kayıplardan sonra geriye kalan ve motorun volanından alınan faydalı (net) güçtür. Efektif güç şu şekilde hesaplanmaktadır:

$$P_e = \omega \times \tau \quad (5.2)$$

Bu formüldeki ω , açısal hızdır ve birimi rad/s'dir. Motor devrinin (n) birimi d/d olduğundan açısal hız;

$$\omega = \frac{2 \times \pi \times n}{60} = \frac{\pi \times n}{30} \left(\frac{1}{s} \right) \quad (5.3)$$

şeklinde yazılabilir.

Açısal hız, Denklem (5.2) de yerine konulup, efektif güç birimi kW olarak alınırsa;

$$P_e = \frac{\pi \times n}{30} \times \tau \times 10^{-3} \quad (5.4)$$

$$P_e = \frac{n \times \tau}{9554,14} \text{ (kW)} \quad (5.5)$$

eşitliği elde edilmiş olur.

5.4.2.3. Özgül yakıt tüketimi

Motorun birim güç için tükettiği yakıt miktarı özgül yakıt tüketimi olarak tanımlanmaktadır. Motor testleri sırasında, her 60 saniyede bir defa gram cinsinden kaydedilmiş ve özgül yakıt tüketimi aşağıdaki formülle hesaplanmıştır:

$$b_e = \frac{\dot{m}_y}{P_e} \times 3600 \quad (5.6)$$

Denklem (5.6) da;

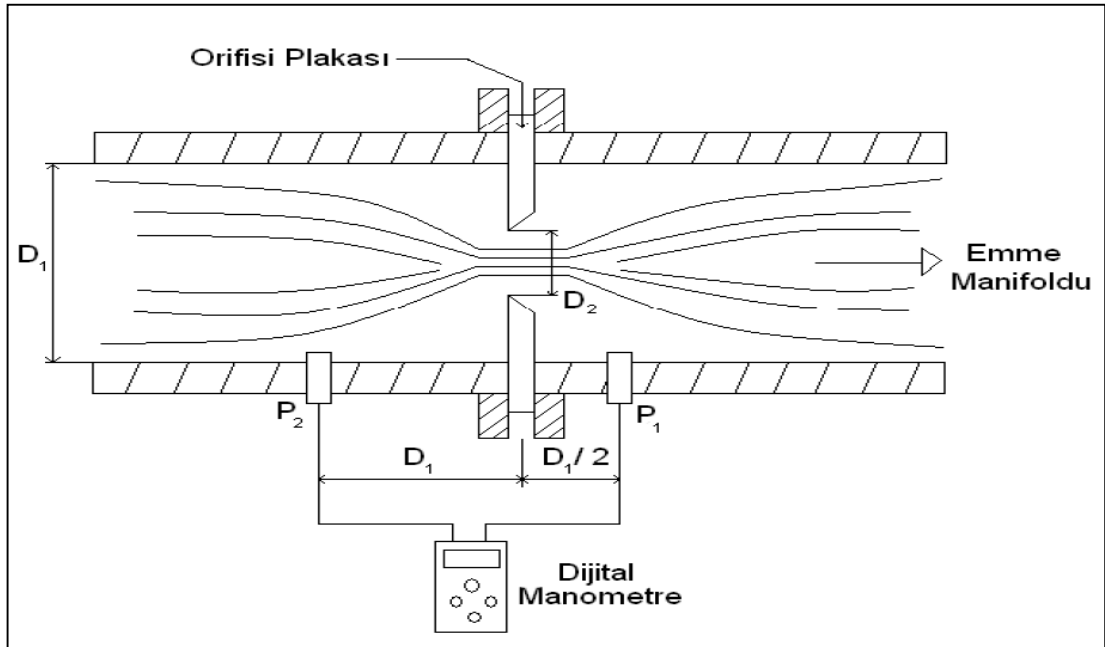
b_e : Özgül yakıt tüketimi (g/kW-saat)

\dot{m}_y : Yakıt tüketimi (g/s)

P_e : Efektif güç (kW)

5.4.2.4. Hava debisi

Hava debisi; motor performansı ve egzoz emisyonlarını doğrudan etkilediğinden belirlenmesi gereken en önemli parametrelerden biridir. Hava debisinin ölçümü; hava-yakıt oranı, hava fazlalık katsayısı (HFK), hacimsel verim ve yanma analizi için gereklidir. Motora giren hava miktarının ölçülmesi genellikle emme manifoldu önüne yerleştirilen bir orifis plaka ve orifis plakanın iki ucuna yerleştirilen manometre ile gerçekleştirilmektedir. Manometrenin bir ucu orifis plakadan boru çapı kadar, diğer ucu ise boru çapının yarısı kadar uzak olmalıdır. Bu metotta, orifis ile geçen havanın hızı artırılıp basıncı düşürülmektedir. Bu iki basınç arasındaki fark manometre ile ölçülür ve hava debisinin hesaplanmasında kullanılır. Bu çalışmada motora giren hava miktarının ölçümünde kullanılan orifis plakanın şematik resmi Şekil 5.15’de görüldüğü gibidir.



Şekil 5.15. Orifis plaka ile hava debisi ölçüm şeması

Manometrede ölçülen basınç farkı;

$$\Delta P = P_1 - P_2 \quad (5.7)$$

P_1 ve P_2 değerleri için Bernoulli ve süreklilik denklemleri oluşturulduğunda;

$$\dot{m}_h = \frac{C_e \times C_d \times A_2}{\sqrt{1 - \left(\frac{A_2}{A_1}\right)^2}} \times \sqrt{2 \times \rho_{hava} \times \Delta P} \quad (5.8)$$

Bu eşitlikte;

C_E : Genleşme katsayısı

C_d : Deşarj katsayısı

A_1 : Orifis dış çap alanı (m^2)

A_2 : Orifis içi çap alanı (m^2)

ρ_{hava} : Hava yoğunluğu (kg/m^3)

Denklem (5.8) çap oranına ($\beta = D_2/D_1$) göre düzenlenirse;

$$\dot{m}_h = \frac{C_e \times C_d}{\sqrt{1 - \beta^4}} \times A_2 \times \sqrt{2 \times \rho_{hava} \times \Delta P} \quad (5.9)$$

halini alır.

Denklem (5.9) daki orifis (deşarj) katsayısı, standartta verilen sonsuz Reynolds sayısına göre türetilen bir katsayıdır ve aşağıdaki formül ile hesaplanır;

$$C_d = 0,5959 + 0,0312 \times \beta^{2,1} - 0,184 \times \beta^8 + 2,286 \times \frac{\beta^4}{D_1 \times (1 - \beta^4)} - 0,856 \times \frac{\beta^3}{D_1} \quad (5.10)$$

Denklem (5.9) daki, ρ_{hava} hava ideal gaz kabul edilerek şöyle hesaplanmaktadır;

$$\rho_{hava} = \frac{P_{atm}}{R \times T_{atm}} \quad (5.11)$$

Bu formülde; P_{atm} mutlak atmosfer basıncı (kPa), R gaz sabiti (kJ/kgK) ve T_{atm} ortam sıcaklığıdır (K).

5.4.2.5. Hava - yakıt oranı

Hava - yakıt oranı (HYO), silindire alınan hava kütlesinin yakıt kütlesine oranıdır. HYO; yakıt tüketimi, egzoz emisyonları, indike güç vb. parametreler üzerine etki etmekte ve aşağıda gösterildiği gibi hesaplanmaktadır:

$$HYO = \frac{\dot{m}_h}{\dot{m}_y} \quad (5.12)$$

Denklem (5.12) de; \dot{m}_h ve \dot{m}_y , sırasıyla, kütleli hava ve yakıt debileridir ve ikisinin de birimi kg/s'dir.

5.4.2.6. Efektif verim

Efektif verim; motora sürülen enerjinin, motordan alınan faydalı (net) işe oranıdır. Motor sürülen yakıtın bir kısmı yanmamakta, yakıtın yanması ile açığa çıkan ısı enerjisinin bir kısmı ise egzoz gazları, soğutma sistemi ve yağlama sistemi ile azalmaktadır. Efektif verim (η_e), Denklem (5.13) deki gibi hesaplanmaktadır;

$$\eta_e = \frac{W_e}{Q_g} \quad (5.13)$$

W_e : Motordan alınan faydalı iş (kJ)

Q_g : Yakıtla motora sürülen enerji miktarı (kJ)

Denklem (5.13), birim zaman için düzenlenip ve yakıtın alt ısıl değeri H_u (kJ/kg) kullanıldığında Denklem (5.14) deki hali almaktadır;

$$\eta_t = \frac{P_e}{Q_g} = \frac{P_e}{\dot{m}_y \times H_u} \quad (5.14)$$

5.4.2.7. Isı dağılımı

Isı dağılımı, silindir gaz basıncı verileri kullanılarak elde edilir. Isı dağılım analizi yapılarak, aynı şartlarda farklı yakıtların yanma aşamaları karşılaştırılabilmektedir

[145]. Bu çalışmada ısı dağılım analizi kullanılarak aynı şartlarda PTDY, metil ve etil ester yakıtlarıyla, hacimsel bazlı %20 ve %50 karışımlarının tutuşma gecikmeleri ve toplam yanma süreleri hesaplanmıştır.

Isı dağılımı, termodinamiğin birinci kanunu ve ideal gaz denkleminde yararlanılarak hacmi bilinen bir silindirden alınan basınç verileriyle analiz edilmektedir. Bu çalışmadaki modelde silindir içersindeki yanmanın termodinamik dengede olduğu kabul edilmiş, ani sıcaklık ve basınç dalgalanmaları ve yakıtın buharlaşması, karışım oluşumu vb. dengede olmayan şartlar ihmal edilmiştir.

Kapalı bir sistem için Termodinamiğin I. Kanunu;

$$\frac{dU}{dt} = \dot{Q} - \dot{W} \quad (5.15)$$

şeklinde ifade edilebilir.

Bu denklemde; U, sistemdeki iç enerjiyi; \dot{Q} , toplam ısı dağılım oranı ile silindir duvarları arasındaki ısı transfer farkı olan net ısı dağılım oranını ve \dot{W} ise sistem sınırlarının (pistonun) yer değiştirmesiyle yapılan işi ifade etmektedir.

İç enerji değişimi;

$$\frac{dU}{dt} = m \times c_v \frac{dT}{dt} \quad (5.16)$$

Sınır işi değişimi;

$$\dot{W} = P \frac{dV}{dt} \quad (5.17)$$

eşitlikleri ile elde edilmektedirler.

Denklem (5.16) ve (5.17), Denklem (5.15)'de yerine konulursa;

$$\dot{Q} = P \frac{dV}{dt} + m c_v \frac{dT}{dt} \quad (5.18)$$

denkleminde ulaşılır.

Silindir içersindeki dolgu ideal gaz ve buradaki kütle sabit olarak kabul edilip zamana göre türevi alınırsa;

$$PV = mRT \quad (5.19)$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{mR} \left[P \frac{dV}{dt} + V \frac{dP}{dt} \right] \quad (5.20)$$

eşitliğine ulaşılır. Bu eşitlik, Denklem (5.18) de yerine konulursa;

$$\dot{Q} = \left[\frac{C_v}{R} + 1 \right] P \frac{dV}{dt} + \frac{C_v}{R} V \frac{dP}{dt} \quad (5.21)$$

Denklem (5.21) de zaman yerine (t) krank açısı (θ) konulursa ve özgül ısılar oranı (k) denkleme eklenirse ısı dağılımı aşağıdaki şekilde elde edilir:

$$\dot{Q} = \frac{k}{k-1} P \frac{dV}{d\theta} + \frac{1}{k-1} V \frac{dP}{d\theta} \quad (5.22)$$

denklemini elde edilir.

Yukarıdaki denklemden de anlaşılacağı üzere, ısı dağılım eğrisinin oluşturulabilmesi için hacim ve basıncın krank açısına göre türevinin alınması gerekmektedir. Bununla birlikte; silindir basıncının bir derece yanlış ölçülmesi ısı dağılımında %50'lere varan hatalara yol açabileceği göz önünde bulundurulmalıdır [105]. Bunun önüne geçebilmek için tespit edilecek merkez noktadan iki ileri ve iki geri olmak üzere dört noktanın değerlerinin türevleri alınmıştır;

$$\left(\frac{du}{dx} \right)_i = (-u_{i+2} + 8u_{i+1} - 8u_{i-1} + u_{i-2}) / (12 \times \Delta\theta) \quad (5.23)$$

Bu eşitlikte;

i: i noktasındaki krank açısı

u_i : i krank açısındaki basınç

$\Delta\theta$: i ve i+1 arasındaki krank açısı

Bu çalışmada; Denklem (5.22) ile elde edilen ısı dağılımına, Denklem (5.23) uygulandıktan sonra ısı dağılım eğrisi elde edilmiştir. Basınç eğrisinde istenmeyen sinyalleri azaltmak ve bu eğriyi düzgünleştirmek için filtreleme uygulanmıştır.

Enjeksiyon başlangıcı ile yanma başlangıcı arasındaki süre olarak tanımlanan tutuşma gecikmesinin tespit edilebilmesi için yakıt hattı basıncı eğrilerinden enjektör açılma zamanı, ısı dağılım eğrilerinden de yanma başlangıcı zamanı değerleri belirlenmiştir. Belirlenen bu iki nokta arasında krank açısı cinsinden geçen süre tutuşma gecikmesi olarak kabul edilmiştir.

Enjeksiyon başlangıcı doğrudan belirlenmediğinden, enjeksiyon başlama zamanı enjeksiyon hattı basıncının enjektör açılma basıncına ulaştığı an olarak kabul edilmiştir. Yanma başlangıcı ise ısı dağılımı eğrisindeki değişim noktası olarak alınmaktadır. Bu anda, silindire püskürtülen yakıtın buharlaşırken ısı çekmesi sonucu ısı dağılımı eğrisinde meydana gelen düşüş yanmanın başlamasıyla birlikte yükselmeye başlayacaktır.

Bu doktora tezinin pratik kısımlarını oluşturan; atık kızartma yağlarının karakterizasyonu ve yağ asidi dağılımlarının belirlenmesi, laboratuvar ve pilot ölçekli biyodizel üretim optimizasyonu, üretilen metil ve etil ester yakıtlarıyla gerçekleştirilen motor deneylerinde kullanılan cihaz ve uygulanan metotlar yukarıda anlatıldığı gibidir. Yakıtların; toplam ve serbest gliserin, mono-, di- ve trigliserit değerleri ile setan sayıları hariç tüm değerler Kocaeli Üniversitesi AYARGEM laboratuvarında belirlenmiştir.

6. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu doktora çalışmasında, Kocaeli Üniversitesi ile İzmit Belediyesi tarafından desteklenen 2008 APP-002 No'lu projenin hedefleri doğrultusunda, İzmit Belediye sınırları içerisindeki atık kızartma yağı potansiyeli tespit edilmiş, farklı sektörlerde hizmet veren çeşitli firmalardan toplanan atık kızartma yağlarının karakterizasyon çalışması gerçekleştirilmiş, bu atık yağlardan farklı alkollerle yakıt kalitesinde biyodizel üretilmesi için uygun reaksiyon parametreleri belirlenmiş, laboratuvar ortamında belirlenen bu parametrelerle pilot ölçekli metil ve etil ester üretimleri gerçekleştirilmiş ve son aşama olarak üretilen bu yakıtların motor performans, yanma ve egzoz emisyonları üzerindeki etkileri belirlenmiştir. Bu bölümde, gerçekleştirilen bu çalışmalar belirtilen sırayla sunulmaktadır.

6.1. İzmit Sınırları İçerisindeki Atık Kızartma Yağı Potansiyeli

Daha önceki bölümlerde de belirtildiği gibi, mevcut yasal düzenlemelerle atık kızartma yağları yalnızca biyodizel ve elektrik enerjisi üretiminde ve endüstriyel yağ yapımında değerlendirilebilirler. Bunlar içerisinde kullanım miktarı, egzoz emisyonları ve getireceği katma değer göz önünde bulundurulduğunda, en avantajlı olan biyodizel olarak görünmektedir. Ayrıca, atık kızartma yağları biyodizelin ticarileşmesi önündeki en önemli engel olan ve onu devlet teşviklerine mecbur bir yakıt haline getiren yüksek maliyet problemini PTDY ile rekabet edebilir seviyelere getirebilecek ucuz hammadde durumundadırlar. Bununla birlikte, atık kızartma yağları konusunda üzerinde durulması gereken en önemli noktalardan bir tanesi de bu hammaddenin miktarının net bir şekilde bilinmemesidir. Atık kızartma yağlarından biyodizel üretmek için biyodizel tesisi kuracak olan bir yatırımcının işleyeceği hammaddenin potansiyelini bilmesi çok hayati bir gereklilik ve hatta yatırımın ilk şartıdır. Aksi halde bir biyodizel tesisi işleyecek hammadde bulamayacağından atıl durumda kalabilir. Ülkemizde bu konuda gerçekleştirilmiş geniş kapsamlı bir çalışma yoktur ve bu konu belirsizliğini korumaktadır. Bu probleme, bölgesel de olsa, bir çözüm getirebilmek amacıyla bu doktora

çalışmasında İzmit sınırları içerisinde 2009-2012 yılları arasında oluşan atık kızartma yağı potansiyeli tespit edilmiştir. Bu amaçla, ilk etapta belediye beş bölgeye ayrılmış ve bu bölgelerdeki atık yağ üreten firmalar belirlenmiştir. Bölge isimleri ve firma sayıları Tablo 6.1’de gösterilmektedir. Bu işletmelerde 2009-2012 yılları arasında oluşan atık kızartma yağı miktarı aylık olarak belirlenmiş ve Tablo 6.2’de verilen rakamlar elde edilmiştir.

Tablo 6.1. İzmit sınırları içindeki atık kızartma yağı toplanan firmaların bölgelere göre dağılımı

Bölge İsmi	Firma Sayısı
Saraybahçe	383
Bekirpaşa	120
Alikahya	29
Kuruçeşme	16
Akmeşe	4
Toplam=552	

Tablo 6.2. İzmit sınırları içinde oluşan atık kızartma yağı miktarları ve belediye araçlarında tüketilen benzin ve motorin miktarı

	2009 (kg)	2010 (kg)	2011 (kg)	2012 (kg)
Ocak	4200	10760	6435	10031
Şubat	5312	8950	8216	9810
Mart	5875	12335	7070	10245
Nisan	5386	11132	9663	10245
Mayıs	5590	8680	14315	10825
Haziran	8540	8500	10370	8665
Temmuz	8655	6970	10620	8345
Ağustos	5920	7445	9030	10871
Eylül	5740	6414	8730	7430
Ekim	6397	7760	10360	11250
Kasım	7138	9123	12895	11930
Aralık	11760	7644	11150	11450
Toplam	80513	105713	118854	121097
Benzin (litre)	13499	19962	18330	21438
Motorin (litre)	331296	570733	729137	671040

Tablo 6.2 incelendiğinde, atık kızartma yağı miktarının her geçen yıl düzenli olarak arttığı görülmektedir. 2009 yılından 2012 yılına %50,4’lük bir artış olmuştur. Toplanan atık kızartma yağlarının yoğunluğu ortalama olarak 0,92 kg/l kabul

edilirse, 2012 yılı için işletmelerde 132000 litrelik bir atık kızartma yağının oluştuğu anlaşılmaktadır. İşletmelere ilave olarak, evlerde de büyük miktarlarda atık kızartma yağı oluşmaktadır. İzmit Belediye sınırları içerisinde 52 mahallede 110410 hanede 375920 kişi yaşamaktadır. Her hanede bir ayda 0,25 litre atık kızartma yağı oluştuğu kabul edilirse, hanelerde bir yılda yaklaşık 331230 litrelik bir atık kızartma yağı potansiyelinin olduğu görülmektedir. Bu yağın, 4. bölümde belirtildiği gibi AB ülkelerindeki atık kızartma yağı toplayabilme oranı olan, %50'sinin toplanabileceği öngörülürse hanelerden bir yılda 165615 litre atık kızartma yağının elde edilebileceği anlaşılmaktadır. Bu miktar, işletmelerden toplanan 132000 litreye eklendiğinde 297615 litrelik bir rakam elde edilmektedir. Bu atık kızartma yağı hammaddesi %80'lik bir ürün eldesiyle biyodizele dönüştürülürse yaklaşık 240000 litrelik bir biyodizelin atık kızartma yağlarından elde edilebileceği görülmektedir.

Tablo 6.2'nin son iki satırında görüldüğü gibi, İzmit Belediyesi araçlarında tüketilen motorin miktarı benzin miktarına göre çok daha fazladır. Örneğin; 2012'de benzinden 31,3 kat daha fazla motorin tüketilmiştir. Ayrıca, dikkat çeken bir nokta da motorin tüketimindeki artışın benzin tüketimindeki artıştan daha fazla olmasıdır. 2009-2012 yılları arasında benzin tüketimi 1,59 kat artarken motorin tüketimi yaklaşık 2 kat artmıştır. Buradan motorin ve benzin tüketimleri arasındaki makasın ilerleyen yıllarda daha da artabileceği anlaşılmaktadır. Belediye araçlarının 2012 yılındaki motorin tüketimi (671040 litre) ve atık kızartma yağlarından üretilebilecek biyodizel miktarı (240000 litre) karşılaştırıldığında, belediye araçlarının yıllık motorin ihtiyacının yaklaşık %36'sının atık kızartma yağı kökenli biyodizel ile karşılanabileceği anlaşılmaktadır.

6.2. Atık Kızartma Yağlarının Karakterizasyonu

Biyodizel üretiminde kullanılacak hammaddenin fiziksel-kimyasal özellikleri, biyodizelin yakıt özellikleri için kritik bir öneme sahiptir. Transesterifikasyon reaksiyonu sırasında hammaddenin yağ asidi dağılımı önemli bir değişikliğe uğramamakta ve dolayısıyla hammaddenin özellikleri büyük oranda üretilen biyodizelin yakıt özelliklerinde kendisini göstermektedir. Ayrıca, biyodizel üretiminde kullanılacak reaksiyon parametrelerini belirleyebilmek için de hammadde özelliklerini bilmek gereklidir. İşlenecek olan hammaddenin yağ asidi dağılımı tespit

edilerek mol ağırlığı hesaplanmalı ve buradan da kullanılması gereken alkol miktarı belirlenmelidir. Ayrıca, hammaddenin SYA içeriği de çok önemli bir özelliktir. Dolayısıyla, yakıt kalitesinde bir biyodizel üretebilmek için hammaddenin karakteristiğinin belirlenmesi hayati bir önem arz etmektedir.

Kızartma yağlarının karakteristiği konusunda gerek numune sayısı ve gerekse ölçülen özellik sayısı noktasında geniş kapsamlı çalışma sayısı çok sınırlıdır. Bu nedenle, bu doktora çalışmasının bir bölümünde atık kızartma yağlarının karakterizasyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma için 70 adet atık kızartma yağı numunesinin viskozite, yoğunluk, TPM, asit değeri, iyot değeri, peroksit değeri, sabunlaşma değeri, ısıl değer olmak üzere 8 farklı özelliği saptanmış ve yağ asidi dağılımları çıkartılmıştır. Ayrıca, incelenen tüm fiziksel-kimyasal özelliklerin birbirleriyle olan korelasyon katsayıları hesaplanmıştır. Bununla birlikte; Tablo 6.3'den anlaşılacağı gibi, tüm atık kızartma yağları için genel olarak hesaplanan korelasyon katsayıları (iyot ve doymuşluk değerleri arasındaki hariç) anlamlı ve literatürde ifade edilen ilişkiler göstermemişlerdir.

Tablo 6.3. Tüm atık kızartma yağları için hesaplanan genel korelasyon katsayıları

Özellikler	Yoğunluk	Viskozite	Asit D.	İyot D.	Per. D.	Sabun. D.	TPM	Doymuşluk	Isıl D.
Yoğunluk	1,000	0,032	-0,150	0,673	0,282	-0,516	0,625	-0,703	-0,287
Viskozite	0,032	1,000	0,363	-0,618	-0,298	0,390	0,599	0,568	-0,428
Asit D.	-0,150	0,363	1,000	-0,433	-0,112	0,204	0,428	0,440	-0,201
İyot D.	0,673	-0,618	-0,433	1,000	0,387	-0,633	-0,009	-0,961	0,101
Per. D.	0,282	-0,298	-0,112	0,387	1,000	-0,166	-0,022	-0,382	-0,068
Sabun. D.	-0,516	0,390	0,204	-0,633	-0,166	1,000	-0,065	0,660	-0,083
TPM	0,625	0,599	0,428	-0,009	-0,022	-0,065	1,000	-0,023	-0,518
Doymuşluk	-0,703	0,568	0,440	-0,961	-0,382	0,660	-0,023	1,000	-0,131
Isıl D.	-0,287	-0,428	-0,201	0,101	-0,068	-0,083	-0,518	-0,131	1,000

Korelasyon katsayılarının genel olarak çok küçük değerlerde kaldığı görülmektedir. Bu durum, karakterize edilen yağların heterojenliğini yani fiziksel-kimyasal özellikler bakımından birbirlerinden büyük farklılıklar gösterdiğini ifade etmektedir. Nitekim kızartma yağları farklı işletmelerde farklı şartlarda (kızartma sıcaklığı,

kızartma süresi, kızartıcı türü ve şekli, yeni yağ eklenip eklenmemesi, kızartılan gıdanın türü vb.) kullanıldıklarından farklı özelliklere sahip olacaktırlar. Bu farklılıkları en aza indirebilmek amacıyla atık kızartma yağlarının toplandığı işletmeler; fast foodlar, hastaneler, pastaneler, restaurant-lokantalar, balık restaurantları, oteller ve okul-dershane kantinleri olmak üzere 7 farklı kategoriye ayrılmışlardır. Böylece toplam 70 adet atık kızartma yağı örneği; fast-foodlardan 17, hastanelerden 7, pastanelerden 9, restaurant-lokantalardan 7, balık restaurantlarından 14, otellerden 8 ve kantinlerden 8 adet olmak üzere alt gruplara bölünmüştür. Her atık kızartma yağı, bu kategorilere göre kendi içerisinde karakterize edilmiş ve korelasyon katsayıları spesifik olarak hesaplanmıştır.

Karakterizasyon çalışması yapılan atık kızartma yağı numuneleri, toplandıkları işletme türlerine göre (fast-foodlar FF, okul-dershane kantinleri K, oteller O, hastaneler H, restaurant-lokantalar R-L, balık restaurantları BR, pastaneler P) kodlanarak simgelenmişlerdir.

6.2.1. Fast-foodlardan toplanan atık kızartma yağları

Fast-foodlardan toplanan 17 adet numunenin analiz sonuçları Tablo 6.4'de görölmektedir. Tabloya bakıldığında ilk dikkat çeken FF-1 ve FF-13 kodlu örneklerin TPM değerlerinin (sırasıyla %30,0 ve 25,5) yönetmelikte verilen %25'lik üst limiti aşarak gıda üretiminde kullanılamaz durumda olduklarıdır. En yüksek TPM'ye sahip FF-1 örneğinin, peroksit (50,61 meq/kg) ve asit değerleri (17,85 mg KOH/g) bakımından da ilk, yoğunluk ($923,7 \text{ kg/m}^3$) bakımından ise üçüncü sırada olduğu görölmektedir. Asit değeri kendisine en yakın olan FF-7 kodlu örneğin (9,44 mg KOH/g) hemen hemen iki katıdır. Bununla birlikte, en düşük sabunlaşma değeri de bu numuneye aittir.

Fast-foodlardan toplanan atık kızartma yağları arasında %25,5 TPM içeriği ile üst sınırı aşan iki yağdan biri olan FF-13 numunesinin, en yüksek yoğunluk ($927,4 \text{ kg/m}^3$) ve ikinci en yüksek viskozite ($46,66 \text{ mm}^2/\text{s}$) değerlerine sahip olması dikkat çekicidir. Bu örneğin sabunlaşma değeri de, yüksek TPM'li FF-1 örneğinde olduğu gibi, düşük çıkarak en küçük ikinci değere sahip olmuştur. Bununla birlikte; bu atık kızartma yağının 0,85 mg KOH/g ile en düşük asit değerine sahip olması beklenmedik bir sonuç olmuştur. Beklenen, TPM içeriğini yükselten oksidasyon ve

hidroliz reaksiyonlarının asit değerini de artırmasıdır. Bu durum bu yağ için ana bozunma reaksiyonunun polimerizasyon olduğu ve oluşan düşük mol ağırlıklı uçucu serbest yağ asitlerinin yüksek sıcaklığın etkisiyle uçarak yağı terk etmiş olabileceği şeklinde yorumlanabilir.

Tablo 6.4. Fast-foodlardan toplanan atık kızartma yağlarının karakterizasyonu

Numune Kodu	Yoğunluk (kg/m ³ , 15 °C)	Viskozite (mm ² /s, 40 °C)	Asit Değeri (mg KOH/g)	İyot Değeri (g I ₂ /100g)	Peroksit Değeri (meq/kg)	Sabunlaşma Değeri (mgKOH/g)	TPM (%)	Isıl Değer (kJ/kg)
FF-1	923,7	42,28	17,85	85,53	50,61	189,17	30,0	39223
FF-2	919,4	39,81	3,74	82,29	33,78	194,08	16,0	39259
FF-3	919,1	40,14	5,13	104,95	15,69	198,11	16,5	39441
FF-4	918,3	39,39	4,46	75,60	9,49	199,02	14,5	39833
FF-5	919,6	41,76	9,20	78,37	21,66	195,72	18,5	39312
FF-6	920,7	44,47	8,62	52,17	19,05	208,18	19,5	39741
FF-7	919,0	43,65	9,44	49,09	5,89	198,01	20,5	39336
FF-8	918,3	42,37	2,64	66,48	36,84	204,01	15,5	39090
FF-9	927,3	51,44	1,78	95,38	50,42	200,26	24,5	39007
FF-10	921,4	44,37	2,15	65,88	15,26	200,09	16,5	39372
FF-11	920,1	40,79	0,68	77,03	12,66	199,49	15,0	39421
FF-12	919,0	42,30	1,00	54,47	17,66	197,04	16,5	39966
FF-13	927,4	46,66	0,85	109,77	20,72	189,93	25,5	39450
FF-14	920,9	39,99	1,27	87,67	22,89	191,89	17,5	39442
FF-15	919,7	42,92	1,50	57,76	14,66	199,64	14,5	39311
FF-16	916,5	42,78	1,90	61,42	14,20	199,65	13,5	39502
FF-17	917,4	43,65	2,26	50,88	19,74	200,32	16,0	40000

FF-9 kodlu numunenin TPM değerinin de (%24,5) hemen hemen üst sınırdaki olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca bu örneğin en yüksek viskozite (51,44 mm²/s) ve ikinci en yüksek yoğunluk (927,3 kg/m³) değerlerine sahip olması dikkat çekicidir. TPM bakımından birinci ve üçüncü sırada bulunan FF-1 ve FF-9 kodlu yağların, oksidatif bozunmanın göstergesi olan peroksit değerleri hemen hemen aynı (sırasıyla 50,61 ve 50,42 meq/kg) ve ilk iki sırada yer alırken, FF-13 örneğinin (TPM içeriği %25,5) peroksit değeri 20,72 meq/kg ile yedinci sırada yer almaktadır.

TPM içeriği en düşük çıkan (%13,5) FF-16 numunesinin yoğunluk değeri de (916,5 kg/m³) en düşük çıkmıştır. En düşük peroksit değerine sahip (5,89 meq/kg) FF-7, %20,5'lik TPM içeriği ile dördüncü sıradadır. Bu örneğin asit değeri de (9,44 mg/KOH) ikinci sıradadır. Bu sonuçlar, TPM ve asit değerini yükselten bozunma reaksiyonlarının oksidasyondan ziyade hidroliz ve polimerizasyon kaynaklı olabileceğini göstermektedir.

Fast-foodlardan toplanan atık kızartma yağlarının yağ asidi dağılımları Tablo 6.5’de gösterilmiştir. Doymamışlığın bir göstergesi olan iyot değeri bakımından en küçük olan FF-7 (49,09 gI₂/100g), FF-6 (52,17 gI₂/100g) ve FF-15 (57,76 gI₂/100g) numunelerinin en yüksek doymuş yağ asidi içeriklerine sahip olmaları (sırasıyla %46,27, %47,50 ve %45,92) beklenen sonuçlardır.

Tablo 6.5. Fast-foodlardan toplanan atık kızartma yağlarının % yağ asidi dağılımları

Numune Kodu	C 14:0	C 16:0	C 16:1	C 18:0	C 18:1	C 18:2	C 18:3	C 20:0	C 22:0	Doymuşluk
FF-1	0,64	25,04	0,25	4,28	37,94	30,03	0,19	0,15	0,32	30,44
FF-2	0,77	29,12	0,23	4,37	37,45	26,23	0,21	0,15	0,26	34,68
FF-3	0,70	25,64	0,20	3,86	43,23	24,31	0,27	0,09	0,31	30,61
FF-4	0,70	25,95	0,18	3,90	43,57	23,64	0,26	0,18	0,30	31,03
FF-5	0,74	27,61	0,20	3,93	42,75	22,80	0,28	0,18	0,27	32,73
FF-6	1,15	41,44	0,17	4,77	40,36	10,29	0,18	0,14	-	47,50
FF-7	1,05	40,64	0,20	4,37	42,10	9,96	0,17	0,15	0,06	46,27
FF-8	0,97	33,36	0,19	4,24	41,92	17,64	0,19	0,16	0,14	38,88
FF-9	0,49	16,24	0,29	5,08	37,62	38,02	0,13	0,16	0,56	22,54
FF-10	0,99	34,48	0,26	4,93	40,00	17,28	0,15	0,15	0,17	40,71
FF-11	0,98	32,71	0,21	4,33	38,68	21,16	0,15	0,14	0,20	38,36
FF-12	1,04	36,93	0,18	4,71	41,45	13,79	0,14	0,16	0,12	43,02
FF-13	0,27	11,20	0,22	3,75	35,83	47,36	-	0,15	0,58	15,96
FF-14	0,69	26,28	0,17	4,00	36,30	30,85	0,15	0,14	0,31	31,43
FF-15	1,02	40,20	0,21	4,49	40,91	11,61	0,15	0,14	0,06	45,92
FF-16	1,03	40,10	0,19	4,43	41,18	11,47	0,15	0,15	0,06	45,77
FF-17	0,94	34,47	0,20	4,59	39,92	18,04	0,17	0,15	0,19	40,35

Yoğunluk ve viskozitenin, yağın doymuşluğu ile arttığı literatürde kabul edilen bir olgudur. Bununla birlikte; fast-food atık yağları içinde en yüksek viskozite (51,44 mm²/s) ve ikinci en yüksek yoğunluk (927,3 kg/m³) değerlerine sahip FF-9 kodlu örneğin %22,54 doymuşluk ile en düşük ikinci, en yüksek yoğunluğa sahip (927,4 kg/m³) FF-13’ün de %15,96 doymuşluk ile en sonuncu sırada yer almıştır.

TPM değerleri bakımından ilk üç sırada yer alan FF-1, FF-13 ve FF-9 atık kızartma yağı örnekleri doymuşluk bakımından son üçte yer almaktadırlar. Bu örneklerin TPM ve bunun yanında yoğunluk ve viskozite değerlerini artıran, yağ asidi dağılımı ile belirleyemediğimiz daha farklı yağ asitleri (doymamış yağ asitlerinin trans izomerleri

gibi) olabilir. Literatürde trans doymamış yağ asitlerinin, doymuş yağ asitlerinden daha yüksek viskoziteye sahip olduğunu belirten çalışmalar bulunmaktadır [128-131]. Fast-foodlardan toplanan atık kızartma yağı numunelerinin tespit edilen fiziksel-kimyasal özellikleri arasındaki korelasyon katsayıları Tablo 6.6'de verilmektedir.

Tablo 6.6. Fast-foodlardan toplanan atık kızartma yağları için hesaplanan korelasyon katsayıları

Özellikler	Yoğunluk	Viskozite	Asit D.	İyot D.	Per. D.	Sabun. D.	TPM	Doymuşluk	Isıl D.
Yoğunluk	1,000	0,730	0,040	0,598	0,537	-0,370	0,803	-0,725	-0,352
Viskozite	0,730	1,000	-0,106	0,114	0,381	0,162	0,532	-0,262	-0,353
Asit D.	0,040	-0,106	1,000	-0,068	0,300	-0,199	0,575	0,044	-0,127
İyot D.	0,598	0,114	-0,068	1,000	0,391	-0,566	0,418	-0,931	-0,317
Per. D.	0,537	0,381	0,300	0,391	1,000	-0,233	0,609	-0,447	-0,607
Sabun. D.	-0,370	0,162	-0,199	-0,566	-0,233	1,000	-0,482	0,596	0,126
TPM	0,803	0,532	0,575	0,418	0,609	-0,482	1,000	-0,543	-0,325
Doymuşluk	-0,725	-0,262	0,044	-0,931	-0,447	0,596	-0,543	1,000	0,260
Isıl D.	-0,352	-0,353	-0,127	-0,317	-0,607	0,126	-0,325	0,260	1,000

Yoğunluk için en yüksek korelasyon katsayısı 0,803 ile TPM için tespit edilmiştir. Ayrıca, yoğunluk; viskozite ve doymuşluk ile (korelasyon katsayıları sırasıyla $r = 0,730$ ve $r = -0,725$) önemli korelasyonlar göstermiştir. Viskozitenin, yoğunluktan sonraki ($r = 0,730$) en anlamlı korelasyonu TPM ile gösterdiği ($r = 0,532$) anlaşılmaktadır.

Isıl değer ile diğer özellikler arasındaki en dikkat çekici korelasyon $r = -0,607$ ile peroksit değeri arasındadır. TPM ile en yüksek korelasyonlar 0,830, 0,609, 0,575 ve 0,532'lik katsayılar ile sırasıyla yoğunluk, peroksit değeri, asit değeri ve viskozite arasındadır. Asit değeri için en anlamlı korelasyon TPM ile ($r = 0,575$) görülmektedir. Peroksit değeri ile TPM ve yoğunluk arasında pozitif (korelasyon katsayıları sırasıyla $r = 0,609$ ve $r = 0,537$), ısıl değer ile negatif yönlü ($r = -0,607$) dikkat çeken korelasyonlar tespit edilmiştir. Doymuşluk ile en önemli korelasyonun iyot değeri arasında ($r = -0,931$) olduğu anlaşılmaktadır. İyot sayısı toplam doymamışlığın bir göstergesi olduğu için bu beklenen bir sonuçtur. Sabunlaşma

değeri ile diğer özellikler arasındaki korelasyonların en anlamlıları $r = 0,596$ ve $r = -0,566$ 'lık katsayılar ile sırasıyla doymuşluk ve iyot sayıları için görülmektedir.

6.2.2. Hastanelerden toplanan atık kızartma yağları

Hastane atık yağlarının analizleri sonucu elde edilen ve Tablo 6.7'de gösterilen verilere bakıldığında en belirgin sonuç; H-5 kodlu numunenin %29'luk TPM değeridir. Yine bu numunenin en yüksek yoğunluk ($931,1 \text{ kg/m}^3$), viskozite ($47,24 \text{ mm}^2/\text{s}$) ve en düşük iyot değerlerine ($97,30 \text{ g I}_2/100\text{g}$) sahip olması beklenen sonuçlardır. En dikkat çekici husus, bu örneğin analizi gerçekleştirilen tüm atık yağlar arasında 930 kg/m^3 'lü değer alan tek numune olmasıdır. Diğer tüm örneklerin yoğunlukları 922 kg/m^3 civarı değerler almışlardır. Yüksek TPM'nin göstergesi olduğu yüksek bozunmuşluk durumu, bize bu yağın peroksit değerinin de yüksek çıkacağı sonucunu bekletirken $20,82 \text{ meq/kg}$ ile beşinci sırada olmuştur. Bu durum, yağın maruz kaldığı termal oksidasyon neticesinde ilk aşamada oluşan hidro peroksitlerin parçalandığı şeklinde açıklanabilir.

Asit değerleri birbirlerine yakın ve hepsi $1,0 \text{ mgKOH/g}$ 'nin altında olmakla birlikte, en yüksek değer $0,93 \text{ mgKOH/g}$ ile H-1 örneğinde tespit edilmiştir. Beklenmedik olan en yüksek asit değerine sahip bu örneğin %13,5 ile en düşük TPM'ye sahip olmasıdır. %23 TPM içeriği ile ikinci sırada olup yasal üst sınıra oldukça yakın olan H-2, yoğunluk ($927,3 \text{ kg/m}^3$) ve viskozite ($39,91 \text{ mm}^2/\text{s}$) bakımından da ikinci sıradadır. Sabunlaşma değerleri birbirine oldukça yakın olup hepsi de 200 mg KOH/g 'nin altındadır. TPM'si %29,0 (en yüksek) olan numunenin sabunlaşma değeri ($188,21 \text{ mg KOH/g}$) ile %13,5 (en düşük) olan numunenin sabunlaşma değeri ($184,89 \text{ mg KOH/g}$) arasında yalnızca $3,32 \text{ mg KOH/g}$ 'lık bir fark bulunmaktadır.

Tablo 6.7. Hastanelerden toplanan atık kızartma yağlarının karakterizasyonu

Numune Kodu	Yoğunluk (kg/m^3 , $15 \text{ }^\circ\text{C}$)	Viskozite (mm^2/s , $40 \text{ }^\circ\text{C}$)	Asit Değeri (mg KOH/kg)	İyot Değeri ($\text{g I}_2/100\text{g}$)	Peroksit Değeri (meq/kg)	Sabunlaşma Değeri (mgKOH/g)	TPM (%)	Isıl Değer (kJ/kg)
H-1	923,1	34,80	0,93	119,81	7,75	184,89	13,5	39650
H-2	927,3	39,91	0,50	124,28	26,65	188,37	23,0	39322
H-3	924,2	34,81	0,65	126,90	10,74	198,91	15,5	39498
H-4	923,1	35,18	0,25	121,13	28,41	191,94	14,0	39689
H-5	931,1	47,24	0,52	97,30	20,82	188,21	29,0	38925
H-6	922,6	34,26	0,33	126,55	32,60	184,98	14,5	39662
H-7	922,4	33,80	0,10	123,87	42,30	188,25	14,5	39626

Hastanelerden toplanan atık kızartma yağlarının tamamı ayçiçeği yağı olduğundan, Tablo 6.8’de görüldüğü gibi, yağ asidi dağılımları ve doymuşlukları birbirine oldukça yakındır. Bununla birlikte; küçük de olsa dikkat çeken sonuçlar şu şekilde sıralanabilir; 7,75 meq/kg ile en düşük peroksit değerine sahip olan H-1 örneğinin en yüksek linolenik asit (C 18:3) içeriğine sahip olması düşük oksidatif bozunmayı göstermektedir.

Tablo 6.8. Hastanelerden toplanan atık kızartma yağlarının % yağ asidi dağılımları

Firma Kodu	C 14:0	C16:0	C 16:1	C 18:0	C 18:1	C18:2	C 18:3	C 20:0	C 22:0	Doymuşluk
H-1	0,32	8,65	0,46	4,90	28,40	55,55	0,34	0,17	0,54	14,59
H-2	0,13	7,80	0,21	3,64	26,47	60,12	0,07	0,14	0,60	12,50
H-3	0,08	6,45	0,14	3,82	30,46	57,67	0,06	0,13	0,67	11,15
H-4	0,13	6,72	0,23	3,60	36,75	48,61	0,08	0,47	0,55	11,47
H-5	0,24	9,06	0,16	4,05	34,18	50,60	-	0,14	0,61	14,10
H-6	0,08	6,32	0,13	3,12	33,21	55,31	0,31	0,15	0,61	10,29
H-7	0,08	6,61	0,12	3,25	32,72	55,68	-	0,16	0,62	10,71

Düşük iyot değerine sahip H-5 numunesinin doymuşluğunun yüksek çıkması doğal bir sonuçtur. Bununla birlikte; en yüksek doymuş yağ asidi içeriğine sahip H-1’in bu özelliği kendisini iyot sayısında göstermemiştir. Yüksek bozunmuşluk ve doymuşluktaki H-5 atık kızartma yağının, ısıl değerinin 38925 kJ/kg ile en düşük çıkması (ısıl değer doymuşluk ile artacağından) şaşırtıcı olmuştur.

Hastanelerden toplanan atık kızartma yağlarının ölçülen özellikleri için Tablo 6.9’da verilen korelasyon katsayıları hesaplanmıştır. Yoğunluk ile TPM ($r = 0,987$) ve viskozite ($r = 0,986$) arasında neredeyse bire birlik pozitif korelasyon olduğu görülmektedir. Negatif yönde ise ısıl değer ($r = -0,986$) ve iyot değeri ($r = -0,807$) ile anlamlı korelasyonlar tespit edilmiştir. Viskozite, $r = 0,978$ ’lik katsayı ile, TPM ile oldukça kuvvetli bir korelasyon göstermektedir. TPM’yi artıran bozunma reaksiyonlarının viskoziteyi de artırdığı literatürde belirtilen bir durumdur [30]. Ayrıca viskozitenin ısıl değer ve iyot değeri ile de (korelasyon katsayıları sırasıyla $r = -0,971$ ve $r = -0,880$) negatif yönlü önemli korelasyonlara sahip olduğu anlaşılmaktadır. Viskoziteyi artıran doymuşluk, iyot değerini azalttığından bu kuvvetli negatif korelasyon teorik olarak beklenen bir sonuç olmuştur. Asit değeri ile diğer özellikler arasındaki korelasyon katsayıları içerisinde en önemli olanı peroksit değeri ($r = -0,944$) için tespit edilmiştir. Ayrıca 0,720’lik katsayı ile doymuşluk için

de anlamlı bir benzeşim görülmektedir. Bozunma reaksiyonları ile asit değeri ve doymuşluğun arttığı literatürde [30, 34, 37] ifade edilen bulgular olduğundan bu teorik olarak açıklanabilir bir sonuçtur.

Tablo 6.9. Hastanelerden toplanan atık kızartma yağları için hesaplanan korelasyon katsayıları

Özellikler	Yoğunluk	Viskozite	Asit D.	İyot D.	Per. D.	Sabun. D.	TPM	Doymuşluk	Isıl D.
Yoğunluk	1,000	0,986	0,201	-0,807	-0,205	0,001	0,987	0,570	-0,986
Viskozite	0,986	1,000	0,144	-0,880	-0,141	-0,105	0,978	0,589	-0,971
Asit D.	0,201	0,144	1,000	-0,144	-0,944	0,004	0,086	0,720	-0,168
İyot D.	-0,807	-0,880	-0,144	1,000	0,169	0,195	-0,775	-0,656	0,816
Per. D.	-0,205	-0,141	-0,944	0,169	1,000	-0,282	-0,062	-0,626	0,173
Sabun. D.	0,001	-0,105	0,004	0,195	-0,282	1,000	-0,072	-0,310	-0,027
TPM	0,987	0,978	0,086	-0,775	-0,062	-0,072	1,000	0,491	-0,979
Doymuşluk	0,570	0,589	0,720	-0,656	-0,626	-0,310	0,491	1,000	-0,519
Isıl D.	-0,986	-0,971	-0,168	0,816	0,173	-0,027	-0,979	-0,519	1,000

İyot değeri $r = -0,775$ ve $r = -0,656$ katsayıları ile sırasıyla TPM ve doymuşluk ile negatif yönlü anlamlı korelasyonlar göstermektedir. Bunlar beklenen sonuçlardır. Bununla birlikte, iyot ve ısıl değerleri arasındaki pozitif yönlü dikkat çeken korelasyon ($r = 0,816$) beklenmedik bir durumdur. Isıl değeri artıran doymuş yağ asitleri iyot değerini düşürdüğünden, teorik olarak bu iki özellik arasında negatif bir korelasyon beklenmekteydi. TPM ile ısıl değer arasında negatif yönlü oldukça kuvvetli ($r = -0,979$) bir korelasyon görünmektedir. Sabunlaşma değeri ile diğer özellikler arasında önemli sayılabilecek bir korelasyon tespit edilmemiştir.

6.2.3. Pastanelerden toplanan atık kızartma yağları

Pastanelerden toplanan 9 adet numunenin analiz sonuçlarının verildiği Tablo 6.10'dan anlaşılacağı gibi; pastanelerden toplanan tüm atık kızartma yağı örneklerinin TPM değerleri müsaade edilen üst limitin oldukça altındadır. Ayrıca asit değerinin de oldukça düşük olduğu görülmektedir. Analizi gerçekleştirilen pastanelerden toplanan atık kızartma yağlarının içinde yalnızca P-6 ve P-7 kodlu örnekler hidrojenize yağlar diğerleri ise ayçiçeği yağlarıdır. Bu durum kendisini iyot değerleri ve yağ asidi dağılımında net bir şekilde göstermektedir.

Diğer 7 atık yağın doymuşluk değerleri yaklaşık %11 civarında iken P-6 ve P-7'nin doymuşlukları sırasıyla %46,11 ve %45,79 olarak tespit edilmiştir. Bu yağların peroksit değerleri de (sırasıyla 8,09 ve 12,78 meq/kg) diğer yağlara oranla oldukça düşüktür. Hidrojenizasyon ile doymuş yağ asitlerinin artması sonucu, bu yağlar daha yüksek bir oksidatif kararlılık göstermişlerdir. Ayrıca en yüksek viskoziteler (41,54 ve 40,78 mm²/s) ve en düşük yoğunluklar (914,7 ve 915,7 kg/m³) bu iki hidrojenize yağ için tespit edilmiştir.

Tablo 6.10. Pastanelerden toplanan atık kızartma yağlarının karakterizasyonu

Numune Kodu	Yoğunluk (kg/m ³ , 15 °C)	Viskozite (mm ² /s, 40 °C)	Asit Değeri (mg KOH/kg)	İyot Değeri (g I ₂ /100g)	Peroksit Değeri (meq/kg)	Sabunlaşma Değeri (mgKOH/g)	TPM (%)	Isıl Değer (kJ/kg)
P-1	923,7	34,28	0,39	124,09	93,94	191,42	12,0	40336
P-2	923,2	32,85	0,22	126,54	74,22	191,06	16,0	39466
P-3	923,8	39,89	0,56	141,26	55,92	203,83	16,0	39632
P-4	922,3	33,79	0,17	120,86	200,38	192,42	11,5	39276
P-5	922,2	32,47	0,32	124,69	12,96	192,61	12,5	39656
P-6	915,7	40,78	0,29	58,88	8,09	199,19	10,0	39516
P-7	914,7	41,54	0,65	59,74	12,78	201,27	11,0	39583
P-8	920,6	32,95	0,08	127,93	16,77	190,37	11,0	39676
P-9	921,3	33,23	0,16	128,31	12,89	191,04	14,0	39620

200,38 meq/kg'lık peroksit değeri ile büyük farkla birinci durumda olan P-4 numunesinin (analiz edilen 70 atık yağ numunesi içinde de ilk sırada) %11,5 ile düşük bir TPM'ye sahip olması beklenmedik bir sonuç olmuştur. En yüksek doymuşluğa sahip P-6 ile en düşük doymuşluğa sahip P-5 numunelerinin ısıl değerlerinin neredeyse aynı oldukları (sırasıyla 39516 kJ/kg ve 39656 kJ/kg) görülmektedir. Bununla birlikte; teorik olarak, yüksek doymuşluk sonucu ısıl değerin de artması beklenmektedir [23-25].

Pastanelerden toplanan atık kızartma yağlarının yağ asidi dağılımları Tablo 6.11'de gösterilmektedir. Tablo 6.10 ve Tablo 6.11 dikkatle incelendiklerinde miristik (C 14:0), palmitik (C 16:0), oleik (C 18:1) ve linoleik (C 18:2) yağ asitlerinin, viskozite ve yoğunluk üzerindeki etkileri açık bir şekilde görülmektedir. P-6 ve P-7 örneklerinin diğerlerine göre 5-6 kat daha az linoleik asit, 7-8 kat daha fazla palmitik asit içeriğine sahip oldukları ve ayrıca %1 kadar da miristik asit içerdikleri görülmektedir. Doymuşluk değerleri de diğer örneklere oranla 4 kat daha fazladır.

Bunların sonucunda bu iki atık kızartma yağı numunesi; yüksek viskozite, düşük yoğunluk ve iyot değerlerine sahiptirler.

Tablo 6.11. Pastanelerden toplanan atık kızartma yağlarının % yağ asidi dağılımları

Numune Kodu	C 14:0	C16:0	C 16:1	C 18:0	C 18:1	C18:2	C 18:3	C 20:0	C 22:0	Doymuşluk
P-1	0,08	6,97	0,11	3,70	30,94	56,57	0,22	0,15	0,60	11,50
P-2	0,08	6,38	0,12	4,56	26,83	60,83	0,40	0,15	0,65	11,81
P-3	0,12	7,92	0,20	2,96	43,12	44,55	0,23	0,17	0,54	11,70
P-4	0,10	6,87	0,14	3,86	36,85	50,60	0,09	0,16	0,68	11,68
P-5	0,07	6,17	0,14	3,30	31,05	56,17	0,62	0,27	0,56	10,38
P-6	1,07	40,68	0,21	4,21	41,26	10,94	0,18	0,15	-	46,11
P-7	1,07	39,72	0,27	4,75	41,56	10,84	0,18	0,15	0,09	45,79
P-8	0,09	6,63	0,13	3,19	34,55	54,16	-	0,15	0,63	10,69
P-9	0,08	6,86	0,15	3,16	32,76	55,70	-	0,15	0,62	10,87

Pastanelerden toplanan atık yağların karakterizasyon çalışmalarından elde edilen sonuçların birbirleriyle olan korelasyonları Tablo 6.12’de gösterildiği gibi belirlenmiştir. Yoğunluk ile doymuşluk arasındaki kuvvetli negatif korelasyon ($r = -0,939$) beklenen bir sonuçtur. Aynı anlamda, yoğunluğun iyot değeri ile ($r = 0,947$) önemli bir pozitif korelasyon göstermesi kendi içinde tutarlı ve beklenen bir durumdur. Ayrıca yoğunluk ve viskozite arasında negatif dikkat çekici bir korelasyon ($r = -0,664$) görülmektedir. Viskozite en kuvvetli korelasyonu sabunlaşma sayısı ($r = -0,936$) ile göstermiştir. Doymuşluk ile arasındaki kuvvetli pozitif ($r = 0,816$) ve iyot değeri ile arasındaki anlamlı negatif ($r = -0,701$) korelasyonlar beklenen bulgulardır. Viskozitenin asit değeri ile anlamlı pozitif korelasyona ($r = 0,748$) sahip olması, bozunma reaksiyonlarının her ikisini de artırdığı bilindiğinden anlaşılır bir durumdur.

Tablo 6.12. Pastanelerden toplanan atık kızartma yağları için hesaplanan korelasyon katsayıları

Özellikler	Yoğunluk	Viskozite	Asit D.	İyot D.	Per. D.	Sabun. D.	TPM	Doymuşluk	Isıl D.
Yoğunluk	1,000	-0,664	-0,280	0,947	0,472	-0,440	0,657	-0,939	0,259
Viskozite	-0,664	1,000	0,748	-0,701	-0,272	0,936	-0,207	0,816	-0,102
Asit D.	-0,280	0,748	1,000	-0,365	-0,182	0,810	0,094	0,467	0,224
İyot D.	0,947	-0,701	-0,365	1,000	0,318	-0,461	0,649	-0,981	0,176
Per. D.	0,472	-0,272	-0,182	0,318	1,000	-0,230	0,074	-0,372	-0,152
Sabun. D.	-0,440	0,936	0,810	-0,461	-0,230	1,000	0,032	0,606	-0,163
TPM	0,657	-0,207	0,094	0,649	0,074	0,032	1,000	-0,548	-0,061
Doymuşluk	-0,939	0,816	0,467	-0,981	-0,372	0,606	-0,548	1,000	-0,181
Isıl D.	0,259	-0,102	0,224	0,176	-0,152	-0,163	-0,061	-0,181	1,000

Asit değeri ile diğer özellikler arasındaki en kuvvetli korelasyonun sabunlaşma değeri ($r = 0,810$) ile olduğu görülmektedir. İyot değeri ile doymuşluk arasındaki kuvvetli negatif korelasyon ($r = -0,981$), bunlar birbirleri ile ters özellikler olduğundan doğal bir durumdur. Peroksit değeri ile diğer özellikler arasında dikkat çeken herhangi bir korelasyon bulunmamaktadır.

6.2.4. Restaurant ve lokantalardan toplanan atık kızartma yağları

Restaurant ve lokanta kapsamında değerlendirilen 7 adet numunenin analiz sonuçları Tablo 6.13'de verilmiştir. Tablodaki veriler incelendiğinde, hiçbir örneğin TPM içeriğinin %25'lik üst sınır geçmediği görülmektedir. Ayrıca tüm yağların asit değerleri de oldukça düşüktür. Tablo 6.14, bu kategoride toplanan atık yağların yağ asidi dağılımlarını göstermektedir. Restaurant-lokantalarından toplanan atık yağlar içinde yalnızca RL-7 hidrojenize yağ, diğerleri ise ayçiçeği yağıdır. Bu atık yağın doymuşluğunun %44,71 ile oldukça yüksek ve yoğunluğunun ise 920 kg/m^3 'ün altında olmasından hidrojenize yağ olduğu anlaşılmaktadır. Diğer 6 adet yağı kendi içinde değerlendirmek daha doğru olacaktır.

Tablo 6.13. Restaurant-lokantalarından toplanan atık kızartma yağlarının karakterizasyonu

Numune Kodu	Yoğunluk (kg/m^3 , $15 \text{ }^\circ\text{C}$)	Viskozite (mm^2/s , $40 \text{ }^\circ\text{C}$)	Asit Değeri (mg KOH/kg)	İyot Değeri ($\text{g I}_2/100\text{g}$)	Peroksit Değeri (meq/kg)	Sabunlaşma Değeri (mgKOH/g)	TPM (%)	Isıl Değer (kJ/kg)
RL-1	921,9	34,34	0,37	109,19	85,17	201,54	18,0	39270
RL-2	921,6	34,64	0,63	108,26	20,69	202,22	13,0	39399
RL-3	923,2	35,31	0,88	120,54	20,03	189,74	13,5	39517
RL-4	921,1	33,41	0,22	125,40	7,17	189,86	13,0	39645
RL-5	922,4	35,40	0,54	118,55	27,96	190,41	14,5	39624
RL-6	925,7	40,28	0,27	116,89	25,27	185,98	19,0	39447
RL-7	915,6	41,20	0,30	57,05	7,23	200,00	12,0	39511

%19,0 ile en yüksek TPM'ye sahip olan RL-6'nın en yüksek viskozite ($40,28 \text{ mm}^2/\text{s}$) ve yoğunluk değerlerine ($925,7 \text{ kg/m}^3$) sahip olması beklenen sonuçlardır. Bu numunenin peroksit değeri $25,27 \text{ meq/kg}$ iken TPM'si %18,0 olan (en yüksek ikinci) RL-1'in peroksit değeri $85,17 \text{ meq/kg}$ olmuştur. RL-4 örneğine bakıldığında, en düşük TPM (%13,0), peroksit değeri ($7,17 \text{ meq/kg}$) ve asit değerlerine sahip olduğu ($0,22 \text{ mgKOH/g}$) anlaşılmaktadır. Bu numunenin en düşük doymuşluğa (%10,94) sahip olması anlaşılabilir bir durumdur. Bununla birlikte; RL-4 ile aynı TPM

içeriğine sahip olan RL-2'nin, ayçiçeği yağı kökenli atık kızartma yağları içinde en yüksek doymuşluğa (%15,482) sahip olduğu görülmektedir. Bu iki durum iyot değerlerinden de (RL-4 için 125,40 g I₂/100g ve RL-2 için ise 108,26 g I₂/100g) anlaşılmaktadır.

Tablo 6.14. Restaurant-lokantarlardan toplanan atık kızartma yağlarının % yağ asidi dağılımları

Numune Kodu	C 14:0	C 16:0	C 16:1	C 18:0	C 18:1	C 18:2	C 18:3	C 20:0	C 22:0	Doymuşluk
RL-1	0,20	6,72	0,24	4,41	37,03	50,14	0,35	0,14	0,69	12,16
RL-2	0,24	10,98	0,16	3,62	35,30	48,11	0,15	0,15	0,49	15,48
RL-3	0,10	6,93	0,15	3,94	34,43	52,90	0,11	0,16	0,65	11,79
RL-4	0,09	7,00	0,20	3,13	35,29	53,07	-	0,15	0,58	10,94
RL-5	0,17	9,97	0,67	3,32	33,47	50,44	0,64	0,20	0,45	14,12
RL-6	0,18	9,60	0,17	3,46	35,18	50,00	0,08	0,16	0,58	13,99
RL-7	1,10	39,01	0,16	4,35	41,22	12,17	0,18	0,15	0,10	44,71

Restaurant-lokantarlardan toplanan atık kızartma yağları için hesaplanan korelasyon katsayıları Tablo 6.15'de verilmiştir. Yoğunluğun, iyot değeri ($r = 0,847$) ve doymuşluk ($r = -0,847$) ile aynı değerde ve ters yönlü korelasyonlar göstermesi oldukça dikkat çeken ve beklenen sonuçlardır. Ayrıca, yoğunluk ile TPM arasında $r = 0,675$ 'lik katsayı ile anlamlı bir korelasyon bulunmaktadır. Bu, literatürde kızartma yağlarının bozunmasıyla ilgili çalışmalar [30] göz önünde bulundurulduğunda, kabul edilebilecek ve destekleyici bir bulgudur. Viskozite ile doymuşluk ($r = 0,724$) ve iyot değeri ($r = -0,675$) arasındaki korelasyonlar ve yönleri teorik olarak beklendiği gibi gerçekleşmiştir.

Asit değerinin, diğer özellikler ile önemli bir korelasyon göstermediği anlaşılmaktadır. İyot değeri, doymuşluk ile oldukça kuvvetli bir negatif korelasyon ($r = -0,978$) göstermektedir. Peroksit değerinin, ısıl değer ($r = -0,754$) ve TPM ($r = 0,672$) ile dikkat çeken korelasyonlar gösterdiği anlaşılmaktadır. Sabunlaşma değeri ile diğer özellikler arasındaki en önemli korelasyon, ısıl değer için ($r = -0,602$) tespit edilmiştir.

Tablo 6.15. Restaurant-lokantalardan toplanan atık kızartma yağları için hesaplanan korelasyon katsayıları

Özellikler	Yoğunluk	Viskozite	Asit D.	İyot D.	Per. D.	Sabun. D.	TPM	Doymuşluk	Isıl D.
Yoğunluk	1,000	-0,258	0,231	0,847	0,262	-0,600	0,675	-0,847	-0,123
Viskozite	-0,258	1,000	-0,329	-0,675	-0,294	-0,094	0,131	0,724	-0,033
Asit D.	0,231	-0,329	1,000	0,251	-0,024	0,021	-0,281	-0,270	-0,032
İyot D.	0,847	-0,675	0,251	1,000	0,171	-0,563	0,351	-0,978	0,149
Peroksit D.	0,262	-0,294	-0,024	0,171	1,000	0,361	0,672	-0,344	-0,754
Sabun. D.	-0,600	-0,094	0,021	-0,563	0,361	1,000	-0,246	0,406	-0,602
TPM	0,675	0,131	-0,281	0,351	0,672	-0,246	1,000	-0,430	-0,537
Doymuşluk	-0,847	0,724	-0,270	-0,978	-0,344	0,406	-0,430	1,000	0,049
Isıl D.	-0,123	-0,033	-0,032	0,149	-0,754	-0,602	-0,537	0,049	1,000

6.2.5. Balık restaurantlarından toplanan atık kızartma yağları

On dört adet balık restaurantından toplanan atık kızartma yağı numunesinin analizleri yapılmış ve sonuçlar Tablo 6.16'da gösterilmiştir. BR-10 kodlu numunenin asit değeri 5,25 mgKOH/g ile en yakın yağdan 7 kat daha yüksek bir değere sahiptir. Bu yağın yoğunluk, viskozite, sabunlaşma sayısı ve TPM bakımından da en yüksek yağlar arasında yer alması dikkat çekicidir.

Tablo 6.16. Balık restaurantlarından toplanan atık kızartma yağlarının karakterizasyonu

Numune Kodu	Yoğunluk (kg/m ³ , 15 °C)	Viskozite (mm ² /s, 40 °C)	Asit Değeri (mg KOH/kg)	İyot Değeri (g I ₂ /100g)	Peroksit Değeri (meq/kg)	Sabunlaşma Değeri (mgKOH/g)	TPM (%)	Isıl Değer (kJ/kg)
BR-1	924,8	36,94	0,49	122,29	49,05	189,06	16,5	39492
BR-2	925,2	37,12	0,41	122,99	52,05	197,42	20,0	39449
BR-3	923,8	35,99	0,28	121,71	44,46	197,43	17,0	39519
BR-4	926,9	39,86	0,36	128,84	42,51	196,13	22,0	39404
BR-5	923,6	35,61	0,29	127,07	46,64	186,65	16,0	39556
BR-6	924,1	34,89	0,75	118,83	53,77	189,42	15,5	39367
BR-7	924,3	37,74	0,32	120,70	31,43	190,40	16,0	39518
BR-8	923,8	35,58	0,34	108,58	25,39	188,78	17,0	39449
BR-9	923,8	36,37	0,43	124,37	21,72	191,95	16,5	39652
BR-10	926,4	40,52	5,25	112,57	43,42	193,06	20,0	39344
BR-11	923,3	33,74	0,29	120,70	39,74	198,23	17,0	39624
BR-12	923,9	34,85	0,41	124,48	34,24	191,24	15,5	39562
BR-13	924,9	38,14	0,41	124,33	40,49	192,38	16,5	39465
BR-14	926,2	41,60	0,48	119,72	48,31	186,42	19,5	39474

%22 ile en yüksek TPM'ye sahip olan atık yağ numunesi (BR-4); yoğunluk, viskozite ve sabunlaşma değerleri bakımından ilk 3 içindedir. Yağların iyot değerleri arasında önemli bir fark yoktur. Büyük bir kısmı 120-130 g I₂/100g aralığında

değerler almıştır. Burada beklenmedik sonuç; TPM'si en yüksek çıkan numunenin yine en yüksek iyot değerine sahip olmasıdır. Bu örnek için asit değerinin de düşük olması TPM'yi artıran bozunma reaksiyonunun genel olarak polimerizasyon olduğunu düşündürmektedir. Tabloda dikkat çeken bir durum da tüm atık yağ örneklerinin ısı değerlerinin hemen hemen aynı olduğudur. En yüksek ısı değer ile (39624 kJ/kg) en düşük ısı değer (39344 kJ/kg) arasındaki fark %0,7 kadardır.

Balık restaurantlarından toplanan atık kızartma yağlarının yağ asidi dağılımları Tablo 6.17'de sunulmuştur. İyot değerlerinin de gösterdiği gibi, yağların doymuşluk değerleri birbirlerine oldukça yakındır. Yağların tamamının ayçiçeği yağı olmasının sonucu, yağ asitlerinin birbirlerine yakın değerler aldığı görülmektedir.

Tablo 6.17. Balık restaurantlarından toplanan atık kızartma yağlarının % yağ asidi dağılımları

Numune Kodu	C 14:0	C 16:0	C 16:1	C 18:0	C 18:1	C 18:2	C 18:3	C 20:0	C 22:0	Doymuşluk
BR-1	0,19	7,41	0,45	4,07	29,53	56,20	0,12	0,20	0,68	12,56
BR-2	0,17	8,86	0,14	3,94	28,38	56,68	0,23	0,17	0,60	13,74
BR-3	0,15	7,67	0,29	4,27	32,00	53,94	0,06	0,16	0,72	12,98
BR-4	0,09	7,16	0,09	4,41	25,26	60,32	0,30	0,16	0,73	12,54
BR-5	0,11	6,41	0,20	4,00	31,86	55,77	0,07	0,16	0,70	11,39
BR-6	0,21	6,69	0,33	4,10	30,80	56,05	0,11	0,18	0,72	11,90
BR-7	0,13	6,81	0,23	4,05	33,86	53,24	0,27	0,15	0,67	11,82
BR-8	0,09	6,66	0,14	3,88	32,47	55,12	0,10	0,16	0,67	11,46
BR-9	0,23	6,66	0,30	4,12	36,58	49,65	0,30	0,18	0,76	11,96
BR-10	0,18	7,33	0,27	4,10	33,04	52,31	0,46	0,27	0,70	12,59
BR-11	0,12	7,19	0,21	3,61	29,84	57,23	0,20	0,17	0,61	11,70
BR-12	0,17	7,04	0,38	4,38	28,51	57,75	0,07	0,18	0,72	12,50
BR-13	0,09	6,67	0,14	4,17	34,10	53,54	0,29	0,15	0,74	11,63
BR-14	0,15	6,57	0,22	4,27	37,80	49,12	0,32	0,18	0,83	12,00

Balık restaurantlarından toplanan atık kızartma yağları için hesaplanan korelasyon katsayıları Tablo 6.18'de gösterilmektedir. Yoğunluk ile viskozite arasında 0,909 ve TPM arasında 0,855'lik katsayılar ile oldukça önemli korelasyonlar olduğu görülmektedir. Isıl değer ile de ($r = -0,661$) anlamlı sayılabilecek negatif bir korelasyona sahiptir. Asit değeri ile diğer özellikler arasında anlamlı sayılabilecek ($r > 0,6$) herhangi bir benzeşim görünmemektedir. Viskozite ile TPM arasında önemli olarak tanımlanabilecek ($r = 0,714$) pozitif bir korelasyon tespit edilmiştir. TPM'nin negatif korelasyon ($r = -0,481$) gösterdiği tek özellik ısı değer olmuştur.

Tablo 6.18. Balık restaurantlarından toplanan atık kızartma yağları için hesaplanan korelasyon katsayıları

Özellikler	Yoğunluk	Asit D.	Viskozite	İyot D.	Sabun. D.	TPM	Doymuşluk	Isıl D.	Per. D.
Yoğunluk	1,000	0,455	0,909	0,036	0,052	0,855	0,375	-0,661	0,349
A.D.	0,455	1,000	0,435	-0,475	0,042	0,343	0,173	-0,513	0,110
Viskozite	0,909	0,435	1,000	-0,033	-0,142	0,714	0,193	-0,505	0,189
İyot D.	0,036	-0,475	-0,033	1,000	0,187	0,024	0,160	0,381	0,195
Sabun. D.	0,052	0,042	-0,142	0,187	1,000	0,376	0,564	0,070	0,047
TPM	0,855	0,343	0,714	0,024	0,376	1,000	0,489	-0,481	0,266
Doymuşluk	0,375	0,173	0,193	0,160	0,564	0,489	1,000	-0,248	0,401
Isıl D.	-0,661	-0,513	-0,505	0,381	0,070	-0,481	-0,248	1,000	-0,494
Per. D.	0,349	0,110	0,189	0,195	0,047	0,266	0,401	-0,494	1,000

6.2.6. Otellerden toplanan atık kızartma yağları

Otellerde oluşan atık kızartma yağlarını karakterize edebilmek amacıyla 8 adet otelden numune alınmış ve sonuçlar Tablo 6.19'da görüldüğü gibi belirlenmiştir. En yüksek viskozite ($46,64 \text{ mm}^2/\text{s}$) ve yoğunluk ($927,4 \text{ kg/m}^3$) değerlerine sahip olan O-8 kodlu atık kızartma yağı örneği, %25,5 TPM içeriği ile de ilk sıradadır. Otellerden toplanan örnekler içinde O-3, O-6 ve O-7 hidrojenize yağlar, diğerleri ise ayçiçeği yağı kökenlidir. İyot ve doymuşluk değerlerinde de bu görülmektedir. $80,76 \text{ g I}_2/100\text{g}$ iyot değeri ile hidrojenize yağlar içinde en düşük doymuşluğa (%32,96) sahip O-3 örneğinin viskozite ve yoğunluk değerleri de düşüktür. O-7 hidrojenize yağ olmasına rağmen yoğunluk değeri 910 kg/m^3 'ün üzerine çıkmıştır. Yoğunluğu artıran yüksek bozunmuşluk kendisini TPM içeriği (%21,0), viskozite ($43,85 \text{ mm}^2/\text{s}$) ve doymuşluk (%45,56) ile de göstermektedir.

Tablo 6.19. Otellerden toplanan atık kızartma yağlarının karakterizasyonu

Numune Kodu	Yoğunluk (kg/m^3 , $15 \text{ }^\circ\text{C}$)	Viskozite (mm^2/s , $40 \text{ }^\circ\text{C}$)	Asit Değeri (mg KOH/kg)	İyot Değeri ($\text{g I}_2/100\text{g}$)	Peroksit Değeri (meq/kg)	Sabunlaşma Değeri (mgKOH/g)	TPM (%)	Isıl Değer (kJ/kg)
O-1	924,9	42,22	1,59	106,02	7,68	194,25	21,5	39312
O-2	921,7	37,30	0,49	107,29	52,24	193,25	15,0	39442
O-3	919,6	39,27	2,35	80,76	26,96	197,38	16,0	39457
O-4	923,1	37,16	0,52	112,82	61,39	195,82	15,5	39422
O-5	925,4	45,21	0,83	102,82	31,71	192,69	18,0	39278
O-6	915,3	41,20	0,30	59,07	12,59	203,46	14,0	39494
O-7	920,9	43,85	4,01	54,68	9,40	205,09	21,0	39265
O-8	927,4	46,64	1,01	108,51	19,63	195,12	25,5	39317

Otellerden toplanan atık kızartma yağlarının yağ asidi dağılımları Tablo 6.20'de gösterilmektedir. Tablodan da anlaşılacağı gibi, hidrojenize yağların (O-3, O-6 ve

O-7) doymuşluk değerleri diğer örneklere göre yüksektir. Dikkat çeken bir nokta, atık yağların doymuşluk değerleri arasında önemli farklar olmasına karşın (%12,21 ile %45,56 arasında değişen) ısıl değerleri birbirlerine oldukça yakın olmasıdır.

Tablo 6.20. Otellerden toplanan atık kızartma yağlarının % yağ asidi dağılımları

Numune Kodu	C 14:0	C 16:0	C 16:1	C 18:0	C 18:1	C 18:2	C 18:3	C 20:0	C 22:0	Doymuşluk
O-1	0,26	17,17	0,16	2,55	33,74	43,66	0,60	0,22	0,13	20,33
O-2	0,37	7,46	0,21	3,54	47,00	38,86	0,27	0,21	0,63	12,21
O-3	0,71	27,53	0,15	4,30	36,57	29,07	0,14	0,15	0,27	32,96
O-4	0,15	8,40	0,19	3,82	39,61	46,04	0,10	0,16	0,66	13,19
O-5	0,64	7,31	0,22	4,07	48,13	37,44	0,08	0,16	0,74	12,93
O-6	1,11	39,35	0,18	4,14	42,03	11,34	0,23	0,15	0,06	44,81
O-7	1,26	39,42	0,20	4,62	39,87	11,89	0,26	0,16	0,10	45,56
O-8	0,44	12,05	0,19	3,81	36,04	45,74	0,09	0,16	0,61	17,08

Otellerden toplanan atık kızartma yağlarının tespit edilen özellikleri arasındaki korelasyon katsayıları Tablo 6.21’de verilmiştir. Yoğunluğun; iyot değeri ($r = 0,758$), doymuşluk ($r = -0,741$) ve ısıl değer ($r = -0,695$) ile gösterdiği korelasyonların anlamlılığı ve yönleri beklendiği gibi olmuştur. Ayrıca yoğunluk, TPM ($r = 0,716$) ve sabunlaşma sayıları ($r = -0,694$) ile de dikkat çeken korelasyonlar göstermektedir. Viskozite ile diğer özellikler arasındaki en büyük korelasyon katsayısı TPM ile ($r = 0,777$) tespit edilmiştir. Bundan önceki atık kızartma yağlarında olduğu gibi, otellerden toplanan yağlar içinde viskozite ve ısıl değer arasında negatif yönlü bir korelasyon ($r = -0,748$) görülmektedir.

Tablo 6.21. Otellerden toplanan atık kızartma yağları için hesaplanan korelasyon katsayıları

Özellikler	Yoğunluk	Viskozite	Asit D.	İyot D.	Per. D.	Sabun. D.	TPM	Doymuşluk	Isıl D.
Yoğunluk	1,000	0,461	-0,058	0,758	0,122	-0,694	0,716	-0,741	-0,695
Viskozite	0,461	1,000	0,258	-0,124	-0,662	0,081	0,777	0,116	-0,748
Asit D.	-0,058	0,258	1,000	-0,553	-0,495	0,524	0,371	0,565	-0,477
İyot D.	0,758	-0,124	-0,553	1,000	0,579	-0,935	0,180	-0,976	-0,110
Per. D.	0,122	-0,662	-0,495	0,579	1,000	-0,499	-0,504	-0,648	0,377
Sabun. D.	-0,694	0,081	0,524	-0,935	-0,499	1,000	-0,093	0,947	0,104
TPM	0,716	0,777	0,371	0,180	-0,504	-0,093	1,000	-0,103	-0,772
Doymuşluk	-0,741	0,116	0,565	-0,976	-0,648	0,947	-0,103	1,000	0,141
Isıl D.	-0,695	-0,748	-0,477	-0,110	0,377	0,104	-0,772	0,141	1,000

İyot değeri en önemli korelasyonu doymuşluk ($r = -0,976$) ile göstermektedir. Sabunlaşma değeri ile de yine negatif yönlü ve kuvvetli bir korelasyona ($r = -0,935$)

sahiptir. Sabunlaşma değeri ile doymuşluğun kuvvetli bir pozitif korelasyon gösterdikleri ($r = 0,947$) anlaşılmaktadır. TPM ile ısıl değer arasında anlamlı negatif korelasyon ($r = -0,772$) olduğu görülmektedir.

6.2.7. Kantinlerinden toplanan atık kızartma yağları

İlk ve orta dereceli okulların kantinlerinden toplanan sekiz adet atık kızartma yağı örneğinin karakterizasyon çalışması sonucu elde edilen sonuçlar Tablo 6.22’de verilmektedir. Hiçbir yağın TPM değerinin %25 sınırını aşmadığı anlaşılmaktadır. Bununla birlikte; %21,5 TPM ile en yüksek içeriğe sahip olan K-6’nın yoğunluk ve viskozite değerleri bakımından da ilk sırada olması dikkat çekmektedir. Tüm numunelerin asit değeri 1 mgKOH/g’nin altındadır. Isıl değerlerin de tüm örnekler için birbirlerine çok yakın olduğu görülmektedir.

Tablo 6.22. Kantinlerden toplanan atık kızartma yağlarının karakterizasyonu

Numune Kodu	Yoğunluk (g/cm ³ , 15 °C)	Viskozite (mm ² /s, 40 °C)	Asit Değeri (mg KOH/kg)	İyot Değeri (g I ₂ /100g)	Peroksit Değeri (meq/kg)	Sabunlaşma Değeri (mgKOH/g)	TPM (%)	Isıl Değer (kJ/kg)
K-1	926,0	37,52	0,38	126,38	61,06	187,21	18,0	39542
K-2	920,5	36,85	0,17	101,88	35,00	192,06	12,0	39513
K-3	920,7	35,16	0,16	113,47	33,01	193,97	10,0	39574
K-4	925,0	34,07	0,11	133,93	82,01	190,99	18,0	39505
K-5	921,9	40,09	0,88	107,08	17,24	192,72	20,0	39548
K-6	926,1	42,18	0,32	123,34	35,51	192,05	21,5	39396
K-7	921,0	35,39	0,38	110,57	21,17	188,53	10,5	39673
K-8	920,9	38,95	0,54	111,67	30,51	192,74	13,5	39544

Kantinlerden toplanan atık kızartma yağlarının yağ asidi dağılımları Tablo 6.23’de gösterilmektedir. K-6 numunesi en yüksek yoğunluk ve viskozite değerlerine sahip olmasına karşın, bu durumun kendisini doymuşluk değerlerinde göstermediği anlaşılmaktadır. Yoğunluk ve viskoziteyi yükselten, yağ asidi dağılımında belirleyemediğimiz, dimerik-polimerik bozunma ürünleri olabilir. Nitekim, TPM değerlerine bakıldığında bu örneğin en yüksek değere sahip olduğu görülmektedir. K-8 örneğinin doymuş yağ asidi içeriği, K-7’nin yaklaşık iki katı olmasına karşılık iyot değerleri hemen hemen aynı çıkmıştır. Bu da beklenmedik, dikkat çekici bir durum olarak tespit edilmiştir.

Kantin atık yağlarının karakterizasyon çalışmalarında tespit edilen fiziko-kimyasal özellikler arasında yapılan korelasyon çalışması sonucu elde edilen katsayılar Tablo 6.24’de verilmiştir.

Tablo 6.23. Kantinlerden toplanan atık kızartma yağlarının % yağ asidi dağılımları

Numune Kodu	C 14:0	C 16:0	C 16:1	C 18:0	C 18:1	C 18:2	C 18:3	C 20:0	C 22:0	Doymuşluk
K-1	-	6,82	0,10	4,01	25,87	61,20	0,14	0,16	0,65	11,65
K-2	0,28	12,62	0,16	3,54	46,24	35,52	0,08	0,16	0,54	17,15
K-3	0,32	6,15	0,19	3,67	47,35	40,36	0,26	0,16	0,70	11,00
K-4	-	6,61	0,07	4,51	21,18	65,96	0,28	0,13	0,68	11,94
K-5	0,25	11,13	0,18	3,78	46,91	35,97	0,09	0,17	0,63	15,96
K-6	0,07	6,20	0,12	3,88	37,46	50,13	0,15	0,16	0,73	11,04
K-7	0,11	5,89	0,20	3,60	47,06	41,74	0,07	0,16	0,69	10,46
K-8	0,33	15,60	0,15	3,72	46,14	32,62	0,07	0,16	0,54	20,35

Tablo 6.24. Kantinlerden toplanan atık kızartma yağları için hesaplanan korelasyon katsayıları

Özellikler	Yoğunluk	Viskozite	İyot D.	Asit D.	Per. D.	Sabun. D.	TPM	Doymuşluk	Isıl D.
Yoğunluk	1,000	0,274	0,854	-0,138	0,647	-0,443	0,791	-0,476	-0,604
Viskozite	0,274	1,000	-0,143	0,584	-0,429	0,212	0,628	0,285	-0,587
İyot D.	0,854	-0,143	1,000	-0,363	0,842	-0,368	0,514	-0,527	-0,374
Asit D.	-0,138	0,584	-0,363	1,000	-0,564	0,057	0,359	0,419	0,152
Per. D.	0,647	-0,429	0,842	-0,564	1,000	-0,343	0,291	-0,285	-0,311
Sabun. D.	-0,443	0,212	-0,368	0,057	-0,343	1,000	-0,090	0,411	-0,313
TPM	0,791	0,628	0,514	0,359	0,291	-0,090	1,000	-0,084	-0,695
Doymuşluk	-0,476	0,285	-0,527	0,419	-0,285	0,411	-0,084	1,000	-0,067
Isıl D.	-0,604	-0,587	-0,374	0,152	-0,311	-0,313	-0,695	-0,067	1,000

Yoğunluk ile en büyük korelasyon katsayıları iyot değeri ($r = 0,854$), TPM ($r = 0,791$) ve peroksit değeri ($r = 0,647$) arasında görülmektedir. Tablo incelendiğinde, ısıl değerin yoğunluk ile azaldığı anlaşılmaktadır ($r = -0,604$). Viskozite, TPM ile orta önemde kabul edebileceğimiz bir korelasyona ($r = 0,628$) sahiptir. Yoğunlukta olduğu gibi, ısıl değer viskozite ile azalma eğilimindedir ($r = -0,587$).

İyot değeri en kuvvetli korelasyonu ($r = 0,842$) peroksit değeri ile göstermiştir. İyot değerinin doymuşluk ile negatif korelasyon göstermesi beklenen bir durumdur. TPM ile diğer özellikler arasındaki en anlamlı korelasyonların, yoğunluk, viskozite ve ısıl değerler ile olduğu tespit edilmiştir.

Atık kızartma yağları, bu bölümde sunulan envanter çalışmasında da görüldüğü gibi, oldukça önemli bir potansiyele sahiptir. İşletmelerden toplanan atık kızartma yağlarına ilave olarak evlerde oluşan atık kızartma yağlarının miktarı da oldukça yüksek seviyededir. Özellikle nüfusun fazla olduğu şehirlerde bu atık yağların toplanabilmesi durumunda çok daha önemli potansiyellere ulaşılabilir. Ayrıca, evlerden toplanacak atık kızartma yağları işletmelerden toplanan atık kızartma yağlarına göre çok daha homojen ve iyi fiziksel-kimyasal özelliklere sahip olacaktır. Bu hem biyodizel üretim prosesini kolaylaştırıp, maliyeti düşürecek ve hem de daha kaliteli yakıtların elde edilmesini sağlayacaktır.

Çalışmada da belirtildiği gibi, bu rakamlar belediyelerin kendi araçlarındaki PTDY tüketimlerini karşılama noktasında oldukça faydalı olabilecek büyüklüktedir. Ayrıca, belediyeler kendi bünyelerinde atık kızartma toplama ağlarını kurarak elde edilen atık kızartma yağlarını çok daha yüksek noktalara çekebilirler. Atık kızartma yağlarından biyodizel üretimi ile enerji üretimi gibi çok kritik bir kazancın yanında bu yağların sebep olduğu çevresel problemler de önlemiş olacaktır. Özellikle belediyelerin kanalizasyon tıkanıklık problemleri ve atık su arıtma işlemleri giderlerinde önemli tasarruflar elde edilebilir.

Tüm atık kızartma yağı örneklerinin birlikte değerlendirilmesiyle elde edilen düşük korelasyon katsayılarından da anlaşılacağı gibi, atık kızartma yağları fiziksel-kimyasal özellikler noktasında büyük farklılıklar göstermektedirler. Bu heterojenliği azaltmak için atık kızartma yağları elde edildikleri sektörlere göre kendi içlerinde karakterize edildiklerinde daha anlamlı sonuçlara ulaşılmıştır. Buradan, atık kızartma yağlarını sektörlere göre spesifik olarak incelemenin daha doğru olduğu görülmektedir.

Atık kızartma yağlarının birbirlerinden çok farklı özellikler taşımaları durumu, aynı sektörde faaliyet gösteren işletmelerde dahi görülebilmektedir. Hatta aynı işletmeden farklı zamanlarda toplanan atık kızartma örnekleri dahi dikkat çekici farklılıklar gösterebilmektedir. Bununla birlikte; gerek biyodizel üretim reaksiyonunu kolaylaştırıp daha düşük maliyetli bir hale getirebilmek ve gerekse yakıt kalitesine ulaşabilmek noktasında en elverişli özelliklere sahip atık kızartma yağlarının pastanelerden elde edilenler olduğu anlaşılmaktadır.

6.3. Farklı Alkol Kullanımında Transesterifikasyon

Atık kızartma yağları ile envanter ve karakterizasyon çalışmaları tamamlandıktan sonra, yakıt kalitesinde biyodizel üretimi için transesterifikasyon optimizasyon çalışmalarına geçilmiştir. Bu çalışmalarda; alkol olarak metanol, etanol, 2-propanol ve 1-bütanol, katalizör olarak ise KOH, NaOH, CH₃OK ve CH₃ONa kullanılmıştır. Bu aşamada ilk önce, laboratuvar ölçekli alkoliz deneyleriyle, katalizör türü ve miktarı, molar alkol oranı, reaksiyon sıcaklığı ve süresi optimize edilmiştir. EN 14214 biyodizel yakıt standardını karşılamak koşuluyla en yüksek ürün eldesinin sağlandığı optimum reaksiyon parametreleriyle, motor testleri için, pilot ölçekli üretim gerçekleştirilmiştir. Biyodizel için ticari noktada büyük bir problem olan birim fiyatın düşürülebilmesi için, reaksiyon sonucu elde edilen ester yakıtının kütlesi ile reaksiyona sokulan hammaddenin kütesinin oranı olarak tanımlanan, ürün eldesinin yüksek olması kritik bir noktadır. Yakıt kalitesinde olmak şartıyla yüksek ürün eldesi ve ucuz hammadde, biyodizel maliyetini PTDY ile rekabet edebilir seviyelere çekmekte yardımcı olacaktır.

Biyodizel üretim optimizasyonu ile ilgili yapılan çalışmalarda [83, 105, 116], en kritik yakıt özelliklerinin viskozite ve yoğunluk olduğu, bu iki özellik standart değerlerde ise toplam ve serbest gliserol değerleri, mono-, di- ve trigliserit ile ester içeriğine bakılması gerektiği, eğer bu özellikler istenilen değerlerde ise diğer özelliklerin de büyük bir oranda sağlandığı tespit edilmiştir. Bu nedenle; bu doktora tez çalışmasında biyodizel optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilirken viskozite, yoğunluk ve ürün eldesinin çalışılan parametrelerle nasıl değiştiği araştırılmıştır. Bu iki kritik yakıt özelliği için standartları karşılamak şartıyla en yüksek ürün eldesinin sağlandığı reaksiyon parametreleriyle üretilen ester yakıtının, yakıt kalitesinde olup olmadığını belirlemek için EN 14214 biyodizel yakıt standardında istenilen değerler ölçülmüştür.

Laboratuvar ölçekli optimizasyon çalışmalarında hammadde olarak kullanılan pastane kökenli atık kızartma yağı İzmit Ayaz Pastanesi'nden alınmış ve fiziksel-kimyasal özellikleri ile yağ asidi dağılımı bir önceki bölümde, sırasıyla, Tablo 5.1 ve 5.2'de verilmiştir.

6.3.1. Metanol kullanımı

Transesterifikasyon optimizasyon çalışmalarında ilk önce metanoliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. Metanoliz optimizasyonunda ilk etapta uygun katalizör türü ve miktarının belirlenmesi amaçlanmış ve bunun için 6:1 molar metanol:atık kızartma yağı oranında, 60 °C'deki 60 dakikalık transesterifikasyon reaksiyonları ile KOH, NaOH, CH₃OK ve CH₃ONa katalizörleri %0,75; %1 ve %1,25 oranlarında kullanılmışlardır. Tablo 6.25'de görüldüğü gibi, hiçbir CH₃OK konsantrasyonunda viskozite değeri EN 14214'de istenilen 5,00 mm²/s'lik sınır değeri yakalayamamıştır. Ayrıca %0,75 CH₃OK miktarında yoğunluk değeri de sınırın üstünde kalmıştır. CH₃OK için dikkat çekici olan; katalizör konsantrasyonu arttıkça ürün eldesinin artıp, viskozite ve yoğunluğun düşmesidir. Bu sonuç yüksek CH₃OK miktarının reaksiyonu iyileştirdiğini ve böylece dönüşümün artıp ürün özelliklerinin iyileştiğini göstermektedir. Bununla birlikte; %1,25'lik konsantrasyon bile yeterli olmamıştır.

Tablo 6.25. Baz katalizör türü ve miktarının ürün eldesi, viskozite ve yoğunluk üzerindeki etkileri

Katalizör Yüzdesi	Ürün Eldesi (%)	Viskozite (mm ² /s)	Yoğunluk (kg/m ³)	
KOH	0,75	97,18	4,58	884,9
	1,00	95,50	4,44	883,8
	1,25	90,45	4,40	883,5
NaOH	0,75	93,91	4,40	883,4
	1,00	88,45	4,40	883,4
	1,25	85,68	4,40	882,8
CH ₃ OK	0,75	95,36	7,27	894,0
	1,00	97,41	5,53	888,9
	1,25	98,45	5,45	886,8
CH ₃ ONa	0,75	94,01	6,12	891,3
	1,00	95,55	5,15	887,3
	1,25	95,32	4,76	885,9

6:1 Metanol / Yağ Molar Oranı, 60 °C, 60 dakika

CH₃ONa kullanıldığında yalnızca %1,25 oranında viskozite değeri sınırlar içinde kalmıştır. Bu katalizörde de, miktar arttıkça viskozite ve yoğunluğun düştüğü; fakat

ürün eldesinin CH_3OK kadar artmadığı görülmektedir. Ayrıca ürün eldeleri genel olarak CH_3OK 'nın altında gerçekleşmiştir.

KOH ve NaOH ile oluşturulan üç konsantrasyon için de, standartlarda verilen viskozite ve yoğunluk değerleri sağlanmıştır. Bu katalizörler için üzerinde durulması gereken nokta, katalizör miktarı arttıkça ürün eldesinin düşmesidir. Bu düşüş, gereğinden fazla katalizörün reaksiyon sırasında sabunlaşmaya yol açması ve ayrıca gliserol faz ayrışmasını zorlaştırması şeklinde yorumlanabilir. Her üç NaOH miktarında da viskozitenin aynı ve yoğunluğun ise ilk iki konsantrasyonda aynı, %1,25 'de ise çok yakın gerçekleşmesi oldukça dikkat çekici olmuştur. Bu sonuçlara göre, NaOH miktarını %0,75'den daha fazla artırmanın anlamlı olmadığı ve hatta ürün eldesini olumsuz etkilediği ifade edilebilir. KOH miktarı artırıldığında ise, NaOH gibi ürün eldesinin düştüğü; fakat viskozite ve yoğunluk değerlerinde bir miktar da olsa iyileşme gerçekleştiği görülmektedir. Bununla birlikte; en yüksek viskozite ($4,58 \text{ mm}^2/\text{s}$) ve yoğunluk ($884,9 \text{ kg/m}^3$) değerlerinin dahi üst limitin altında olduğu anlaşılmaktadır. Dolayısıyla KOH miktarını artırıp ürün eldesini düşürmenin, maliyeti yükseltmenin ve sabunlaşma dolayısıyla yıkama işlemini zorlaştırmanın bir manası bulunmamaktadır.

Bu 12 deney sonucunda EN 14214 yakıt standardında verilen viskozite ve yoğunluk değerleri dahilinde, en yüksek dönüşümün (%97,18) elde edildiği katalizör türü KOH, miktarı ise %0,75 olarak belirlenmiş ve bundan sonraki metanoliz optimizasyon deneylerinde sabit olarak kullanılmıştır.

6.3.1.1. Molar oran

Metanoliz reaksiyonu için uygun katalizör türü ve miktarının belirlenmesinden sonra; molar metanol:atık kızartma yağı oranının ürün eldesi, viskozite ve yoğunluk üzerindeki etkisini tespit edebilmek için, %0,75 KOH, $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ve 60 dakikalık sabit reaksiyon şartlarında, alkol:hammadde oranı 3:1 ie 9:1 arasında değiştirilmiştir.

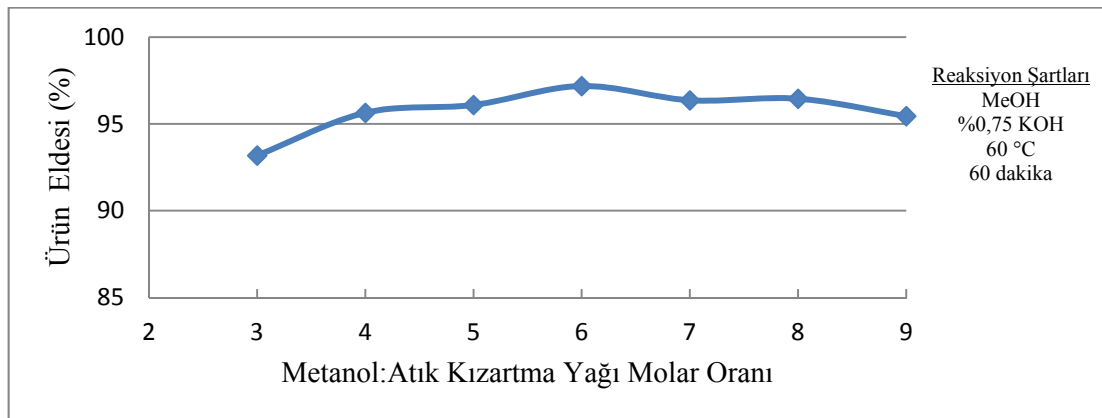
Tablo 6.26'da görüldüğü gibi, 3:1 oranında %93,18 olan ürün eldesi, 6:1'e kadar her alkol oranında artmış ve bu oranda %97,18 ile en yüksek değerine ulaşmıştır. Oran 7:1 olduğunda bir miktar düşerken, 8:1'de sabit kalmış ve 9:1'de %1 azalmıştır. Şekil 6.1 ürün eldesinin molar alkol oranına göre değişimini göstermektedir.

Tablo 6.26. Molar metanol:atık kızartma yağı oranının ürün eldesi, viskozite ve yoğunluk üzerindeki etkileri

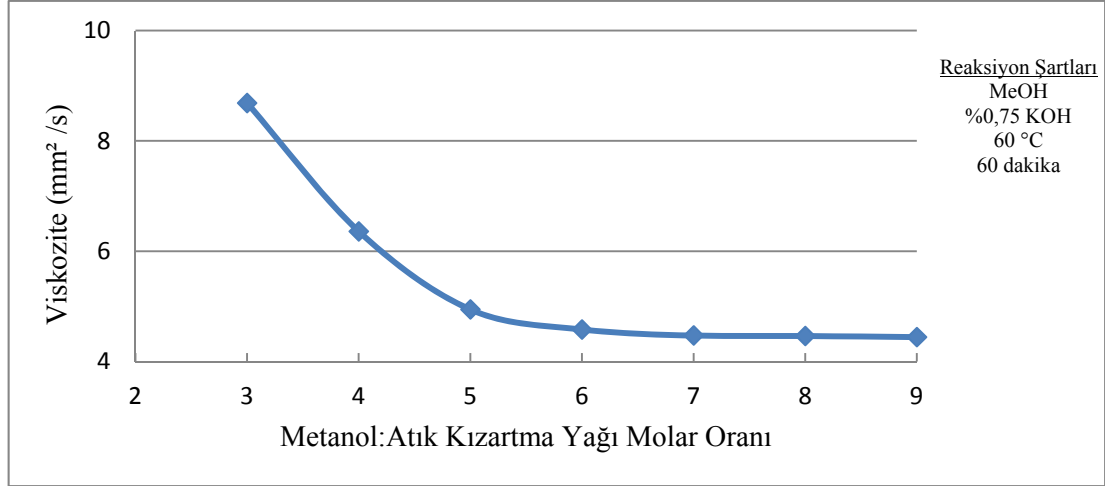
Molar Alkol Oranı	Ürün Eldesi (%)	Viskozite (mm ² /s)	Yoğunluk (kg/m ³)
3:1	93,18	8,69	893,8
4:1	95,64	6,36	889,2
5:1	96,09	4,94	886,4
6:1	97,18	4,58	884,9
7:1	96,36	4,47	884,1
8:1	96,45	4,46	884,2
9:1	95,45	4,44	884,1

Şekil 6.2’de görüldüğü gibi, viskozite değerleri 3:1 ve 4:1 oranlarında 5,00 mm²/s’nin oldukça üzerinde gerçekleşmiş olup, 5:1 oranında ise bu değere oldukça yakın olmakla birlikte standart yakalanmıştır. 6:1 oranında 4,58 mm²/s olan viskozite, 7:1 oranında 4,47 mm²/s’ye düşmüş ve sonra hemen hemen sabit kalmıştır.

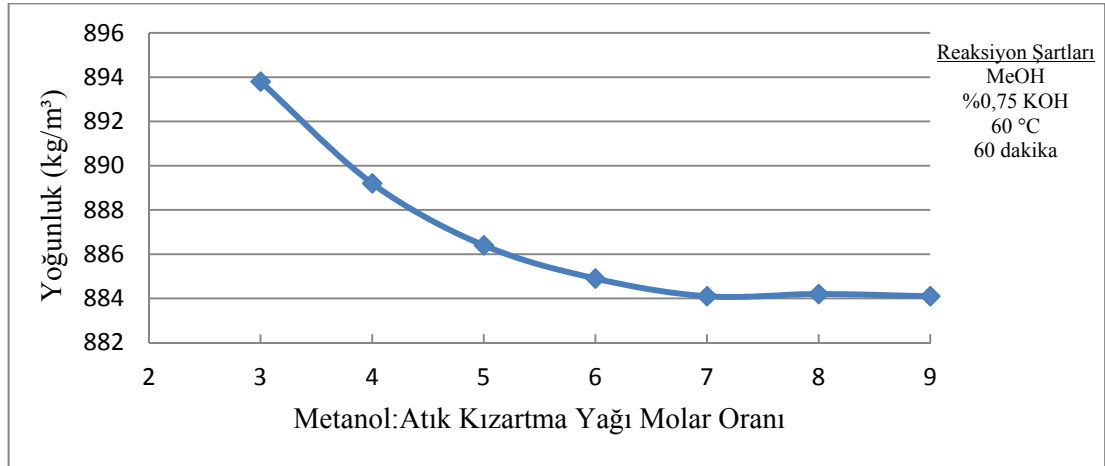
Yalnızca 3:1 molar oran için yoğunluk üst sınır değeri aşılmış, bunun üzerindeki tüm oranlarda 890,0 kg/m³’lük bu değer altına düşülmüştür. Viskozite sonuçlarına paralel olarak, Şekil 6.3’de görüldüğü gibi, 7:1 molar oranından sonra yoğunluğun da neredeyse değişmediği anlaşılmaktadır. Şekil 6.1, 6.2 ve 6.3’den anlaşılacağı gibi, optimum alkol oranının üzerindeki değerlerde viskozite ve yoğunluk önemli bir değişiklik göstermediği gibi, ürün eldesi de azalmaktadır. Alkol optimizasyon çalışmaları sonucunda, optimum metanol:yağ oranı 6:1 olarak tespit edilmiştir.



Şekil 6.1. Ürün eldesinin metanol:atık kızartma yağı molar oranı ile değişimi



Şekil 6.2. Viskozitenin metanol:atık kızartma yağı molar oranı ile değişimi



Şekil 6.3. Yoğunluğun metanol:atık kızartma yağı molar oranı ile değişimi

6.3.1.2. Reaksiyon sıcaklığı

Metanoliz reaksiyon sıcaklığının optimize edilebilmesi için; 6:1 molar metanol oranı, %0,75 KOH ile 60 dakikalık sabit transesterifikasyon şartlarında sıcaklık 30, 40, 50 ve 60 °C olarak değiştirilmiş ve Tablo 6.27’de verilen sonuçlar elde edilmiştir.

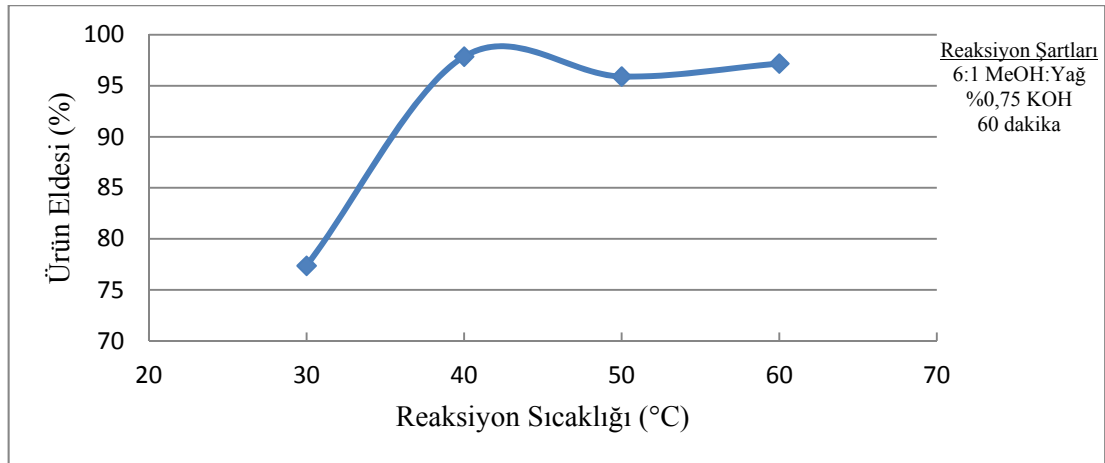
Tablo 6.27. Metanoliz reaksiyon sıcaklığının ürün eldesi, viskozite ve yoğunluk üzerindeki etkileri

Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Ürün Eldesi (%)	Viskozite (mm ² /s)	Yoğunluk (kg/m ³)
30	77,36	4,53	884,3
40	97,86	5,03	885,9
50	95,91	4,70	885,5
60	97,18	4,58	884,9

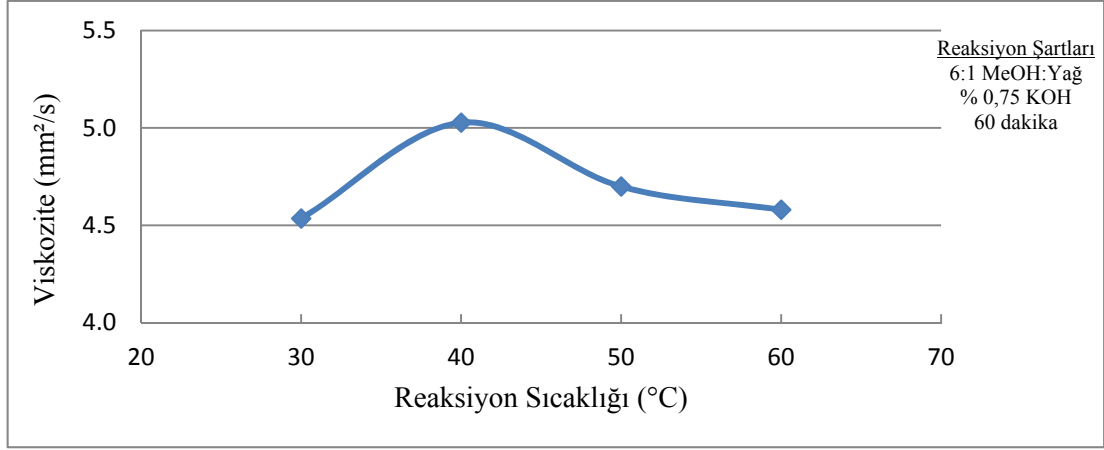
En düşük değerini %77,36 ile 30 °C’de alan ürün eldesi, reaksiyon sıcaklığı 40 °C’ye çıkartıldığında %97,86’ya yükselmiş, 50 °C’de %95,91’e gerilemiş ve 60 °C’de ise %97,18 olmuştur. Şekil 6.4’de verilen ürün eldesi değerlerine bakıldığında, en yüksek dönüşüme 40 °C’de ulaşıldığı anlaşılmaktadır. Bununla birlikte; bu sıcaklık değerinde elde edilen metil esterinin viskozite değerinin 5,03 mm²/s ile çok az da olsa üst sınırı geçtiği görülmektedir. Ayrıca metil ester içeriğine (FAME) bakıldığında %92,62 ile EN 14214’de istenilen minimum standart değer (96,5) altında kaldığı ve dolayısıyla yakıt kalitesinde olmadığı görülmüştür. Bu viskozite değeri haricinde diğer reaksiyon sıcaklıklarıyla üretilen yakıtların viskozitelerinin standardı sağlaması noktasında herhangi bir sıkıntı yaşanmamış, Şekil 6.5’de görüldüğü gibi, sıcaklık 50 ve 60 °C’lere çıkartıldığında viskozite değerleri düşmüştür.

En düşük sıcaklık değeri olan 30 °C’de dahi standart yoğunluk değeri sağlanabilmiştir. Bununla birlikte; Şekil 6.6’da görüldüğü gibi, viskozite artışıyla paralel bir şekilde reaksiyon sıcaklığı 40 °C olduğunda yoğunluk bir miktar artmış, 50 °C ve 60 °C’lerde ise düşüş göstermiştir.

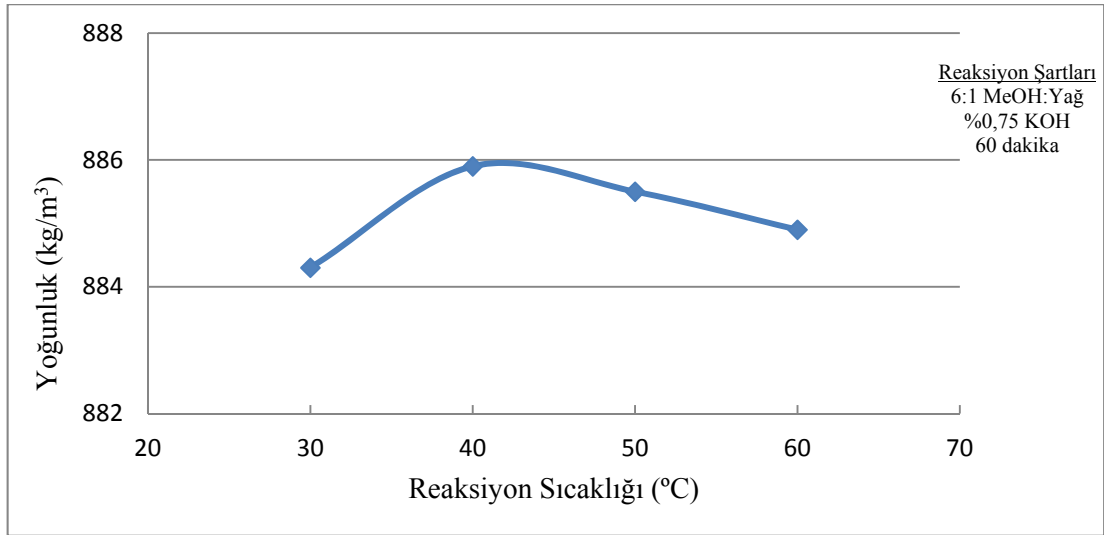
Standart viskozite ve yoğunluk değerlerini karşılamak koşuluyla, en yüksek ürün eldesine ulaşılan sıcaklık değeri 60 °C olmuştur. Ayrıca bu sıcaklık değerinde elde edilen metil ester yakıtının ester içeriği %98,72 ile standardı karşılamıştır. Bu yüksek bir ester dönüşümünün göstergesidir. Dolayısıyla, bundan sonraki metanoliz deneyleri 60 °C’lik reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.4. Ürün eldesinin metanoliz reaksiyon sıcaklığı ile değişimi



Şekil 6.5. Viskozitenin metanoliz reaksiyon sıcaklığı ile değişimi



Şekil 6.6. Yoğunluğun metanoliz reaksiyon sıcaklığı ile değişimi

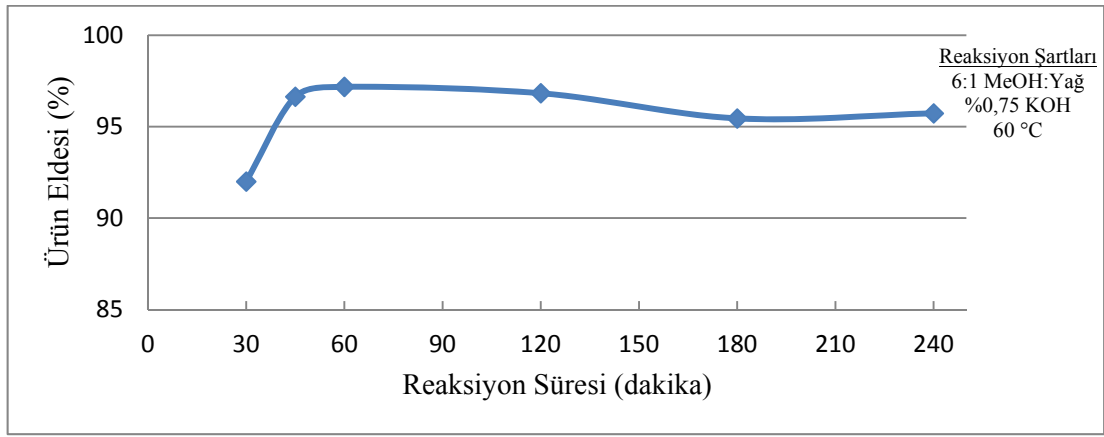
6.3.1.3. Reaksiyon süresi

Metanoliz reaksiyon süresinin etkilerini belirlemek için; 30, 45, 60, 120, 180 ve 240 dakikalık reaksiyon sürelerinde 6 reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Tablo 6.28'de görüldüğü gibi, 30 dakikada %92 olan ürün eldesi, 45 ve 60 dakikalar için, sırasıyla, %96,64 ve %97,18'e çıkmış ve sonra çok az da olsa bir düşüş göstermiştir. Şekil 6.7, en yüksek ürün eldesinin 60 dakikalık reaksiyon ile elde edildiğini göstermektedir.

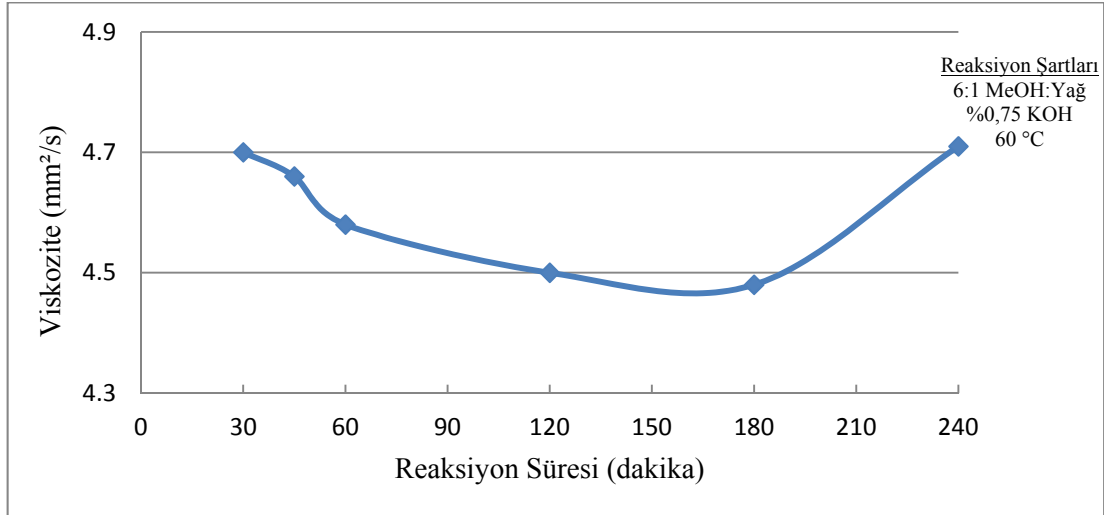
Viskozitenin reaksiyon süresi ile değişiminin verildiği Şekil 6.8 incelendiğinde; 30 ve 45 dakikalarda viskozitenin hemen hemen aynı olduğu, 60, 120 ve 180 dakikalarda düştüğü ve 240 dakikalık reaksiyonda ise neredeyse 30 dakikalık reaksiyondaki değeri aldığı görülmektedir.

Tablo 6.28. Metanoliz reaksiyon süresinin ürün eldesi, viskozite ve yoğunluk üzerindeki etkileri

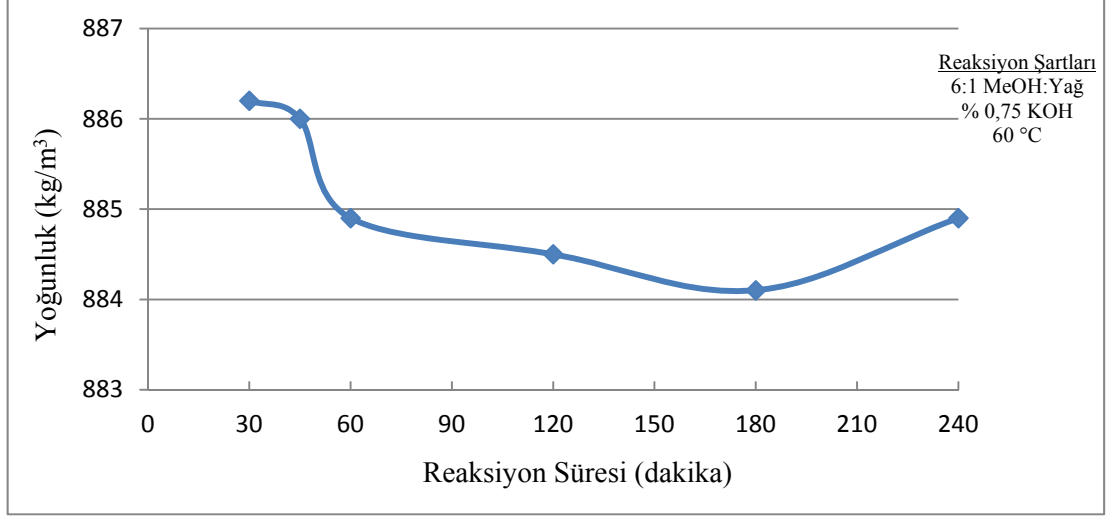
Reaksiyon Süresi (dakika)	Ürün Eldesi (%)	Viskozite (mm^2/s)	Yoğunluk (kg/m^3)
30	92,00	4,70	886,2
45	96,64	4,66	886,0
60	97,18	4,58	884,9
120	96,83	4,50	884,5
180	95,45	4,48	884,1
240	95,73	4,71	884,9



Şekil 6.7. Ürün eldesinin metanoliz reaksiyon süresi ile değişimi



Şekil 6.8. Viskozitenin metanoliz reaksiyon süresi ile değişimi



Şekil 6.9. Yoğunluğun metanoliz reaksiyon süresi ile değişimi

Şekil 6.9’da görüldüğü gibi, 30 dakikadan 180 dakikaya kadar artırılan her sıcaklık değeri ile yoğunluk azalmış; fakat 240 dakikalık reaksiyonda (viskozite sonucu ile paralel bir şekilde) artış göstermiştir. Viskozite ve yoğunluk değerlerindeki bu benzer değişim oldukça dikkat çekicidir ve birbirlerini destekleme noktasında anlamlıdır.

Viskozite ve yoğunluk, reaksiyon süresine bağlı olarak değişmekle birlikte 30 dakikalık reaksiyonda dahi bu iki yakıt özelliği standartlar dahilinde gerçekleşmiştir. Bununla birlikte; 30 dakikalık reaksiyon süresinde ürün eldesi düşük olmuştur. Ayrıca bu yakıtın metil ester içeriği de %94,01 ile standart değerlerin altında kalmış ve dolayısıyla yakıt kalitesi yakalanamamıştır. Kırk beş ve 60 dakikalık reaksiyonlarla üretilen yakıtların metil ester içeriklerinin, sırasıyla, %98,97 ve %98,72 ile birbirlerine çok yakın ve olması gereken minimum değer üzerinde oldukları tespit edilmiştir. Reaksiyon süresi 120 dakikaya çıkartıldığında ester içeriği de %99,30’a yükselmiştir. Bununla birlikte; en yüksek ürün eldesinin elde edildiği 60 dakikalık reaksiyon sonucunda da ester içeriği standardı yakalanmıştır. Dolayısıyla reaksiyon süresini daha fazla uzatmanın bir anlamı olmadığı kanaatine varılmıştır. Ayrıca, bu yakıtın, reaksiyonun tamlığını gösteren toplam ve serbest gliserol değerleri sırasıyla %0,064 ve %0,0083 olurken, mono- ve digliserit içerikleri %0,10 trigliserit içeriği ise %0,11 olarak belirlenmiştir. Bu beş değer de standartlar içerisinde.

En yüksek ürün eldesinin sağlandığı 6:1 molar metanol oranı, %0,75 KOH, 60 °C ve 60 dakikalık reaksiyon şartları ile üretilen bu metil ester yakıtının tespit edilen özellikleri ve bu özelliklerin EN 14214'deki karşılıkları Tablo 6.29'da verilmiştir.

Tablo 6.29. Optimum metanoliz reaksiyon parametreleri ile üretilen metil ester yakıtının tespit edilen özellikleri ve EN 14214 biyodizel standardı ile karşılaştırılması

Özellik	Birim	Metil Ester Yakıtı	EN 14214
Yağ Asidi Metil Esteri (YAME) İçeriği	% (kütlesele)	98,72	96,5 min.
Yoğunluk (15 °C)	kg/m ³	884,9	860-900
Viskozite (40 °C)	mm ² /s	4,58	3,5 – 5,0
Parlama Noktası	°C	159	101 min.
Kükürt İçeriği	mg/kg	6,9	10,0 mak.
Su İçeriği	mg/kg	500	500 mak.
Bakır Şerit Korozyon (3 saat, 50 °C)	Korozyon derecesi	No 1	No 1 mak.
Oksidasyon Stabilitesi (110 °C)	saat	6' 52''	8 min.
Asit Değeri	mg KOH/g	0,50	0,50 mak.
İyot Değeri	g I ₂ /100 g	110,22	120 mak.
Linolenik asit metil ester içeriği	% (kütlesele)	-	12,0 mak.
Çoklu Doymamış (≥4 çift bağ) Metil Ester İçeriği	% (kütlesele)	-	1 mak.
Metanol İçeriği	% (kütlesele)	-	0,20 mak.
Monogliserit İçeriği	% (kütlesele)	0,10	0,70 mak.
Diğliserit İçeriği	% (kütlesele)	0,10	0,20 mak.
Trigliserit İçeriği	% (kütlesele)	0,11	0,20 mak.
Serbest Gliserin	% (kütlesele)	0,008	0,02 mak.
Toplam Gliserin	% (kütlesele)	0,061	0,25 mak.
Soğuk Filtre Tıkanma Noktası	°C	- 3	Bölgesel
Üst Isıl Değer	kJ/kg	39876	-

Tablo incelendiğinde, ölçülen tüm yakıt özelliklerinin EN 14214 standardında verilen aralıklarda olduğu anlaşılmaktadır. Su içeriği ve asit değeri üst sınırdaki da olsa limit değerler aşılmamıştır. Toplam gliserin, mono-, di- ve trigliserit değerlerinin limitlerin oldukça altında olması bu metanoliz reaksiyon şartları ile gerçekleştirilen reaksiyonun tamlığını göstermektedir. Ayrıca metil ester içeriğinin yüksek olması da bu yorumu desteklemektedir.

6.3.1.4. Potasyum metoksit kullanımı

Tablo 6.25’de belirtildiği gibi, 6:1 metanol:atık kızartma yağı oranı, 60 °C ve 60 dakikalık reaksiyon parametrelerinde denenen hiçbir CH₃OK konsantrasyonunda (%0,75; %1,00 ve %1,25) standart değerler yakalanamamıştı. Bu katalizör için reaksiyon süresini uzatmanın, olumlu etkisinin olup olmayacağını tespit etmek amacıyla reaksiyon süresi 120, 180 ve 240 dakikaya çıkartılmıştır.

Tablo 6.30’da görüldüğü gibi, en yüksek ürün eldesi ile en düşük viskozite ve yoğunluk değerleri 240 dakikalık reaksiyonda elde edilse de, hiçbir reaksiyon süresinde viskozite ve yoğunluk değerleri istenilen standartları sağlayamamıştır. Bu sonuçlardan %0,75’lik CH₃OK konsantrasyonunun yakıt kalitesinde bir biyodizel üretebilmek için yetersiz olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca, ekonomik analiz kısmında görüleceği gibi, CH₃OK birim fiyatı KOH ve NaOH’a göre çok daha fazladır. Dolayısıyla, bu çalışmada elde edilen sonuçlara göre, metanoliz deneylerinde bu katalizörü kullanmak bir anlam ifade etmemektedir.

Tablo 6.30. Reaksiyon süresinin CH₃OK için ürün eldesi, viskozite ve yoğunluk üzerindeki etkileri

Reaksiyon Süresi (dakika)	Ürün Eldesi (%)	Viskozite (mm ² /s)	Yoğunluk (kg/m ³)
60	95,36	7,27	894,0
120	96,55	6,53	892,6
180	92,77	6,71	892,4
240	97,05	6,26	891,8

6.3.2. Etanol kullanımı

Etanoliz optimizasyon çalışmalarında, metanoliz optimizasyonunda olduğu gibi, ilk önce uygun katalizör türü ile miktarının belirlenmesi hedeflenmiş ve deneylere KOH ile başlanmıştır. Reaksiyon sıcaklığı olarak 75 °C’de %1 KOH kullanılan 4 saatlik reaksiyonlarda etanol:yağ molar oranı 6:1 – 9:1 ve 12:1 olarak seçildiğinde gliserol faz ayrışması gerçekleşmemiştir. Bunun üzerine reaksiyon süresi ve sıcaklığı sabit tutularak KOH miktarı %1,25’e çıkartılıp altı deney (6:1 – 9:1 – 12:1 – 15:1 – 18:1 – 20:1’lik molar etanol:atık kızartma yağı oranlarında) daha gerçekleştirilmiş; fakat bu reaksiyonlarda da herhangi bir dönüşüm elde edilememiştir. KOH kullanılan deneylerde gliserol faz ayrışması elde edilemeyince aynı reaksiyon parametreleriyle

bu sefer %1 NaOH kullanılan üç etanoliz reaksiyonu (6:1 - 9:1 ve 12:1 alkol: hammadde oranlarıyla) daha gerçekleştirilmiştir. Bununla birlikte; NaOH ile de gliserol faz ayrışması sağlanamamıştır.

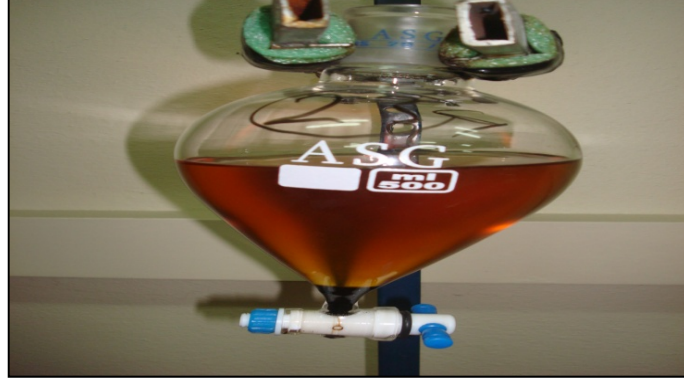
KOH ve NaOH ile gerçekleştirilen on iki deneyde de dönüşümün elde edilememesi üzerine CH_3OK ve CH_3ONa kullanılan deneylere geçilmiştir. Bu alkosit katalizörlerle gerçekleştirilen ilk etanoliz çalışması; 6:1 molar alkol oranı, %1 CH_3OK , 75 °C ve 4 saatlik reaksiyon şartları ile olmuştur. Şekil 6.10'da görüldüğü gibi, dipte çok küçük de olsa bir gliserol faz ayrışması gerçekleşmiştir. Oluşan etil ester ürününün viskozitesi 9,37 mm^2/s , yoğunluğu ise 900,5 kg/m^3 olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlar, henüz yakıt özelliklerine uzak da olursa, KOH ve NaOH katalizörlere göre daha başarılı sonuçlara ulaşılabileceğinin bir göstergesi olarak anlaşılmıştır. Bunun üzerine, aynı reaksiyon şartlarıyla CH_3OK konsantrasyonu %1,25'e çıkartılmış ve Şekil 6.11'de görüldüğü gibi, daha yoğun bir gliserol faz ayrışması elde edilmiştir. Daha yoğun gliserol faz ayrışmasından da beklendiği üzere, elde edilen etil ester yakıtının viskozite ve yoğunluk değerleri bir miktar düşerek, sırasıyla, 6,36 mm^2/s ve 889,5 kg/m^3 olarak gerçekleşmiştir. Molar 6:1 etanol:hammadde oranı, reaksiyon süresi ve sıcaklığı korunarak, %1 CH_3ONa kullanıldığında, Şekil 6.12'de verildiği gibi, dinlendirme kabının dibinde (%1 CH_3OK ile olduğu gibi) bir miktar gliserol fazı elde edilmiş ve esterin viskozitesi 7,07 mm^2/s , yoğunluğu ise 890,7 kg/m^3 olarak ölçülmüştür.



Şekil 6.10. 6:1 molar etanol oranı, %1 CH_3OK , 75 °C ve 4 saatlik reaksiyon şartları ile gliserol faz ayrışması

CH_3ONa miktarı %1'den %1,25'e çıkartıldığında, Şekil 6.13'den anlaşılacağı gibi, alkosit katalizörlerle daha önce gerçekleştirilen diğer üç deneye göre çok daha fazla

faz ayrışması elde edilmiştir. Ürünün yoğunluk değeri EN 14214 standardını karşılamış ($882,7 \text{ kg/m}^3$), viskozite değeri ise ($5,13 \text{ mm}^2/\text{s}$) oldukça yaklaşmıştır. Önceden belirtildiği gibi, %1 konsantrasyonda da, aynı konsantrasyondaki CH_3OK 'ya göre daha iyi sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 6.11. CH_3OK konsantrasyonu %1'den %1,25'e çıkartıldığında oluşan gliserolün bir miktar artması



Şekil 6.12. 6:1 molar etanol oranı, %1 CH_3ONa , 75°C ve 4 saatlik reaksiyon şartları ile gliserol faz ayrışması



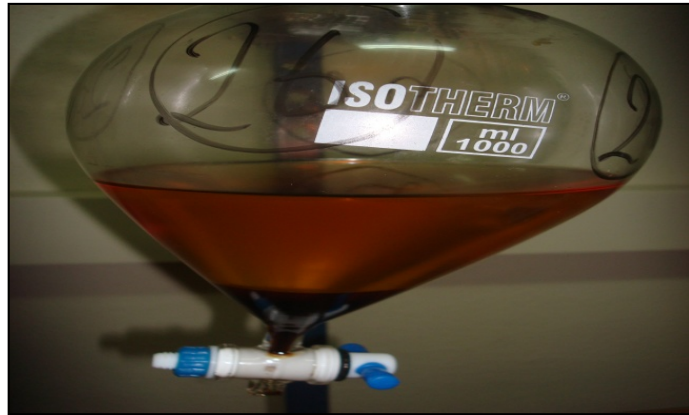
Şekil 6.13. Diğer reaksiyon şartları korunarak, CH_3ONa konsantrasyonu %1'den %1,25'e yükseltildiğinde daha yoğun gliserol faz ayrışmasının oluşması

Yüzde 1,25 CH_3ONa değeri ve diğer reaksiyon şartları değiştirilmeden, etanol oranı 9:1'e çıkartıldığında, Şekil 6.14'de görüldüğü gibi, gliserol fazı oluşmasına rağmen viskozite değerinin ($5,60 \text{ mm}^2/\text{s}$) yükseldiği ve yoğunluk değerinin ($882,4 \text{ kg/m}^3$) ise hemen hemen aynı kaldığı anlaşılmıştır. Etanol molar oranı 12:1'e çıkartıldığında ise faz ayrışması gerçekleşmemiştir.



Şekil 6.14. %1,25 CH_3ONa konsantrasyonu ve diğer reaksiyon şartları korunarak, etanol:hammadde oranı 9:1'e çıkartıldığında oluşan gliserol fazı

Yüzde 1,25'lik CH_3OK konsantrasyonunda, etanol:atık kızartma yağı molar oranı 9:1 olarak seçildiğinde, Şekil 6.15'de de görüldüğü gibi, 6:1'e göre daha net bir faz ayrışması elde edilmiştir. Yüzde 91,64'lük bir ürün eldesine ulaşılan reaksiyonun sonunda üretilen etil ester yakıtının viskozitesi $5,03 \text{ mm}^2/\text{s}$, yoğunluk değeri $882,0 \text{ kg/m}^3$ olarak ölçülmüştür. Etanol molar oranı 12:1'e yükseltildiğinde ise, tıpkı CH_3ONa ile olduğu gibi, faz ayrışması oluşmamıştır.



Şekil 6.15. %1,25 CH_3OK konsantrasyonu ve diğer reaksiyon şartları korunarak, etanol:hammadde oranı 9:1'e çıkartıldığında oluşan gliserol fazı

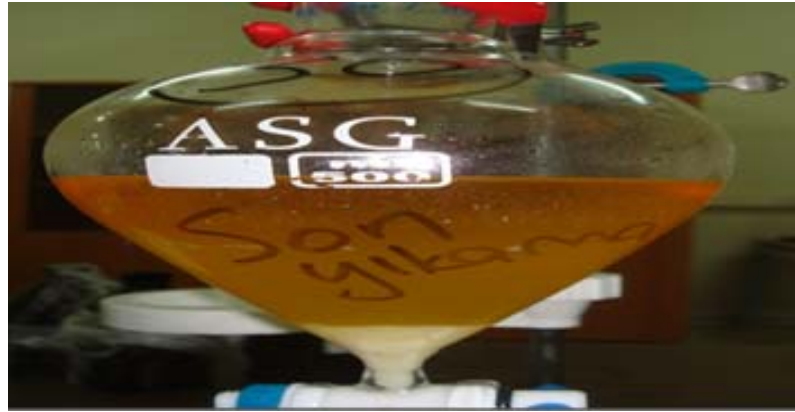
Yukarıda verilen sonuçlara göre, etanoliz optimizasyon çalışmasında en yüksek ürün eldesi, en düşük viskozite ve yoğunluk değerlerinin 9:1 etanol:hammadde molar oranı, %1,25 CH_3OK , 75 °C ve 4 saatlik reaksiyon şartları ile elde edilmiştir. Bununla birlikte; viskozite değerinin EN 14214 standardındaki üst sınırı çok az da olsa aştığı görülmektedir. Gerek viskozite değerinin standardı yakalaması gerekse etanoliz reaksiyonu ile biyodizel üretim reaksiyonunun daha düşük maliyetle gerçekleştirmek amacıyla, üretim aşamasının en büyük maliyetli parametrelerinden olan ve aslında artırılmasının da bazı durumlarda reaksiyonu olumsuz etkilediği görülen alkol miktarının düşürülmesi için, metanolizde kullanılan optimum alkol:hammadde oranı olan 6:1 oranının yeterli olup olamayacağını tespit etmek amacıyla deneyler gerçekleştirilmesine karar verilmiştir. Hatırlanacağı üzere, 6:1'lik etanol oranlarında %1,25 CH_3ONa ile en yüksek dönüşüm elde edilirken, yoğunluk standardı yakalanmış ve en düşük viskozite ($5,13 \text{ mm}^2/\text{s}$) sağlanmasına rağmen standard değer bir miktar üzerinde kalmıştı. CH_3ONa konsantrasyonunu artırmının olumlu bir etkisinin olup olmayacağını tespit etmek amacıyla, diğer tüm reaksiyon şartları sabit tutularak katalizör miktarı %1,50'ye yükseltildiğinde de, Şekil 6.16'da görüldüğü gibi, oldukça net bir gliserol faz ayrışması oluşmuştur. Yüzde 90,86'lık dönüşüm ile elde edilen etil ester yakıtının viskozitesi $4,91 \text{ mm}^2/\text{s}$, yoğunluğu ise $881,6 \text{ kg}/\text{m}^3$ olarak ölçülmüştür. Böylece tez kapsamında gerçekleştirilen etanoliz deneyleri ile en kritik yakıt özelliklerinden biri olan viskozite standardının ilk kez yakalanabildiği reaksiyon şartları; 6:1 molar alkol oranı, %1,50 CH_3ONa , 75 °C ve 4 saat olarak belirlenmiştir.



Şekil 6.16. 6:1 molar etanol:hammadde oranı, %1,50 CH_3ONa , 75 °C ve 4 saatlik reaksiyon şartları ile viskozite standardının sağlandığı ilk deney sonucu faz ayrışması

Aynı katalizör miktarında (%1,50), CH₃OK'nın performansını tespit etmek için gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonu sonucunda net bir gliserol faz ayrışması elde edilmiş; fakat yıkama sırasında çok yoğun bir sabunlaşma oluşmuş ve bu durum ürün eldesinin çok düşük seviyelere (%40,40) inmesine sebep olmuştur. Ayrıca üretilen esterin yoğunluğu (885,9 kg/m³) yükselirken, viskozitesi ise (5,62 mm²/s) yine standardın üstünde kalmıştır.

Şekil 6.17'de görüldüğü gibi, %1,50 alkosit katalizör konsantrasyonlarıyla elde edilen ürünlerin yıkama işlemi sırasında yoğun sabunlaşmaya neden olması üzerine, diğer reaksiyon şartları korunarak her iki katalizör oranı da %1,40'a düşürülmüştür. Yüzde 1,40 CH₃OK ile %1,50'lik miktara göre daha yüksek bir dönüşüm (%81,4), daha düşük yoğunluk (880,9 kg/m³) ve viskozite (5,35 mm²/s) değerleri elde edilse de viskozite değerinin yine standart dışı olduğu görülmektedir. CH₃ONa ile de miktar %1,50'den %1,40'a çekildiğinde yıkama işlemi sırasında sabunlaşma problemi çok daha az görülürken ürün eldesi (%90,86'dan %91,24'e), viskozite (4,91 mm²/s'den 4,89 mm²/s'ye) ve yoğunluk (881,6 kg/m³'den 880,8 kg/m³'e) değerlerinde olumlu gelişmeler elde edilmiştir.



Şekil 6.17. %1,50 CH₃ONa ile üretilen etil esterinin yıkaması sırasında meydana gelen yoğun sabunlaşma

Böylece daha düşük etanol ve katalizör kullanımı ile standart değerleri yakalayabilecek alkol molar oranı, katalizör türü ve miktarının tespit edilmesine yönelik etanoliz deneylerinin bu ilk aşamasının sonucunda; 6:1 etanol:atık kızartma yağı molar oranı, %1,40 CH₃ONa, 75 °C ve 4 saatlik reaksiyon şartlarıyla, metanol kadar yüksek seviyelerde olmasa da, tatmin edici bir dönüşüm (%91,24), viskozite ve yoğunluk değerlerinin de EN 14214 standardını sağlayabildiği görülmüştür.

Viskozite ve yoğunluk standartlarının sağlanması üzerine, ürün eldesini artırabilmek için optimum etanol miktarı, reaksiyon süresi ve sıcaklığının tespit edilmesi amacıyla optimizasyon deneylerine geçilmiştir.

6.3.2.1. Molar oran

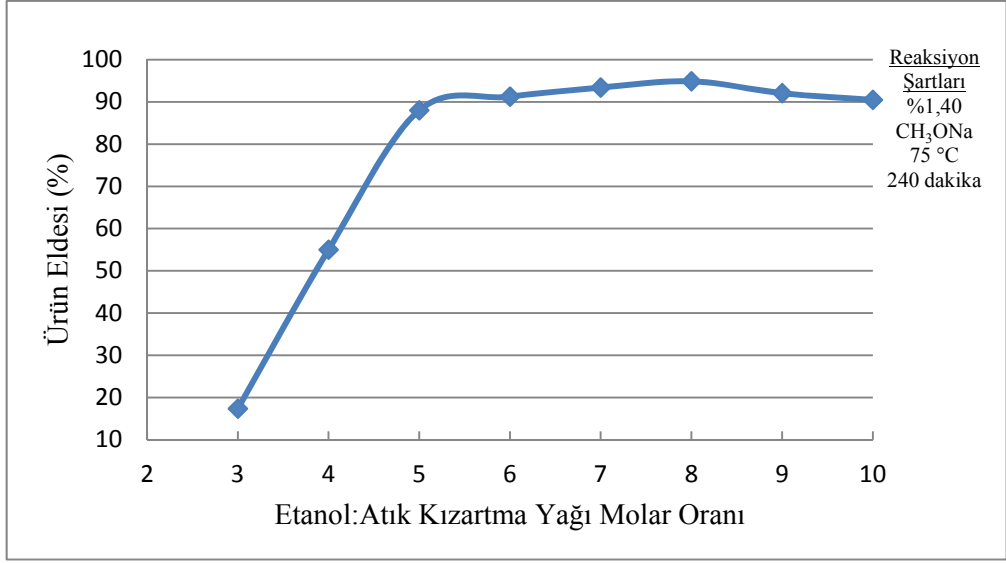
Etanoliz reaksiyonundaki en uygun alkol miktarının belirlenmesi amacıyla %1,40 CH₃ONa kullanılan 75 °C'deki 4 saatlik reaksiyonlarda molar etanol:hammadde oranı stokiyometrik oran olan 3:1'den 12:1'e kadar birer adımlık artışlarla yükseltilmiştir. Bu amaç doğrultusunda gerçekleştirilen deneylerde Tablo 6.31'de verilen sonuçlara ulaşılmıştır.

Tablo 6.31. Molar etanol:atık kızartma yağı oranının ürün eldesi, viskozite ve yoğunluk üzerindeki etkileri

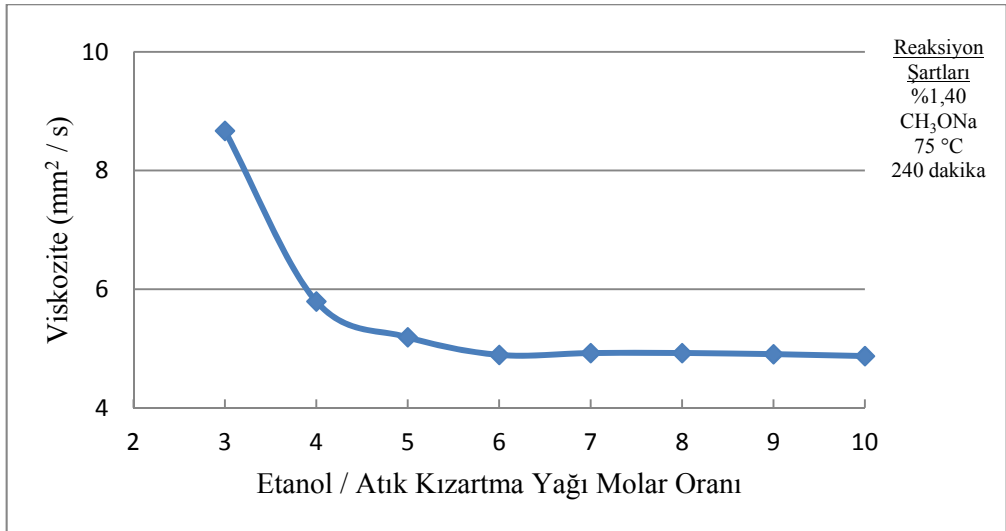
Molar Alkol Oranı	Ürün Eldesi (%)	Viskozite (mm ² /s)	Yoğunluk (kg/m ³)
3:1	17,36	8,67	897,8
4:1	55,00	5,79	886,2
5:1	88,00	5,19	884,0
6:1	91,24	4,89	880,8
7:1	93,40	4,92	880,4
8:1	94,88	4,92	881,0
9:1	92,08	4,90	880,5
10:1	90,48	4,87	880,7

Şekil 6.18'de görüldüğü üzere; 3:1 etanol-hammadde oranında çok düşük olan (%17,36) ürün eldesi, alkol oranı 4:1 ve 5:1 olduğunda önemli artış göstermiş ve 5:1 oranda %88,00 olmuştur. Ürün eldesi, 8:1'e kadar küçük miktarlarda da olsa artmaya devam etmiş ve bu alkol oranında %94,88 ile en yüksek değerini almıştır. Molar oran 8:1'den sonra 9:1 ve 10:1'e yükseltildiğinde ise ürün eldesi düşmüştür. Molar etanol oranı 11:1 ve 12:1 olduğunda ise gliserol faz ayrışması gerçekleşmemiştir. Bu sonuçlardan alkol miktarını belirli bir seviyenin üzerine çıkarmanın transesterifikasyon reaksiyonunu olumsuz etkilediği anlaşılmaktadır.

Viskozite değeri; 3:1 molar etanol oranında 8,67 mm²/s ile standardın oldukça uzağında kalmış, etanol molar oranı 4:1 ve 5:1'e yükseltildiğinde düşüş gösterse de, 5,00 mm²/s'lik üst sınırın sağlanabildiği ilk molar oran 6:1 olmuştur. Şekil 6.19'da görüldüğü gibi, bu orandan sonra viskozite değeri neredeyse sabit kalmıştır.

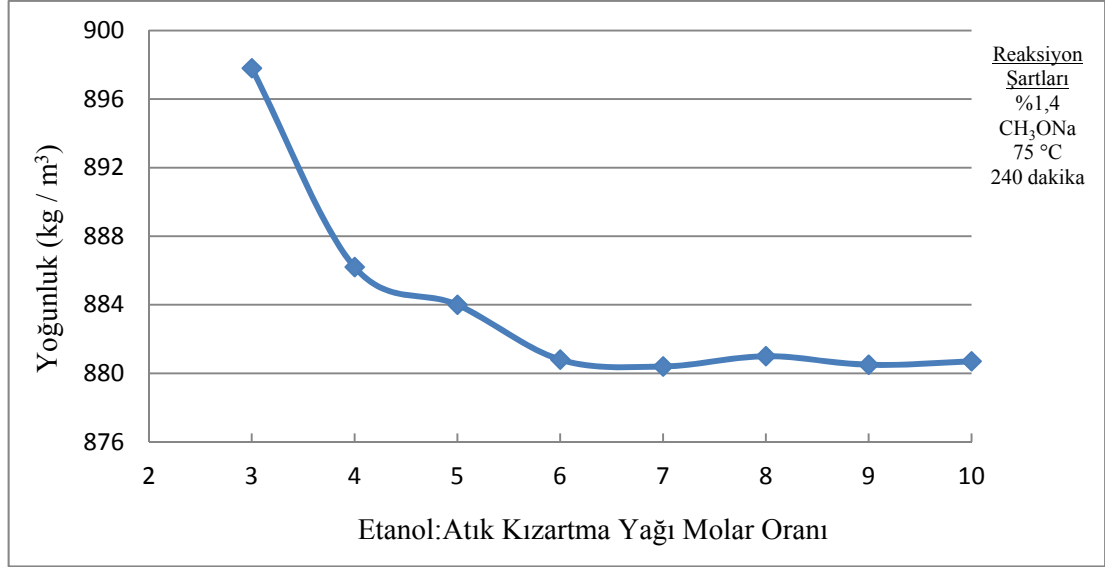


Şekil 6.18. Ürün eldesinin etanol:atık kızartma yağı molar oranı ile değişimi



Şekil 6.19 Viskozitenin etanol:atık kızartma yağı molar oranı ile değişimi

Yoğunluk sadece 3:1 molar oranda standardın üstünde kalmış, diğer alkol oranlarında bir sorun yaşanmamıştır. Yoğunluktaki düşüş 6:1'lik orana kadar devam etmiş ve bu orandan sonra hemen hemen sabit kalmıştır. Şekil 6.20'de görünen yoğunluk değişim eğrisinin viskozite ile paralellik göstermesi dikkat çekicidir. Viskozite ve yoğunluk değerlerinin benzer değişimleri metanoliz reaksiyonunda da görüldüğünden, bu sonuçların birbirlerini desteklediği söylenebilir.



Şekil 6.20. Yoğunluğun etanol:atık kızartma yağı molar oranı ile değişimi

Optimum etanol:atık kızartma yağı molar oranını belirlemek amacıyla gerçekleştirilen deneyler sonucunda, viskozite ve yoğunluk standart değerlerini sağlamak koşuluyla en yüksek ürün eldesine 8:1 molar oran ile ulaşılmış ve bunun üzerine etanoliz için optimum reaksiyon sıcaklık ve süresinin belirlendiği bu aşamadan sonraki deneylerde 8:1 molar oran kullanılmıştır.

6.3.2.2. Reaksiyon sıcaklığı

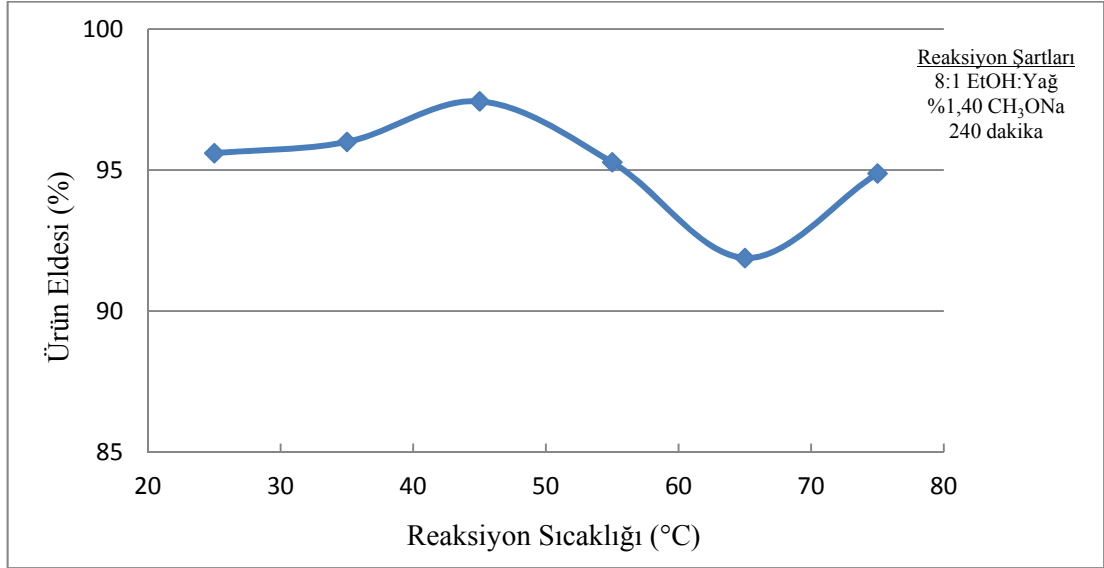
Optimum reaksiyon sıcaklığının belirlenmesi için gerçekleştirilen deneylerde reaksiyon sıcaklığı 25 °C'den 75 °C'ye 10 °C'lik artışlarla yükseltilerek toplam 6 sıcaklık değeri kullanılmış ve Tablo 6.32'de verilen değerler elde edilmiştir.

Tablo 6.32. Etanoliz reaksiyon sıcaklığının ürün eldesi, viskozite ve yoğunluk üzerindeki etkileri

Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Ürün Eldesi (%)	Viskozite (mm ² /s)	Yoğunluk (kg/m ³)
25	95,60	4,90	880,9
35	96,00	4,85	880,6
45	97,44	4,83	880,2
55	95,28	4,81	880,2
65	91,88	4,83	880,4
75	94,88	4,92	881,0

En düşük reaksiyon sıcaklığı olan 25 °C'de %95,60 gibi önemli bir dönüşüm değerine ulaşılmış, sıcaklık 35 °C ve 45 °C'lere çıkartıldığında dönüşüm sırasıyla

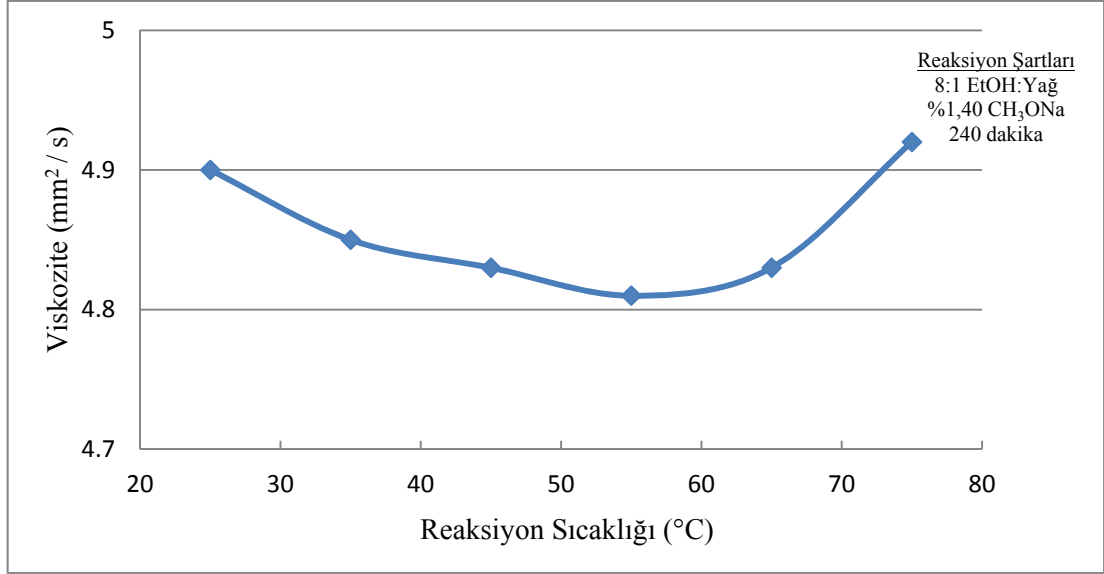
%96,00 ve %97,44'ye yükselmiştir. Dönüşüm değeri 55 ve 65 °C'lerde düşmüş, 75 °C'de tekrar bir miktar artsa da 45 °C'deki değere ulaşamamıştır. En düşük ürün eldesi %91,88 ile 65 °C'de gerçekleşmiştir. Dikkat çeken bir nokta, Şekil 6.21'de görüldüğü gibi, 25 ve 75 °C'lik reaksiyon sıcaklıkları ile ulaşılan ürün eldeleri arasındaki farkın yalnızca %0,72 olmasıdır.



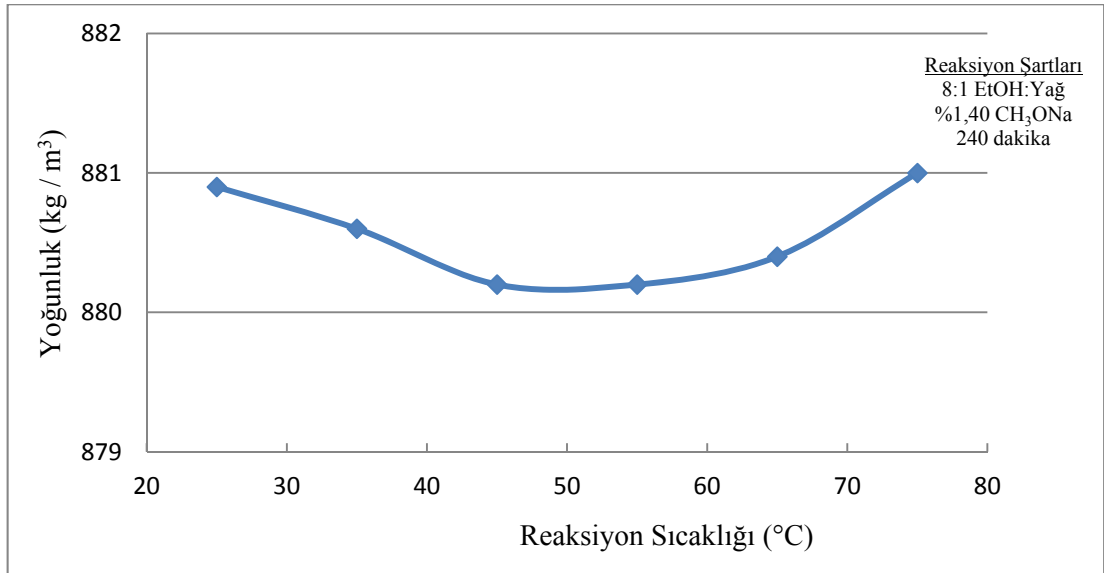
Şekil 6.21. Ürün eldesinin etanoliz reaksiyon sıcaklığı ile değişimi

Şekil 6.22.'de görüldüğü gibi, tüm reaksiyon sıcaklıkları için elde edilen etil ester yakıtlarının viskoziteleri, üst limite yakın olsa da, standart değeri yakalamıştır. Viskozite en düşük değerini 4,81 mm²/s ile 55 °C'de, en yüksek değerini ise 4,92 mm²/s ile 75 °C'de almıştır. Ürün eldesi sonuçlarına benzer bir şekilde, 25 ve 75 °C'lik reaksiyonlarda gerçekleşen viskozite ve yoğunluk değerlerinin hemen hemen aynı olduğu görülmektedir.

Viskozite de olduğu gibi, yoğunluk standardının yakalanması noktasında da herhangi bir problem yaşanmamıştır. Yoğunluk, Şekil 6.23'de verildiği gibi, sıcaklık 25 °C'den 35 °C ve 45 °C'ye çıkartıldığında düşmüş, 55 °C'de sabit kalmış; fakat 65 °C ve 75 °C'lerde bir miktar yükselmiştir. Reaksiyon sıcaklığı 55 °C'den 65 °C ve 75 °C'ye çıkartıldığında ürün eldesinin azalması ve viskozite ile yoğunluğun artması sonuçları, reaksiyonun kötüleşmesi noktasında, birbirlerini desteklemektedirler.



Şekil 6.22. Viskozitenin etanoliz reaksiyon sıcaklığı ile değişimi



Şekil 6.23. Yoğunluğun etanoliz reaksiyon sıcaklığı ile değişimi

Reaksiyon sıcaklığı optimizasyonu çalışmalarında %97,44 ile en yüksek ürün eldesine 45 °C'de ulaşılmıştır. Optimum reaksiyon sıcaklığının 45 °C olarak belirlenmesinden sonra, reaksiyon süresinin optimize edildiği deneylerde bu sıcaklık değeri sabit olarak kullanılmıştır.

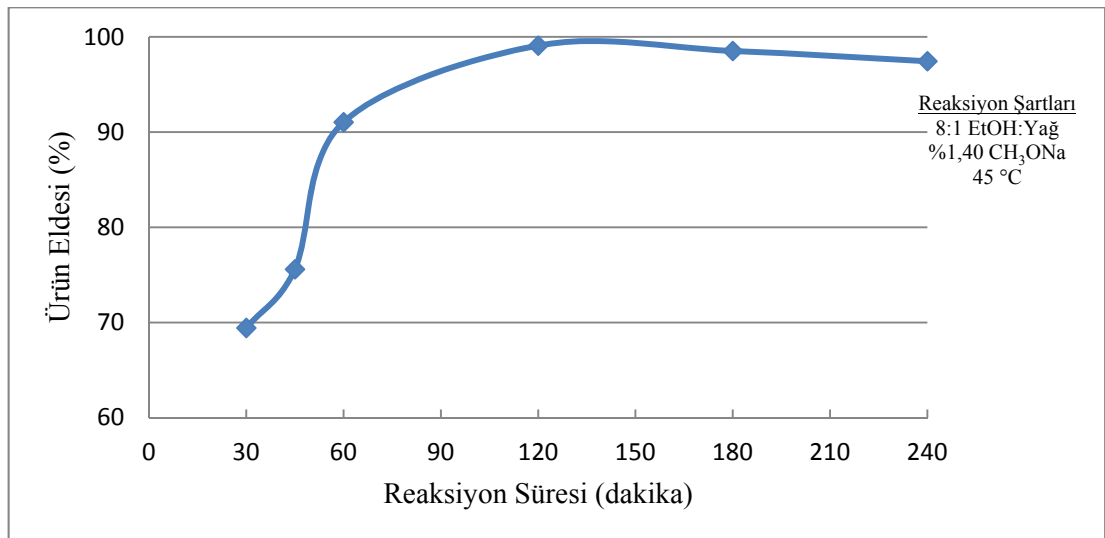
6.3.2.3. Reaksiyon süresi

Etanoliz reaksiyon süresinin optimizasyonu çalışmalarında; 30, 45, 60, 120, 180 ve 240 dakikalık 6 farklı reaksiyon süresi seçilmiştir. Bu reaksiyon süreleri sonunda ulaşılan ürün eldesi, viskozite ve yoğunluk değerleri Tablo 6.33’de verilmektedir.

Tablo 6.33. Etanoliz reaksiyon süresinin ürün eldesi, viskozite ve yoğunluk üzerindeki etkileri

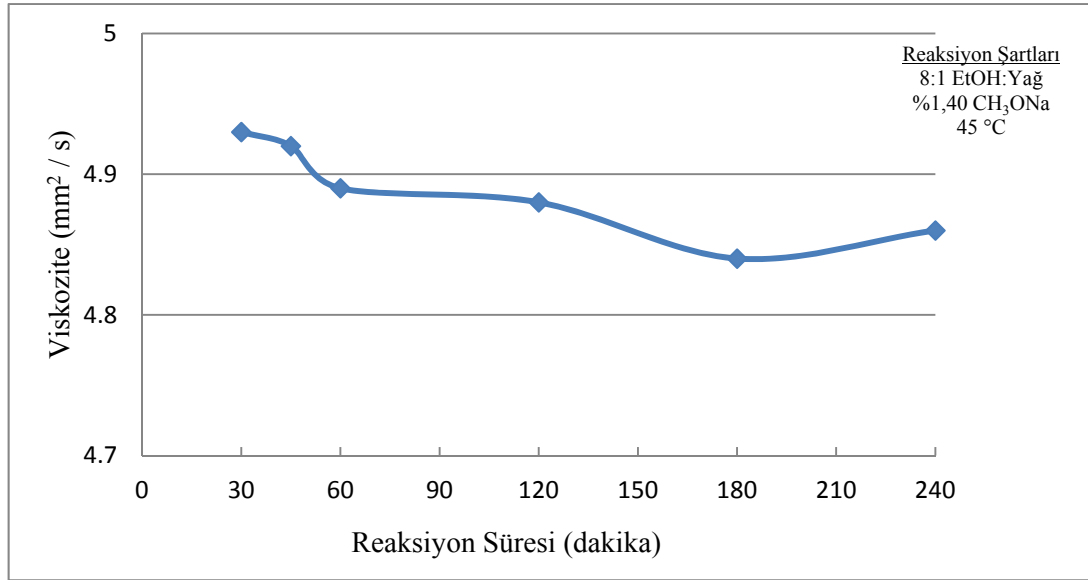
Reaksiyon Süresi (dakika)	Ürün Eldesi (%)	Viskozite (mm ² /s)	Yoğunluk (kg/m ³)
30	69,44	4,93	881,3
45	75,60	4,92	881,1
60	91,04	4,89	880,8
120	99,08	4,88	880,4
180	98,52	4,84	880,1
240	97,44	4,86	880,2

30 ve 45 dakikalık reaksiyonlarda, sırasıyla, %69,44 ve %75,60 gibi düşük ürün eldeleri sağlanabilmiştir. Reaksiyon süresi 45 dakikadan 60 dakikaya çıkartıldığında dönüşüm önemli bir artış göstererek %91,04 olmuş, 120 dakikaya çıkartıldığında ise %8 kadar daha artarak %99,08 gibi (metanol ile elde edilebilecek) oldukça yüksek bir ürün eldesine ulaşılmıştır. Şekil 6.24’de görüldüğü gibi, 120 dakikadan sonra reaksiyon süreleri 180 ve 240 dakika olduğunda ise dönüşüm az da olsa azalarak, sırasıyla, %98,52 ve %97,44 olarak gerçekleşmiştir.

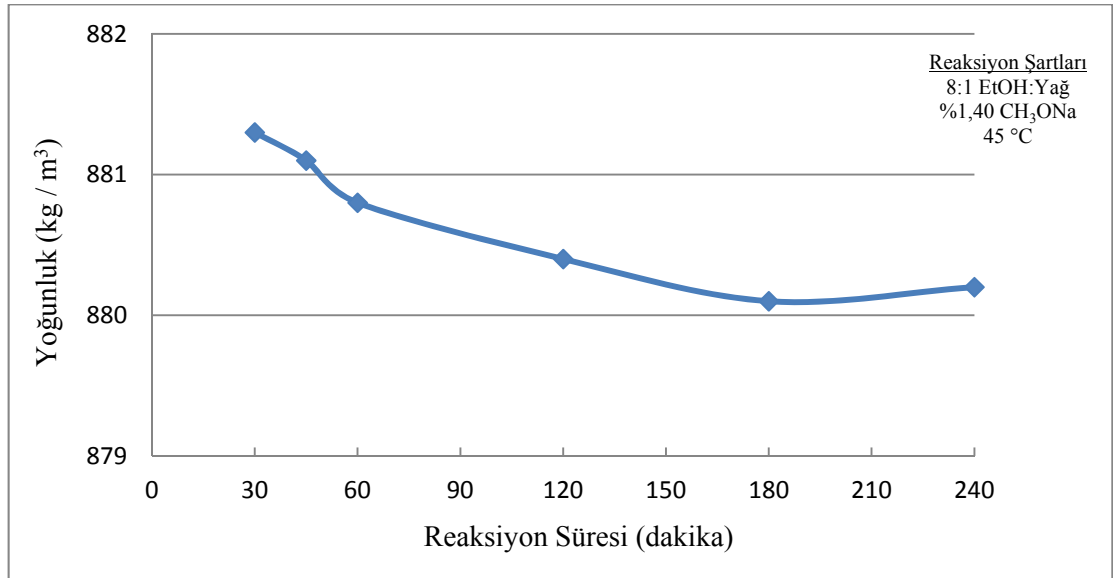


Şekil 6.24. Ürün eldesinin etanoliz reaksiyon süresi ile değişimi

Viskozite değerleri incelendiğinde dikkat çeken nokta elde edilen değerlerin 5,00 mm²/s'lik st sınıra oldukça yakın olmalarıdır. Bununla birlikte; 30 ve 45 dakikalık reaksiyonlarda dahi elde edilen ürünlerin viskoziteleri standart değerler içindedir. Şekil 6.25'de görüldüğü gibi, reaksiyon süresi 30 dakikadan 180 dakikaya kadar artırıldığında viskozite düşmüş, 240 dakika da ise küçük bir artış göstermiştir.



Şekil 6.25. Viskozitenin etanoliz reaksiyon süresi ile değişimi



Şekil 6.26. Yoğunluğun etanoliz reaksiyon süresi ile değişimi

Hiçbir reaksiyon süresinde yoğunluk değerleri bakımından bir problem yaşanmamıştır. Etil esterlerin yoğunlukları, Şekil 6.26'da görüldüğü gibi, viskozite ile benzer bir Şekilde, 180 dakikaya kadar reaksiyon süresi ile düzenli olarak azalmış,

süre 240 dakika olduğunda ise çok az da olsa artmıştır. Reaksiyon süresi 180 dakikadan 240 dakikaya yükseltildiğinde, ürün eldesinin azalması, viskozite ve yoğunluğun ise bir miktar artması sonuçları birbirleriyle örtüşmektedir. Ayrıca, daha önceki deneylerde de viskozite ve yoğunluğun benzer şekilde değişmesi, sonuçların tutarlılığı noktasında olumludur.

Etanoliz için ilk çalışmalar sonunda %1,40 CH₃ONa'nın en uygun katalizör türü ve miktarı olarak belirlenmesinden sonra; optimum etanol:hammadde oranı, reaksiyon sıcaklığı ve süresinin tespit edilmeye çalışıldığı deneyler sonucunda ürün eldesi %91,24'ten %99,08'e yükselmiş, viskozite hemen hemen aynı kalırken yoğunluk 880,8 kg/m³'ten 880,4 kg/m³'e düşmüştür. Optimum reaksiyon şartları; 8:1 molar etanol:atık kızartma yağı oranı, %1,40 CH₃ONa, 45 °C ve 120 dakika olarak belirlenmiştir. Burada belirtilmesi gereken bir konu da etil ester ürününün yıkanması sırasında metil estere göre çok daha dikkatli olunması gerektiğidir. Etil esterinin yıkama işlemi sırasında köpüklenmeye meyilli olduğu tespit edilmiştir. Bu problemi engellemek için ilk iki yıkama oda sıcaklığındaki saf su ile gerçekleştirilirken, son üç yıkama adımında ise sıcak su kullanılmıştır. Ayrıca, suyun ester üzerine yavaşça ilave edilmesine ve hafifçe çalkalanmasına da dikkat edilmiştir. Tüm bu önlemlere rağmen, etil esterde yıkama işlemi sırasında metil estere kıyasla daha fazla köpüklenme gözlemlenmiş ve bu yıkama işlemini oldukça zorlaştırmıştır.

Üretilen etil ester yakıtlarının depolanması sırasında fark edilen oldukça önemli bir nokta, belirli bir süre sonunda ester yakıtı içerisinde dipte bir tabakanın oluşmasıdır. Bu işlem, istinasız tüm etil ester örneklerinde gözlemlenmiştir. Metil ve etil ester yakıt örneklerinin yan yana verildiği Şekil 6.27'de bu durum net bir şekilde görülmektedir. Başlangıçta bu problemin etil ester yakıtlarının yüksek donma noktalarından kaynaklandığı düşünülse de bu sıcaklıkların oldukça üzerindeki sıcaklık değerlerinde de bahsedilen işlemin meydana geldiği gözlemlenmiştir. Dipte tabaka oluşumu olayının etil ester yakıtlarının depolanması sırasında problem oluşturabilecek bir seviyede olduğu görülmüştür. Ayrıca, araçta kullanım sırasında yakıt filtresi, yakıt hattı ve enjektör uçlarının tıkanması noktasında da sıkıntılar yaşanabilir. Bu durum, etanolün donma sıcaklığı (-114,3 °C) metanolün donma sıcaklığından (-97,6 °C) daha düşük olduğundan, transesterifikasyonda kullanılan

alkolün donma sıcaklığı ile de açıklanamaz. Dolayısıyla, üzerinde durulması gereken bir nokta olarak kendisini göstermektedir.



Şekil 6.27. Etil ester yakıtlarının dibinde tabaka oluşumu

Optimum etanoliz parametreleri ile üretilen etil ester yakıtının tespit edilen özellikleri Tablo 6.34’de sunulmaktadır. Tezin 3. bölümünde bahsedildiği gibi, EN 14214 biyodizel standardı metil ester için belirtilen bir standarttır. Metil ester içeriği, metanol içeriği, linolenik metil ester içeriği gibi bazı yakıt özellikleri doğal olarak etil ester için belirlenemeyecektir. Bununla birlikte; belirlenen özelliklerde standart değerlerin sağlandığı görülmektedir.

Tablo 6.34. Optimum reaksiyon parametreleri ile üretilen etil ester yakıtının tespit edilen özellikleri ve EN 14214 biyodizel standardı ile karşılaştırılması

Özellik	Birim	Etil Ester Yakıtı	EN 14214
Yoğunluk (15 °C)	kg/m ³	880,4	860-900
Viskozite (40 °C)	mm ² /s	4,88	3,5-5,0
Parlama Noktası	°C	165	101 min.
Kükürt İçeriği	mg/kg	6,4	10,0 mak.
Su İçeriği	mg/kg	486,09	500 mak.
Bakır Şerit Korozyon (3 saat, 50 °C)	Korozyon derecesi	No 1	No 1 mak.
Oksidasyon Stabilitesi (110 °C)	saat	7' 23''	8 min.
Asit Değeri	mg KOH/g	0,29	0,50 mak.
İyot Değeri	g I ₂ /100 g	108,75	120 mak.
Monogliserit İçeriği	% (kütle)	0,3	0,70 mak.
Diğliserit İçeriği	% (kütle)	0,1	0,20 mak.
Trigliserit İçeriği	% (kütle)	0,08	0,20 mak.
Serbest Gliserin	% (kütle)	0,0076	0,02 mak.
Toplam Gliserin	% (kütle)	0,106	0,25 mak.
Soğuk Filtre Tıkanma Noktası	°C	7	Bölgesel
Üst Isıl Değer	kJ/kg	40014	-

Etil ester yakıt özelliklerinde en dikkat çekici durum, soğuk filtre tıkanma noktasının metil estere göre 10 °C daha yüksek olmasıdır. Bu durum soğukta kullanım sırasında problem oluşturabilir. Etil esterın parlama noktası, metil esterın parlama noktasına göre 6 °C daha yüksek ölçülmüştür. Yüksek parlama noktası, etil ester yakıtının daha düşük uçucu karakterde olduğunun bir göstergesidir. Ayrıca viskozitesi de bir miktar fazladır. Etil ester özelliklerinde üzerinde durulması gereken bir konu da oksidatif stabilitesinin metil esterinkinden daha iyi olmasıdır. Metil estere göre oksidatif stabilitesinde yaklaşık %7,5 iyileşme tespit edilmiştir.

6.3.3. 2-propanol ve 1-bütanol kullanımı

2-propanol ve 1-bütanolün asiditeleri, metanol ve etanole göre daha düşük olduğundan reaksiyon oranları da düşük olmakta ve görece daha zayıf alkoller olarak nitelendirilmektedirler [23, 53, 54, 116]. Deneylerde kullanılan dört alkolün asidik iyonizasyon sabitlerinin verildiği Tablo 6.35’de bu durum net bir şekilde görülmektedir.

Tablo 6.35. Deneylerde kullanılan alkollerin asidik iyonizasyon sabitleri [146]

Alkol	Asidik İyonizasyon Sabiti (pKa)
Metanol	15,54
Etanol	15,90
1-bütanol	16,10
2-propanol	16,50

Alkollerde düşük asidite, yüksek iyonizasyon sabiti demektir [147]. Dolayısıyla, kullanılan alkollerin asiditeleri büyükten küçüğe doğru metanol, etanol, 1-bütanol ve 2-propanol şeklinde sıralanmaktadır. Düşük asiditelerinden dolayı 1-bütanol ve 2-propanol ile biyodizel üretimi görece daha zordur. Daha önce bu iki alkolle yapılan çalışmalardan [116] elde edilen tecrübeler ışığında; bu alkollerle yapılacak çalışmalarda 12:1 gibi metanoliz ve etanolize göre yüksek alkol molar oranı ile deneylere başlanmıştır. Molar oran olarak 12:1 2-propanol:atık kızartma yağı oranında %1 KOH ile 80 °C’de 8 saatlik reaksiyonda gliserol faz ayrışması gerçekleşmemiştir. Bunun üzerine 2-propanol molar oranı 20:1’e çıkartılmış ve %1,5 konsantrasyonda sırasıyla KOH, NaOH, CH₃OK ve CH₃ONa katalizörleri kullanılmıştır. Bununla birlikte; bu 4 reaksiyonda da olumlu sonuç alınamamıştır. Reaksiyona ilave edilecek bir yardımcı çözücünün faydası olabileceği düşüncesiyle

[148-150], 20:1 molar 2-propanol oranı, 80 °C, 8 saatlik reaksiyonlarda %1,5 CH₃OK ve CH₃ONa konsantrasyonlarının her ikisi için de, kullanılan hammadde kütlesinin yarısı kadar toluen, biyodizel ve motorin kullanılmıştır. Ancak, bu altı reaksiyonda da gliserol faz ayrışması elde edilememiştir.

Baz katalizörlerle başarılı olunamaması üzerine, asit (H₂SO₄) katalizörlü deneylere geçilmiştir. İlk denemede 6:1 molar 2-propanol oranında 80 °C'de 24 saatlik reaksiyonda %3 H₂SO₄ kullanılmış; fakat yine faz ayrışması gerçekleşmemiştir. Aynı reaksiyon şartlarında H₂SO₄ miktarı %5'e çıkartıldığında da sonuç değişmemiştir. Bununla birlikte; reaksiyon süresi 48 saate çıkartıldığında faz ayrışması elde edilmiştir.

Aynı molar alkol:hammadde oranı, reaksiyon süresi, katalizör türü ve konsantrasyonunda 110 °C'de gerçekleştirilen 1-bütanoliz reaksiyonunda da başarılı olunmuş ve gliserol yakıttan ayrılmıştır. Bu reaksiyonlarda üretilen 2-propil ve 1-bütül ester yakıtlarının tespit edilen özellikleri Tablo 6.36'da verilmektedir.

Tablo 6.36. Optimum reaksiyon şartları ile üretilen 2-propil ve 1-bütül ester yakıtlarının tespit edilen özellikleri

Özellik	Birim	2-Propil Ester Yakıtı	1-Bütül Ester Yakıtı
Yoğunluk (15 °C)	kg/m ³	878,9	883,7
Viskozite (40 °C)	mm ² /s	6,59	7,25
Parlama Noktası	°C	83	118
Kükürt İçeriği	mg/kg	137,2	274,2
Su İçeriği	mg/kg	279,64	133,57
Bakır Şerit Korozyon (3 saat, 50 °C)	Korozyon derecesi	No 1	No 1
Asit Değeri	mg KOH/g	17,56	4,86
İyot Değeri	g I ₂ /100 g	103,92	92,93
Soğuk Filtre Tıkanma Noktası	°C	-10	-6
Üst Isıl Değer	kJ/kg	40379	40250

Tablo incelendiğinde, yoğunluklarda bir sorun olmasa da, her iki yakıtın viskozite değerinin standardın oldukça üzerinde olduğu görülmektedir. Ayrıca, reaksiyonlarda H₂SO₄ kullanıldığından asit değerleri ve kükürt içerikleri de çok yüksek olmuştur. İki yakıtın ısıl değerinin, metil ve etil esterlerinkinden daha yüksek olduğu anlaşılmaktadır. Bu yakıtlar için olumlu noktadaki en önemli özellik soğuk filtre

tıkanma noktalarının 2-propil ester için -10 °C, 1-bütül ester için ise -6 °C olmasıdır. Burada dikkat çekici ve üzerine durulması gereken sonuçlardan bir tanesi de yakıtların parlama noktalarıdır. Daha önceki çalışmalarda da [116] buna benzer bir durum yaşandığından, bu yakıtlar yıkama işleminden sonra 140 °C'de bir gece boyunca bekletilmişlerdir. Su içeriklerinin metil ve etil esterlere göre daha düşük olması bunu göstermektedir. Buna rağmen bu yakıtların parlama noktaları reaksiyonda kullanılan alkollerin kaynama noktalarının hemen üzerindedir. Bu sonuç gerçekten şaşırtıcı ve üzerinde çalışılması gereken bir durumdur. Elde edilen sonuçlar göstermiştir ki; 2-propanol ve 1-bütanol ile üretilen yakıtların özellikleri standart değerlerin oldukça dışındadır. Yüksek asit değerleri nedeniyle, motorun ve yakıt sisteminin metal parçalarına zarar verebilirler.

6.4. Pilot Tesiste Metil ve Etil Ester Üretimleri

Laboratuar ölçekli transesterifikasyon reaksiyonları ile üretilen yakıtlardan sadece metil ve etil ester yakıtları standart değerleri karşılayabilmiştir. Ayrıca tezin ek kısmında verilen ekonomik analizde de görüleceği gibi, oldukça yüksek maliyetler çıkmaktadır. 2-propil esterinin birim maliyeti etil estere göre daha ucuz görünmekle birlikte, sürekli üretim açısından düşünüldüğünde, 48 saat gibi endüstriyel alanda kabul edilemeyecek kadar uzun reaksiyon süreleri gerektirmektedirler. Bu nedenlerden dolayı pilot tesiste yalnızca metil ve etil ester üretimleri gerçekleştirilmiştir. Pilot ölçekli üretimde kullanılan atık kızartma yağı da, laboratuar ölçekli çalışmalardaki gibi, İzmit Ayaz Pastanesi'nden alınmış ayçiçeği yağı kökenli yağdır. Fiziksel-kimyasal özellikleri ile yağ asidi dağılımı, sırasıyla, Tablo 5.3 ve 5.4'de verilmektedir. Yağın SYA içeriği %1'in altında olduğundan (%0,87) ön iyileştirme reaksiyonuna gerek olmadan doğrudan transesterifikasyon reaksiyonuna geçilmiştir. Her iki reaksiyondan önce de atık kızartma yağı, içerisindeki gıda artıklarını ve diğer kirleticileri alabilmek için, filtre edilerek hammadde tankına alınmıştır. Hammadde tankından ana reaktöre transfer edilmiş ve su içeriğini azaltmak için 110 °C'de bir saat süreyle ısıtılmıştır. Hammadde sıcaklığı, reaksiyon sıcaklığına düştüğünde reaksiyona başlanılmıştır.

6.4.1. Metil ester üretimi

Laboratuvar ölçekli metanoliz deneyleri sonucu optimum reaksiyon şartları 6:1 metanol:atık kızartma yağı molar oranı, %0,75 KOH, 60 °C ve 60 dakika olarak belirlenmiştir. Bu reaksiyon şartları ile %97,8'lik bir ürün eldesine ulaşılmış ve üretilen yakıtın ölçülen tüm özelliklerinin EN 14214'de istenilen değerleri karşıladığı görülmüştü. Pilot tesiste metanoliz reaksiyonu gerçekleştirilirken bu parametreler kullanılmıştır. Pilot tesiste üretilen metil esterın yıkanması sırasında laboratuvar ölçekli metil estere göre daha fazla köpikleşme gözlemlenmiştir. Bu durum yıkama işlemini zorlaştırarak ürün eldesini düşürmüştür. Pilot ölçekli metanoliz reaksiyonu sonucu ürün eldesi %94,5 olmuştur. Ürün eldesinde laboratuvar ölçekli reaksiyona göre %3,3'lük bir düşüş olduğu görülmektedir. Pilot tesiste üretilen metil ester yakıtından alınan bir örnek Şekil 6.28'de gösterilmiştir. Ölçülen özellikleri ise Tablo 6.37'de verilmektedir.



Şekil 6.28. Pilot tesiste üretilen metil ester yakıt örneği

6.4.2. Etil ester üretimi

Laboratuvar ölçekli etanoliz deneyleri sonucu belirlenen optimum reaksiyon şartları 8:1 etanol:atık kızartma yağı molar oranı, %1,40 CH₃ONa, 45 °C ve 120 dakikadır. Bu reaksiyon şartlarıyla %99,08'lik bir ürün eldesi sağlanmış ve ölçülen yakıt özelliklerinin standart değerlerde olduğu görülmüştü. Pilot tesiste gerçekleştirilen etanoliz reaksiyonu da bu reaksiyon şartları kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

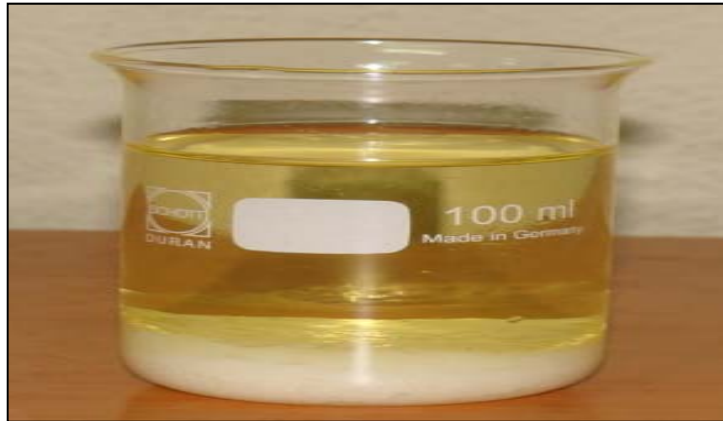
Pilot ölçekli etil ester üretimi metil estere göre daha zor olmuştur. Gliserol alınırken, etil ester ve gliserol fazları arasında üçüncü bir fazın oluştuğu görülmüştür. Üstten

alınan etil ester fazı ile dipten alınan gliserol fazı arasında, daha farklı renkteki bu ara faz Şekil 6.29’da net bir şekilde görülmektedir. Ester fazının yoğunluğu $883,4 \text{ kg/m}^3$, ara fazın yoğunluğu ise $941,8 \text{ kg/m}^3$ olarak ölçülmüştür. Ara faz, gliserol ayırıştırma işlemini zorlaştırmış ve dikkatli olunmaya çalışılsa da bir miktar etil esterin ara faz ile birlikte akmasına engel olunamamıştır.



Şekil 6.29. Pilot ölçekli etanoliz sırasında oluşan ara faz

Metil esterde olduğu gibi, etil esterin yıkama işlemi sırasında da köpükleşme problemi meydana gelmiş; metil estere göre çok daha yoğun olmuştur. Laboratuvar ölçekli deneylerde üretilen etil esterlerde de aynı problem görüldüğünden yıkama işlemi çok dikkatli bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Su, ester fazı üzerine çok yavaş bir şekilde akıtılmış ve karıştırma işlemi hassas bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Tüm bu önlemlere rağmen, Şekil 6.30’da görüldüğü gibi, bu problemin önüne geçilememiş ve bu durum yıkama işlemini çok zorlaştırarak ürün eldesini önemli miktarda düşürmüştür.



Şekil 6.30. Pilot ölçekli etil esterinin yıkaması sırasında sabunlaşma

Pilot tesiste etanoliz reaksiyonunda hammaddeden ürüne dönüş oranı yaklaşık %91 olmuştur. Pilot ölçekli etanoliz ile üretilen ve motor testlerinde kullanılan etil ester yakıtından alınan bir örnek Şekil 6.31’de, fiziksel-kimyasal yakıt özellikleri ise Tablo 6.37’de verilmektedir.



Şekil 6.31. Pilot tesiste üretilen etil ester yakıt örneği

Biyodizel üretim reaksiyonu optimizasyon çalışmalarının ilk aşaması olan laboratuvar ölçekli deneylerde metanol en iyi sonuçları KOH ile vermiştir. CH_3OK ve CH_3ONa ile gerçekleştirilen hiçbir çalışmada biyodizel yakıt standardı yakalanamamıştır. Metanoliz için en yüksek ürün eldesi %97,18 ile 6:1 metanol:atık kızartma yağı molar oranı, %0,75 KOH, 60 °C ve 60 dakikalık reaksiyon şartları ile sağlanmıştır. Alkol, katalizör ve reaksiyon süresi artırıldığında ürün eldesi düşmüştür. Etanoliz için uygun katalizörün bulunması çalışmaları sonucu CH_3ONa ile standart viskozite değeri sağlanmış ve bunun üzerine etanoliz optimizasyon çalışmalarına geçilmiştir. Yapılan deneyler sonucu; 8:1 etanol:atık kızartma yağı molar oranı, %1,40 CH_3ONa , 45 °C ve 120 dakikalık reaksiyon şartlarıyla %99,08’lik yüksek bir ürün eldesi sağlanmış ve ölçülen yakıt özelliklerinin standartlar içinde olduğu görülmüştür. 2-propanol ve 1-bütanol ile baz katalizör kullanımında başarılı olunamamış, yardımcı çözücüler kullanıldığında da sonuç değişmemiştir. Bunun üzerine H_2SO_4 ile reaksiyonlar gerçekleştirilmiş ve ancak 48 saat sonunda faz ayrımı elde edilebilmiştir. Laboratuvar ölçekli olarak optimize edilen reaksiyon şartları ile pilot tesiste metanoliz ve etanoliz reaksiyonları gerçekleştirildiğinde, ürün eldeleri laboratuvar ortamında elde edilenlere göre bir miktar düşük olsa da üretilen biyodizel yakıtlarının biyodizel yakıt standardını karşıladığı belirlenmiştir.

6.5. Motor Performans ve Emisyon Karakteristikleri

Pilot ölçekli olarak üretilen metil ve etil ester yakıtları, saf halde ve motorin ile hacimsel bazlı olarak %20 oranında harmanlanmıştır. Yakıtlar daha sonra dizel motorda test edilmiştir. Tezin bu bölümünde; motor performans, yanma ve egzoz emisyon karakteristikleri sunulmaktadır.

6.5.1. Motor testlerinde kullanılan yakıtların özellikleri

Motor testlerinde kullanılan metil ve etil ester yakıtlarının belirlenen yakıt özellikleri ve EN 14214 standardı Tablo 6.37’de verilmektedir. Motorin ve ester yakıtı-motorin karışımlarının tespit edilen özellikleri ise Tablo 6.38’de sunulmaktadır. Testlerde kullanılan yakıtlar; motorin (PTDY), metil ester (ME), etil ester (EE), %20 metil ester %80 motorin (M20) ve %20 etil ester %80 motorin (E20) şeklinde kodlanmıştır.

Tablo 6.37. EN 14214 standardı, metil ve etil ester yakıtlarının özellikleri

Özellik	Birim	EN 14214	Metil Ester	Etil Ester
Yağ Asidi Metil Esteri (YAME) İçeriği	% (kütlesele)	96,5 min.	98,20	-
Yoğunluk (15 °C)	kg/m ³	860-900	884,3	883,4
Viskozite (40 °C)	mm ² /s	3,5 – 5,0	4,5	4,9
Parlama Noktası	°C	101 min.	153	158
Kükürt İçeriği	mg/kg	10,0 mak.	2,3	4,4
Setan Sayısı	-	51 min.	54,9	53,5
Su İçeriği	mg/kg	500 mak.	430,2	417,8
Bakır Şerit Korozyon derecesi (3 saat, 50 °C)	Korozyon derecesi	No 1 mak.	No 1	No 1
Asit Değeri	mg KOH/g	0,50 mak.	0,36	0,36
İyot Değeri	g I ₂ /100 g	120 mak.	103,01	107,11
Linolenik asit metil ester içeriği	% (kütlesele)	12,0 mak.	0,42	-
Metanol İçeriği	% (kütlesele)	0,20 mak.	-	-
Monoglisericit İçeriği	% (kütlesele)	0,70 mak.	0,15	0,27
Diğlisericit İçeriği	% (kütlesele)	0,20 mak.	0,08	0,11
Trigliserit İçeriği	% (kütlesele)	0,20 mak.	0,07	0,06
Serbest Gliserin	% (kütlesele)	0,02 mak.	0,008	0,008
Toplam Gliserin	% (kütlesele)	0,25 mak.	0,066	0,098
Soğuk Filtre Tıkanma Noktası	°C	Bölgesel	-3	5
Üst Isıl Değer	kJ/kg	-	39869	40051
Alt Isıl Değer	kJ/kg	-	37333	37550
Kapalı Formül	-	-	C _{18,7} H _{34,8} O ₂	-

Tablo 6.38. Motorin ve ester-motorin karışımlarının bazı yakıt özellikleri

Özellik	Birim	PTDY	M 20	E 20
Yoğunluk (15 °C)	kg/m ³	828,7	839,3	839,2
Viskozite (40 °C)	mm ² /s	2,96	3,16	3,23
Parlama Noktası	°C	63	58	59
Kükürt İçeriği	mg/kg	5,7	3,7	5,1
Setan Sayısı	-	56,8	-	-
Su İçeriği	mg/kg	48,83	247,37	232,21
Bakır Şerit Korozyon (3 saat, 50 °C)	Korozyon derecesi	No 1	No 1	No 1
Asit Değeri	mg KOH/g	0,10	0,16	0,17
İyot Değeri	g I ₂ /100 g	9,82	28,35	28,41
Soğuk Filtre Tıkanma Noktası	°C	-15	-13	-11
Üst Isıl Değer	kJ/kg	45962	44806	44903
Alt Isıl Değer	kJ/kg	43213	41987	42034
Kapalı Formül	-	C ₁₄ H ₂₅	-	-

6.5.2. Motor performansı

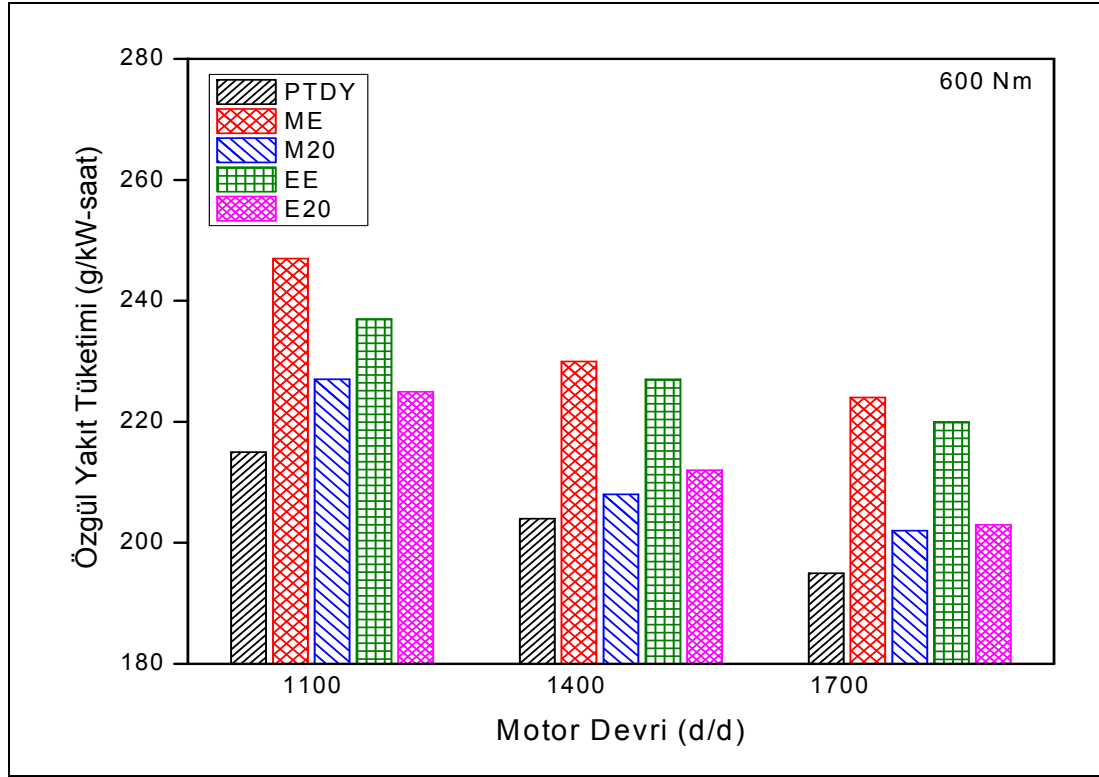
Bu tez çalışmasında, kullanılan yakıtların motor performansı üzerindeki etkilerini belirleyebilmek için, özgül yakıt tüketimi ve efektif verim değerleri tespit edilerek grafikler halinde referans yakıt olarak PTDY ve birbirleriyle karşılaştırılmıştır.

6.5.2.1. Özgül yakıt tüketimi

Motor testlerinde performans karakteristiğinin karşılaştırılmasında kullanılan temel parametrelerden bir tanesi özgül yakıt tüketimidir. Beş adet test yakıtının, 600 Nm yük ve 1100 d/d, 1400 d/d ve 1700 d/d motor devirlerindeki özgül yakıt tüketimleri Şekil 6.32’de verilmiştir.

Sonuçlar incelendiğinde, tüm yakıtların özgül yakıt tüketim değerlerinin motor devri ile azaldığı görülmektedir. Motor devri 1100 d/d’den 1700 d/d’ye çıkartıldığında ME’nin özgül yakıt tüketimi 23 g/kWh azalırken, PTDY’nin 20 g/kW-saat, EE’nin 17 g/kW-saat azalmıştır. Motor devri arttıkça güç artacağından buna bağlı olarak özgül yakıt tüketimi azalacaktır. Ayrıca; silindir içi hava hareketleri (türbülans), motor devrine bağlı olarak iyileşeceğinden hava-yakıt karışım oluşumu daha kaliteli bir şekilde gerçekleşecektir. Hava hareketlerindeki bu artış özgül yakıt tüketiminin motor devri ile azalmasında etkili olabilir. Ayrıca, tam yüke yakın bu motor yükünde

(600 Nm), motor hızı arttıkça yakıt püskürtme işlemi ve dolayısıyla atomizasyon kalitesinin iyileşmesi de özgül yakıt tüketiminin azalmasında etkili olmuş olabilir.



Şekil 6.32. Özgül yakıt tüketimlerinin motor devri ile değişimi

Test yakıtları kendi aralarında karşılaştırıldıklarında ise ME ve EE yakıtları ile bunların PTDY karışımlarının özgül yakıt tüketimlerinin, PTDY'ninkine oranla daha fazla olduğu görülmektedir. Bu yüksek yakıt tüketimi, ME ve EE yakıtlarının ısı değerlerinin PTDY'nin ısı değerinden daha düşük olmasından kaynaklanmaktadır. EE yakıtının ısı değeri PTDY'ninkinden %13,10, ME'ninki ise %15,7 daha düşüktür. Dolayısıyla aynı motor gücünün elde edilebilmesi için ester yakıtlarından daha fazla tüketilmesi gerekmektedir.

Ester yakıtlarına bakıldığında, EE'nin özgül yakıt tüketiminin tüm motor hızlarında ME'den daha düşük olduğu anlaşılmaktadır. Bu sonuçta, EE'nin alt ısı değerinin (37550 kJ/kg), ME'nin alt ısı değerinden (37333 kJ/kg) daha fazla olması belirleyici olmuş olabilir. Aralarındaki fark 1100 d/d'de %4,05, 1400 d/d'de %1,30 ve 1700 d/d'de ise %1,79 olmuştur. Ortalama olarak, EE yakıtı ME yakıtından %2,38 daha düşük özgül yakıt tüketimi değerine sahiptir. M20 ve E20 yakıtlarının ise 1100 ve özellikle 1700 d/d'de özgül yakıt tüketimlerinin birbirlerine çok yakın oldukları

görülmektedir. Tüm test yakıtlarının özgül yakıt tüketimlerinin PTDY'nin özgül yakıt tüketimine göre % değişimleri Tablo 6.39'da görülmektedir.

Tablo 6.39. PTDY göre özgül yakıt tüketimindeki % değişimler

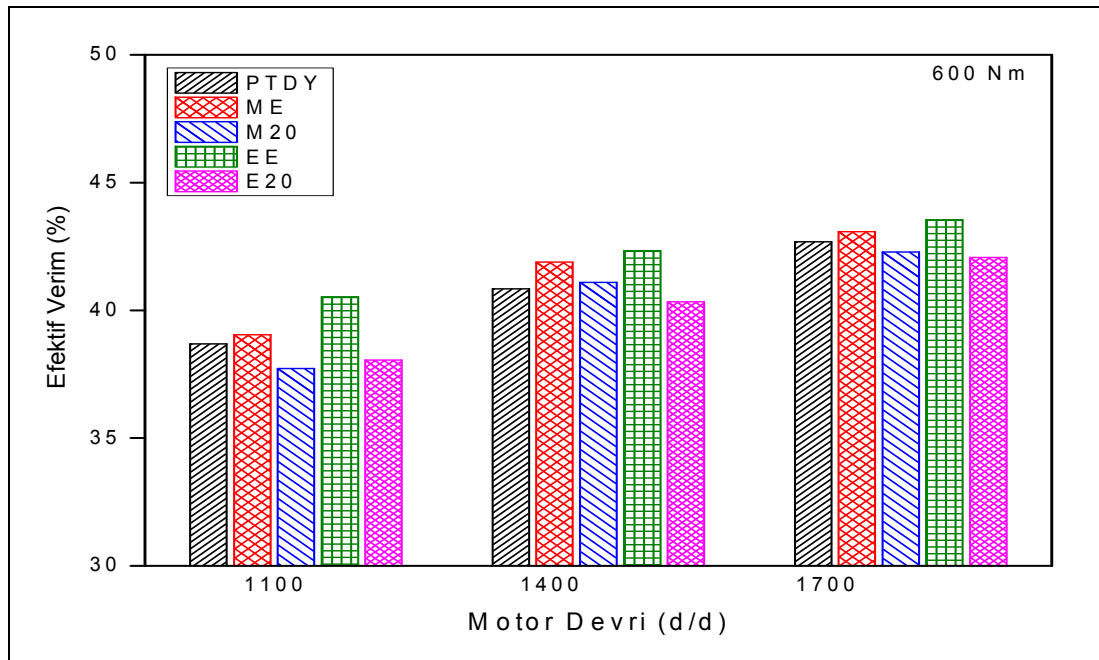
Motor Devri (d/d)	ME	M20	EE	E20
1100	14,88	5,58	10,23	4,65
1400	12,75	1,96	11,27	3,92
1700	14,87	3,59	12,82	4,10

Özgül yakıt tüketimleri arasındaki farkların motor devri ile küçük de olsa değişiklikler gösterdiği anlaşılmaktadır. Bu üç motor devrinin ortalaması olarak ise, ME, EE, M20 ve E20 yakıtları kullanıldığında özgül yakıt tüketimi PTDY oranla, sırasıyla, %14,17, %11,44, %3,71 ve %4,22 artmıştır.

6.5.2.2. Efektif verim

Motordan alınan faydalı gücün motora sürülen enerji miktarına oranı olarak tanımlanan efektif verim, çeşitli yakıtların motor performansları üzerindeki etkilerini görmek noktasında kritik bir özelliktir. Test yakıtlarının efektif verimlerinin motor devri ile değişimleri Şekil 6.33'de sunulmaktadır. Elde edilen sonuçlara göre, 5 test yakıtı için de motor devri arttıkça efektif verim artmıştır. Motor devri, 1100 d/d'den 1700 d/d'ye çıktığında efektif verim PTDY için %38,69'dan %42,68'e, EE için %40,53'den %43,54'e, ME için %39,04'den %43,08'e, M20 için %37,72'den %42,29'a ve E20 için ise %38,05'den %42,07'ye yükselmiştir. Efektif verimdeki bu artışın en büyük nedeni özgül yakıt tüketimindeki düşüştür. Özgül yakıt tüketim değerlerinin motor devrine göre değişimleri incelendiğinde bu etki net olarak anlaşılmaktadır. Yakıtlar karşılaştırıldığında ise ester yakıtlarının efektif verimlerinin PTDY'nin efektif verimine göre bir miktar daha fazla olduğu görülmektedir. EE ve ME yakıtlarının özgül yakıt tüketimlerinin PTDY'ninkinden daha fazla olmasına rağmen efektif verimlerinin daha fazla olması bu yakıtların oksijen içeriklerinden dolayı yanmanın iyileştiği şeklinde yorumlanabilir. Nitekim elde edilen egzoz emisyonları da bu yorumu doğrulamaktadır. Ayrıca, ester yakıtlarının ısı değerlerinin PTDY'nin ısı değerinden daha düşük olması da bu sonuçta belirleyici olmuş olabilir.

Ester yakıtları kendi aralarında karşılaştırıldıklarında ise EE yakıtının efektif veriminin tüm motor devirleri için ME'nin efektif veriminden biraz daha yüksek olduğu görülmektedir. Aralarındaki fark 1100 d/d'de %3,82, 1400 d/d'de %1,05 ve 1700 d/d'de ise %1,07 olmuştur (ortalama %1,98). Ester yakıtlarının efektif verim değerleri arasındaki bu fark, EE'nin özgül yakıt tüketiminin ME'ninkinden daha düşük olmasından kaynaklanmaktadır. ME, EE, M20 ve E20 yakıtlarının efektif verimlerinin PTDY'nin efektif verimine göre değişimleri Tablo 6.40'da verilmiştir. Elde edilen verilere göre, 1100 d/d'de EE'nin efektif veriminin PTDY göre %4,76 daha fazla iken bu oranın 1400 d/d'de %3,62'ye 1700 d/d'de ise %2,01'e düştüğü anlaşılmaktadır. ME için ise 1100 d/d'de %0,90 olan fark 1400 d/d'de %2,55 ve 1700 d/d'de ise %0,94 olmuştur. M20 ve E20 yakıtları için ise efektif verimler (M20 için 1400 d/d'deki değer hariç) PTDY'ninkinden daha düşüktür. Ortalama olarak ise, ME ile efektif verimde %1,46'lık bir iyileşme olurken, EE kullanıldığında bu iyileşme %3,46 olmuştur.



Şekil 6.33. Efektif verimlerin motor devri ile değişimi

Tablo 6.40. PTDY göre efektif verimdeki % değişimler

Motor Devri (d/d)	ME	M20	EE	E20
1100	0,90	-2,51	4,76	-1,65
1400	2,55	0,61	3,46	-1,27
1700	0,94	-0,91	2,01	-1,42

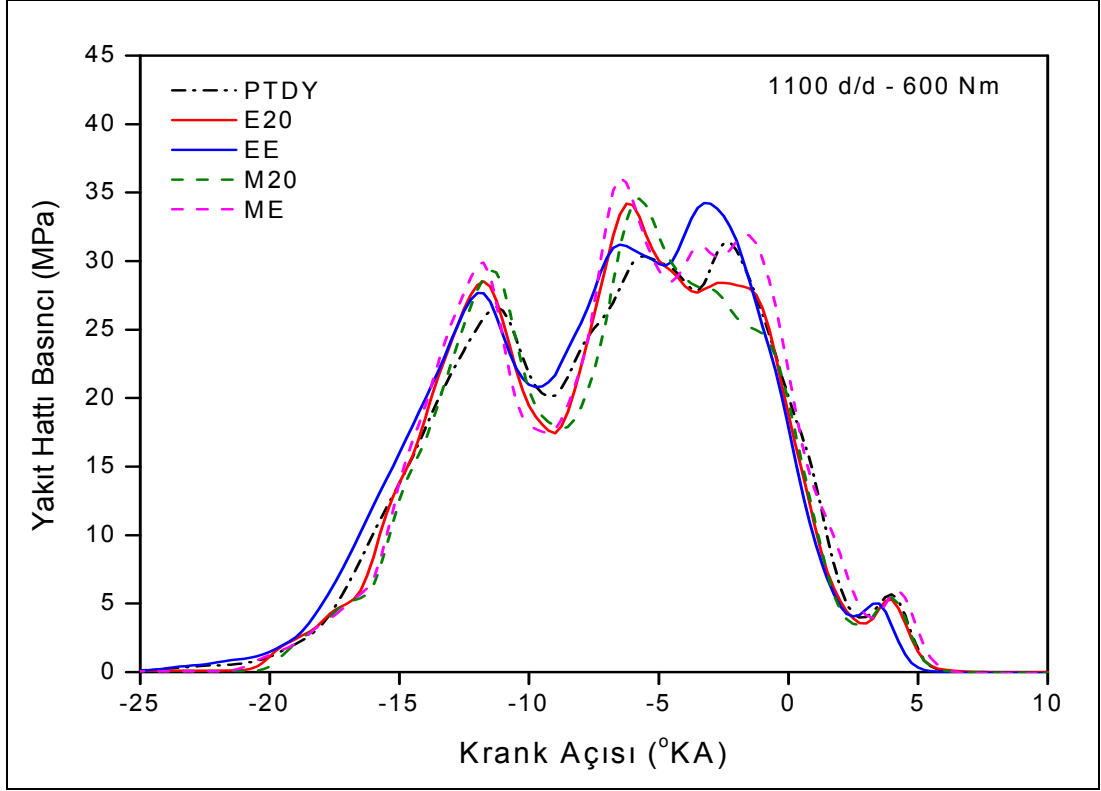
6.5.3. Yanma karakteristikleri

Test yakıtlarının yanma karakteristiklerinin incelenebilmesi amacıyla; yakıt hattı basınçları, silindir gaz basınçları, ısı dağılımları, maksimum silindir gaz basıncı ve bu basıncın elde edildiği krank açıları belirlenerek grafikler ve tablolar halinde sunulmuştur.

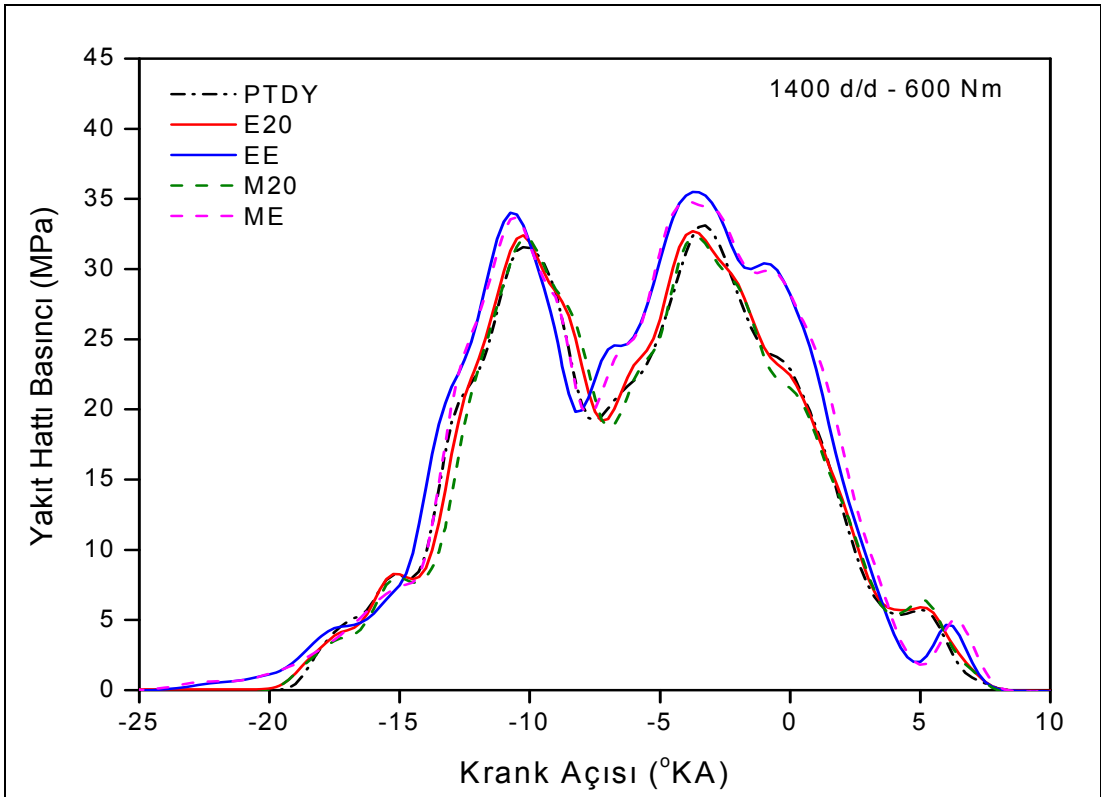
6.5.3.1. Yakıt hattı basıncı

Bu doktora çalışmasında kullanılan test motorunun yakıt pompası sıra tip yakıt pompasıdır. Bu tip pompalarda, pompa elemanı pompa kam milinin etkisiyle yukarı doğru hareket ederek önündeki yakıtı sıkıştırmaktadır. Yakıt basıncında meydana gelen bu artış dalgalar halinde enjektöre kadar ilerlemekte ve enjektör iğnesini bastıran yayın tansiyonunu yenecek değere ulaştığında, yani kritik basınç olarak adlandırılan enjektör açılma basıncına geldiğinde, yakıt püskürtülmeye başlamaktadır. Buna göre, mekanik yakıt püskürtme sistemlerinde yakıt püskürtme işlemi yakıt basıncı ile gerçekleştirildiğinden yakıt hattında meydana gelecek basınç değişimi püskürtme başlangıcını ve buna bağlı olarak tutuşma gecikmesini ve yanma başlangıcını etkileyecektir. Bu çalışmada, püskürtme başlangıcı olarak enjektör açılma basıncı olan 197 bar referans değer olarak alınmıştır. Test yakıtlarının, yakıt hattı basınçlarının 1100 d/d, 1400 d/d ve 1700 d/d motor devirlerinde krank açısına göre değişimleri, sırasıyla, Şekil 6.34, 6.35 ve 6.36'da sunulmuştur.

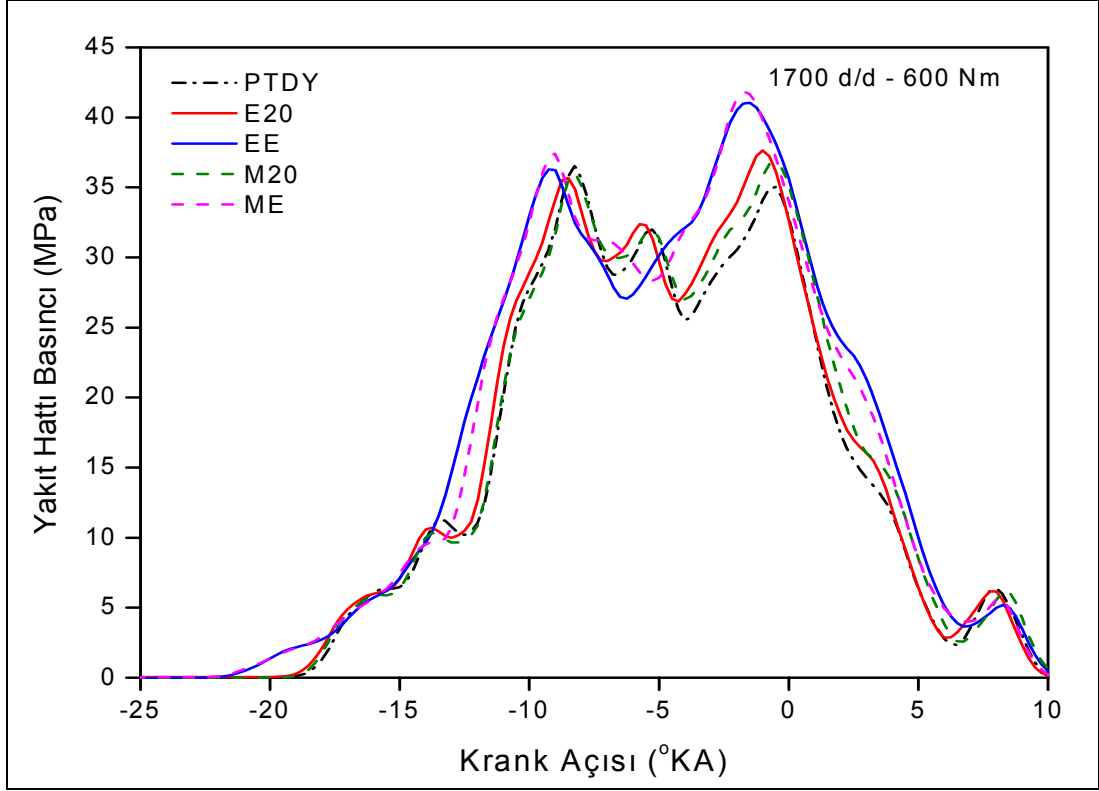
Grafiklerden de anlaşılacağı gibi, tüm motor devirlerinde ester yakıtları ile yakıt hattı basınçları daha erken yükselmeye başlamış ve dolayısıyla yakıt püskürtme işlemi daha erken gerçekleşmiştir. Tablo 6.43'den de anlaşılacağı gibi, bu durum motor devri arttıkça daha belirgin bir hal almaya başlamıştır. Bu durum biyodizel yakıtlarının PTDY oranla daha az sıkıştırılabilir olduklarını göstermektedir. Şekiller incelendiğinde, etil esterinin metil estere göre biraz daha erken püskürtülmeye başladığı görülmektedir. Bu durum, etil esterinin metil estere göre daha az sıkıştırılabilir bir yakıt olduğunu göstermektedir. Nitekim, ilgili literatürde zincir uzunluğu arttıkça, yakıtın daha az sıkıştırılabilir bir hal aldığı belirtilmektedir [151-153].



Şekil 6.34. 1100 d/d'de yakıt hattı basınçlarının krank açısına göre değişimleri



Şekil 6.35. 1400 d/d'de yakıt hattı basınçlarının krank açısına göre değişimleri



Şekil 6.36. 1700 d/d'de yakıt hattı basınçlarının krank açısına göre değişimleri

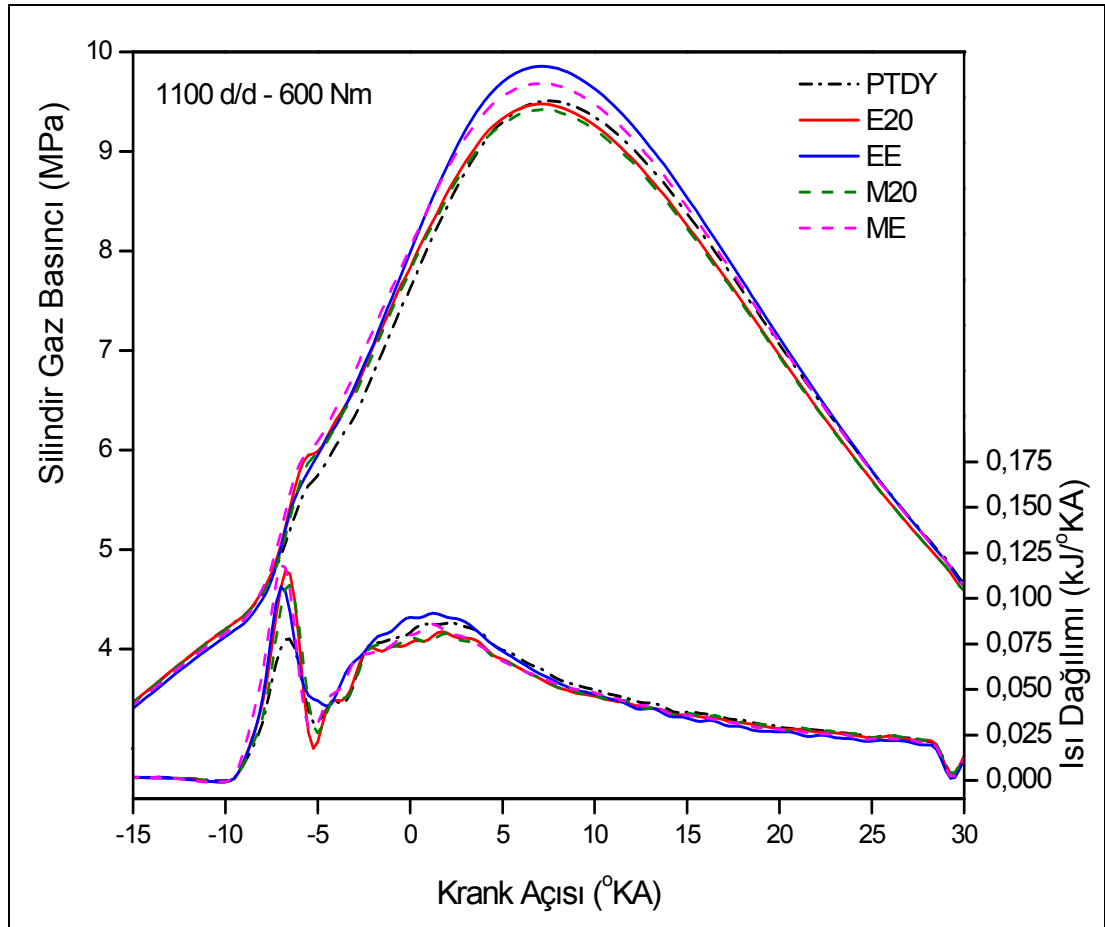
Yakıt hattı basınç grafiklerinde dikkat çeken bir nokta, motor devri arttıkça tüm yakıtlar için püskürtme basınçlarının artmasıdır. Ayrıca, ester yakıtları kullanıldığında daha yüksek püskürtme basınçlarına ulaşıldığı görülmektedir. Ester yakıtlarının viskozite ve yoğunluk değerleri PYDY'ninkilerine göre daha yüksek olduğundan bu yakıtların birincil ve ardıl parçalanmaları daha kötü olmakta yani daha kötü bir atomizasyon meydana gelmektedir. Bununla birlikte; ester yakıtları daha yüksek basınçlarla püskürtüldüklerinden atomizasyon buna bağlı olarak bir miktar iyileşme gösterebilir. İlave olarak, yüksek püskürtme basınçları yakıt damlacıklarının yanma odası içersindeki penetrasyonlarını artırarak oksijenle temaslarını iyileştirecek, bu ise gerek yanma kalitesine ve gerekse egzoz emisyonlarına etki edecektir. Yakıt basınç verilerinde üzerinde durulması gereken bir diğer husus ise enjektör kapanma zamanları, dolayısıyla püskürtme süreleridir. Özellikle motor devri arttıkça ester yakıtları ile püskürtme işleminin daha uzun sürdüğü görülmektedir. Ester yakıtlarının ısı değerleri PTDY'nin ısı değerinden düşük olduğundan, aynı motor gücü için daha fazla yakıt püskürtülmesi gerekmektedir. Sıra tip pompalar bu işlemi püskürtme sonuna kumanda ederek

yapmaktadırlar. Dolayısıyla, enjektör iğnesi daha geç kapanmakta ve daha uzun süreyle yakıt püskürtülmektedir.

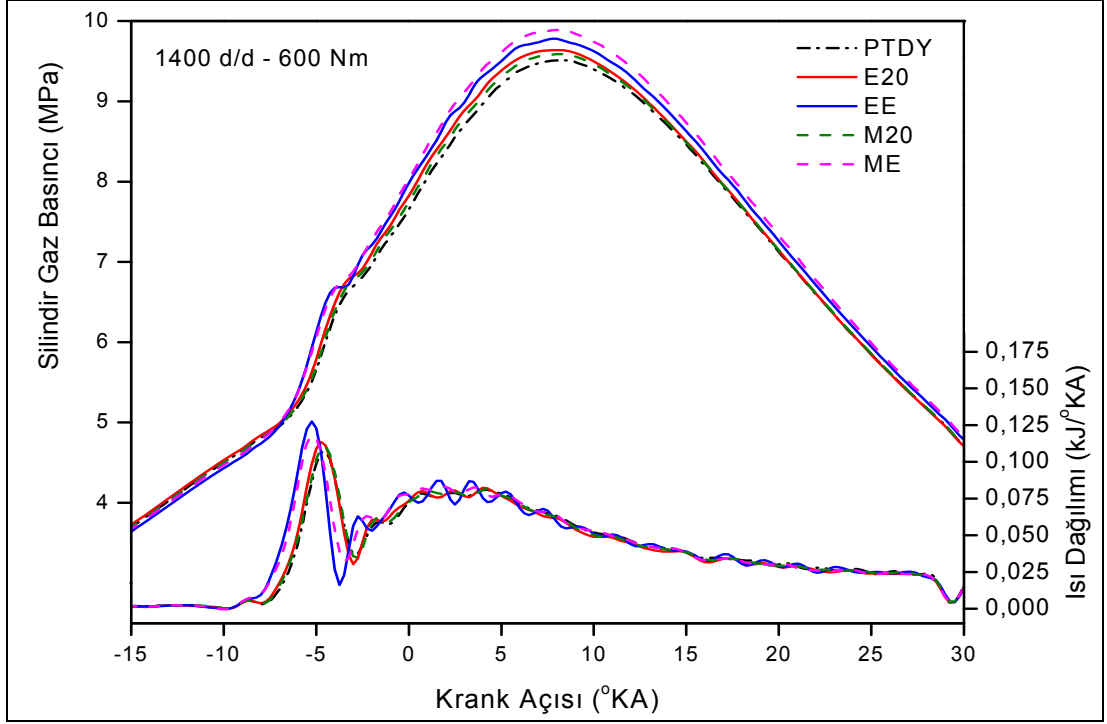
6.5.3.2. Silindir gaz basıncı ve ısı dağılımı

Test yakıtlarının silindir gaz basınçları ve ısı dağılımlarının deneylerde kullanılan üç motor devrinde krank açısına göre değişimleri, sırasıyla, Şekil 6.37, Şekil 6.38 ve Şekil 6.39’da verilmiştir.

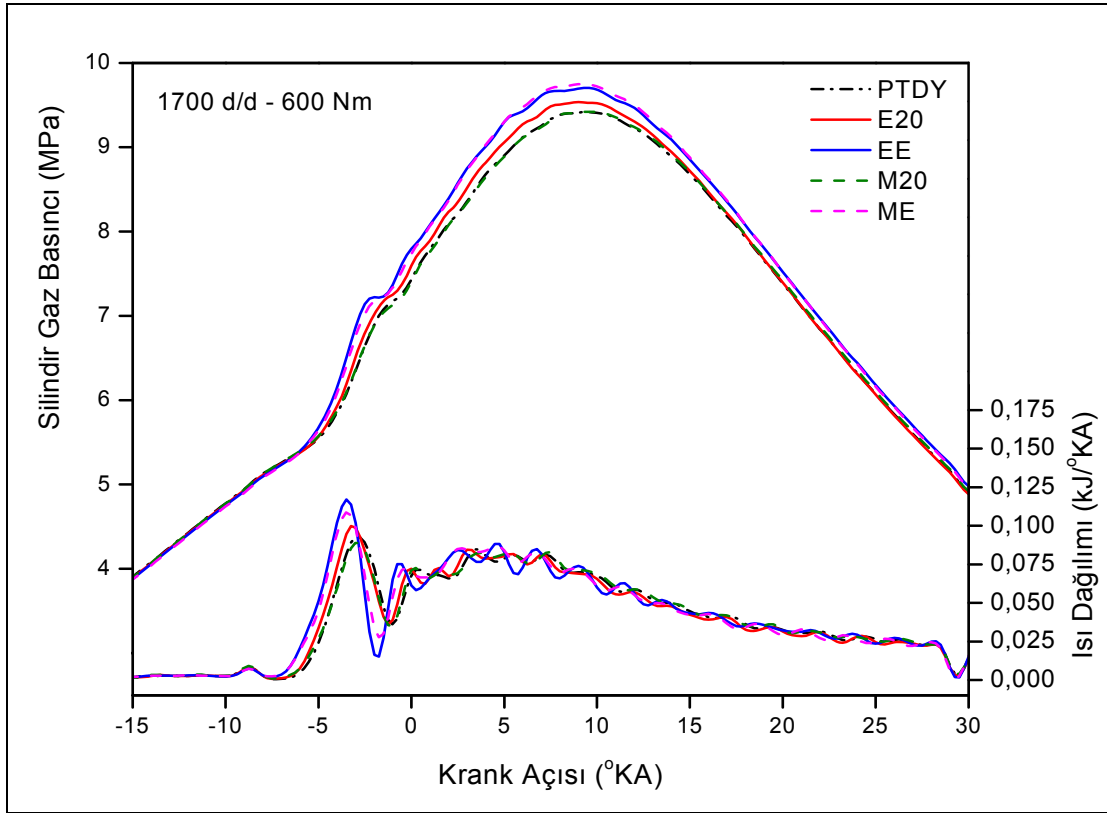
Silindir gaz basınç değişim grafikleri incelendiğinde, ester yakıtları ile PTDY göre bir miktar daha yüksek silindir gaz basıncı değerlerine ulaşıldığı ve basınç artışının üst ölü noktaya (ÜÖN) daha yakın gerçekleştiği görülmektedir. Bu sonuç üzerinde, ester yakıtlarının püskürtme ve yanma başlangıçlarının, Tablo 6.43’de verildiği gibi, daha erken gerçekleşmesinin belirleyici olduğu söylenebilir.



Şekil 6.37. 1100 d/d’de silindir gaz basınçları ve ısı dağılımlarının krank açısına göre değişimleri



Şekil 6.38. 1400 d/d'de silindir gaz basınçları ve ısı dağılımlarının krank açısına göre değişimleri



Şekil 6.39. 1700 d/d'de silindir gaz basınçları ve ısı dağılımlarının krank açısına göre değişimleri

Silindir gaz basınçlarında dikkat çeken bir durum da, motor devri arttıkça silindir gaz basınç eğrilerinde tepe noktasının ÜÖN'den uzaklaşmasıdır. Motor devri ile beraber tüm yakıtların daha geç püskürtülmeye ve dolayısıyla daha geç yanmaya başlamalarının bu durumda etkili olduğu ifade edilebilir.

Isı dağılımları incelendiğinde, ester yakıtları ile ısı dağılım başlangıçlarının PTDY göre daha erken başladığı anlaşılmaktadır. E20 ve M20 yakıtlarında ise ısı dağılımları saf ester yakıtları ile PTDY arasında başlamıştır. ME ve EE yakıtlarının her ikisinin de setan sayıları ve uçuculukları PTDY'ninkinden daha düşük olmasına rağmen ısı dağılımlarının daha erken başlamasının bu yakıtların PTDY kıyasla bir miktar daha erken püskürtülmelerinden kaynaklandığı söylenebilir. Test yakıtlarının püskürtme ve yanma başlangıçları Tablo 6.41'de, tutuşma gecikmeleri ve toplam yanma süreleri ise Tablo 6.42'de verilmiştir.

Tablo 6.41. Püskürtme ve yanma başlangıcı değerleri

Yakıt	Püskürtme Başlangıcı (ÜÖN Ö °KA)			Yanma Başlangıcı (ÜÖN Ö °KA)		
	1100 d/d	1400 d/d	1700 d/d	1100 d/d	1400 d/d	1700 d/d
PTDY	13,50	12,75	11,00	9,75	7,75	7,25
ME	14,00	13,00	12,00	10,75	9,75	7,75
M20	13,50	12,50	11,00	10,25	7,75	7,50
EE	14,00	13,25	12,25	10,50	9,50	7,50
E20	13,75	12,75	11,25	10,25	8,00	7,50

Yukarıdaki tablo incelendiğinde, ester yakıtlarının PTDY oranla daha erken yanmaya başladıkları görülmektedir. Ester yakıtlarının püskürtülmelerinin erken başlamasının bunda etkili olduğu belirtilebilir. Ester yakıtları kendi aralarında değerlendirildiklerinde, EE'nin biraz daha erken püskürtülmesine rağmen ME'nin daha erken yanmaya başladığı anlaşılmaktadır. Bu durumun ME'nin setan sayısının EE'nin setan sayısından daha fazla olmasından kaynaklanmış olabilir.

Tablo 6.42. Tutuşma gecikmesi ve toplam yanma süreleri

Yakıt	Tutuşma Gecikmesi (°KA)			Toplam Yanma Süresi (°KA)		
	1100 d/d	1400 d/d	1700 d/d	1100 d/d	1400 d/d	1700 d/d
PTDY	3,75	5,00	3,75	114,75	113,00	105,25
ME	3,25	3,25	4,25	116,25	115,25	106,25
M20	3,25	4,75	3,50	115,75	113,50	105,75
EE	3,50	3,75	4,75	115,50	114,50	106,50
E20	3,50	4,75	3,75	115,25	113,25	105,50

Tablo 6.42’de görüldüğü gibi, tüm test yakıtlarının toplam yanma süreleri motor devrindeki artışla birlikte azalmıştır. Bu azalma, 1400 d/d’den 1700 d/d’ye geçişte daha belirgin olmuştur (PTDY için 7,75 °KA, ME için 5,00 °KA, M20 için 7,75 °KA, EE için 8,00 °KA ve E20 için 8,50 °KA). Yakıtlar karşılaştırıldıklarında, ester yakıtların yanma sürelerinin PTDY’ninkinden daha fazla olduğu anlaşılmaktadır. Yanma sürelerindeki bu artış, ester yakıtlarının yanmaya erken başlamaları ve oksijen içeriklerinden kaynaklanmış olabilir.

Test yakıtları ile elde edilen maksimum silindir gaz basınçları ve bu basınçların elde edilme yerleri Tablo 6.43’de verildiği gibi belirlenmiştir. Tüm devirler için ester yakıtlarının maksimum basınç değerlerinin PTDY’ninkinden bir miktar daha fazla olduğu görülmektedir. ME ve EE ile ulaşılan maksimum basınçlar ise birbirlerine çok yakın olarak gerçekleşmişlerdir. Tüm yakıtlar için devir arttıkça maksimum basınçların elde edildikleri krank açılarının ÜÖN’den uzaklaşması, püskürtme ve yanma başlangıçlarının motor devri ile ÜÖN’ye yaklaşmasına bağlanabilir.

Tablo 6.43. Maksimum silindir gaz basınçları ve elde edildikleri krank açıları

Yakıt	1100 d/d		1400 d/d		1700 d/d	
	Mak. Basınç (MPa)	Elde Edildiği Yer (ÜÖN S °KA)	Mak. Basınç (MPa)	Elde Edildiği Yer (ÜÖN S °KA)	Mak. Basınç (MPa)	Elde Edildiği Yer (ÜÖN S °KA)
PTDY	9,51	7,50	9,51	8,25	9,42	9,50
ME	9,68	7,25	9,89	8,00	9,75	9,25
M20	9,42	7,25	9,59	8,25	9,42	9,50
EE	9,86	7,00	9,78	7,75	9,70	9,50
E20	9,48	7,25	9,64	8,00	9,54	9,00

6.5.4. Egzoz emisyonları

Tezin bu bölümünde, test yakıtlarının yanması sonucu oluşan egzoz emisyonlarının motor devrine ve birbirlerine göre değişimleri sunulmaktadır. Bu egzoz emisyonları; karbonmonoksit (CO), karbondioksit (CO₂), toplam hidrokarbonlar (THC) ve azot oksitlerdir (NO_x).

6.5.4.1. CO emisyonları

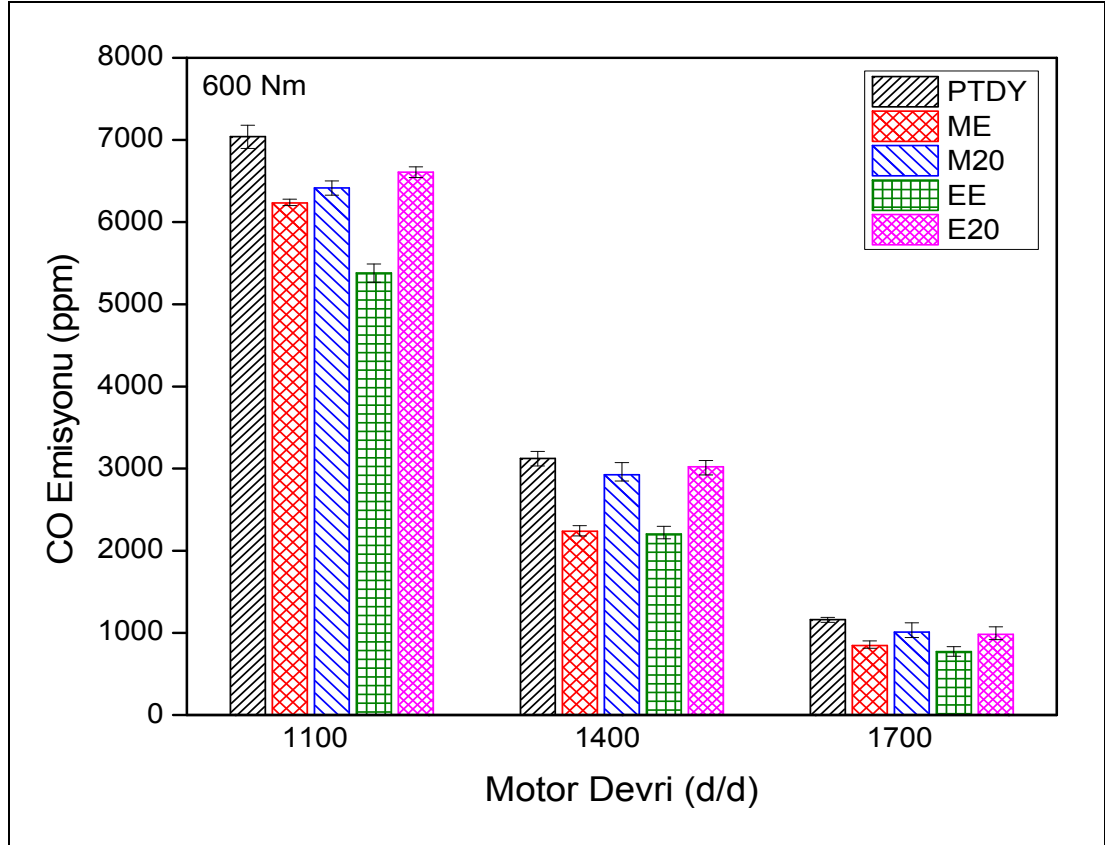
Bir eksik yanma ürünü olan CO emisyonunu etkileyen en önemli parametre karışımın yakıt-hava oranıdır. Bunun yanında, yakıt ve havanın birbirleriyle tam

karişmamaları, lokal olarak zengin bölgeler ve CO₂'ye dönüşüm (post-oksidasyon) için yeterli sürenin ve oksijenin olmaması gibi durumlar da CO emisyonları üzerinde etkilidir [154]. Dizel motorlar, benzinli motorlara göre daha yüksek bir hava fazlalığı ile çalıştıklarından CO emisyonları daha düşüktür. Bununla birlikte; dizel motorlarda yanma odası içersinde heterojen bir karişım olduğundan lokal olarak zengin bölgelerde önemli miktarlarda CO emisyonu oluşmaktadır. Ayrıca çok fakir bölgelerde de eksik yanma ve düşük sıcaklıklar nedeniyle CO oluşumu meydana gelmektedir [155]. Ancak, lokal olarak fakir bölgelerde de CO emisyonu oluşsa da zengin bölgelerdeki kadar olmayacaktır.

Test yakıtları için ölçülen CO emisyonları ve bunların motor devri ile değişimleri Şekil 6.40'da verilmektedir. Şekilden de anlaşılacağı üzere, motor devri arttıkça CO emisyonları azalmıştır. Bu azalma 1100 d/d'den 1400 d/d'ye geçişte çok daha belirgin olmuştur. Tüm yakıtlar için 1100 d/d'de CO emisyonlarının çok yüksek olması; düşük hava hareketleri nedeniyle hava ve yakıtın birbirleriyle verimli bir şekilde karişmamaları, kötü atomizasyon nedeniyle daha büyük çaplı yakıt damlacıklarının oluşması ve bunların yüksek ataletleri dolayısıyla yanma odasındaki penetrasyonlarının artarak lokal olarak zengin bölgeler oluşturmaları şeklinde yorumlanabilir. Ayrıca, düşük motor devirlerinde hem hacimsel verim düşük olmakta hem de silindir içersinde daha fazla artık egzoz gazı kalmaktadır. Bu iki durumun etkisiyle yanma odası içersindeki oksijen konsantrasyonu düşmekte ve yanma bundan olumsuz etkilenmektedir. Belirli bir değere kadar motor devri yükseldikçe hacimsel verim artmakta, hava hareketleri ve atomizasyon iyileşmektedir. Hava-yakıt oranı da bundan etkilenmektedir.

Tablo 6.44'de tüm test yakıtları için hava-yakıt oranlarının motor devri ile nasıl değiştiği görölmektedir. Tablodan da anlaşılacağı gibi, tüm yakıtların hava-yakıt oranları motor devri ile birlikte görece artmış yani karişım fakirleşmiştir. Bu fakirleşme kendisini CO emisyonlarında azalma olarak göstermiştir. ME ve EE yakıtlarının her ikisi de PTDY göre daha az CO emisyonu oluşturmakla birlikte bu EE için daha belirgindir. ME ve EE'in hava-yakıt oranları PTDY oranla daha düşük yani daha zengin olmalarına rağmen CO emisyonlarının daha düşük olması bu yakıtların oksijen içerikleri ve toplam yanma sürelerinin PTDY göre bir miktar fazla olmasına bağlanabilir. Ester yakıtları kendi aralarında değerlendirildiklerinde, EE'nin

ME'den 1100 d/d'de %13,64, 1400 d/d'de %1,52 ve 1700 d/d'de ise %8,85 daha az CO emisyonu oluşturduğu görülmektedir. Ortalama %8'lik bu fark üzerinde, EE karışımlarının ME karışımlarına göre daha fakir olması etkileyici olmuş olabilir. Bu ise etil esterin ısıl değerinin metil estere göre bir miktar daha fazla olmasından kaynaklanmış olabilir.



Şekil 6.40. CO emisyonlarının motor devri ile değişimi

Tablo 6.44. Test yakıtlarının hava-yakıt oranlarının motor devri ile değişimi

Motor Devri (d/d)	PTDY	ME	M20	EE	E20
1100	11,24	9,60	10,51	10,03	10,61
1400	11,74	10,44	11,49	10,63	11,23
1700	12,63	11,00	12,12	11,14	12,07

Tablo 6.45'de ester yakıtlarının ve bunların PTDY ile karışımlarının, PTDY kıyasla CO emisyonlarındaki değişim görülmektedir. Tablo incelendiğinde, EE yakıtının PTDY oranla 1100 d/d'de %23,55, 1400 d/d'de 29,46 ve 1700 d/d'de ise %33,51 daha az CO emisyonuna sebep olduğu görülmektedir. Bu ortalamada %28,84'lük bir azalma demektir. Bu fark ME'de biraz daha az olmuştur: 1100 d/d'de %11,48, 1400

d/d'de %28,37 ve 1700 d/d'de %27,05 (ortalama olarak %22,3 azalma) şeklinde gerçekleşmiştir. E20 ve M20 yakıtlarının ise beklendiği gibi, PTDY ve saf ester yakıtları arasında değerler aldığı görülmektedir. M20 yakıtı ile CO emisyonu, PTDY göre, ortalama %9,40 azalırken, E20 yakıtı ile %8,26 azalmıştır.

Tablo 6.45. PTDY göre CO emisyonundaki % değişimler

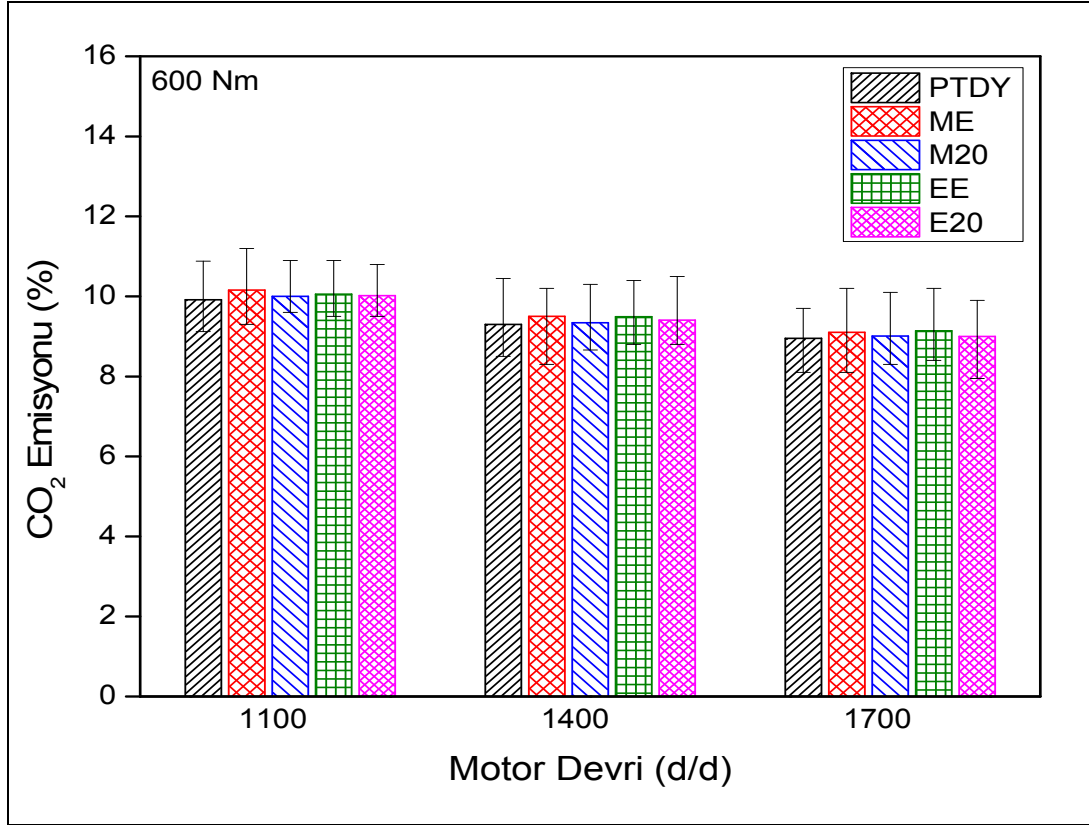
Motor Devri (d/d)	ME	M20	EE	E20
1100	-11,48	-8,84	-23,55	-6,12
1400	-28,37	-6,34	-29,46	-3,23
1700	-27,05	-13,01	-33,51	-15,42

6.5.4.2. CO₂ emisyonları

Tam yanma ürünü olan CO₂ emisyonları, iyi bir yanmayı göstermekle birlikte temel sera gazlarından birisidir [154]. Şekil 6.41'de test yakıtları için elde edilen CO₂ emisyon sonuçları sunulmaktadır. İlgili şekil incelendiğinde, test yakıtlarının CO₂ emisyonlarının motor devri ile birlikte az da olsa düştüğü görülmektedir. Motor devri 1100 d/d'den 1700 d/d'ye çıktığında PTDY'nin CO₂ emisyonunun %9,92'den %8,95'e, ME'nin %10,16'dan %9,10'a, EE'nin %10,06'dan %9,14'e, M20'nin %10,0'dan %9,01'e ve E20'nin ise %10,02'den %9,0'a düşmüştür.

Ester yakıtları ile PTDY'nin CO₂ emisyonları arasındaki farkın diğer emisyonlar kadar fazla olmadığı görülmektedir. EE ve ME yakıtlarının CO₂ değerleri hemen hemen eşittir. Aralarındaki en büyük fark 1100 d/d'de %0,98 olarak gerçekleşmiştir. Ester yakıtlarının CO₂ emisyonlarındaki artış, bu yakıtların karbon içeriklerinin PTDY kıyasla daha fazla olmasından kaynaklandığı şeklinde yorumlanabilir. Örneğin; ME yakıtının kimyasal formülü C_{18,7}H_{34,8}O₂ iken PTDY'nin kimyasal formülü ise C₁₄H₂₅'dir. CO₂ emisyonlarındaki bu artışın bir sebebi olarak da bu yakıtların oksijen içerikleri gösterilebilir. Yakıt içerisindeki bu oksijen yanmayı iyileştirerek egzoz emisyonundaki CO₂ konsantrasyonunu artırmış olabilir.

Ester yakıtları ve bunların PTDY karışımlarının, PTDY göre CO₂ emisyonlarındaki farklar Tablo 6.46'da verilmektedir. Tablo incelendiğinde, PTDY kıyasla CO₂ emisyonlarındaki artışın, ortalama olarak, ME'de %2,08, M20'de %0,64, EE'de %1,86 ve E20'de ise %0,92 olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 6.41. CO₂ emisyonlarının motor devri ile değişimi

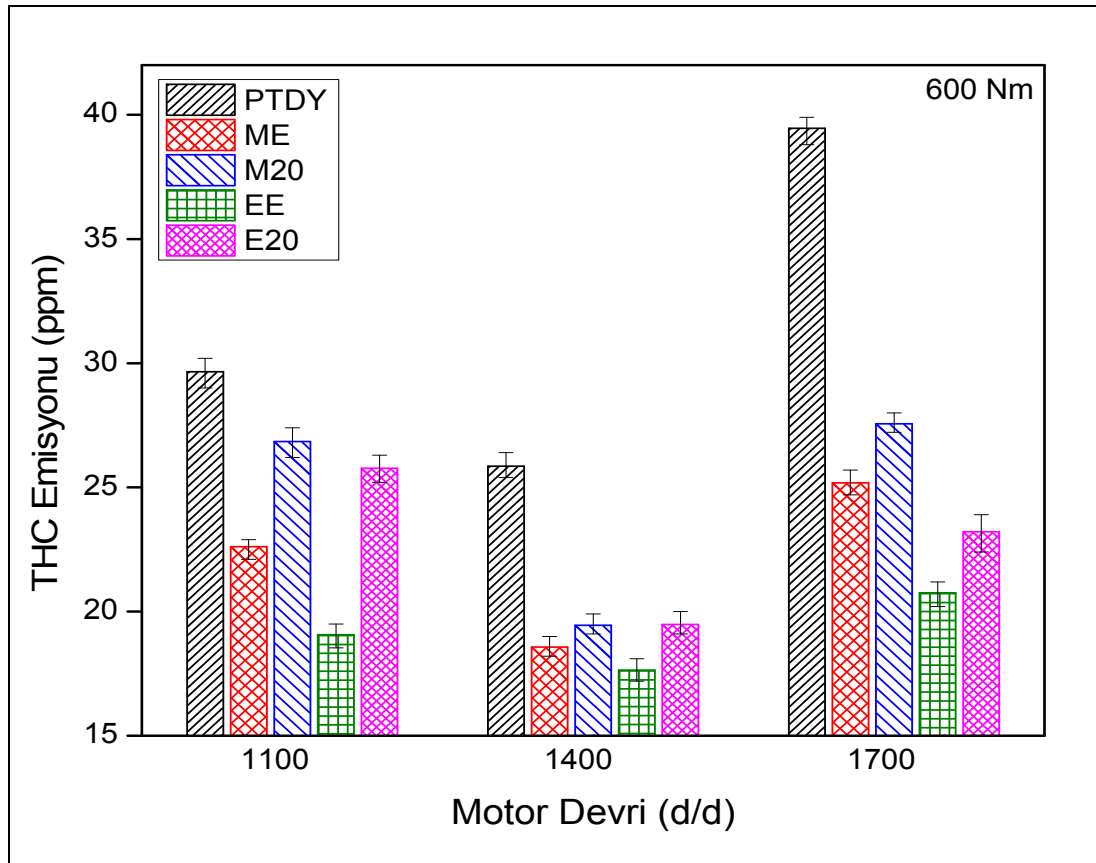
Tablo 6.46. PTDY göre CO₂ emisyonundaki % değişimler

Motor Devri (d/d)	ME	M20	EE	E20
1100	2,42	0,81	1,41	1,01
1400	2,15	0,43	2,04	1,18
1700	1,68	0,67	2,12	0,56

6.5.4.3. THC emisyonları

CO gibi bir eksik yanma ürünü olan hidrokarbon (HC) emisyonları, yakıtın kısmen yanması ya da hiç yanmamasından kaynaklanmaktadır. HC emisyonu üzerinde; yakıtın yapısı, motor konstrüksiyonu ve çalışma şartları etkili olmaktadır. Dizel motor yanma odasında son derece zengin karışım bölgeleri bulunmaktadır. Bu bölgesel sıcaklıkları düşürmekte, kimyasal reaksiyonlar oldukça yavaşlamakta ve hatta bazı bölgelerde alev sönmektedir. Ayrıca dizel yanma işlemindeki tutuşma gecikmesi süresi uzadıkça HC emisyonları artmaktadır [156, 157]. Egzoz içindeki HC emisyonlarına metan içeren hidrokarbonlar eklendiğinde bu toplam hidrokarbon (THC) emisyonu şeklinde tanımlanmaktadır [158].

Şekil 6.42’de test yakıtlarının THC emisyonlarındaki değişimler görülmektedir. Şekilden anlaşılacağı üzere, motor devri 1100 d/d’den 1400 d/d’ye yükseldiğinde tüm test yakıtlarının THC emisyonları bir miktar düşmüştü; fakat devir 1700 d/d olduğunda tekrar artış göstermiştir. Örneğin; PTDY’nin 1400 d/d’de 25,9 ppm olan THC emisyonu 1700 d/d’de 39,5 ppm’e, ME’nin 18,6 ppm’den 25,2 ppm’e, EE’nin ise 17,6 ppm’den 20,8 ppm’e yükselmiştir. Motor hızlandıkça zamanlar daha hızlı gerçekleşmekte ve yanma süresi kısalmaktadır. Kısalan bu yanma süresinin sonucu olarak da bir miktar yakıt ya hiç okside olmamakta ya da kısmen okside olabilmektedir. 1400 d/d’den 1700 d/d’ye geçişte THC emisyonlarında meydana gelen yükselme bu durumdan kaynaklanmış olabilir.



Şekil 6.42. THC emisyonlarının motor devri ile değişimi

Ester yakıtları ve bunların PTDY karışımlarının, PTDY’den daha düşük THC emisyonları oluşturdukları görülmektedir. Bunun üzerindeki en büyük belirleyici ester yakıtlarının oksijen içerikleridir. Ayrıca, ester yakıtlarının yanma sürelerinin PTDY’nin yanma süresinden bir miktar daha fazla olduğu görülmektedir. Bu iki etki daha fazla yakıtın yanmasını sağlamakta ve böylece THC emisyonları düşmektedir.

EE ve ME yakıtları kendi aralarında karşılaştırıldıklarında, EE'nin ME'ye göre daha az THC emisyonuna sebep olduğu görülmektedir. Etil ester yakıtı metil ester yakıtına göre, 1100 d/d'de %15,66, 1400 d/d'de %5,01 ve 1700 d/d'de %17,59 (ortalama %12,74) daha az THC emisyonu oluşturmuştur.

Ester yakıtları ve karışımlarının, PTDY kıyasla THC emisyonlarındaki farklar Tablo 6.47'de verilmiştir. ME, EE, M20 ve E20 yakıtlarının tüm devirlerde daha düşük THC emisyonları oluşturdukları görülmektedir. Motor devri arttıkça bu farkta artmıştır. Örneğin; ME yakıtı PTDY'den 1100 d/d'de %23,74, 1400 d/d'de %28,16 ve 1700 d/d'de ise %36,19 daha az THC emisyonu oluşturmuştur. Bu değişim, EE yakıtı için sırasıyla, %35,68, %31,76 ve %47,42 olmuştur. M20 ve E20 yakıtlarında ise ME ve EE yakıtları ile PTDY arasında olduğu anlaşılmaktadır. Ortalama olarak; ME, M20, EE ve E20 yakıtları ile PTDY'nin THC emisyonları arasındaki fark, sırasıyla, %29,36, %21,47, %38,29 ve %26,30 olarak gerçekleşmiştir.

Tablo 6.47. PTDY göre THC emisyonundaki % değişimler

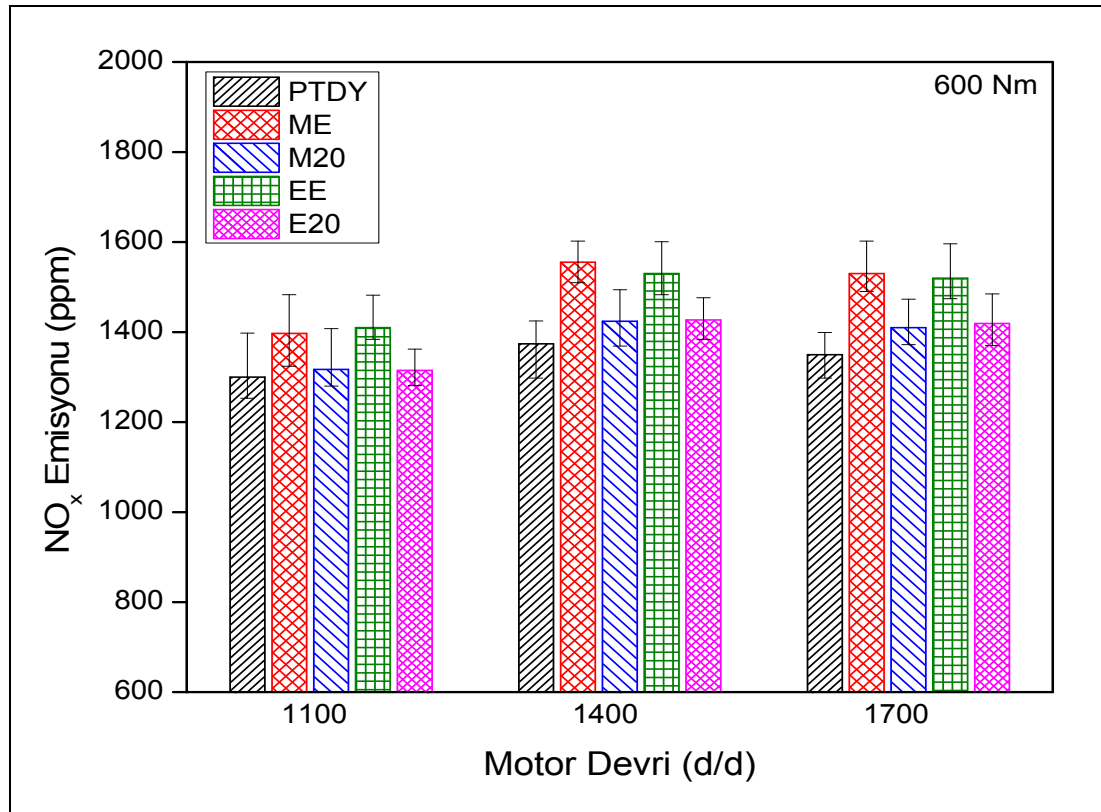
Motor Devri (d/d)	ME	M 20	EE	E 20
1100	-23,74	-9,48	-35,68	-13,09
1400	-28,16	-24,76	-31,76	-24,64
1700	-36,19	-30,16	-47,42	-41,18

6.5.4.4. NO_x emisyonları

Önemli egzoz gazı bileşenlerinden olan azot oksit (NO_x) emisyonlarının oluşum mekanizması ilk olarak Zeldovich tarafından açıklanmıştır. Bu modele göre, yanma sıcaklıkları 1800 K'ye ulaştığında karışım içerisindeki hava iyonize olmakta ve açığa çıkan azot tekrar oksijen ile birleşerek NO_x emisyonlarını oluşturmaktadır [159]. Bu emisyon türünün NO_x şeklinde tanımlanması, azotun farklı oksitler oluşturmasındandır. Bununla birlikte; NO_x emisyonlarının çok büyük bir kısmını NO, küçük bir kısmını NO₂ ve ihmal edilebilecek kadar küçük bir kısmını ise N₂O, N₂O₃ ve N₂O₅ gibi bileşenler oluşturmaktadır. Motorların yanma odalarında belirtilen sıcaklık değerinin üzerine çıktığından önemli miktarda NO_x emisyonu oluşmaktadır. NO_x oluşumu üzerinde etkili üç önemli parametre sıcaklık, oksijen konsantrasyonu ve zamandır. Yanma iyileştikçe maksimum yanma basınç ve sıcaklıkları yükseleceğinden NO_x emisyonu da artacaktır. Teorik orana yakın

karışımlarda NO_x maksimum iken, karışım zenginleşip-fakirleştikçe NO_x emisyonu azalmaktadır. Zengin karışımlar için NO_x emisyonunun azalma nedeni oksijen eksikliği, fakir karışımlar için ise yanmanın yavaş olması ve maksimum yanma sıcaklık ve basınçlarının düşmesidir [160].

Motorlarda NO_x oluşumu üzerinde, yukarıda anlatılan parametrelerin yanında, yanma odası türü (direk püskürtme-bölünmüş yanma odaları) ve şekli, silindir içi basınç ve sıcaklığı, sıkıştırma oranı, püskürtme başlangıcı ve basıncı, yanma başlangıcı ve süresi, yakıtın viskozite, yoğunluk, setan sayısı, iyot değeri, ses iletim hızı ve bulk elastisite modülü (sıkıştırılabilirliği) gibi fiziksel ve kimyasal özellikleri etkili olmaktadır [156, 161-164]. Test yakıtlarının NO_x değerleri ve motor devri ile değişimleri Şekil 6.43’de görüldüğü gibi gerçekleşmiştir.



Şekil 6.43. NO_x emisyonlarının motor devri ile değişimi

Tüm yakıtların NO_x emisyonları motor devri ile benzer değişimler göstermiştir. Motor devri 1100 d/d’den 1400 d/d’ye çıktığında NO_x emisyonları artmış; fakat 1700 d/d’de ise bir miktar düşüş göstermiştir. NO_x emisyonlarındaki bu düşüş üzerinde toplam yanma sürelerindeki azalma etkili olmuş olabilir. Tablo 6.42’de verilen,

toplam yanma süreleri incelendiğinde, motor devri 1400 d/d'den 1700 d/d'ye yükseldiğinde toplam yanma sürelerinin önemli oranda azaldığı görülmektedir.

Tüm motor devirlerinde ester yakıtları ve bunların PTDY karışımlarının NO_x emisyonlarının, PTDY'nin NO_x emisyonuna göre daha fazla olduğu görülmektedir. Motor hızlandıkça bu artış daha belirgin bir hal almıştır. PTDY'nin setan sayısı (56,8), ME (54,9) ve EE (53,5) yakıtlarının setan sayılarından daha yüksektir. Yüksek setan sayısının NO_x emisyonlarını azaltıcı yönde etki ettiği literatürde yoğun olarak vurgulanmaktadır [156, 159, 160]. Ayrıca yüksek yoğunluk, viskozite ve iyot değerine sahip yakıtların daha fazla NO_x emisyonuna sebep olduğunu belirten çalışmalar da bulunmaktadır [163, 164]. Test yakıtlarının fiziksel-kimyasal özellikleri incelendiğinde ester yakıtları ve karışımlarının viskozite, yoğunluk ve iyot değerlerinin PTDY'nin ilgili özelliklerinden daha fazla olduğu anlaşılmaktadır. Bu özelliklere ilave olarak, ester yakıtlarının oksijen içerikleri yanmayı iyileştirip ve dolayısıyla yanma odası sıcaklıklarını bölgesel olarak artırarak, bu yakıtların NO_x emisyonlarını yükseltmiş olabilir. Ayrıca, yakıttan gelen bu oksijenin yanma sürelerini uzatarak NO_x oluşumu için daha fazla zaman sağladığı düşünülebilir. Biyodizel egzoz emisyonlarındaki NO_x artışının nedenleri üzerinde durulması gereken en önemli parametrelerden bir tanesi de püskürtme başlangıcı ve püskürtme basınçlarıdır. Yakıt hattı basınç grafikleri incelendiğinde, ester yakıtları ve karışımların püskürtme başlangıçlarının PTDY göre miktar öne kaydığı ve daha yüksek püskürtme basınçlarına ulaşıldığı görülmektedir. Literatürde püskürtme avansı ve basıncındaki artışın NO_x emisyonlarını artırdığı ile ilgili bir çok çalışma bulunmaktadır [110, 161, 165, 166].

EE ve ME yakıtlarının NO_x emisyonlarının birbirlerine çok yakın olmuştur. Ester yakıtları ve bunların PTDY karışımlarının, PTDY kıyasla NO_x emisyonlarındaki farklar Tablo 6.48'deki gibidir. Tüm motor devirlerinde ester yakıtları ve karışımlarının daha yüksek NO_x emisyonlarına sahip oldukları görülmektedir. Bununla birlikte; ester yakıtlarının NO_x emisyonlarındaki artış yüksek devirlerde daha fazla olmuştur. Örneğin; ME yakıtının NO_x emisyonu PTDY'ninkinden 1100 d/d'de %7,46 daha fazla iken, 1700 d/d'de %13,33, EE yakıtının ise, sırasıyla, %8,46 ve %12,59 olmuştur. Üç motor devrinin ortalaması olarak ME, M20, EE ve E20

yakıtlarının NO_x emisyonları, PTDY göre, sırasıyla, %11,32, %3,13, %10,80 ve %3,03 artış göstermiştir.

Tablo 6.48. PTDY göre NO_x emisyonundaki % değişimler

Motor Devri (d/d)	ME	M20	EE	E20
1100	7,46	1,31	8,46	0,12
1400	13,17	3,64	11,35	3,85
1700	13,33	4,44	12,59	5,11

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Türkiye gibi büyüyen bir endüstriye sahip olmasına rağmen enerji noktasında çok büyük oranda ithalata bağımlı olan ülkeler için yerli kaynaklarla üretilebilir alternatif enerji kaynakları çok kritik bir konudur. Biyodizel de üzerinde en çok durulan, yatırım yapılan ve üretim miktarı her geçen yıl artan bir alternatif enerji kaynağıdır. Biyodizel, pek çok teknik üstünlüğüne rağmen, yüksek maliyeti nedeniyle petrol türevi dizel yakıtı ile ekonomik olarak rekabet edememektedir. Bu yüksek maliyetin en büyük nedeni pahalı hammaddedir. Yüksek maliyet problemi atık kızartma yağlarının biyodizel üretiminde hammadde olarak kullanımları ile önemli derecede azaltılabilir. Böylece hem daha ucuz bir biyodizel yakıtı elde edilmiş hem de bu atık kızartma yağlarının çevreye vermiş oldukları zararlar önlenmiş olur. Bununla birlikte; atık kızartma yağlarından biyodizel üretimi yüksek kaliteli bitkisel yağlardan biyodizel üretimine göre daha kompleks bir işlemdir. Çünkü, kızartma yağları kızartma işlemi sırasında önemli fiziksel-kimyasal değişikliklere uğramakta ve bu değişiklikler hem transesterifikasyon reaksiyonunu hem de üretilen biyodizelin yakıt özelliklerini etkilemektedir. Bu nedenle, atık kızartma yağlarının özellikleri detaylı bir şekilde incelenmelidir. Bu yağların potansiyeli konusunda da net bir bilgi bulunmamaktadır. Potansiyel çalışmaları dünyada çok az sayıda olmakla birlikte ülkemizde geniş kapsamlı bir çalışma bulunmamaktadır.

Bu doktora çalışması; atık kızartma yağlarının envanterinin çıkartılması ve karakterize edilmesi, laboratuvar ve pilot ölçekli biyodizel üretimi ile pilot ölçekli olarak üretilen metil ve etil ester yakıtlarıyla motor testlerinin gerçekleştirilmesi şeklinde üç genel bölüme ayrılabilir.

Birinci aşamada, İzmit sınırları içerisinde oluşan atık kızartma yağlarının miktarı 2009-2012 yılları arasında aylık olarak belirlenmiştir. Karakterizasyon çalışmaları için ise 7 farklı sektörden 70 farklı atık kızartma yağı numunesi toplanarak bunların viskozite, yoğunluk, TPM, asit değeri, iyot değeri, sabunlaşma değeri, peroksit

değeri, ısı değeri ve yağ asidi dağılımları tespit edilmiştir. Envanter ve karakterizasyon çalışmalarında ulaşılan sonuçlar aşağıdaki gibi sıralanabilir:

Önemli miktarda atık kızartma yağı olduğu ve bu miktarın 2009 yılından 2012 yılına kadar her geçen yıl sürekli olarak arttığı görülmüştür. Bu dört yıl içerisinde toplanan atık kızartma yağı miktarında %50,4'lük bir artış gerçekleşmiştir.

Evlerde oluşan atık kızartma yağlarının, AB ortalaması olan, yarısının toplanabilmesi durumunda işletmelerde oluşan atık kızartma yağlarından daha fazla bir potansiyele ulaşılabileceği tespit edilmiştir.

Bu çalışmanın yürütüldüğü projenin paydaşlarından İzmit Belediyesi'nin araçlarında 2012 yılında benzine göre 31,3 kat daha fazla motorin tüketilmiştir. İşletmelerden ve evlerden toplanacak atık kızartma yağlarının biyodizele dönüştürülmesi ile belediyenin motorin ihtiyacının %36 kadarının atık kızartma yağı kökenli biyodizel ile karşılanabileceği anlaşılmıştır.

Atık kızartma yağları karışık olarak karakterize edildiklerinde, ölçülen özellikler arasında kayda değer bir korelasyon olmadığı belirlenmiştir. Bununla birlikte; atık kızartma numuneleri toplandıkları işletme türlerine göre kategorize edildiklerinde özellikler arasında önemli korelasyonlar tespit edilmiştir. Bu durum atık kızartma yağlarının heterojen yapısı hakkında önemli bir veri oluşturmaktadır.

Atık kızartma yağının bozunmuşluk durumunun tespiti için yasal olarak ölçülmesi gereken TPM değeri ile viskozite, yoğunluk ve asit değeri arasında anlamlı korelasyonlar tespit edilmiştir. Ancak, kızartma yağının kalite durumuna karar vermek için peroksit değerinin yanıtıcı sonuçlar doğurabileceği belirlenmiştir.

Atık kızartma yağı numunelerinin yağ asidi dağılımları incelendiğinde, kızartma sırasında doymuşluğun arttığı ve bu durumun viskozite, yoğunluk, iyot değeri ve bir miktar da sabunlaşma değerinde kendisini gösterdiği belirlenmiştir.

Fast-foodlardan toplanan atık kızartma yağlarının, bu işletmelerde çok büyük oranda donuk gıdalar kızartıldığından hidroliz nedeniyle, asit değerleri ve viskozitelerinin diğer işletmelerden elde edilenlere göre daha yüksek olduğu görülmüştür.

Yedi farklı sektörden toplanan atık kızartma yağları kendi içlerinde karşılaştırıldığında biyodizel üretimi için en uygun hammaddelerin pastanelerden elde edilenler olduğu anlaşılmıştır.

Envanter ve karakterizasyon çalışmaları sona erdikten sonra, tezin ikinci aşamasında pastane kökenli bir atık kızartma yağı hammaddesi ile öncelikle laboratuvar ortamında metanol, etanol, 2-propanol ve 1-bütanol alkollerini ile transesterifikasyon optimizasyonu çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda ilk adım olarak uygun katalizör türü belirlenmiş ve daha sonra ürün eldesini artırıp, yakıt özelliklerini iyileştirmek için deneyler gerçekleştirilmiştir. Laboratuvar şartlarında tespit edilen optimum reaksiyon şartları ile pilot ölçekli biyodizel üretimi yapılmıştır. Bu çalışmalarda elde edilen sonuçlar ışığında aşağıdaki değerlendirmeler yapılabilir:

Metanoliz için uygun katalizör türünün tespiti için yapılan çalışmalarda hiçbir CH_3OK konsantrasyonunda yakıt standardında biyodizel elde edilememiştir. CH_3ONa ile ancak %1,25'lik oranda başarılı olunabilmiş; fakat ürün eldesi düşük kalmıştır. Benzer sonuç NaOH kullanımında da görülmüştür. Metanoliz için en uygun baz katalizör türü KOH ve konsantrasyonu %0,75 olmuştur. Metanoliz için optimum reaksiyon şartları; 6:1 metanol:atık kızartma yağı molar oranı, %0,75 KOH , 60 °C ve 60 dakika olarak belirlenmiştir.

Etanoliz için uygun katalizör türünün tespiti için yapılan çalışmalarda KOH ve NaOH ile olumlu sonuçlar alınmaması üzerine alkosit katalizörlere geçilmiş, standart viskozite ve yoğunluk değerlerinin yakalanarak gliserol faz ayrışmasının sağlandığı ilk çalışma %1,50 CH_3ONa ile olmuştur. Bununla birlikte; yıkama sırasında çok ciddi köpüklenme problemi yaşanması üzerine katalizör miktarı %1,40'a çekilmiş ve bu problem de önemli oranda azalmıştır.

Etanoliz için optimum reaksiyon şartları; 8:1 etanol:atık kızartma yağı molar oranı, %1,40 CH_3ONa , 45 °C ve 120 dakika olarak belirlenmiştir.

Üretilen tüm etil ester yakıtlarında viskozite değerlerinin, 5,00 mm^2/s 'lik üst sınırını aşmamakla beraber, metil ester yakıtlarına göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Etil ester yakıtlarının yıkanması, metil ester yakıtlarına göre çok daha dikkat ve özen gerektirmektedir. Aksi halde yoğun köpüklenme oluşmaktadır.

Üretilen tüm etil ester yakıtlarının dibinde bir tabaka oluşmaktadır. Dikkat çekici olan, bu olayın yakıtın donma noktasının üstünde gerçekleşmesidir. Dolayısıyla bu durum yakıtın donması ile açıklanamamaktadır.

Laboratuar ölçekli olarak optimize edilen reaksiyon şartlarıyla pilot ölçekli üretim gerçekleştirildiğinde ürün eldeleri bir miktar düşmekle birlikte yakıt özellikleri standartlar değerleri karşılamıştır.

Alkol çeşidi olarak 2-propanol ve 1-bütanol kullanımında hiçbir baz katalizör türünde başarılı olunamamış, H_2SO_4 ile ancak 48 saat sonunda gliserol faz ayrışımı elde edilebilmiştir.

Üretilen 2-propil ve 1-bütül ester yakıtlarının viskozite, asit değeri ve kükürt değerlerinin standartların oldukça üzerinde olduğu tespit edilmiştir. Bu yakıtların en olumlu özellikleri soğuk akış özellikleri olmuştur.

Tezin üçüncü ve son aşamasında pilot ölçekli olarak üretilen metil ve etil ester yakıtları saf halde ve motorin ile karıştırılarak bir dizel motorda test edilmişlerdir. Motor testlerinde ulaşılan sonuçlar aşağıda yazıldığı gibi özetlenebilir:

Motor devri arttıkça tüm test yakıtlarının özgül yakıt tüketimleri azalmıştır. Ester yakıtlarının özgül yakıt tüketimleri PTDY'ninkine göre daha yüksektir. Ester yakıtları kendi içlerinde karşılaştırıldıklarında ise etil esterinin metil estere göre daha düşük özgül yakıt tüketimine sahip olduğu tespit edilmiştir.

Tüm test yakıtlarının efektif verimleri motor devri ile artmıştır. Ester yakıtlarının efektif verimleri PTDY göre bir miktar daha fazladır. Etil ester metil estere oranla biraz daha yüksek efektif verime sahiptir.

Ester yakıtlarının yakıt hattı basınçları PTDY kıyasla daha erken yükselmeye başlamış ve dolayısıyla bu yakıtlarla püskürtme bir miktar erken başlamıştır. Bu durum etil ester için biraz daha belirgin olmuştur.

Ester yakıtları ile daha yüksek silindir gaz basıncı değerlerine ulaşılmış ve basınç artışı üst ölü noktaya daha yakın gerçekleşmiştir.

Ester yakıtlarının ısı dağılım başlangıçları da PTDY göre biraz daha erken meydana gelmiştir.

Tüm test yakıtları için motor devri arttıkça CO emisyonları düşmüştür. Ester yakıtları tüm devirlerde PTDY'den daha az CO emisyonu oluşturmuşlardır. Etil ester CO emisyonu metil esterinkinden daha düşük olmuştur.

Test yakıtlarının CO₂ emisyonları motor devri ile az da olsa azalmıştır. Esterlerin, PTDY oranla bir miktar daha fazla CO₂ emisyonuna neden oldukları, ancak diğer emisyon türlerine kıyasla aralarındaki farkların çok daha az olduğu tespit edilmiştir.

Motor devri 1100 d/d'den 1400 d/d'ye çıkartıldığında THC emisyonları düşerken, devir 1700 d/d olduğunda önemli oranda artmıştır. Tüm motor hızlarında ester yakıtları ile THC emisyonları önemli oranda azalmıştır. Etil ester metil esterden daha az THC emisyonu oluşturduğu belirlenmiştir.

Motor devri 1100 d/d'den 1400 d/d'ye çıkartıldığında artan NO_x emisyonları, devir 1700 d/d olduğunda tekrar azalmıştır. Ester yakıtları PTDY göre daha fazla NO_x emisyonu üretirken, motor devri arttıkça bu fark biraz daha belirginleşmiştir.

Bu doktora çalışmasında elde edilen bulgular ışığında, bu alanda gelecekte yapılacak olan çalışmalar için aşağıdaki öneriler sunulmaktadır:

Tüm ülkenin genel motorin tüketimi baz alındığında atık kızartma yağlarından elde edilebilecek biyodizel miktarı az gibi görünmekle birlikte; belediyeler kendi sınırları içerisinde oluşan atık kızartma yağlarını toplayarak kendi araçlarında tükettikleri motorinin dikkate değer bir kısmını bu kaynaktan karşılayabilirler. Böylece bu atık kızartma yağlarının sebep olduğu problemler ve bu problemlerin giderilmesi için yapılan masraf da azaltılabilir.

Türkiye sınırları içerisinde oluşan atık kızartma yağlarından üretilen biyodizel yakıtlarına da vergi muafiyeti geldiğinden, bu hammaddelerden büyük ölçekli biyodizel üretiminin tekrar popüler hale geleceği öngörülebilir. Ülkemizde atık

kızartma yağı potansiyeli detaylı bir şekilde araştırılmalı ve toplanan atık kızartma yağları işletmelere göre sınıflandırılmalıdır. Bu hem biyodizel üretimini kolaylaştırması hem de yakıt özellikleri noktasında faydalı olabilir.

Özellikle atık kökenli, yerli ve düşük maliyetli biyoetanol ile biyodizel üretimi üzerinde çalışılmalıdır.

Etil ester yakıtlarının dibinde oluşan çökeltme problemi üzerinde çalışılmalıdır. Ayrıca bu yakıtın soğuk akış özellikleri iyileştirilmelidir.

Etil esterinin egzoz emisyonları noktasında metil esterden daha iyi olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle motorlarda etil ester kullanımı üzerine daha yoğun ve geniş parametrelili çalışmalar yapılmalıdır.

Elektronik kontrollü yakıt enjeksiyon sistemlerinin kullanıldığı dizel motorlarda ester yakıtlar kullanılarak performans, yanma ve egzoz emisyonlarının değişimi araştırılmalıdır.

KAYNAKLAR

- [1] Enerdata, Global Energy Statistical Yearbook/Total Energy Consumption, <http://yearbook.enerdata.net/energy-consumption-data.html> (Ziyaret tarihi: 18 Ekim 2013).
- [2] International Energy Agency, World Energy Outlook 2010, <http://www.worldenergyoutlook.org/2010.asp> (Ziyaret tarihi: 10 Nisan 2011).
- [3] BP Statistical Review of World Energy June 2013, http://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/statistical_review/statistical_review_of_world_energy_2013.pdf (Ziyaret tarihi: 10 Nisan 2014).
- [4] BP Statistical Review of World Energy 2012, www.bp.com/en/global/corporate/about-bp/statistical-review-of-world-energy-2013/2012-in-review.html (Ziyaret tarihi: 19 Eylül 2013).
- [5] <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication> (Ziyaret tarihi: 10 Nisan 2014).
- [6] <http://enerjienstitusu.com/2012/06/04/turkiyenin-192-yillik-petrol-9-yillik-dogalgazi-kaldi/#more-26405> (Ziyaret tarihi: 18 Eylül 2013).
- [7] Petrol Platformu Derneği, Türkiye’de Petrol Üretimi İstatistikleri, <http://www.petform.org.tr/?lang=tr&a=2&s=2> (Ziyaret tarihi: 25 Ağustos 2013).
- [8] http://www.enerji.gov.tr/yayinlar_raporlar/Dunyada_ve_Turkiyede_Enerji_Gorunumu.pdf (Ziyaret tarihi: 15 Ağustos 2013).
- [9] <http://glossary.eea.europa.eu/terminology/sitesearch?term=fianl+energy+consumption+by+sector+in+the+EU-27%252C+1990-2006> (Ziyaret tarihi: 26 Ağustos 2013).
- [10] <http://www.epdk.gov.tr/index.php/petrol-piyasasi/yayinlar-raporlar?id=99> (Ziyaret tarihi: 10 Nisan 2014).
- [11] <http://www.odd.org.tr/folders/2837/categorialldocs/800/BasinBulteni%206%20Ocak%202014.pdf> (Ziyaret tarihi: 08 Nisan 2014).
- [12] University of Michigan, Center for Sustainable Systems, Greenhouse Gases, http://css.snre.umich.edu/css_doc/CSS05-21.pdf (Ziyaret tarihi: 19 Eylül 2013).
- [13] Fink R., Medved S., Global perspectives on first generation liquid biofuel production, *Turk. J. Agric. For.*, 2011, **35**, 453-459.

- [14] Bölük G., Koç A. A., Dünya ve Türkiye’de biyo-yakıtlar: üretim, politikalar, maliyet ve etkileri, *İktisat İşletme ve Finans*, 2008, **23**, 25-50.
- [15] <http://www.worldenergyoutlook.org/pressmedia/recentpresentations/PresentationWEO2012launch.pdf> (Ziyaret tarihi: 20 Aralık 2012).
- [16] <http://yearbook.enerdata.net/#renewable-data-in-world-primary-consumption-share-by-region.html> (Ziyaret tarihi: 18 Ekim 2013).
- [17] <http://www.iea.org/topics/biofuels/> (Ziyaret tarihi: 26 Ağustos 2013).
- [18] <http://www.navigantresearch.com/newsroom/global-biofuels-production-will-reach-nearly-62-billion-gallons-by-2023> (Ziyaret tarihi: 28 Ağustos 2013).
- [19] <http://www.navigantresearch.com/research/biofuelsmarkets-and-technologies> (Ziyaret tarihi: 28 Ağustos 2013).
- [20] <http://www.bp.com/en/global/corporate/about-bp/statistical-review-of-world-energy-2013/review-by-energy-type/renewableenergy/biofuels.html> (Ziyaret tarihi: 28 Ağustos 2013).
- [21] <http://www.ebb-eu.org/stats.php> (Ziyaret tarihi: 15 Ağustos 2013).
- [22] <http://www.biodiesel.org/production/production-statistics> (Ziyaret tarihi: 15 Ağustos 2013).
- [23] Graboski M. S., McCormick R. L., Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines, *Prog. Energ. Combust. Sci.*, 1998, **24**, 125-164.
- [24] Canakci M., Sanli H., Biodiesel production from various feedstocks and their effects on the fuel properties, *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, 2008, **35**, 431-441.
- [25] Knothe G., Dependence of biodiesel fuel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters, *Fuel Process. Technol.*, 2005, **86**, 1059-1070.
- [26] Knothe G., Steidly K. R., A comparison of used cooking oils: a very heterogeneous feedstock for biodiesel, *Bioresource Technol.*, 2009, **100**, 5796-5801.
- [27] Gertz C., Chemical and physical parameters as quality indicators of used frying fats, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2000, **102**, 566-572.
- [28] Wegmüller F., Polar components of frying fats derived from data of dielectric measurements, *Z. Lebensm Unters Frosch*, 1994, **199**, 51-54.
- [29] Battaglia R., Mitiska J., Zur beurteilung von gebrauchten fritierfetten, *Mitt. Geb. Lebensmitt Heyg.*, 1983, **74**, 156-159.

- [30] Choe E., Min D. B., Chemistry of deep-fat frying oils, *J. Food Sci.*, 2007, **72**, 78-86.
- [31] Houhoula D. P., Oreopoulou V., Tzio C., The effect of process time and temperature on the accumulation of polar compounds in cottonseed oil during deep-fat frying, *J. Sci. Food Agric.*, 2003, **83**, 314-319.
- [32] Berger K. G., The practice of frying, *Porim Technol.*, 1984, **9**, 1-34.
- [33] Kun T. Y., Improvements in the frying quality of vegetable oil by blending with palm olein, *Porim Technol.*, 1990, **15**, 78-85.
- [34] Takeoka G. R., Full G. H., Dao L. T., Effect of heating on the characteristics and chemical composition of selected frying oils and fats, *J. Agric. Food Chem.*, 1997, **45**, 3244-3249.
- [35] Przybylski R., Eskin, N. A. M., A comparative study on the effectiveness of nitrogen or carbon dioxide flushing in preventing oxidation during the heating of oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1988, **65**, 629-633.
- [36] Shyu S. L., Hau L. B., Hwang L. S., Effect of vacuum frying on the oxidative stability of oils, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1998, **75**, 1393-1398.
- [37] Tyagi V. K., Vasishtha A. K., Changes in the characteristics and composition of oils during deep-fat frying, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1996, **73**, 499-506.
- [38] Frega N., Mozzon M., Lercker G., Effects of free fatty acids on oxidative stability of vegetable oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1999, **76**, 325-329.
- [39] Sebedio J. L., Dobarganes M. C., Marquez G., Wester I., Christie W.W., Dobson G., Zwobada F., Chardigny J. M., Mariot T., Lahtinen R., Industrial production of crisps and prefried french fries using sunflower oil, *Grasas y Aceites*, 1996, **47**, 5-13.
- [40] Aladedunye F. A., Przybylski R., Degradation and nutritional quality changes of oil during frying, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2009, **86**, 149-156.
- [41] Ramadan M. F., Amer M. M. A., Sulieman A. E. M., Correlation between physicochemical analysis and radical-scavenging activity of vegetable oil blends as affected by frying of french fries, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2006, **108**, 670-678.
- [42] Fujisaki M., Endo Y., Fujimoto K., Retardation of volatile aldehyde formation in the exhaust of frying oil by heating under low oxygen atmospheres, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2002, **79**, 909-914.
- [43] Ruiz-Mendez M. V., Marmesat S., Liotta A., Dobarganes M. C., Analysis of used frying fats for the production of biodiesel, *Grasas y Aceites*, 2008, **59**, 45-50.

- [44] http://www.perkinelmer.com/PH/CMSResources/Images/4474116APP_FAM EbyGCinB100Biodiesel.pdf (Ziyaret tarihi: 20 Ekim 2013).
- [45] Knothe G., Improving biodiesel fuel properties by modifying fatty ester composition, *Energ. & Environ. Sci.*, 2009, **2**, 759-766.
- [46] Lapuerta M., Rodriguez-Fernandez J., Font de Mora E., Correlation for the estimation of the cetane number of biodiesel fuels and implications on the iodine number, *Energy Policy*, 2009, **37**, 4337-4344.
- [47] Costenoble O., Mittelbach M., Schober S., Fischer J., Haupt J., Improvements needed for the biodiesel standard EN 14214, *Final Report (5th Report) of the Bioscopes Project*, 1-20, 2008.
- [48] Wadumesthrige K., Smith J. C., Wilson J. R., Salley S. O., Investigation of the parameters affecting the cetane number of biodiesel, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2008, **85**, 1073-1081.
- [49] Van Gerpen J., Cetane number testing of biodiesel, *3rd Liquid Fuel Conference*, Nashville, ABD, 15-17 September 1996.
- [50] Klopfenstein W. E., Estimation of cetane index for esters of fatty acids, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1982, **59**, 531-533.
- [51] Klopfenstein W. E., Effects of molecular weights of fatty acid esters on cetane numbers as diesel fuels, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1985, **62**, 1029-1031.
- [52] Krisnangkura K., A simple method for estimation of cetane index of vegetable oil methyl esters, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1986, **63**, 552-553.
- [53] Srivastava A., Prasad R., Triglycerides-based diesel fuels, *Renew. and Sust. Energy Rev.*, 1999, **4**, 111-133.
- [54] Ma F., Hanna M. A., Biodiesel production: a review, *Bioresource Technol.*, 1999, **70**, 1-15.
- [55] Moser B. R., Biodiesel production, properties, and feedstocks, *In Vitro. Cell Dev. Biol.*, 2009, **45**, 229-266.
- [56] Freedman B., Bagby M. O., Predicting cetane numbers of n-alcohols and methyl esters from their physical properties, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1990, **67**, 565-571.
- [57] Bamgboye A. I., Hansen A. C., Prediction of cetane number of biodiesel fuel from the fatty acid methyl ester (fame) composition, *Int. Agrophys*, 2008, **22**, 21-29.
- [58] Tang D., Hu C., Jiang K., Li Y., Cetane number prediction of biodiesel from the composition of the fatty acid methyl esters, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2011, **88**, 415-423.

- [59] Demirbas A., Gullu D., Caglar A., Akdeniz F., Estimation of calorific values of fuels from lignocellulosics energy sources, *Energy Sources*, 1997, **19**, 765-770.
- [60] Demirbas A., Fuel properties and calculation of higher heating values of vegetable oils, *Fuel*, 1998, **77**, 1117-1120.
- [61] Fassinou W. F., Sako A., Fofana A., Koua K. B., Fatty acid composition as a means to estimate the higher heating value (HHV) of vegetable oils and biodiesel fuels, *Energy*, 2010, **35**, 4949-4954.
- [62] Sanli H., Canakci M., Alptekin E., Predicting the higher heating values of waste frying oils as a potential biodiesel feedstock, *Fuel*, 2014, **115**, 850-854.
- [63] Gapinanth A., Puhan S., Nagorajan G., Theoretical modeling of iodine value and saponification value of biodiesel fuels from their fatty acid composition, *Renew. Energ.*, 2009, **34**, 1806-1811.
- [64] Wyse-Mason R. R., Beckles D. M., An investigation of restaurant waste oil characteristics for biodiesel production in Trinidad and Tobago, *Energ. for Sust. Develop.*, 2012, **16**, 515-519.
- [65] Formo M. W., Ester reactions of fatty materials, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1954, **31**, 548-559.
- [66] Nye M. J., Southwell P. H., Conversion of rapeseed oil to esters for use as diesel, *Fifth Canadian Bioenergy Res. and Develop. Seminar*, 487-490, 1984.
- [67] Tomasevic A. V., Siler-Marinkovic S. S., Methanolysis of used frying oil, *Fuel Process. Technol.*, 2003, **81**, 1-6.
- [68] Dias J. M., Alvim-Ferraz M. C. M., Almeida M. F., Comparison of the performance of different homogeneous alkali catalysts during transesterification of waste and virgin oils and evaluation of biodiesel quality, *Fuel*, 2008, **87**, 3572-3578.
- [69] Gauglitz E. J., Lehman L. W., The preparation of alkyl esters from highly unsaturated triglycerides, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1963, **40**, 197-198.
- [70] Lang X., Dalai A. K., Bakhshi N. N., Reaney M. J., Hertz P. B., Preparation and characterization of bio-diesels from various bio-oils, *Bioresource Technol.*, 2001, **80**, 53-62.
- [71] Encinar J. M., Gonzalez J. F., Rodriguez-Reinares A., Biodiesel from used frying oil variables affecting the yields and characteristics of the biodiesel, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, **44**, 5491-5499.
- [72] Leung D. Y. C., Guo Y., Transesterification of neat and used frying oil: optimization for biodiesel production, *Fuel Process. Technol.*, 2006, **87**, 883-890.

- [73] Canakci M., Van Gerpen J., Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids, *T. ASABE.*, 2001, **44**, 1429-1436.
- [74] Singh A., He B., Thompson J., Van Gerpen, J., Process optimization of biodiesel production using alkaline catalyts, *Appl. Eng. Agric.*, 2006, **22**, 597-600.
- [75] Hossain A. B. M. S., Al-Saif A. M., Biodiesel production from soybean oil waste as agricultural bio-resource, *Australian J. Crop Sci.*, 2010, **4**, 538-542.
- [76] Cetinkaya M., Karaosmanoglu F., Optimization of base-catalyzed transesterification of used cooking oil, *Energ. Fuel*, 2004, **18**, 1888-1895.
- [77] Felizardo P., Correia M. J. N., Raposo I., Mendes J. F., Berkemeier R., Bordado J. M., Production of biodiesel from waste frying oils, *Waste Manage.*, 2006, **26**, 487-494.
- [78] Issariyakul T., Kulkarni M. G., Dalai A. K., Bakhshi N. N., Production of biodiesel from waste fryer grease using mixed methanol/ethanol system, *Fuel Process. Technol.*, 2007, **88**, 429-436.
- [79] Meng X., Chen G., Wang Y., Biodiesel production from waste cooking oil via alkali catalyst and its engine test, *Fuel Process. Technol.*, 2008, **89**, 851-857.
- [80] Sabudak, T., Yildiz, M., Biodiesel production from waste frying oils and its quality control, *Waste Manage.*, 2010, **30**, 799-803.
- [81] Mendow G., Veizaga N. S., Querini C. A., Ethyl ester production by homogeneous alkaline transesterification: influence of the catalyst, *Bioresource Technol.*, 2011, **102**, 6385-6391.
- [82] Korus R. A., Hoffman D. S., Bom N., Peterson C. L., Drown D. C., Transesterification process to manufacture ethyl ester of rape oil, Department of Chemical Engineering, University of Idaho.
- [83] Alptekin E., Canakci M., Optimization of transesterification for methyl ester production from chicken fat, *Fuel*, 2011, **90**, 2630-2638.
- [84] Walton J., The fuel possibilities of vegetable oils, *Gas Oil Power*, 1938, **33**, 167-168.
- [85] De Vedia M., Vegetable oils as diesel fuels, *Diesel Power and Diesel Transport*, 1944, **22**, 1298-1301.
- [86] Pestes M. N., Stanislaw J., Piston ring deposits when using vegetable oil as a fuel, *J. Testing and Evaluation*, 1984, **12**, 61-68.
- [87] Ryan T. W., Dodge L. G., Callahan T. J., The effects of vegetable oil properties on injection and combustion in two different diesel engines, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1984, **61**, 1610-1619.

- [88] Van der Walt A. N., Hugo F. J., Diesel engine tests with sunflower oil as an alternative fuel, beyond the energy crisis-opportunity and challenge, *Third International Conference on Energy Use Management*, Berlin, Germany (West), 1981.
- [89] Mittelbach M., Tritthart P., Diesel fuel derived from vegetable oils, emission tests using methyl esters of used frying oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1988, **65**, 1185-1187.
- [90] Ergenc A. T., Yuksek L., Ozener O., Performance and heat release analyses of a direct injection diesel engine running on diesel and soybean ester blends, *Turk. J. Engin. Environ. Sci.*, 2013, **37**, 23-32.
- [91] Lee C. S., Park S. W., Kwon S. I., An experimental study on the atomization and combustion characteristics of biodiesel-blended fuels, *Energ. Fuel*, 2005, **19**, 2201-2208.
- [92] Utlu Z., Kocak M. S., The effect of biodiesel fuel obtained from waste frying oil on direct injection diesel engine performance and exhaust emissions, *Renew. Energ.*, 2008, **33**, 1936-1941.
- [93] Lin B. F., Huang J. H., Huang D. Y., Effects of biodiesel from kernel oil on the engine performance, exhaust emissions and combustion characteristics of a direct injection diesel engine, *Energ. Fuel*, 2008, **22**, 4229-4234.
- [94] Al-Widyan M. I., Tashtoush G., Abu-Qudais M., Utilization of ethyl ester of waste vegetable oils as fuel in diesel engines, *Fuel Process. Technol.*, 2002, **76**, 91-103.
- [95] Peterson C. L., Reece D., Hammond B., Thompson J. C., Sidney B., Making and testing a biodiesel fuel made from ethanol and waste french-fry oil, Department of Water Resources, Energy Division, University of Idaho, 1995.
- [96] Ozsezen A. N., Canakci M., Determination of performance and combustion characteristics of a diesel engine fueled with canola and waste palm oil methyl esters, *Energy Convers. Manage.*, 2011, **52**, 108-116.
- [97] Gunstone F. D., *The chemistry of oils and fats: sources, composition, properties and uses*, 1st ed., Wiley-Blackwell, Oxford, 2004.
- [98] Gunstone F. D., Harwood J. L., Dijkstra A. J., *The lipid handbook with CD-room*, 3rd ed., Taylor&Francis, UK, 2007.
- [99] O'Brien R. D., Farr W. D., Wan P. J., *Introduction to fats and oils technology*, 2nd ed., AOCS, USA, 2000.
- [100] Chakrabarty M. M., *Chemistry and technology of oils and fats*, 1st ed., Allied Publishers Pvt. Ltd., New Delhi, 2003.

- [101] http://www.megep.gov.tr/mte_program_modul/moduller_pdf/yağlar%20Ve%20Yağ%20Analizleri.pdf (Ziyaret tarihi: 10 Eylül 2013).
- [102] Erickson M. D., *Deep-frying-chemistry, nutrition and practical applications*, 2nd ed., AOCS, USA, 2007.
- [103] http://tr.wikipedia.org/wiki/Trans_ya%C4%9F (Ziyaret tarihi: 07.11.2013).
- [104] Vasuden P. T., Briggs M., Biodiesel production-current state of the art and challenges, *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, 2008, **35**, 421-430.
- [105] Canakci M., Production of biodiesel from feedstocks with high free fatty acids and its effects on diesel engine performance and emissions, Doktora Tezi, Iowa State Üniversitesi, 2001.
- [106] Ramadas A. S., Jayaraj S., Muraleedharan C., Biodiesel production from high ffa rubber seed oil, *Fuel*, 2005, **84**, 335-340.
- [107] Alptekin E., Canakci M., Optimization of pretreatment reaction for methyl ester production from chicken fat, *Fuel*, 2010, **89**, 4035-4039.
- [108] Leung D. Y. C., Koo B. C. P., Guo Y., Degradation of biodiesel under different storage conditions, *Bioresource Technol.*, 2006, **97**, 250-256.
- [109] Yang Z., Hollebone B. P., Wang Z., Yang C., Brown C., Landriault M., Storage stability of commercially available biodiesels and their blends under different storage, *Fuel*, 2014, **115**, 366-377.
- [110] Monyem A., Van Gerpen J. H., Canakci M., The effect of timing and oxidation on emissions from biodiesel fueled engines, *T. ASABE.*, 2001, **44**, 35-42.
- [111] Tat M. E., Van Gerpen J. H., Soylu S., Canakci M., Monyem A., Wormley S., The speed of sound and isentropic bulk modulus of biodiesel at 21 °C from atmospheric pressure to 35 MPa, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2000, **77**, 285-289.
- [112] Özsezen A. N., Atık palmiye yağından üretilen biyodizelin motor performans ve emisyon karakterleri üzerine etkisinin incelenmesi, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2007, 197933.
- [113] Clark S. J., Wagner L., Schrock M. D., Pionner P. G., Methyl and ethyl soybean esters as renewable fuels for diesel engines, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1984, **61**, 1632-1638.
- [114] Nabi N., Rahman M., Akhtar S., Biodiesel from cottonseed oil and its effect on engine performance and exhaust emissions, *Appl. Therm. Eng.*, 2009, **29**, 2265-2270.
- [115] Ozsezen A. N., Turkcan A., Canakci M., Combustion analysis of preheated crude sunflower oil in an IDI diesel engine, *Biomass Bioenerg.*, 2009, **33**, 760-767.

- [116] Sanli H., Farklı alkol ve katalizör kullanımının biyodizel üretimindeki etkileri, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2005, 168880.
- [117] Alptekin E., Biyodizel ile dizel yakıt karışımlarının harmanlanmasında yakıt özelliklerinin belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2007, 232659.
- [118] Canakci M., Van Gerpen J. H., Biodiesel production via acid catalysis, *T. ASABE.*, 1999, **42**, 1203-1210.
- [119] Sanli H., Canakci M., Atık kızartma ve hayvansal yağların biyodizel üretiminde kullanımı, *V. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu*, İstanbul, Türkiye, 26-27 Mayıs 2004.
- [120] Nye M. J., Williamson T. W., Deshpande S., Schrader J. H., Snively W. H., Yurkewich T. P., French C. L., Conversion of used frying oil to diesel fuel by transesterification: preliminary tests, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1983, **60**, 1598-1601.
- [121] Hatunoğlu E. E., *Biyoyakıt politikalarının tarım sektörüne etkileri*, Devlet Planlama Teşkilatı Yayın No: 2814, Ankara, 2010.
- [122] Gonsolves J. B., An assessment of the biofuels industry in India, *United Nations Conference on Trade and Development*, Genova, Italy, 06 June 2006.
- [123] http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/yayimlanan2013/12/20131231_13.htm (Ziyaret tarihi: 20 Mart 2014).
- [124] Büyükşahin H., Biyoyakıtlar, *I. Biyoyakıtlar ve Türkiye Paneli*, Konya, Türkiye, 1 Mart 2012.
- [125] Haas M. J., McAloon A. J., Yee W. C., Foglia T. A., A process model to estimate biodiesel production costs, *Bioresource Technol.*, 2005, **97**, 671-678.
- [126] Krawczyk T., Biodiesel-alternative fuel make inroads but hardles remain, *Inform*, 1996, **7**, 801-829.
- [127] Zhang Y., Dube M. A., McLean D. D., Kates M., Biodiesel production from waste cooking oil: 2.economic assessment and sensitivity analysis, *Bioresource Technol.*, 2003, **90**, 229-240.
- [128] Aladedunye F. A., Przybylski R., Protecting oil during during frying: a comparative study, *Euro. J. Lipid Sci. Technol.*, 2009, **111**, 893-901.
- [129] Stevenson S. G., Vaisey-Genser M., Eskin N. A. M., Quality control in the use of deep frying oils, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1984, **61**, 1102-1108.
- [130] Matthaus B., Haase N. D., Vosmann K., Factors affecting the quality of oil during deep-fat frying, *Euro. J. Lipid Sci. Technol.*, 2004, **106**, 793-801.

- [131] Che Man Y. B., Liu J. L., Jamilah B., Abdul Rahman R., Quality changes of refined-bleached-deodorized (RBD) palm olein, soybean oil and their blends during deep-fat frying, *J. Food Lip.*, 1999, **6**, 181-193.
- [132] Augustine M. A., Asap T., Teah Y. K., Heating experiments with palm olein and groundnuts oil, *Pertanika*, 1987, **10**, 135-142.
- [133] Che Man T., Effects of natural and synthetic antioxidants on changes in RBD palm olein during deep-fat frying of potato chips, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1999, **76**, 331-339.
- [134] Gertz C., History of deep-fat frying and legal regulations, *3rd International Symposium on Deep-Fat Frying*, Hagen, Germany, 20-21 March 2000.
- [135] Shyu S. L., Hau L. B., Hwang L. S., Effect of vacuum frying on the oxidative stability of oils, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1998, **75**, 1393-1398.
- [136] Saguy I. S., Dana D., Integrated approach to deep fat frying: engineering, nutrition, health and consumer aspects, *J. Food Eng.*, 2003, **56**, 143-152.
- [137] Dobargenes M. C., Marquez-Ruiz G., Velasco J., Interactions between fat and food during deep-frying, *Euro. J. Lipid Sci. Technol.*, 2000, **102**, 521-528.
- [138] Perez-Camino M. C., Marquez-Ruiz G., Ruiz-Mendez M. V., Dobarganes M. C., Lipid changes during the frying of frozen prefried foods, *J. Food Sci.*, 1991, **56**, 1644-1647.
- [139] Çanakcı M, Bitkisel atık yağların geri kazanımı, *Sağlık Çevre Kültürü Dergisi*, 2012, **6**, 37-41.
- [140] Agriculture and Food Development Authority, Waste Oils and Fats as Biodiesel Feedstocks: An Assessment of Their Potential in the EU, *ALTENER Program NTB-NETT Phase IV, Task 4 Final Report*, March 2000.
- [141] <http://www.greenea.com/en/used-cooking-oil.html> (Ziyaret tarihi: 20 Aralık 2013).
- [142] Schober S., Mittelbach M., Assessment of Initiatives Related to Biodiesel from Used Frying Oil in Austria, *Status Report Commissioned by VITO in the Frame of the EU Funded Project*, May 2005.
- [143] An Assessment of the Restaurant Grease Collection and Rendering Industry in South Carolina, *South Carolina Energy Office*, September 2010.
- [144] Pulkrabek W. W., *Engineering fundamentals of the internal combustion engine*, 2nd ed., Prentice Hall, USA, 2004.
- [145] Heywood J. B., *Internal combustion engines fundamentals*, 1st ed., McGraw Hill Book Company, New York, 1988.

- [146] Ballinger P., Long F. A., Acid ionization constants of alcohols. II. Acidities of some substituted methanols and related compounds, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1960, **82**, 795-798.
- [147] March J., Smith M., *Advanced organic chemistry*, 6th ed., John Wiley&Sons, New York, 2007.
- [148] Zhou W., Konar S. K., Boocock D. G. B., Ethyl esters from the single-phase base-catalyzed ethanolysis of vegetable oils, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2003, **80**, 367-371.
- [149] Jomtib N., Prommuak C., Goto M., Sasaki M., Shatipruk A., Effect of co-solvents of refined palm oil in supercritical methanol, *Engineering Journal*, 2011, **15**, 49-58.
- [150] Granades M. L., Alonso D. M., Alba-Rubio A. C., Mariscal R., Ojeda M., Brettes P., Transesterification of triglycerides by Cao: increase of the reaction rate by biodiesel addition, *Energ. Fuel*, 2009, **23**, 2259-2263.
- [151] Rajagopal K., Jaleeli K. A., Ahmad A., Effect of fatty acid profile on adiabatic compressibility and viscosity of biodiesel and blends, *J. Physics Math. Sci.*, 2012, **2**, 42-46.
- [152] Pinzi S., Rounce P., Herreros J. M., Tsolakis A., Dorado M. P., The effect of biodiesel fatty acid composition and diesel engine exhaust emissions, *Fuel*, 2013, **104**, 170-182.
- [153] Boehman A. L., Morris D., Szybist J., The impact of the bulk modulus of diesel fuels on fuel injection timing, *Energ. Fuel*, 2004, **18**, 1877-1882.
- [154] Kutlar A., Ergeneman M., Arslan H., Mutlu M., *Taşıt egzozundan kaynaklanan kirleticiler*, Birsen Yayınevi, İstanbul, 1998.
- [155] Abdel-Rahman A. A., On the emissions from internal-combustion engines: a review, *Int. J. Energ. Res.*, 1998, **22**, 483-513.
- [156] Giakoumis E. G., Rakopoulos C. D., Dimaratos A. M., Rakopoulos D. C., Exhaust emissions of diesel engines operating under transient conditions with biodiesel fuel blends, *Prog. Energ. Combust. Sci.*, 2012, **38**, 691-715.
- [157] Ozener O., Yuksek L., Ergenc A. T., Ozkan M., Effects of soybean biodiesel on a DI diesel engine performance, emission and combustion characteristics, *Fuel*, 2014, **115**, 875-883.
- [158] Nam E. K., Jensen T. E., Wallington T. J., Methane emissions from vehicles, *Environ. Sci. Technol.*, 2004, **38**, 2005-2010.
- [159] Canakci M., Sanli H., An assessment about the reasons of NO_x rise in biodiesel's exhaust emissions, *J. Naval Sci. Eng.*, 2005, **3**, 81-92.

- [160] Canakci M., NO_x emissions of biodiesel as an alternative diesel fuel, *Int. J. Vehic. Design*, 2009, **50**, 213-228.
- [161] Gumus M., Sayin C., Canakci M., The impact of fuel injection pressure on the exhaust emissions of a direct injection diesel engine fueled with biodiesel-diesel fuel blends, *Fuel*, 2012, **95**, 486-494.
- [162] Canakci M., Combustion characteristics of a turbocharged DI compression ignition engine fueled with petroleum diesel fuel and biodiesel, *Bioresource Technol.*, 2006, **98**, 1167-1175.
- [163] McCormick R. L., Graboski M. S., Alleman T. L., Herring A. M., Impact of biodiesel source material and chemical structure on emissions of criteria pollutants from a heavy-duty engine, *Environ. Sci. Technol.*, 2001, **35**, 1742-1747.
- [164] Knothe G., Sharp C. A., Ryan T. W., Exhaust emissions of biodiesel, petrodiesel, neat methyl esters, and alkanes in a new technology engine, *Energ. Fuel*, 2006, **20**, 403-408.
- [165] Puhan S., Jegan R., Balasubbramanian K., Nagarajan G., Effect of injection pressure on performance, emission and combustion characteristics of high linoleic linseed oil methyl ester in a DI diesel engine, *Renew. Energ.*, 2009, **34**, 1227-1233.
- [166] Kegl B., Numerical analysis of injection characteristics using biodiesel fuel, *Fuel*, 2006, **85**, 2377-2387.

EKLER

EK-A. MALİYET ANALİZİ

Biyodizelin ticari noktadaki en büyük problemi yüksek maliyetidir ve biyodizelin ticarileşebilmesi için kritik bir konudur. Bu nedenle bu bölümde; hammadde ve işçilik maliyetleri dışındaki biyodizel üretiminin temel girdileri olan elektrik, su, alkol ve katalizör maliyetleri her bir alkol için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Hesaplamalarda kullanılan temel girdilerin birim fiyatları (KDV dahil) Tablo A.1’de verilmiştir.

Tablo A.1. Alkol, katalizör, elektrik ve su birim fiyatları

Girdi İsmi	Birim Fiyat
Metanol	9,81 TL / l
Etanol	19,01 TL / l
2-propanol	12,75 TL / l
1-bütanol	34,34 TL / l
KOH	27,23 TL / kg
NaOH	15,70 TL / kg
CH ₃ OK	582,79 TL / kg
CH ₃ ONa	182,98 TL / kg
H ₂ SO ₄	6,67 / kg
Elektrik	0,25 TL / kWh
Su	1,47 TL / m ³

Ortak arıtma tesisi bulunan organize sanayi bölgesinde faaliyet gösteren 10 ton hammadde işleme kapasiteli bir tesiste; metanol, etanol, 2-propanol ve 1-bütanol alkollerinin her biri için laboratuvar ölçekli olarak belirlenen reaksiyon parametreleri ile biyodizel üretilmesi durumunda biyodizel üretim maliyeti (hammadde ve işçilik hariç) hesaplanmış ve sonuçlar Tablo A.2’de gösterilmiştir. Bu doktora tezinde biyodizel üretiminde kullanılan hammadde olan atık kızartma yağı için bir ücret ödenmediğinden hammadde maliyeti bu hesaplamada dikkate alınmamıştır. Elektrik tüketimi; hammadde ve esterin tesis üniteleri arasında transferlerine, karışımı reaksiyon sıcaklığına getirmek ve bu sıcaklığı reaksiyon süresince korumaya, reaksiyon boyunca karışımı döndürmeye, yıkama işleminde suyun pompalanmasına ve kurutma işlemine harcanan elektrik enerjisi toplamını içermektedir. 1-bütanol ve 2-propanol daha yüksek reaksiyon sıcaklıkları ve çok daha uzun reaksiyon

sürelerinde kullanıldıklarından bu iki alkol için elektrik maliyetleri daha yüksek olmuştur. Yıkama işlemi sayısı ve kullanılan su miktarı tüm alkoliz reaksiyonları için aynı olduğundan, su maliyeti dört alkol için de aynıdır. Biyodizel üretiminde kullanılan fazla alkolün (3:1'lik stokiometrik değer üstündeki) yaklaşık %80'i alkol geri kazanım ünitesi sayesinde geri alınabilmektedir. Dolayısıyla, alkol maliyeti hesaplanırken stokiometrik miktar ve fazla alkolün %20'lik kısmı dikkate alınmıştır.

Tablo A.2. Optimum reaksiyon parametreleri ile 10 ton hammadde işleme kapasiteli bir tesiste biyodizel üretilmesi durumunda maliyet hesabı

	Metanol İle Üretim		Etanol İle Üretim		2-propanol İle Üretim		1-Bütanol İle Üretim	
	Tüketilen Miktar	Maliyet (TL)	Tüketilen Miktar	Maliyet (TL)	Tüketilen Miktar	Maliyet (TL)	Tüketilen Miktar	Maliyet (TL)
Elektrik	1917,81 kW	479,45	1955,63 kW	488,91	5780,12 kW	1445	7541,31 kW	1885,33
Su	27,18 m ³	175,85	27,18 m ³	175,85	27,18 m ³	175,85	27,18 m ³	175,85
Alkol	1672,3 l	11706	2682 l	36207	3080 l	33572	3784 l	90816
Katalizör	75 kg	1425	140 kg	19600	500 kg	2500	500 kg	2500
Toplam Maliyet (TL)	13786,3		56471,76		37692,85		95377,18	
Birim Maliyet (TL/l yakıt)	1,21		4,95		3,31		8,37	

Hatırlanacağı gibi, 2-propanol ve 1-bütanol kullanımı ile yakıt kalitesinde biyodizel üretimine ulaşamamıştı. Tablo A.2'de görüldüğü gibi, en büyük maliyet 1-bütanol için olmakta ve bunun çok büyük bir kısmı alkol fiyatından kaynaklanmaktadır. 2-propanol ile maliyet, metanolün ardından ikinci sırada görünse de reaksiyon 2 gün gibi uzun bir sürede gerçekleştiğinden burada belirtilmeyen işçilik maliyetinin 2-propil ester yakıtının birim fiyatı üzerindeki etkisi metil ve etil ester yakıtlara kıyasla daha fazla olacak ve toplam maliyeti olumsuz etkileyecektir. Dolayısıyla 2-propanol ve 1-bütanol ile endüstriyel ölçekli üretim yapmak mümkün görünmemektedir.

Etanol ile üretim maliyetleri incelendiğinde katalizör maliyetinin diğer alkollerin katalizör maliyetlerine göre çok daha fazla olduğu görülmektedir. Örneğin; metanol ile üretimdeki katalizör maliyetinin 13,75 katıdır. Etanol kullanımı ile reaksiyonun

optimizasyonu bölümünden hatırlanacağı gibi, KOH ve NaOH ile faz ayrışması gerçekleşmemiş %1,40 CH₃ONa kullanıldığında başarılı olunabilmişti. Bu sonuçtan etanolün hidroksit katalizörlerle kullanımı üzerinde odaklanılması gerektiği anlaşılmaktadır. Ayrıca, etanolün birim fiyatı da metanol ve 2-propanolden daha fazladır. Nispeten düşük saflıkta ve dolayısıyla düşük maliyetli etanol ile transesterifikasyon reaksiyonu üzerinde çalışılması faydalı olabilir. Ülkemiz, bitkisel atıklardan ve yan ürünlerden (şeker üretimi sırasında oluşan) etanol üretimi noktasında önemli bir potansiyele sahiptir. Atık kökenli biyo-etanol ile bu maliyet daha aşağılara çekilebilir. Böylece, maliyeti düşürmenin yanında gerçekten tam anlamıyla biyolojik kökenli bir biyodizel üretilebilmiş olur. Yapılan hesaplamalarda en ucuz yakıtın metanol ile üretildiği görülmektedir. Bu sonuçta hem alkolün ve hem de kullanılan katalizörün (%0,75 KOH) düşük fiyatlarının etkisi bulunmaktadır. Bu sonuçlardan, endüstriyel ölçekte biyodizel üretiminin metanol ile gerçekleştirilmesinin nedeni net bir şekilde anlaşılmaktadır.

Yüzde 98'lik bir ürün eldesiyle 9800 kg (yaklaşık 11400 litre) biyodizel üretildiği kabul edildiğinde tabloda verilen bu dört girdinin litredeki maliyeti; metil ester için 1,21 TL, etil ester için 4,95 TL, 2-propil ester için 3,31 TL ve 1-bütül ester için 8,37 TL olmaktadır. PTDY litre satış fiyatı dikkate alındığında bu değerlerin çok yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca, bu maliyet hesabı içerisinde hammadde ve işçilik giderlerinin bulunmadığı unutulmamalıdır. Bitkisel yağ fiyatları göz önünde bulundurulduğunda, bu maliyet analizi biyodizel birim fiyatı üzerindeki en belirleyici parametrenin hammadde olacağını göstermekte ve atık hammaddenin önemini bir kez daha vurgulamaktadır.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

SCI Kapsamındaki Yayınlar:

- [1] **Sanli H.**, Canakci M., Alptekin E., Predicting the higher heating values of waste frying oils as potential biodiesel feedstock, *Fuel*, 2014, **115**, 850-854.
- [2] Alptekin E., Canakci M., **Sanli H.**, Evaluation of leather industry wastes as a feedstock for biodiesel production, *Fuel*, 2012, **95**, 214-220.
- [3] **Sanli H.**, Canakci M., Effects of different alcohol and catalyst usage on biodiesel production from different vegetable oils, *Energ. Fuel*, 2008, **22**, 2713-2719.
- [4] Canakci M., **Sanli H.**, Biodiesel production from various feedstocks and their effects on the fuel properties, *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, 2008, **35**, 431-441.

SCI Kapsamı Dışındaki Yayınlar:

- [1] Canakci M., **Sanli H.**, An assessment about the reasons of NO_x rise in biodiesel's exhaust emissions, *J. Naval Sci. Eng.*, 2005, **3**, 81-92.

Bildiriler:

- [1] **Şanlı H.**, Çanakçı M., Alptekin E., Düşük maliyetli bir biyodizel hammaddesi olarak atık kızartma yağı numunesinin metanoliz optimizasyonu, *9. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu*, Konya, Türkiye, 25-28 Aralık 2013.
- [2] Alptekin E., Çanakçı M., **Şanlı H.**, Bitkisel ve atık hayvansal yağ kökenli biyodizellerin direkt enjeksiyonlu bir dizel motorda kullanımı, *9. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu*, Konya, Türkiye, 25-28 Aralık 2013.
- [3] Alptekin E., Çanakçı M., **Şanlı H.**, Bitkisel ve atık hayvansal yağlardan pilot tesiste biyodizel üretimi, *7. Uluslararası İleri Teknolojiler Sempozyumu (IATS 2013)*, İstanbul, Türkiye, 30 Ekim-1 Kasım 2013.
- [4] **Sanli H.**, Canakci M., Alptekin E., A model project carried out between Kocaeli University and Izmit Municipality: waste frying oils as a biodiesel feedstock, *Global Conference on Renewables and Energy Efficiency on Desert Regions and Exhibition (GCREEDER 2013)*, Amman, Jordan, 10-12 September 2013.
- [5] **Şanlı H.**, Alptekin E., Çanakçı M., Biyodizel harmanlama zorunluluğu - Türkiye yağlı tohum sektörü - biyodizel hammaddesi olarak atık bitkisel ve hayvansal yağlar, *Ekoloji 2013 Sempozyumu*, Tekirdağ, Türkiye, 2-4 Mayıs 2013.

- [6] **Sanli H.**, Canakci M., Alptekin E., Predicting the higher heating values of waste frying oils as biodiesel feedstock, *Fuel and Combustion in Engines (FCE12) Conference*, İstanbul, Turkey, 19-20 January 2012.
- [7] Alptekin E., Canakci M., **Sanli H.**, The effects of different catalyst usage on the fuel properties of biodiesel produced from leather industry wastes, *National Catalysis Conference (NCC-4)*, Kocaeli, Turkey, 21-24 March 2012.
- [8] **Sanli H.**, Canakci M., Alptekin E., Characterization of waste frying oils obtained from different facilities, *World Renewable Energy Congress 2011 (WREC 2011)*, Linköping, Sweden, 8-13 May 2011.
- [9] Alptekin E., Canakci M., **Sanli H.**, Methyl ester production from chicken fat with high ffa, *World Renewable Energy Congress 2011 (WREC 2011)*, Linköping, Sweden, 8-13 May 2011.
- [10] Alptekin E., Çanakcı M., **Şanlı H.**, Yüksek serbest yağ asidi içeren tavuk yağından metil ester üretimi, 8. *Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu*, Bursa, Türkiye, 1-5 Aralık 2010.
- [11] Alptekin E., **Sanli H.**, Ilgen O., Canakci M., Düşük kaliteli atık tavuk yağından biyodizel üretimi, *International Conference on Fuels and Combustion in Engines (FCE 2009)*, İstanbul, Turkey, 8-9 October 2009.
- [12] **Şanlı H.**, Çanakcı M., Biyodizel üretiminde kullanılan hammaddelerin bazı kritik yakıt özellikleri üzerine etkileri, 10. *Uluslararası Yanma Sempozyumu*, Sakarya, Türkiye, 8-9 Eylül 2008.
- [13] **Şanlı H.**, Çanakcı M., Farklı alkol ve katalizör kullanımının biyodizel üretimindeki etkileri, 6. *Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu*, Isparta, Türkiye, 25-27 Mayıs 2006.
- [14] **Şanlı H.**, Çanakcı M., Dizel motorlar için yükselen bir alternatif yakıt: biyodizel, 3. *Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu ve Sergisi*, Mersin, Türkiye, 19-21 Ekim 2005.
- [15] **Şanlı H.**, Çanakcı M., Biyodizel egzoz emisyonundaki NO_x artışının nedenleri üzerine bir değerlendirme, 8. *Uluslararası Yanma Sempozyumu*, Ankara, Türkiye, 8-9 Eylül 2004.
- [16] **Şanlı H.**, Çanakcı M., Atık kızartma ve hayvansal yağların biyodizel üretiminde kullanımı, 5. *Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu*, İstanbul, Türkiye, 26-28 Mayıs 2004.

ÖZGEÇMİŞ

Hüseyin ŞANLI, 1980 yılında Gölcük/Kocaeli’de doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Gölcük’de tamamladı. 2001 yılında Kocaeli Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Otomotiv Öğretmenliği bölümünden mezun oldu. 2002-2005 yılları arasında, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Eğitimi Bölümü’nde yüksek lisans eğitimini tamamladı ve 2007 yılında aynı bölümde doktora eğitimine başladı. Hüseyin ŞANLI, 2001 yılından bugüne Kocaeli Üniversitesi Gölcük Meslek Yüksekokulu Otomotiv Bölümü’nde Öğretim Görevlisi olarak görev yapmaktadır.