

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MAKİNE EĞİTİMİ ANABİLİM DALI**

**DOKTORA TEZİ**

**HAYVANSAL ATIK YAĞLARDAN BİYODİZEL ÜRETİMİ VE  
BİR DİZEL MOTORDA KULLANIMININ İNCELENMESİ**

**ERTAN ALPTEKİN**

**KOCAELİ 2013**

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MAKİNE EĞİTİMİ ANABİLİM DALI**

**DOKTORA TEZİ**

**HAYVANSAL ATIK YAĞLARDAN BİYODİZEL ÜRETİMİ VE  
BİR DİZEL MOTORDA KULLANIMININ İNCELENMESİ**

**Ertan ALPTEKİN**

**Prof.Dr. Mustafa ÇANAKCI**  
Danışman, Kocaeli Üniv.

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

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

**Prof.Dr. Adnan PARLAK**  
Jüri Üyesi, Yıldız Teknik Üniv.

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



**Tezin Savunulduğu Tarih: 04.11.2013**

## ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Son yıllarda biyodizel gibi yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ilgi artmıştır. Ancak biyodizel üretiminde yemeklik bitkisel yağların kullanımı hem maliyet hem de gıda zincirini olumsuz etkilemektedir. Biyodizel üretiminde yemeklik olmayan, maliyet olarak düşük ve potansiyel olarak büyük bir biyodizel hammaddesi olan atık hayvansal yağların kullanılabilirliği, motor performans, yanma ve emisyonlara etkisi araştırılmalıdır. Bu nedenle, bu çalışmada atık hayvansal yağlardan öncelikle laboratuvar şartlarında optimum biyodizel üretim parametreleri araştırılmış ve bu parametrelere göre pilot ölçekli biyodizel üretimi yapılmıştır. Daha sonra pilot tesiste üretilen biyodizeller saf halde, biyoetanol ve motorin ile karıştırılarak bir dizel motorda test edilmiş ve motor performans, yanma ve egzoz emisyon karakteristikleri incelenmiştir.

Bana bu alanda çalışma fırsatı veren, doktora tezimin her aşamasında fikir ve görüşleri ile beni yönlendiren, ekip olabilmeyi aşıl原因an, gösterdiği emek, sabır, anlayış ve desteği için danışmanım ve saygıdeğer hocam Prof. Dr. Mustafa ÇANAKCI'ya minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Doktora tez çalışmalarına katkıları için Prof. Dr. Ayşe Nilgün AKIN'a, her zaman yanımda olan ve verdikleri desteklerden dolayı Doç. Dr. Ahmet Necati ÖZSEZEN'e, Arş. Gör. Dr. Ali TÜRKCAN'a ve Öğr. Gör. Hüseyin ŞANLI'ya teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca, motor test sisteminin kurulmasında yardımlarından dolayı Öğr. Gör. İsmail SARI'ya, bana destek olan diğer tüm çalışma arkadaşlarım ve değerli hocalarıma ve Teknik Eğitim Fakültesi personeline çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca beni yalnız bırakmayan, desteğini her zaman arkamda hissettiğim eşim Gamze ALPTEKİN'e ve beni bugünlere getiren aileme sonsuz minnet duygularımı sunarım.

Doktora çalışmam boyunca sağladığı yurt içi doktora bursu için TÜBİTAK'a, 2003K-120790 numaralı DPT projesi, 2008/APP002 ve 2011/37 numaralı BAP projeleri ile doktora çalışmalarına katkılarından dolayı Devlet Planlama Teşkilatı, Kocaeli Üniversitesi ve İzmit Belediyesi'ne, doktora tezimde kullanılmak üzere atık hayvansal yağ ve biyoetanol temini sağlayan İstanbul Deri Organize Sanayi, Bolu Beypiliç ve Konya Pankobirlik yöneticilerine teşekkür ederim.

Kasım – 2013

Ertan ALPTEKİN

## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR .....	i
İÇİNDEKİLER .....	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	iv
TABLolar DİZİNİ .....	vi
SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR .....	viii
ÖZET .....	x
ABSTRACT .....	xi
GİRİŞ .....	1
1. GENEL BİLGİLER .....	3
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI .....	9
3. BİYODİZEL VE ETANOL .....	36
3.1. Biyodizel .....	36
3.1.1. Bitkisel ve hayvansal yağların kimyasal yapısı .....	36
3.1.2. Bitkisel ve hayvansal yağlardan biyodizel üretimi .....	38
3.1.3. Biyodizel ve motorin yakıt standartları .....	41
3.1.4. Türkiye’deki atık bitkisel ve hayvansal yağ potansiyeli .....	47
3.1.5. Türkiye’de biyodizel .....	49
3.2. Etanol .....	51
3.2.1. Motor yakıtı olarak etanol .....	51
3.2.2. Türkiye’de etanol .....	53
4. MATERYAL VE METOT .....	54
4.1. Laboratuvar Şartlarında Biyodizel Üretimi .....	54
4.1.1. Atık tavuk yağı .....	54
4.1.1.1. Atık tavuk yağının özellikleri .....	55
4.1.1.2. Ön iyileştirme .....	55
4.1.1.3. Transesterifikasyon .....	56
4.1.2. Atık deri yağı .....	59
4.1.2.1. Atık deri yağının özellikleri .....	60
4.1.2.2. Ön iyileştirme .....	60
4.1.2.3. Transesterifikasyon .....	61
4.2. Pilot Tesis .....	62
4.2.1. Biyodizel pilot tesisi .....	62
4.2.2. Pilot tesisin çalışma sistemi .....	62
4.2.2.1. Ön iyileştirme .....	63
4.2.2.2. Transesterifikasyon .....	64
4.2.3. Pilot tesiste biyodizel üretimi .....	65
4.2.3.1. Atık tavuk yağından biyodizel üretimi .....	65
4.2.3.2. Atık deri yağından biyodizel üretimi .....	67
4.3. Yakıt Özelliklerinin Belirlenmesi .....	69
4.4. Motor Performans, Yanma ve Egzoz Emisyon Testleri .....	74
4.4.1. Motor test sistemi .....	74
4.4.2. Motor test sisteminin hazırlanması ve motor testleri .....	77
4.4.3. Elde edilen ve hesaplanan performans parametreleri .....	78

4.4.3.1. Motor momenti .....	79
4.4.3.2. Efektif güç.....	80
4.4.3.3. Hava debisi.....	80
4.4.3.4. Özgül yakıt tüketimi .....	82
4.4.3.5. Hava-yakıt oranı.....	83
4.4.3.6. Efektif verim .....	83
4.4.3.7. Motor test sisteminde sıcaklık ölçümü .....	84
4.4.3.8. Isı dağılımı analizi ve filtreleme .....	84
5. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	89
5.1. Atık Tavuk Yağından Biyodizel Üretimi .....	89
5.1.1. Laboratuvar şartlarında üretim .....	89
5.1.1.1. Ön iyileştirme.....	90
5.1.1.2. Transesterifikasyon .....	94
5.1.2. Pilot tesiste üretim .....	105
5.1.2.1. Ön iyileştirme.....	105
5.1.2.2. Transesterifikasyon .....	108
5.2. Atık Deri Yağından Biyodizel Üretimi .....	109
5.2.1. Laboratuvar şartlarında üretim .....	109
5.2.1.1. Ön iyileştirme.....	109
5.2.1.2. Transesterifikasyon .....	112
5.2.2. Pilot tesiste üretim .....	123
5.2.2.1. Ön iyileştirme.....	123
5.2.2.2. Transesterifikasyon .....	125
5.3. Motor Performans ve Emisyon Testleri .....	126
5.3.1. Kullanılan yakıtların özellikleri.....	126
5.3.2. Motor performansı .....	128
5.3.2.1. Özgül yakıt tüketimi .....	128
5.3.2.2. Efektif verim .....	129
5.3.3. Yanma karakteristikleri .....	131
5.3.3.1. Yakıt hattı basıncı .....	131
5.3.3.2. Silindir gaz basıncı ve ısı dağılımı.....	132
5.3.4. Egzoz emisyonları .....	138
5.3.4.1. CO emisyonları .....	138
5.3.4.2. CO <sub>2</sub> emisyonları.....	141
5.3.4.3. THC emisyonları.....	143
5.3.4.4. NO <sub>x</sub> emisyonları.....	145
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	150
KAYNAKLAR .....	156
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER .....	165
ÖZGEÇMİŞ .....	169

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Dünya enerji tüketimi (1990-2030).....	5
Şekil 3.1.	Trigliserit.....	37
Şekil 3.2.	Yağ asidi.....	37
Şekil 3.3.	Bitkisel yağlardan metanol ve potasyum hidroksit kullanılarak transesterifikasyon yöntemiyle biyodizel üretimi .....	39
Şekil 3.4.	Ön iyileştirme reaksiyonu .....	41
Şekil 3.5.	Etanol üretim aşamaları.....	51
Şekil 4.1.	Transesterifikasyon reaksiyonunun gerçekleştirilmesi .....	58
Şekil 4.2.	Transesterifikasyon reaksiyonu sonrası faz ayrışımı .....	58
Şekil 4.3.	Transesterifikasyon reaksiyonu yıkama işlemi .....	59
Şekil 4.4.	İşletmeden alınan deri yağının ilk hali .....	59
Şekil 4.5.	Biyodizel pilot üretim tesisi .....	62
Şekil 4.6.	Biyodizel pilot üretim tesisi şematik görünüşü.....	63
Şekil 4.7.	Motor üzerindeki basınç sensörleri .....	76
Şekil 4.8.	Deney motorunun genel görünüşü .....	77
Şekil 4.9.	Motor test sisteminin şematik görünüşü .....	78
Şekil 4.10.	Motor momenti ölçümü.....	79
Şekil 4.11.	Hava debisi ölçümünün şematik resmi .....	82
Şekil 4.12.	Silindir basınç grafiği.....	84
Şekil 4.13.	Yakıt hattı basınç grafiği .....	85
Şekil 4.14.	Isı dağılımı grafiği.....	86
Şekil 5.1.	Sülfürik asit miktarı ve alkol molar oranına bağlı olarak SYA içeriğinin değişimi.....	91
Şekil 5.2.	Hidroklorik asit miktarı ve alkol molar oranına bağlı olarak SYA içeriğinin değişimi.....	92
Şekil 5.3.	Sülfürik asit kullanılan ön iyileştirme reaksiyonlarında reaksiyon zamanının SYA içeriğine etkisi .....	94
Şekil 5.4.	Farklı baz katalizörler için reaksiyon zamanı ve reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak ester eldesinin değişimi.....	95
Şekil 5.5.	25°C’de NaOH kullanılarak yapılan transesterifikasyon reaksiyonları sonrası ester ve gliserin fazlarının ayrışması için saf su ilavesinin etkisi .....	96
Şekil 5.6.	Farklı baz katalizörler için reaksiyon zamanı ve reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak monogliserit değerlerinin değişimi .....	96
Şekil 5.7.	Farklı baz katalizörler için reaksiyon zamanı ve reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak digliserit değerlerinin değişimi .....	97
Şekil 5.8.	Farklı baz katalizörler için reaksiyon zamanı ve reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak trigliserit değerlerinin değişimi.....	98
Şekil 5.9.	Farklı baz katalizörler için reaksiyon zamanı ve reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak serbest gliserin değerlerinin değişimi .....	99
Şekil 5.10.	Farklı baz katalizörler için reaksiyon zamanı ve reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak toplam gliserin değerlerinin değişimi .....	99

Şekil 5.11. Farklı baz katalizörler için reaksiyon zamanı ve reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak yoğunluk değerlerinin değişimi .....	100
Şekil 5.12. Farklı baz katalizörler için reaksiyon zamanı ve reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak viskozite değerlerinin değişimi .....	101
Şekil 5.13. Farklı baz katalizörler için reaksiyon zamanı ve reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak metanol içeriği değerlerinin değişimi .....	102
Şekil 5.14. Farklı baz katalizörler için reaksiyon zamanı ve reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak parlama noktası değerlerinin değişimi .....	103
Şekil 5.15. Farklı baz katalizörler için reaksiyon zamanı ve reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak akma noktası değerlerinin değişimi .....	103
Şekil 5.16. Farklı baz katalizörler için reaksiyon zamanı ve reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak asit değerlerinin değişimi .....	104
Şekil 5.17. Farklı baz katalizörler için reaksiyon zamanı ve reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak ısı değerlerinin değişimi .....	104
Şekil 5.18. Alkol molar oranına bağlı olarak SYA içeriğinin değişimi .....	106
Şekil 5.19. Sülfürik asit miktarı ve alkol molar oranına bağlı olarak SYA içeriğinin değişimi .....	111
Şekil 5.20. KOH katalizörü için katalizör miktarı ve alkol molar oranına bağlı olarak yoğunluk değerlerinin değişimi .....	113
Şekil 5.21. NaOH katalizörü için katalizör miktarı ve alkol molar oranına bağlı olarak yoğunluk değerlerinin değişimi .....	113
Şekil 5.22. KOMe ve NaOMe katalizörleri kullanılan transesterifikasyon reaksiyonu sonunda faz ayrışımının olmaması .....	114
Şekil 5.23. %1 NaOMe katalizörü kullanılan transesterifikasyon reaksiyonu sonunda faz ayrışımı .....	114
Şekil 5.24. KOH katalizörü için katalizör miktarı ve alkol molar oranına bağlı olarak viskozite değerlerinin değişimi .....	115
Şekil 5.25. NaOH katalizörü için katalizör miktarı ve alkol molar oranına bağlı olarak viskozite değerlerinin değişimi .....	116
Şekil 5.26. KOH katalizörü için katalizör miktarı ve alkol molar oranına bağlı olarak ester eldesi değerlerinin değişimi .....	117
Şekil 5.27. NaOH katalizörü kullanıldığında ester ve gliserin fazlarının ayrışması için saf su ilavesinin etkisi .....	117
Şekil 5.28. NaOH katalizörü kullanıldığında gliserin tabakasının katılaşması .....	118
Şekil 5.29. NaOH katalizörü için katalizör miktarı ve alkol molar oranına bağlı olarak ester eldesi değerlerinin değişimi .....	118
Şekil 5.30. Özgül yakıt tüketimlerinin karşılaştırılması .....	128
Şekil 5.31. Efektif verimlerin karşılaştırılması .....	130
Şekil 5.32. Yakıt hattı basınçlarının karşılaştırılması .....	133
Şekil 5.33. Silindir gaz basınçları ve ısı dağılımlarının karşılaştırılması .....	134
Şekil 5.34. Maksimum silindir gaz basınçlarının karşılaştırılması .....	136
Şekil 5.35. Maksimum silindir gaz basınç yerlerinin karşılaştırılması .....	136
Şekil 5.36. CO emisyonlarının karşılaştırılması .....	139
Şekil 5.37. CO <sub>2</sub> emisyonlarının karşılaştırılması .....	142
Şekil 5.38. THC emisyonlarının karşılaştırılması .....	143
Şekil 5.39. NO <sub>x</sub> emisyonlarının karşılaştırılması .....	145
Şekil 5.40. NO emisyonlarının karşılaştırılması .....	148
Şekil 5.41. NO <sub>2</sub> emisyonlarının karşılaştırılması .....	148

## TABLolar DİZİNİ

Tablo 1.1. Yakıt türüne göre otomobil istatistikleri .....	3
Tablo 1.2. TÜPRAŞ petrol ürünleri satış miktarları.....	4
Tablo 1.3. Avrupa Birliği ülkelerinde üretilen biyodizel miktarları.....	7
Tablo 3.1. Bazı yağ asitlerinin kimyasal yapıları .....	38
Tablo 3.2. Amerika biyodizel standartları (ASTM D6751) .....	42
Tablo 3.3. Avrupa biyodizel standartları (EN 14214).....	43
Tablo 3.4. Avrupa motorin standartları (EN 590) .....	44
Tablo 3.5. Amerika motorin standartları (ASTM D975 - No 2 dizel).....	45
Tablo 3.6. B6-B20 karışımları için Amerika standartları (ASTM D7467-10).....	46
Tablo 3.7. İşleme (biyodizel) üretim kapasiteleri.....	49
Tablo 3.8. İşleme lisansı işlemleri.....	50
Tablo 3.9. Yıllara göre ulusal marker ile işaretlenen biyodizel miktarları.....	50
Tablo 3.10. 2010 yılı biyodizel işlemleri.....	50
Tablo 3.11. Motorin ve etanolün temel yakıt özellikleri .....	52
Tablo 3.12. Yıllara göre ulusal marker ile işaretlenen etanol miktarları.....	53
Tablo 4.1. Atık tavuk yağının bazı yakıt özellikleri .....	55
Tablo 4.2. Atık tavuk yağının yağ asidi dağılımı .....	55
Tablo 4.3. Atık deri yağının bazı yakıt özellikleri.....	60
Tablo 4.4. Atık deri yağı, ön iyileştirilmiş deri yağı, deri yağı metil ester, bazı hayvansal ve bitkisel yağların yağ asidi dağılımı.....	61
Tablo 4.5. Pilot tesiste kullanılan atık tavuk yağının bazı yakıt özellikleri .....	66
Tablo 4.6. Pilot tesiste kullanılan atık tavuk yağının yağ asidi dağılımı.....	66
Tablo 4.7. Pilot tesiste kullanılan atık deri yağının bazı yakıt özellikleri .....	68
Tablo 4.8. Pilot tesiste kullanılan atık deri yağının yağ asidi dağılımı .....	68
Tablo 4.9. Testlerde kullanılan dizel motorun teknik özellikleri .....	74
Tablo 4.10. Silindir basınç sensörünün teknik özellikleri .....	75
Tablo 4.11. Yakıt hattı basınç sensörünün teknik özellikleri .....	75
Tablo 4.12. Sinyal şartlandırıcı teknik özellikleri .....	76
Tablo 4.13. Egzoz emisyon cihazı teknik özellikleri.....	77
Tablo 5.1. Atık tavuk yağı ile yapılan pilot ölçekli reaksiyonlarda kullanılan miktarlar .....	106
Tablo 5.2. Atık tavuk yağı ile pilot tesiste yapılan ön iyileştirme reaksiyonları .....	107
Tablo 5.3. Atık tavuk yağı transesterifikasyon sonuçları .....	108
Tablo 5.4. Atık deri yağı ve ön iyileştirilmiş deri yağının bazı yakıt özellikleri.....	112
Tablo 5.5. Atık deri yağı, ön iyileştirilmiş deri yağı ve deri yağı metil esterin yağ asidi dağılımları .....	112
Tablo 5.6. Farklı şartlarda üretilen deri yağı metil esterlerin yakıt özellikleri.....	120
Tablo 5.7. Deri yağı metil esterin yakıt özellikleri (DYME 5) .....	121
Tablo 5.8. Atık deri yağı ile yapılan pilot ölçekli reaksiyonda kullanılan miktarlar .....	123



Tablo 5.9. Atık deri yağı ile pilot tesiste yapılan ön iyileştirme reaksiyonları .....	124
Tablo 5.10. Atık deri yağı kullanılarak yapılan pilot ölçekli transesterifikasyon sonuçları .....	125
Tablo 5.11. Biyodizel standartları ve üretilen biyodizellerin yakıt özellikleri.....	126
Tablo 5.12. Motor testlerinde kullanılan motorin ve biyoetanolün yakıt özellikleri.....	127
Tablo 5.13. Biyodizel, motorin ve biyoetanol karışımlarının bazı özellikleri.....	127
Tablo 5.14. PKDY'na kıyasla özgül yakıt tüketimindeki % değişimler .....	129
Tablo 5.15. PKDY'na kıyasla efektif verimdeki % değişimler.....	131
Tablo 5.16. Yanma başlangıcı ve püskürtme başlangıcı değerleri .....	137
Tablo 5.17. Tutuşma gecikmesi ve toplam yanma süresi değerleri.....	137
Tablo 5.18. Test yakıtlarının hava/yakıt oranları .....	140
Tablo 5.19. PKDY'na kıyasla CO emisyonundaki % değişimler .....	141
Tablo 5.20. PKDY'na kıyasla CO <sub>2</sub> emisyonundaki % değişimler .....	143
Tablo 5.21. PKDY'na kıyasla THC emisyonundaki % değişimler.....	145
Tablo 5.22. PKDY'na kıyasla NO <sub>x</sub> emisyonundaki % değişimler.....	147
Tablo 5.23. NO emisyonlarının NO <sub>x</sub> emisyonları içindeki yüzdeleri .....	149
Tablo 5.24. NO <sub>2</sub> emisyonlarının NO <sub>x</sub> emisyonları içindeki yüzdeleri.....	149

## SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR

$a_s, b$	: Isı iletim modeli sabit katsayılar
$A_1$	: Orifisin yerleştirildiği boru akış alanı ( $m^2$ )
$A_2$	: Orifis akış alanı ( $m^2$ )
$A_{wall}$	: Silindir içi yüzey alanı ( $m^2$ )
$be$	: Özgül yakıt tüketimi ( $g/kWh$ )
$C_d$	: Deşarj katsayısı
$C_e$	: Genleşme katsayısı
$H_u$	: Yakıtın alt ısıl değeri ( $kJ.kg^{-1}$ )
$l$	: Moment kolu uzunluğu (m)
$M_d$	: Motor momenti (Nm)
$\dot{m}$	: Yakıt tüketimi ( $g.s^{-1}$ )
$n$	: Motor devri ( $d.d^{-1}$ )
$P_{atm}$	: Atmosfer basıncı (kpa)
$P_e$	: Efektif güç (kW)
$R$	: Gaz sabiti ( $kJ/kg.K$ )
$Q_n$	: Net ısı dağılımı (kJ)
$Q_t$	: Toplam ısı dağılımı (kJ)
$Q_{wall}$	: Silindir duvarlarına olan ısı transferi (kJ)
$S_p$	: Ortalama piston hızı ( $m.s^{-1}$ )
$T_{atm}$	: Ortam sıcaklığı (K)
$T_{gas}$	: Silindir gaz sıcaklığıdır (K)
$T_{wall}$	: Silindir duvarlarındaki sıcaklık (K)
$\rho_{hava}$	: Havanın yoğunluğu ( $kg.m^{-3}$ )
$\omega$	: Açısal hız ( $rad.s^{-1}$ )

### Kısaltmalar

ASTM D975	: Amerika motorin standardı
ASTM D6751	: Amerika biyodizel standardı
ASTM D7467	: B6-B20 karışımları için Amerika standardı
AYARGEM	: Alternatif Yakıtlar Araştırma Geliştirme ve Uygulama Merkezi
B20	: %20 Biyodizel ve %80 dizel yakıtı içeren karışım
B100	: %100 Biyodizel
DIN 51606	: Almanya biyodizel standardı
DYB	: Deri yağı biyodizel
DYB20	: %20 DYB, %80 PKDY
DYBE5	: %20 DYB, %75 PKDY, %5 E
DYBE10	: %20 DYB, %70 PKDY, %10 E
DYBE20	: %20 DYB, %60 PKDY, %20 E
DYME	: Deri yağı metil ester
E	: Etanol
EN 590	: Avrupa motorin standardı
EN 14214	: Avrupa Birliği biyodizel standardı

EPDK	: Enerji Piyasası Düzenleme Kurumu
KA	: Krank açısı
LPG	: Sıvılaştırılmış petrol gazı
�DY	: �n iyileştirilmış deri yağı
�TV	: Özel tüketim vergisi
PKDY	: Motorin
SYA	: Serbest yağ asidi
TYB	: Tavuk yağı biyodizel
TYB20	: %20 TYB, %80 PKDY
TYBE5	: %20 TYB, %75 PKDY, %5 E
TYBE10	: %20 TYB, %70 PKDY, %10 E
TYBE20	: %20 TYB, %60 PKDY, %20 E
�ON�	: Üst �l� noktadan önce

## HAYVANSAL ATIK YAĞLARDAN BİYODİZEL ÜRETİMİ VE BİR DİZEL MOTORDA KULLANIMININ İNCELENMESİ

### ÖZET

Biyodizel, bitkisel ve hayvansal yağlardan üretilen alternatif bir dizel yakıttır. Bu doktora tezinde, farklı rendering tesislerinden alınan atık tavuk ve deri yağından hayvansal yağ kökenli biyodizel üretilmiştir. Atık tavuk ve deri yağlarının serbest yağ asidi (SYA) değerleri laboratuvar şartlarında asit katalizör kullanılarak istenilen değerin altına düşürüldükten sonra, transesterifikasyon reaksiyonunda baz katalizör kullanılarak optimum reaksiyon parametreleri belirlenmiştir. Daha sonra belirlenen bu optimum koşullara göre pilot üretim tesisinde büyük ölçekli biyodizel üretimi yapılmıştır. Pilot tesiste üretilen hayvansal yağ kökenli biyodizeller, saf halde, biyoetanol ve motorin ile belirli oranlarda karıştırılarak bir dizel motorda kullanılmış ve motor performans, yanma ve egzoz emisyon karakteristikleri araştırılmıştır. Motor testleri sabit devir (1400 d.d<sup>-1</sup>) ve dört farklı motor yükünde (150 Nm, 300 Nm, 450 Nm ve 600 Nm) yapılmıştır.

Laboratuvar şartlarında yapılan deneylerde, atık tavuk ve deri yağının SYA değeri tek veya iki aşamalı ön iyileştirme reaksiyonu ile %1'in altına düşürülmüştür. Optimum reaksiyon şartlarına göre yapılan transesterifikasyon reaksiyonları sonrası ürün eldesi yaklaşık %90 olarak tespit edilmiştir. Laboratuvar şartlarında elde edilen optimum reaksiyon parametrelerine göre pilot ölçekli yapılan biyodizel üretimi sonucu elde edilen biyodizellerin yakıt özelliklerinin laboratuvar ölçekli üretilen biyodizellere oldukça yakın olduğu tespit edilmiştir. Motor testleri sonucunda, biyodizellerin ve etanol karışımlarının özgül yakıt tüketimi değerlerinin petrol kökenli dizel yakıtına (PKDY) göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. PKDY'nın efektif veriminin biyodizellere göre düşük motor yüklerinde daha yüksek iken, yüksek yüklerde bir miktar daha düşük olduğu tespit edilmiştir. PKDY'nın maksimum silindir gaz basıncı değerlerinin, biyodizellere kıyasla genel olarak bir miktar daha düşük olduğu görülmüştür. Biyodizellerde yanma başlangıçları PKDY'na kıyasla daha erken krank açılarındaki gerçekleşirken, yakıt karışımındaki etanol miktarının artması ile yanma başlangıçları daha geç krank açılarındaki meydana gelmiştir. Emisyon sonuçlarına bakıldığında, biyodizellerin PKDY'na kıyasla daha düşük HC ve CO emisyonu fakat daha yüksek CO<sub>2</sub> ve NO<sub>x</sub> emisyonu ürettiği belirlenmiştir. Etanol içeren karışımlarda ise B20 yakıtlarına kıyasla HC emisyonu artmış ve CO<sub>2</sub> emisyonu azalmıştır. Düşük yüklerde ise CO emisyonu artar ve NO<sub>x</sub> emisyonu azalırken, yüksek yüklerde CO emisyonu azalmış ve NO<sub>x</sub> emisyonu artmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Atık Hayvansal Yağ, Biyodizel, Dizel Motor, Emisyon, Performans.

# **BIODIESEL PRODUCTION FROM WASTE ANIMAL FATS AND INVESTIGATION OF ITS USAGE IN A DIESEL ENGINE**

## **ABSTRACT**

Biodiesel which can be produced from vegetable oil and animal fats is an alternative diesel fuel. In this study, animal fat based biodiesels were produced from waste chicken fat and fleshing oil obtained from different rendering plants. After reducing the free fatty acid (FFA) levels of the waste chicken fat and fleshing oil below the desired level by using acid catalyst in the laboratory scale, optimum reaction conditions were determined with base catalysts used in transesterification reactions. Then, the pilot scale biodiesel production was performed in the pilot plant according to the optimum reaction parameters. Animal fat based biodiesels produced in the pilot plant were used as pure and blends containing certain amounts of diesel fuel and bioethanol in a diesel engine and engine performance, combustion and exhaust emission characteristics were investigated. Engine tests were conducted at constant engine speed (1400 rpm) and four different engine loads (150 Nm, 300 Nm, 450 Nm and 600 Nm).

In the laboratory scale experiments, the FFA levels of the waste chicken fat and fleshing oil were reduced below 1% by one or two step pretreatment reactions. After the transesterification was done considering the optimum reaction parameters, the product yields were found to be about 90%. As a result of pilot scale biodiesel production performed in compliance with the optimum reaction conditions obtained in the laboratory experiments, the fuel properties of biodiesels produced in the pilot plant were very close to those of biodiesels produced in the laboratory conditions. The engine tests showed that the brake specific fuel consumptions of biodiesel and ethanol blends were higher than that of diesel fuel. The thermal efficiency of diesel fuel was higher than those of biodiesels at low loads, while it was lower than those of biodiesels at high loads. The maximum in-cylinder gas pressures of diesel fuel were slightly lower than those of biodiesels generally. The start of combustion of biodiesels occurred at earlier crank angles compared to diesel fuel, while the start of combustion occurred at later crank angles with increasing ethanol amount in the fuel blends. According to emission results, biodiesels emitted lower HC and CO emissions but they emit higher CO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> emissions compared to diesel fuel. HC emissions increased and CO<sub>2</sub> emissions reduced for the blends containing ethanol compared with B20. In addition, CO emissions increased and NO<sub>x</sub> emissions decreased at low load while CO emissions decreased and NO<sub>x</sub> emissions increased at high load.

**Keywords:** Waste Animal Fat, Biodiesel, Diesel Engine, Emission, Performance.

## **GİRİŞ**

Geleneksel enerji kaynaklarının sınırlı olması ve artan çevre bilinci ile yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ilgi artmıştır. Bu nedenle araştırmacılar alternatif yakıt arayışlarını hızlandırmıştır. Biyodizel, özellikle taşımacılık sektörünün vazgeçilmezi olan dizel yakıtlarına alternatif bir yakıttır.

Yapılan bu doktora tezinde, yüksek serbest yağ asidi (SYA) içeren hayvansal yağların biyodizel üretiminde kullanılabilirliği incelenmiştir. Hayvansal yağ olarak atık tavuk yağı ve deri yağı kullanılmıştır. Tezin ilk aşamasında laboratuvar şartlarında katalizör türü, katalizör miktarı, alkol miktarı, reaksiyon süresi ve reaksiyon sıcaklığının atık hayvansal yağlardan üretilen biyodizellerin yakıt özelliklerine üzerine etkisi araştırılmıştır. Ölçülen yakıt özelliklerine göre, büyük ölçekli üretim için optimum biyodizel üretim parametreleri belirlenmiştir. Tezin ikinci aşamasında, laboratuvar şartlarında belirlenen optimum reaksiyon şartlarına göre yüksek SYA içeren atık hayvansal yağlardan pilot tesiste büyük ölçekli biyodizel üretimi yapılmıştır. Tezin son aşamasında ise, pilot tesiste üretilen biyodizel, motorin ve etanol ile karıştırılarak bir dizel motorda performans, yanma ve egzoz emisyon karakteristikleri belirlenmiştir.

Bu doktora tezi 6 bölümden oluşmaktadır. İlk bölümde, Türkiye ve dünyadaki petrol kullanımı, motorlu taşıtlardan kaynaklanan emisyonların insan sağlığı üzerindeki etkileri, Türkiye ve dünyadaki etanol ve biyodizel üretim miktarları ve atık hayvansal yağların oluşturduğu çevre kirliliği ile ilgili genel bilgiler verilmiştir.

İkinci bölümde, bu doktora tez çalışması ile ilgili bitkisel ve hayvansal yağlardan biyodizel üretimi, pilot ölçekli bitkisel ve hayvansal yağlardan biyodizel üretimi ve biyodizel, motorin ve etanolün dizel motorlarda kullanılmasının motor performans, yanma ve egzoz emisyon karakteristiklerinin incelenmesi üzerine literatürdeki yapılan çalışmalar irdelenmiştir.

Üçüncü bölümde, etanol, bitkisel ve hayvansal yağların özellikleri, biyodizel ve etanol üretimi, etanol ve yağ potansiyeli, biyodizel ve etanolün Türkiye'deki durumu hakkında bilgiler sunulmuştur.

Dördüncü bölümde, atık hayvansal yağlardan laboratuvar şartlarında ve pilot tesiste biyodizel üretimi için kullanılan materyal ve metotlar anlatılmıştır. Ayrıca, motor test sisteminde kullanılan materyal ve metotlara yer verilmiştir.

Beşinci bölümde, laboratuvar şartlarında ve pilot tesiste biyodizel üretiminde elde edilen sonuçlara değinilmiştir. Sonraki kısımlarda ise pilot tesiste üretilen biyodizellerin motorin ve etanol ile karıştırılarak bir dizel motorda performans, yanma ve egzoz emisyon karakteristikleri sonuçları verilmiştir.

Altıncı bölümde ise, yapılan doktora tez çalışması sonucunda elde edilen veriler özetlenmiş ve değerlendirilmiştir. Bu sonuçlara göre ileride yapılabilecek çalışmalar hakkında önerilerde bulunulmuştur.

## 1. GENEL BİLGİLER

Dünyada petrole olan ilgi ve ihtiyaç her geçen gün daha da artmaktadır. Petrol ürünleri yaşamın birçok alanında kullanılmakla beraber, özellikle taşımacılık sektöründe önemli bir yere sahiptir. Ülkemizdeki akaryakıt sektöründe, motorin benzine göre daha fazla kullanılmakta ve her geçen gün motorin ihtiyacı artmaktadır. Türkiye İstatistik Kurumu'nun yapmış olduğu çalışmaya göre; 2004 yılında kullanılan dizel otomobil sayısı 2013 yılının Mayıs ayı itibariyle yaklaşık 10 katına çıkarak benzinli araç sayısına yaklaşmıştır. Tablo 1.1'de gösterildiği gibi, 2013 yılı verilerine bakıldığında Türkiye'de ulaşım sektöründe kullanılan trafiğe kayıtlı otomobillerin %33'ü benzinli, %26'sını dizel ve %41'ini sıvılaştırılmış petrol gazı (LPG) yakıtlı araçlar oluşturmaktadır [1].

Tablo 1.1. Yakıt türüne göre otomobil istatistikleri

Yıl	Benzinli	Dizel	LPG
2004	4.062.486	252.629	793.081
2005	3.883.101	394.617	1.259.327
2006	3.838.598	583.794	1.522.790
2007	3.714.973	763.946	1.826.126
2008	3.531.763	947.727	2.214.661
2009	3.373.875	1.111.822	2.525.449
2010	3.191.964	1.381.631	2.900.034
2011	3.036.129	1.756.034	3.259.288
2012	2.929.216	2.101.206	3.569.143
2013	2.913.691	2.278.027	3.688.316

Uluslararası Enerji Ajansının 2012 raporuna göre dünyadaki en temel enerji kaynağı durumunda olan petrol, tüm dünyada enerji ihtiyacının yaklaşık %41'ini karşılamaktadır [2]. Petrol rezervleri genel olarak belirli bölgelerde toplanmıştır. Petrol rezervinin büyük kısmı 102 milyar ton (%57) ile Orta Doğu ülkelerinde bulunmaktadır. Rusya ve Bağımsız Devletler Topluluğu ülkeleri 16,7 milyar ton (%9) ile ikinci sırada, Afrika ise 16,9 milyar ton ile üçüncü sırada bulunmaktadır [3]. Ham petrolün rafine edilmesiyle birlikte motorin, LPG, nafta, benzin, jet yakıtı ve



fuel oil vb. petrol ürünleri elde edilmektedir. Türkiye Petrol Rafinerileri A.Ş'nin (TÜPRAŞ), 2008-2012 yılları arası ürün satışları Tablo 1.2'de verilmiştir. Tabloda ürün satışları arasındaki en büyük payın motorine ait olduğu görülmektedir. Motorinden sonra jet yakıtı ve benzin gelmektedir.

Tablo 1.2. TÜPRAŞ petrol ürünleri satış miktarları [4]

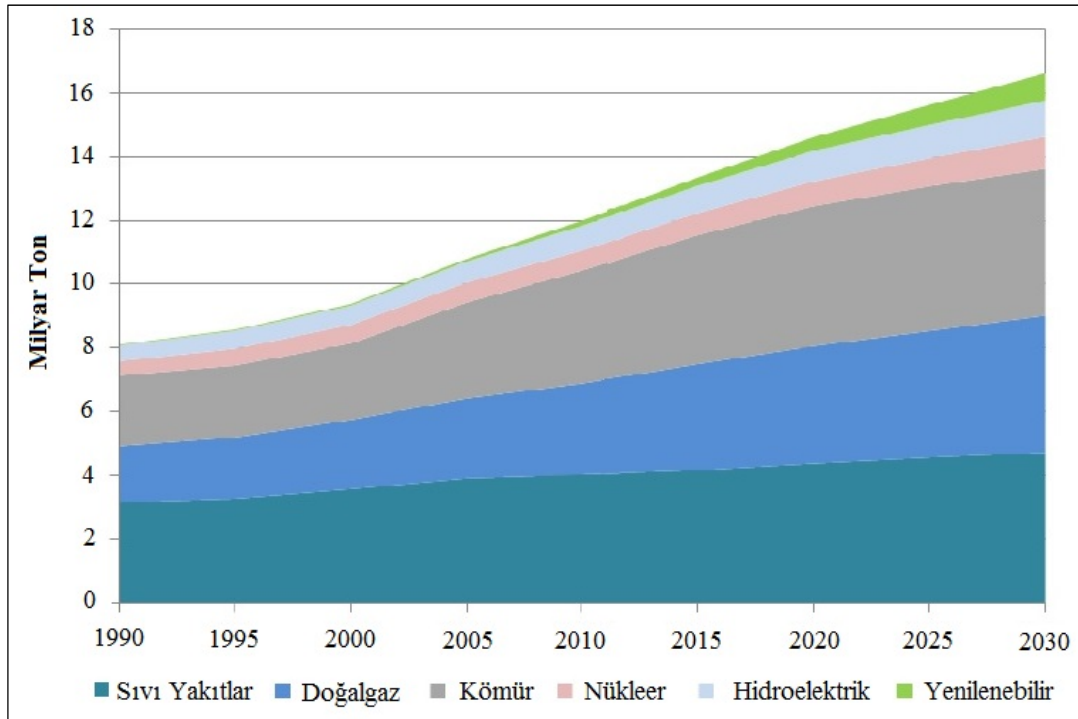
Petrol Ürünleri (x 1000 ton)	2008	2009	2010	2011	2012
LPG	942	861	826	883	852
Nafta	532	107	523	198	273
Benzin	1.969	2.007	1.784	1.810	1.782
Jet Yakıtı & Gaz Yağı	2.295	2.665	2.640	2.815	3.332
Motorin	8.278	7.353	6.713	7.871	8.568
Fuel Oil	2.542	2.637	1.619	1.361	1.421
Makine Yağı	252	244	316	380	266
Asfalt	2.260	1.998	2.746	2.951	2.809
Diğer*	217	338	438	477	277
Yurtiçi Satış Toplamı	19.287	18.213	17.606	18.745	19.581

\*Solvent, Clarified oil, Extract, Wax, Kükürt

Ülkemizin genel enerji talebinin 2020 yılında 22 Milyon ton petrol eşdeğerine (Mtep) ulaşması beklenmektedir. Genel enerji tüketiminde en büyük pay ise %33 ile petrole aittir. Tüketilen bu petrolün neredeyse tamamı ithal edilmektedir [5, 6]. Enerji kaynaklarının tüketiminde, petrolden sonra en büyük kısmı doğalgaz, taş kömürü ve linyit oluşturmaktadır. 2013 yılında hazırlanan rapora göre, dünya enerji tüketimi Şekil 1.1'de gösterilmiştir. Grafik incelediğinde 2030 yılında enerji tüketiminin, 2013 yılına göre yaklaşık %30 artacağı tahmin edilmektedir [7, 8]. Kullanılan petrolün ithal edilmesi, ekonomik açıdan ülkeye büyük zararlar vermekte ve dışa olan bağımlılığı artırmaktadır. Sürdürülebilir bir ekonomik kalkınma için, sürekli ve kesintisiz bir enerji kaynağı ihtiyacı ortaya çıkmaktadır.

Günümüzde motorlu taşıtlardan kaynaklanan hava kirliliği, çevre sağlığı açısından büyük problemler oluşturmaktadır. Petrol kökenli yakıtların yanması sonucu açığa çıkan CO, HC, NO<sub>x</sub> ve partikül emisyonları gibi egzoz gazları atmosferi kirleterek çevre sorunlarına neden olmaktadır. Motorlu taşıtlar çevreyi sadece egzoz emisyonları ile değil aynı zamanda yakıt-yağ buharı, asbest (amyant) ve lastik tozları, aşınma, paslanma ve korozyon sonucu oluşan gaz, sıvı ve katı atıklarla da kirletmektedir [9]. Çevre kirliliğinin yanında insan sağlığına da büyük zararlar

vermektedir. Ayrıca bu gazlar sera etkisine de neden olmaktadır. Güneş ışınları, atmosferi aşarak yeryüzünü ısıtmakta ve gelen ışınlar tekrar atmosfere doğru yansımaktadır. Karbondioksit ve su buharı gibi bir kısım gazlar, güneşten gelen ışınları tutarak ısıl dengeyi sağlamaktadır. Fakat sera gazlarının yoğunluğunun artmasıyla birlikte, güneş ışınları gereğinden daha fazla tutulmaktadır. Bu da yeryüzünün daha fazla ısınmasına yani küresel ısınmaya neden olmaktadır. Sera gazlarının büyük kısmını CO<sub>2</sub> gazı oluşturmaktadır. CO<sub>2</sub> gazı fosil petrol kökenli yakıt kullanımından kaynaklanan ve engellenemeyen bir egzoz gazıdır. Diğer gazlar gibi filtre edilip tutulması kolay değildir.



Şekil 1.1. Dünya enerji tüketimi (1990-2030)

Özellikle küresel kirlilik dikkate alınması gereken önemli bir problemdir. Birleşmiş Milletler İklim Değişikliği Sekreterliği'nin raporuna göre, 1990-2004 yılları arasında sera etkisi yaratan gaz salınım oranlarıyla ilgili 40 ülkenin değerlendirildiği tabloda, Türkiye %72,6 artışla birinci sıraya yerleşmiştir. Rapora göre en hızlı artışın olduğu Türkiye'de, 1990 yılında atmosfere bırakılan CO<sub>2</sub> 173,1 milyon ton iken, 2004'de bu rakamın yaklaşık 300 milyon tona yükseldiği belirtilmiştir. 2011 yılı verilerine bakıldığında ise, atmosfere bırakılan CO<sub>2</sub> miktarı 378,8 milyon ton olarak belirlenmiştir [10]. Küresel anlamda oluşan çevre kirliliği, araştırmacıları

yenilenebilir ve çevreci yakıtlar üzerine yönlendirmiştir. Çevre dostu ya da yeşil enerji türleri olarak adlandırdığımız enerji kaynakları geleceğin enerji kaynaklarıdır.

Günümüz dünyasında şu an için en dikkat çekici alternatif yakıtlar biyoetanol ve biyodizeldir. Bu iki alternatif yakıtın üretimi tüm dünyada her geçen gün daha da artmaktadır. Biyoetanol olarak adlandırdığımız yakıt, şeker pancarı, mısır, buğday, şeker kamışı, tatlı sorgum, patates, odunsular gibi bitkilerden elde edildiği gibi tarımsal atıklar ve selüloz içerikli evsel atıklardan da elde edilebilen bir biyoyakıt türüdür. Biyoetanol ulaştırma sektörünün yanı sıra, ısı ve elektrik üretim tesislerinde, kojenerasyon uygulamalarında, kimyasal madde üretiminde de kullanılmaktadır [11]. Etanol, buji ateşlemeli motorlarda herhangi bir değişiklik yapmadan benzine belirli oranlarda katılarak kullanılabilir. Dünyada şu an için etanol üretimi en çok Amerika ve Brezilya'da gerçekleşmektedir. 2012 yılı için Amerika'da ve Brezilya'da üretilen etanol miktarı yaklaşık olarak sırasıyla yaklaşık 74 milyar ve 21 milyar litredir. Avrupa'da 2012 yılındaki etanol üretimi ise yaklaşık 4,3 milyar litre olarak gerçekleşmiştir [12].

Biyodizel ise bitkisel veya hayvansal yağlardan üretilen ve dizel motorlarında hiçbir değişiklik yapılmadan kullanılabilen alternatif dizel yakıttır. Biyodizel üretimi ülkemizde ve dünyada hızla artmakta, her geçen gün daha önemli bir hale gelmektedir. Biyodizel Avrupa Birliği ülkelerinde ve Amerika'da sırasıyla 1992 ve 1993 yıllarından bu yana endüstriyel ölçekte üretilmeye başlanmıştır [13, 14]. 2012 yılı sonu itibarıyla, Avrupa Birliği ülkelerinde 254 biyodizel işletmesi bulunmaktadır ve yıllık üretim kapasitesi yaklaşık olarak 23,5 milyon tondur [13]. Amerika'da ise 2012 yılında yaklaşık olarak 4,2 milyar litre biyodizel üretilmiştir [14]. Avrupa Birliği ülkelerinde 2002-2010 yılları arasında üretilen biyodizel miktarları Tablo 1.3'de verilmiştir. Türkiye'de ise Enerji Piyasası Düzenleme Kurumu (EPDK) tarafından işleme lisansı verilen biyodizel tesislerinin 2011 sonu itibarıyla üretim kapasitesi yıllık yaklaşık olarak 600 bin tondur. Bir işleme lisansı sahibi tarafından 2012 yılında sadece 17.729 ton oto biyodizel üretilmiş ve dağıtıcı lisansı sahiplerine 18.366 ton satılmıştır. Aynı yıl içinde, biyodizel ithalatı ve ihracatı yapılmamış olup, üretime göre yapılan fazla satış üreticinin geçmiş stoklarından yapılmıştır [15]. Türkiye'de şu an için biyoetanolün veya biyodizelin petrol kökenli yakıtlarla harmanlanan %2'lik kısmı Özel Tüketim Vergisinden (ÖTV) muaf tutulmaktadır.

Ayrıca kullanılan benzin ve motorinin fiyatının yarısından fazlası ÖTV olarak karşımıza çıkmaktadır. Bunun yanında, 2011 Eylül ayında EPDK tarafından Motorin Türlerine İlişkin Teknik Düzenleme Tebliği'nde Değişiklik Yapılmasına Dair Tebliğ ile piyasaya akaryakıt olarak arz edilen motorin türlerinin, yerli tarım ürünlerinden üretilmiş yağ asidi metil esteri (biyodizel) içeriği 1 Ocak 2014'ten itibaren en az yüzde 1, 1 Ocak 2015'ten itibaren en az yüzde 2 ve 1 Ocak 2016'dan itibaren de en az yüzde 3 olacaktır. Benzin Türlerine İlişkin Teknik Düzenleme Tebliğinde Değişiklik Yapılmasına Dair Tebliğ kapsamında ise piyasaya akaryakıt olarak arz edilen benzin türlerinin, yerli tarım ürünlerinden üretilmiş etanol içeriği 1 Ocak 2013'ten itibaren en az yüzde 2 ve 1 Ocak 2014'ten itibaren de en az yüzde 3 olacaktır. Bu yasa ile biyoyakıt kullanımının zorunlu hale gelmesinin, mevcut atıl durumda olan biyoyakıt pazarını canlandıracağı düşünülmektedir. Bunun yanında, üretilecek biyoyakıtların yerli tarım ürünlerinden elde edilme zorunluluğu da hem tarım sektörüne olumlu yansıtacak hem de petrol açısından kısmen de olsa petrol üreticisi ülkelere olan bağımlılık azalacaktır.

Tablo 1.3. Avrupa Birliği ülkelerinde üretilen biyodizel miktarları [13]

Yıl	Biyodizel Miktarı (x 1000 ton)
2002	1.065
2003	1.434
2004	1.933
2005	3.184
2006	4.890
2007	5.713
2008	7.755
2009	9.046
2010	9.570

Genel olarak, biyodizel yüksek kaliteli bitkisel yağlardan üretilmektedir. Avrupa'da biyodizel hammaddesi olarak kanola yağı, Amerika'da ise soya yağı yaygın olarak kullanılmaktadır. Türkiye'de ayçiçek ve pamuk yağı üretilen yağların başında gelmektedir. Yüksek kaliteli rafine bitkisel yağların biyodizel hammaddesi olarak kullanılması, biyodizeli motorinden daha pahalı hale getirmektedir. Fiyat dengesi sağlayabilmek için, daha düşük maliyetli hammaddeler tercih edilmelidir.

Türkiye’de kırmızı et veya beyaz et üretimi için kesilen hayvanların ağırlıklarının yaklaşık yarısını oluşturan, kemik, boynuz ve yağları ekonomik olarak değerlendirilememektedir. Özellikle rendering tesisi olmayan ya da hayvansal atıklarını değerlendirmeyen firmalardan birçoğu, hayvansal kemik ve yağlarını çöpe atmaktadırlar. Bu hayvansal atıkların oluşturduğu çevre kirliliğinin yanı sıra ekonomik olarak da kayıp gerçekleşmektedir. Rendering tesislerinden çıkan hayvansal yağlar biyodizel üretimi için tercih edilebilecek düşük maliyetli hammaddelerdir. Kullanılmamış bitkisel yağların fiyatı hayvansal yağların fiyatının iki katından daha fazladır. Bu nedenle hayvansal yağların biyodizel üretiminde kullanılması, biyodizelin hammadde maliyetini düşürecektir. Hayvansal atıkların biyodizel üretiminde kullanılması, hem biyodizelin dezavantajlarından biri olan yüksek maliyetinin azaltılması, hem de bu atıklardan kaynaklanan çevre kirliliğinin önüne geçmesi açısından oldukça yararlı olacaktır. Bunun yanında biyodizel üretimi ile birlikte petrol açısından dış ülkelere bağımlılık azalacaktır.

## 2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Motorine alternatif bir yakıt olan biyodizel ile ilgili çalışmalar özellikle son yıllarda hız kazanmıştır. Küresel kirliliğin evrensel boyutta azaltılması için alınan önlemler çerçevesinde, daha iyi egzoz emisyon sonuçları sağlayan alternatif yakıtların kullanılması kaçınılmaz hale gelmiştir. Günümüzde sürekli artan petrol fiyatları da alternatif yakıt arayışlarının büyük nedenleri arasındadır.

Bu bölümde, ilk olarak bitkisel ve hayvansal yağlardan biyodizel üretimi ve farklı katalizör kullanımının biyodizel üretimindeki etkileri üzerine literatürde yapılan çalışmalar sunulmuştur. Sonrasında ise, pilot ölçekli bitkisel ve hayvansal yağlardan biyodizel üretimi ile ilgili yapılan çalışmalar incelenmiştir. Son kısımda ise biyodizel, motorin ve etanolün dizel motorlarda kullanılmasının motor performans, yanma ve egzoz emisyon karakteristiklerinin incelenmesi üzerine yapılan çalışmalara yer verilmiştir.

Dias ve arkadaşları, hayvansal yağlardan biyodizel üretimi için optimum reaksiyon şartlarını araştırmışlardır [16]. Öncelikle elde edilen hayvansal yağın (domuz yağı artıklarından elde edilmiş) karakterizasyonunu oluşturmuşlardır. Beklenildiği gibi hayvansal yağın asit değeri  $14 \text{ mg KOH.g}^{-1}$  olarak ölçülmüştür. Bu değer bitkisel yağların değerinkinden oldukça fazladır. Hayvansal yağın asit değerinin düşürülmesi için öncelikle yağa ön iyileştirme reaksiyonu uygulanmıştır. Ön iyileştirme reaksiyonu için asit katalizör miktarı yağın SYA içeriğine göre değil, kullanılan toplam yağın ağırlığına göre seçilmiştir. Asit katalizör olarak sülfürik asit ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) kullanmışlardır. Ön iyileştirme reaksiyonunda %2  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 6:1 alkol-yağ molar oranı kullanılmış ve farklı sıcaklıklarda ( $45^\circ\text{C}$ ,  $55^\circ\text{C}$  ve  $65^\circ\text{C}$ ) reaksiyon yapılmıştır. Ancak  $65^\circ\text{C}$ 'lik ve 5 saatlik reaksiyon sonunda bile asit değeri sadece  $10 \text{ mg KOH.g}^{-1}$  olarak belirlenmiştir. Bu sonuca bağlı olarak asit katalizör miktarı %2'den %3'e çıkarılmıştır. %3 asit katalizör kullanıldığında,  $65^\circ\text{C}$ 'de ve 3 saatlik reaksiyon sonunda asit değeri  $3 \text{ mg KOH.g}^{-1}$  olarak tespit edilmiştir. Daha sonra %1 sodyum hidroksit (NaOH), 6:1 alkol-yağ molar oranı kullanılarak transesterifikasyon

reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Transesterifikasyon sonrası ürün eldesi 3 saat sonunda %46 olurken, viskozite  $4,72 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  ve ester içeriği %92 olmuştur.

Berchmans ve Hirata, yüksek SYA içeriğine sahip jatropha (hint fıstığı) yağından (%14,9 SYA), bunun yanında palmiye (%6,1 SYA) ve fındık yağından (%1,2 SYA) biyodizel üretmişlerdir [17]. Öncelikle tek adımlı, katalizör olarak NaOH kullanılan baz katalizörlü reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Bunun için kullanılan yağın miktarı esas alınarak, farklı katalizör miktarlarında (%0,5, %1,0, %1,5, %2,0, %2,5 ve %3,0) ve farklı alkol (metanol) oranlarında (%10, %15, %20, %25, %30 ve %40) reaksiyonlar yapılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı  $65^\circ\text{C}$  ve reaksiyon zamanı ise 2 saat olarak seçilmiştir. Çok düşük yağ miktarlarında ( $15 \text{ cm}^3$ ) çalışmaları için, ester yıkama prosesi bu çalışma dışında bırakılmıştır. Fındık yağı ve palmiye yağı için en yüksek ürün eldesi, %1 NaOH ve %28 metanol miktarı şartlarında gerçekleşmiş ve ürün eldeleri sırasıyla %85 ve %80 olmuştur. Yüksek SYA içeriğine sahip jatropha yağı için ise daha yüksek katalizör miktarlarına ihtiyaç duyduklarını belirtmişlerdir. Jatropha yağı için optimum reaksiyon şartları, %3,3 katalizör ve %70 alkol miktarı olarak belirlenmiştir. Bu durumda bile ürün eldesi %55 olarak görülmüştür. Ürün eldesinin çok düşük olması ile birlikte, jatropha yağının içerisindeki SYA analiz edilmiştir. Buna göre %14,9 SYA içeren jatropha yağının, SYA dağılımı şu şekilde belirlenmiştir; %2,4 palmitik, %6,9 linoleik, %5,4 oleik ve %0,2 stearik asit. Ürün eldesinin artırılması için bu aşamada iki adımlı üretime geçilmiştir. Öncelikle jatropha yağına ön iyileştirme uygulanmış ve yağın SYA değeri düşürülmüştür. Ön iyileştirme reaksiyonu için yağın ağırlığının %1'i kadar  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ve farklı metanol miktarları kullanılmış, reaksiyon sıcaklığı  $50^\circ\text{C}$  ve reaksiyon zamanı ise 1 saat olarak seçilmiştir. %70 alkol miktarında SYA değeri %1 seviyesine indirilmiştir. SYA miktarı %1 seviyesine indirildikten sonra baz katalizörlü transesterifikasyon reaksiyonuna geçilmiştir. Transesterifikasyon reaksiyonu için reaksiyon sıcaklığı  $65^\circ\text{C}$  ve reaksiyon zamanı ise 2 saat olarak sabit tutulduğunda, optimum reaksiyon şartları %1,4 NaOH ve %24 metanol miktarı olarak belirlenmiştir. Bu şartlarda ürün eldesi %90 olarak tespit edilmiştir. Ancak elde edilen yakıtın uluslararası biyodizel standartlarında bulunan yakıt özellikleri ölçülmemiştir.

Chung ve arkadaşları, bir restorandan alınan ördek yağının biyodizel üretiminde hammadde olarak kullanımını araştırmışlardır [18]. Ördek yağından biyodizel

üretimi için üç farklı baz katalizör olarak potasyum hidroksit (KOH), NaOH ve katı haldeki sodyum metoksit (NaOMe) kullanmışlardır. Optimum reaksiyon şartlarını belirlemek amacıyla katalizör miktarı, metanol-alkol oranı, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresini değiştirerek reaksiyonlar gerçekleştirmişlerdir. Yağın ağırlığının %1'i kadar KOH kullanılarak, 3:1 metanol-yağ molar oranında, 65°C reaksiyon sıcaklığında ve 3 saatlik reaksiyon sonunda ester içeriği %75 olmuştur. Metanol-yağ molar oranı 6:1'e çıkarılmış ve böylelikle ester içeriği %97'ye yükselmiştir. Bunun yanında reaksiyon sonrası farklı katalizörlerle üretilmiş biyodizellerin yağ asidi dağılımını incelemişlerdir. Ördek yağının reaksiyon öncesi yağ asidi dağılımının büyük kısmı 3 yağ asidinden oluşmaktadır. Ördek yağındaki oleik asit (C18:1) miktarı %59, linoleik asit (C18:2) miktarı %19,6 ve palmitik asit (C16:0) miktarı %17 olarak belirlenmiştir. Yine yağın ağırlığının %1'i kadar baz katalizör kullanılarak, 6:1 metanol-yağ oranında, 65°C reaksiyon sıcaklığında ve 3 saatlik reaksiyon sonunda ördek yağındaki oleik yağ asitleri, KOH, NaOH ve NaOMe katalizörleri için sırasıyla %72,5, %71,5 ve %71,9'a yükselmiştir. Aynı sırayla linoleik asit miktarları %2,2, %1,5 ve %1,6'ya düşmüş, palmitik asit miktarları ise %24,2, %26,0 ve %25,8'e yükselmiştir. Aynı reaksiyon şartlarında üretilen biyodizellerin viskoziteleri ise KOH, NaOH ve NaOMe katalizörleri için sırasıyla 5,5, 6,0 ve 5,8 mm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> olarak belirlenmiştir. Ancak bu çalışmada yakıt özellikleri ayrıntılı olarak karakterize edilmemiştir.

Marchetti ve Errazu, SYA değeri yüksek bir yağ elde edebilmek için rafine ayçiçek yağı ve oleik asit karışımı oluşturmuşlardır [19]. Oluşturulan karışımın SYA değeri yaklaşık olarak %10,7 olmuştur. Daha sonra, asit katalizör eşliğinde kullandıkları yağın SYA değerini düşürmeyi amaçlamışlardır. Serbest yağ asitlerini estere dönüştürmek için asit katalizör olarak H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanırken, alkol olarak ise etanol kullanmışlardır. Oluşturulan karışımın ilk SYA değerinden, reaksiyon sonrası SYA değerinin çıkartılmasından sonra kalan değer karışımın ilk SYA değerine bölünmesi ile elde edilen değeri SYA dönüşümü olarak isimlendirmişlerdir. Reaksiyon için alınan toplam yağ karışımının %2,3'ü kadar asit katalizör kullanılarak, 45°C reaksiyon sıcaklığında, farklı etanol-yağ molar oranında ve farklı sürelerde reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Alkol miktarının ve reaksiyon zamanının artması ile birlikte SYA dönüşümü de artmaktadır. Bir saatlik reaksiyon sonunda ve 10,052:1



alkol-yağ molar oranında SYA dönüşümü %95'in üzerine çıkmıştır. Katalizör miktarının SYA üzerindeki etkisini incelemek için 45°C reaksiyon sıcaklığında, 6,124:1 metanol-yağ oranında, %1,026, %2,261 ve %5,139 olmak üzere üç farklı katalizör miktarı seçmişlerdir. Katalizör miktarının ve reaksiyon süresinin arttırılmasıyla birlikte SYA dönüşümü artarken, %5,139 katalizör kullanılarak yapılan bir saatlik reaksiyon sonrasında SYA dönüşümü %95 seviyesine çıkmıştır. Araştırmacılar bu aşamadan sonra reaksiyon için alınan toplam yağ karışımının %2,3'ü kadar asit katalizör kullanarak ve 6,124:1 metanol-yağ molar oranında farklı sıcaklıklarda reaksiyon yaparak reaksiyon sıcaklığının SYA dönüşümü üzerine etkisi araştırmışlardır. 35, 45 ve 55°C reaksiyon sıcaklıkları için en yüksek SYA dönüşümleri 55°C'de gerçekleşmiştir.

Ghadge ve Raheman, yüksek SYA içeriğine sahip mahua yağından (madhuca indica) biyodizel üretmişlerdir [20]. Çalışmada kullanılan mahua yağının asit değeri 38 mg KOH.g<sup>-1</sup> olarak ölçülmüştür. Bu değer de yaklaşık olarak %19 SYA miktarına karşılık gelmektedir. Mahua yağının doğrudan transesterifikasyonu için SYA değerinin tavsiye edilenden (< %1 SYA) oldukça yüksek olması, yağın SYA değerinin düşürülmesi gerekliliğini ön plana koymuştur. Yağın SYA değerini %1'in altına düşürebilmek için iki adımlı ön iyileştirme reaksiyonu uygulamışlardır. Birinci adımda yağın %1'i kadar H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanmışlar, 60°C reaksiyon sıcaklığı, farklı metanol-yağ hacimsel oranları (yağın %15, %20, %25, %30, %35 ve %40 kadar) ve farklı reaksiyon süreleri (0,5, 1, 1,5 ve 2 saat) seçmişlerdir. Metanol miktarının ve reaksiyon süresinin artmasıyla birlikte SYA değerinde düşüş gözlemlenmiştir. Ancak reaksiyonların birinci saatinden sonra SYA değerinde pek bir değişim olmamıştır. Metanol miktarı %35 seçildiğinde ve 1 saatlik reaksiyon ile birlikte, reaksiyon öncesi asit değeri 38 mg KOH.g<sup>-1</sup> olan mahua yağının asit değeri 4,84 mg KOH.g<sup>-1</sup>'a indirilmiştir. Birinci ön iyileştirmede reaksiyonun bir saatten daha uzun olmasının asit değerinin azalmasında pek etkisinin bulunmamasından dolayı, birinci ön iyileştirme reaksiyonu için optimum reaksiyon süresini bir saat ve optimum metanol miktarını da %35 olarak belirlemişlerdir. İkinci adım için, birinci adımdaki reaksiyon süreleri ve metanol miktarları tekrarlanmıştır. Yapılan bu reaksiyonlarla birlikte, ikinci ön iyileştirmede optimum reaksiyon süresi bir saat ve optimum metanol miktarı da %30 olarak belirlenmiştir. Bu reaksiyon şartlarında mahua yağının asit

değeri 2 mg KOH.g<sup>-1</sup> altına düşmüştür. İki adımlı ön iyileştirme reaksiyonlarından sonra, yağın asit değeri 1,62 mg KOH.g<sup>-1</sup> olmuştur. Bu aşamalardan sonra transesterifikasyon reaksiyonu için KOH ve metanol kullanmışlardır. Metanol-yağ molar oranı 6:1 iken, katalizör miktarı %0,7 (%0,2'si nötralizasyon için) seçilmiş ve 60°C'de yarım saatlik reaksiyon yapmışlardır. Bunun sonucunda %98 ester eldesine ulaşmışlardır. Transesterifikasyon sonrası elde edilen mahua biyodizelinin yoğunluk, viskozite, parlama noktası, su içeriği, kül içeriği, karbon kalıntısı ve asit değeri gibi bazı yakıt özelliklerini ölçmüşler ve ölçülen yakıt özelliklerinin uluslararası biyodizel standartlarına uygun olduklarını belirtmişlerdir. Diğer yandan, ön iyileştirme reaksiyonu için yüksek miktarda metanol gerektiğini bunun da biyodizel üretimindeki maliyeti artıracakını açıklamışlardır. Ancak bu sorunun da metanol geri kazanım ünitesi kurularak üstesinden gelinebileceğini ifade etmişlerdir.

Rashid ve arkadaşları, pamuk yağından biyodizel üretimi için optimum reaksiyon parametrelerini araştırmışlardır [21]. Pamuk yağının asit değerinin 0,91 mg KOH.g<sup>-1</sup> ve su içeriğinin %0,03 olması nedeni ile doğrudan transesterifikasyon reaksiyonuna geçmişlerdir. Katalizör olarak NaOH, KOH, NaOMe ve KOMe, alkol olarak ise metanol kullanmışlardır. Yapılan ilk reaksiyonlar 6:1 metanol-yağ molar oranında, 600 d.d<sup>-1</sup> reaksiyon devrinde, 65°C reaksiyon sıcaklığında ve farklı reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyonlar sonucu en yüksek ürün eldesi NaOMe sağlanmış ve buna bağlı olarak sonraki reaksiyonlar bu katalizör ile yapılmıştır. Daha sonraki reaksiyonlar yine 6:1 metanol-yağ molar oranında 600 d.d<sup>-1</sup> reaksiyon devrinde, 65°C reaksiyon sıcaklığında, farklı reaksiyon sürelerinde ve farklı NaOMe miktarlarında (%0, %0,25, %0,50, %0,75, %1,00, %1,25 ve %1,50) gerçekleştirilmiştir. En yüksek ürün eldesine %0,75 NaOMe kullanılarak ulaşılmıştır. Buna göre farklı metanol-yağ molar oranları (3:1, 6:1, 9:1, 12:1 ve 15:1), farklı reaksiyon devirleri (180, 360 600 ve 720 d.d<sup>-1</sup>) ve farklı reaksiyon sıcaklıklarında (25°C, 50°C ve 65°C) gerçekleştirmiştir. Optimum reaksiyon şartları %0,75 NaOMe, 6:1 metanol-yağ molar oranı, 65°C reaksiyon sıcaklığı, 600 d.d<sup>-1</sup> reaksiyon devri ve 90 dakika reaksiyon zamanı olarak belirlenmiş ve bu şartlarda ürün eldesi %96,8 olarak tespit edilmiştir. Optimum reaksiyon parametrelerine göre üretilen biyodizelin birçok yakıt özelliği ölçülmüş ve yakıt özelliklerinin uluslararası biyodizel standartlarını sağladığı tespit edilmiştir.

Vicente ve arkadaşları, ayçiçek yağından biyodizel üretimi için optimum reaksiyon parametrelerini araştırmışlardır [22]. Ayçiçek yağının asit değerinin yaklaşık 0,5 mg KOH.g<sup>-1</sup> olması ile birlikte doğrudan transesterifikasyon reaksiyonuna geçmişlerdir. Katalizör olarak NaOH, KOH, NaOMe ve KOMe, alkol olarak ise metanol kullanmışlardır. Reaksiyon sıcaklığını 65°C, katalizör miktarını yağın kütleli olarak %1'i kadar ve reaksiyon zamanını 4 saat olarak belirlemişlerdir. Yapılan reaksiyonlar sonucu üretilen biyodizellerin ester içeriği tüm katalizörler için %99 civarındadır. Ancak, en yüksek ürün eldeleri NaOMe ve KOMe kullanımında elde edilmiştir. NaOMe ve KOMe için ürün eldeleri %98-99 civarında iken, KOH için %91-92, NaOH için ise %86-87 arasında bulunmaktadır. Aradaki farkın sabunlaşmadan kaynaklandığı belirtilmiştir. Ayrıca oluşan sabunun gliserin kısmında çözülmüş olduğu ve bunun da esterin, gliserin kısmında çözünürlüğünü artırarak son aşamadaki ürün eldesini düşürdüğünü ifade etmişlerdir. Elde edilen biyodizellerin en önemli yakıt özelliklerinden olan serbest gliserin, toplam gliserin, monogliserit, digliserit ve trigliserit miktarlarını belirlemişlerdir. Ölçülen gliserit değerlerinin Avrupa Birliği (EN 14214) ve Almanya biyodizel standartlarına (DIN 51606) uygun olduğu belirtilmiştir.

Aranda ve arkadaşları, palmiye asit yağından biyodizel üretmişlerdir [23]. Biyodizel üretiminde sülfürik asit, fosforik asit, metansülfonik asit ve trikloroasetik asit olmak üzere dört farklı asit katalizör, alkol olarak ise metanol ve etanol kullanmışlardır. Kullanılan palmiye asit yağının yağ asidi dağılımına bakıldığında, yağdaki palmitik asit (C16:0) miktarı %46,4, oleik asit (C18:1) miktarı %41,2 ve linoleik asit (C18:2) miktarı %11,1 olarak belirlenmiştir. Reaksiyon sıcaklığı (yüksek basınçta olduğu için) 130°C, metanol-asit yağı molar oranı 3:1, reaksiyon süresi 1 saat ve katalizör miktarı %0,1 olacak şekilde reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Palmiye asit yağının SYA değerinden, reaksiyon sonrası SYA değerinin çıkartılmasından sonra kalan değer palmiye asit yağının ilk SYA değerine bölünmesi ile elde edilen değer ester dönüşümü olarak isimlendirmişlerdir. Katalizör kullanılmadan 1 saatlik reaksiyon sonunda ester dönüşümü %35' kadar çıkmıştır. Katalizör olarak trikloroasetik asit kullanıldığında ise bu değere bile ulaşamamıştır. Benzer şekilde fosforik asit kullanıldığında ise ester dönüşümü ancak %50 seviyelerine yükselmiştir. Sülfürik asit ve metansülfonik asit kullanıldığında ise 1 saat sonunda ester dönüşümü %90'a

kadar yükselmiştir. Bu iki asit katalizörün daha iyi ester dönüşümü sağlamalarının nedeninin, diğer iki asit katalizöre göre daha kuvvetli katalizör olmalarından kaynaklandığı vurgulanmıştır. Burada kuvvetli katalizörden kasıt şu şekilde açıklanmıştır; “açığa çıkan  $H^+$  iyonları yağ asitlerinin karboksil kısmına proton eklemekte, bu da karbonil karbon atomunun elektrofilikliğini artırmakta, ikinci adımı (alkolün nükleofilik atağı) kolaylaştırmakta ve dört yüzlü ara ürün oluşturmaktadır. Son adımlarda ise, protonun yer değiştirmesi ve ara ürünün parçalanmasıdır”. Aynı katalizör ve şartlarda alkol olarak etanol kullanıldığında da benzer sonuçlar elde edilmiş ancak ester dönüşümleri metanol kullanılan reaksiyonlara oranla daha düşük çıkmıştır. Alkolün içindeki suyun etkisini görebilmek için su uzaklaştırılmış (anhydrous) ve su içeriği yaklaşık %4 (hydrated) olan alkol ve  $H_2SO_4$  kullanılarak reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Sulu ve susuz metanol kullanımı halinde ester dönüşümü pek değişmezken, sulu ve susuz etanol kullanımında ise ester dönüşümünde daha büyük farklılık ortaya çıkmıştır. Etanolün içerdiği su reaksiyonu engelleyerek ester dönüşümünü azaltmıştır. Su içeriğinin özellikle etanol kullanıldığında ester dönüşümünü azaltmasının nedeni olarak, etanolün su ile emülsiyon oluşturması ve dolayısıyla alkolün etkisinin azalması ile açıklamışlardır.

Bhatti ve arkadaşları, atık tavuk yağı ve koyun yağından biyodizel üretimi için optimum şartları araştırmışlardır [24]. Bunun için reaksiyonlarda asit katalizör olarak  $H_2SO_4$ , baz katalizör olarak ise KOH kullanmışlardır. Asit katalizörlü reaksiyonlar için kullanılan yağın ağırlığının %25, %50 ve %100’ü kadar  $H_2SO_4$ , kullanılan yağın ağırlığının 30 katı hacimsel metanol (5 gram yağ için 150 ml metanol) kullanmışlar ve dört farklı reaksiyon sıcaklığı ( $30^\circ C$ ,  $40^\circ C$ ,  $50^\circ C$  ve  $60^\circ C$ ) seçmişlerdir. Baz katalizörlü reaksiyonlar için ise üç farklı metot kullanmışlardır. Birinci metotta, 120 g yağ, 1,8 g KOH ve 33,5 ml metanol kullanılmış ve  $30^\circ C$  reaksiyon sıcaklığında 1 saat reaksiyon gerçekleştirilmiştir. İkinci metotta, 120 g yağ, 2,5 g KOH ve 24 ml metanol kullanılmış ve oda sıcaklığında 1 saat reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Üçüncü metotta ise 50 gram yağ, 0,5 g KOH ve 11,25 g metanol kullanılmış ve oda sıcaklığında 2 saat reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Biyodizel üretiminde 5 g tavuk yağı için optimum şartlar; reaksiyon sıcaklığı  $50^\circ C$ , yağ/alkol oranı 1:30 ve  $H_2SO_4$  miktarı 1,25 g olarak, aynı şekilde 5 g koyun yağı için optimum şartlar; reaksiyon

sıcaklığı 60°C, alkol-yağ molar oranı 1:30 ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> miktarı 2,5 g olarak belirlenmiştir. Optimum şartlar altında, 24 saatte tavuk ve koyun yağı için sırasıyla %99,01 ± 0,71 ve %93,21 ± 0,71 ürün eldesi sağlamışlardır. 60°C sıcaklığın üzerindeki reaksiyon için H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanılmamasını önermişlerdir. Çünkü bu sıcaklığın üzerinde sülfürik asidin yağı yakarak ürün eldesini düşürdüğü ifade edilmiştir. Baz katalizörlü reaksiyonlarda ise birinci metot en yüksek ürün eldesini sağlamıştır (%88,14 tavuk yağı için ve %78,33 koyun yağı için). Üretilen biyodizellerin bazı özelliklerini ölçmüşler ve bu özelliklerin uluslararası biyodizel standartlarında olduğunu belirlemişlerdir.

Freedman ve arkadaşları, pamuk, soya, fındık ve ayçiçek yağından biyodizel üretmişler ve alkol oranı, katalizör miktarı, katalizör tipi ve reaksiyon sıcaklığının biyodizel üretimi üzerindeki etkilerini incelemişlerdir [25]. Ayçiçek yağı ile yapılan deneylerde alkol olarak metanol, katalizör olarak yağın ağırlığının %0,5'i kadar NaOMe kullanıldığında, 60°C reaksiyon sıcaklığında ve 1 saat sonunda, alkol-yağ molar oranı 3:1 iken ester eldesi %82 olmuş, alkol-yağ molar oranı 6:1'e çıkarıldığında ise ester eldesi %98'e yükselmiştir. Benzer olarak diğer yağlarda da dönüşümler, 6:1 alkol-yağ molar oranında %93-%98 arasında iken, alkol-yağ molar oranı 3:1 olduğunda %74-%89 olarak elde edilmiştir. Alkol olarak metanolün yanı sıra etanol ve bütanol de kullanılmıştır. Alkol-yağ molar oranı 3:1 seçildiğinde, %0,5 NaOMe kullanıldığında ve reaksiyon sıcaklığı kullanılan alkolün kaynama noktasının biraz altında seçildiğinde, 1 saat sonunda ester eldesi bütanol, etanol ve metanol için sırasıyla, %88, %81 ve %82 olmuştur. Alkol-yağ molar oranı 6:1'e yükseltildiğinde ise dönüşümler %96-%98 arasında belirlenmiştir. Reaksiyon sıcaklığının etkisini görebilmek amacıyla soya yağı kullanılmış, 60°C, 45°C ve 32°C olmak üzere farklı reaksiyon sıcaklığı seçilmiştir. NaOH miktarı %1 ve 6:1 alkol-yağ molar oranında 0,1 saat içinde ester eldeleri 60°C, 45°C ve 32°C'de sırasıyla %94, %87 ve %64 olarak belirlenmiştir. Bir saatlik reaksiyon sonunda ise ester eldeleri birbirine yakın elde edilmiştir. Alkol-yağ molar oranı 6:1 iken, %0,5 NaOMe katalizör kullanılması %1 NaOH kadar etkili olduğu görülmüştür. Ancak 3:1 alkol-yağ molar oranında ise %0,5 NaOMe katalizörünü kullanımı, %1 NaOH katalizörüne göre daha üstün olmuştur. Alkol olarak metanol, etanol ve bütanol kullanılan reaksiyonlarda, yağın ağırlığının %1'i kadar H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanıldığında, 6:1 ve

20:1 alkol-yağ molar oranında sırasıyla, 3 saat ve 18 saatte tatmin edici sonuçlar elde edilememiştir. Reaksiyon sıcaklıkları alkollerin kaynama noktalarının biraz altında, alkol-yağ molar oranı 30:1, bütanol, etanol ve metanol için reaksiyon süreleri sırasıyla 3, 22 ve 69 saat seçilmiştir. Üç alkol içinde bu süreler sonunda dönüşüm oranları birbirine yakın belirlenmiştir. Maksimum ester dönüşümünün elde edilmesi için yağın SYA miktarının %1'in altında olması gerektiği vurgulanmıştır.

Encinar ve arkadaşları, kullanılmış kızartma yağından (zeytin yağı ve ayçiçek yağı karışımı), alkol-yağ molar oranı (3:1, 4:1, 5:1, 6:1, 9:1), katalizör miktarı (%0,5, %1, %1,25, %1,5), reaksiyon sıcaklığı (25°C, 65°C) ve katalizör tipini (NaOH, KOH, KOMe ve NaOMe) değiştirerek biyodizel üretmişlerdir [26]. Alkol-yağ molar oranı 3:1, %1 KOH, 65°C reaksiyon sıcaklığında ve 2 saat sonunda ester eldesi %70 civarındayken, molar oran 6:1'e çıkarıldığında ester eldesi %95 seviyelerine ulaşmıştır. Alkol-yağ molar oranı 9:1'e çıkarıldığında ise, kullanılan fazla alkol gliserin kısmının ayrıştırılmasını zorlaştırmış ve ester eldesi düşmüştür. Reaksiyon sıcaklığı 65°C, katalizör miktarı yağın ağırlığının %1'i kadar seçildiğinde ve farklı katalizörlerin denendiği reaksiyonlarda en iyi sonucu KOH vermiştir. En iyi sonucun KOH ile sağlamasından sonra, farklı katalizör miktarları belirlenmiş, 65°C reaksiyon sıcaklığında ve 6:1 alkol-yağ molar oranında reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. En yüksek ester dönüşümü %1 KOH miktarında görülmüştür. Bu miktardan daha fazla katalizör miktarlarında ise ester eldesi düşmüştür. Reaksiyon sıcaklığı olarak 65°C, 45°C ve 25°C için, ilk 5 dakikadaki ester dönüşümleri sırasıyla %84,7, %61,6 ve %49,3 olurken, 2 saatin sonunda ise dönüşümler sırasıyla %94,2, %79,9 ve %69,8 olmuştur. Üretilen biyodizellerin bazı özelliklerini ölçmüşler ve birçok yakıt özelliğinin uluslararası biyodizel standartlarına uygun olduğunu ifade etmişlerdir.

Canakci ve Gerpen, asit katalizör kullanarak, alkol-yağ molar oranı, reaksiyon sıcaklığı, katalizör miktarı, reaksiyon zamanı, su içeriği ve SYA miktarının soya yağından biyodizel üretimindeki etkilerini incelemişlerdir [27]. Reaksiyon süresi 48 saat, alkol molar oranı 6:1 ve %3 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanıldığında, reaksiyon sıcaklıkları 25°C, 45°C ve 60°C seçildiğinde, ester dönüşümleri sırasıyla %8,3, %57,2 ve %87,8 olmuştur. Reaksiyon sıcaklığının artmasıyla birlikte esterlerin yoğunlukları da azalmıştır. Yine reaksiyon süresi 48 saat, katalizör miktarı %3 ve reaksiyon sıcaklığı 60°C seçildiğinde; alkol-yağ molar oranının etkisini görebilmek için, 3,3:1, 3,9:1, 6:1

ve 30:1 olmak üzere farklı molar oranlar kullanılmıştır. Alkol-yağ molar oranının 30:1 olduğu durumda ester dönüşümü %98,4'e kadar yükselmiştir. Farklı katalizör miktarları kullanılarak yapılan deneylerde ise, katalizör miktarı olarak %1, %3 ve %5 olacak şekilde seçilmiştir. Reaksiyon süresi 48 saat, alkol molar oranı 6:1 ve reaksiyon sıcaklığı 60°C seçildiğinde, ester dönüşümü %1 katalizör ile %72,7 iken, %5 katalizör ile %95 olmuştur. Yapılan çalışmada incelenen diğer bir parametre de reaksiyon zamanının biyodizel üretimindeki etkisi olmuştur. Reaksiyon zamanı 48 ve 96 saat olmak üzere iki farklı şekilde belirlenmiştir. Alkol molar oranı 6:1, katalizör miktarı %3 ve reaksiyon sıcaklığı 60°C seçildiğinde, ester dönüşümü 48 saatte %87,8 iken, 96 saatte %95,1'e yükselmiştir. Asit katalizörler ile yüksek dönüşüm elde etmek için uzun reaksiyon sürelerinin esas alınması gerektiği belirtilmiştir. Asit katalizör ile biyodizel üretiminin aşamaları incelenirken, alkol tipinin de etkisini görebilmek için, metanolün yanında izopropil alkol, bütanol ve etanol de kullanılmıştır. Katalizör miktarı %3, 6:1 alkol-yağ molar oranı, 48 saat reaksiyon süresi ve reaksiyon sıcaklıkları alkollerin kaynama noktaları göz önüne alınarak; etanol ve izopropil alkol için 75°C, metanol için 60°C ve bütanol için 110°C olarak seçilmiştir. En yüksek ester dönüşümü alkol olarak etanol kullanıldığında %95,8 olarak elde edilmiştir. İzopropil alkol kullanıldığında ester dönüşümü %92,9, bütanol kullanıldığında %92,1 ve metanol kullanıldığında %87,8 olarak tespit edilmiştir. Yağın içerdiği su miktarının etkisini araştırmak için soya yağına belirli miktarlarda su eklenmiştir. Test şartları reaksiyon süresi 96 saat, katalizör miktarı %3, reaksiyon sıcaklığı 60°C ve alkol-yağ molar oranı 6:1 olarak seçilmiştir. Yağa eklenen su miktarı arttıkça ester dönüşümü azalmıştır. Bitkisel yağa %5 kadar su eklendiğinde reaksiyon sonucu dönüşüm sadece %5,6 olmuştur. Soya yağının içerdiği SYA miktarının biyodizel üretimindeki etkisini görebilmek için ise soya yağına SYA değeri %5, %10, %15, %20 ve %33 olacak şekilde palmitik asit eklenmiştir. Test şartları yine reaksiyon süresi 96 saat, katalizör miktarı %3, reaksiyon sıcaklığı 60°C ve alkol-yağ molar oranı 6:1 olacak şekilde seçilmiştir. Yağın içerdiği SYA miktarı arttıkça reaksiyon sonrası ester dönüşümü azalmıştır.

Canakci ve Gerpen, yüksek SYA içeren yağlardan bitkisel ve hayvansal yağlardan biyodizel üretmiştir [28]. Bu çalışmada asit katalizör miktarının, reaksiyon süresinin, alkol türünün ve alkol-yağ molar oranının, kullanılan yağın SYA miktarını nasıl

etkilediği incelenmiştir. Yüksek SYA içeren bir bitkisel yağ karışımı oluşturmak amacıyla soya yağına kütlesel olarak %20 ve %40 palmitik asit eklemişlerdir. Bu işlemden sonra oluşturulan iki karışımın asit değeri sırasıyla 41,33 ve 91,73 mg KOH.g<sup>-1</sup> olmuştur. Transesterifikasyondan önce yapılan ön iyileştirmede, SYA değerine göre metanol-yağ molar oranı 9:1, reaksiyon sıcaklığı 60°C seçildiğinde ve katalizör kullanılmadığında asit değerı 1 saatte %20 palmitik asit içeren karışım için 33,38 mg KOH.g<sup>-1</sup> olarak belirlenmiştir. SYA ağırlığının %25'i kadar H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanıldığında ve yarım saatlik reaksiyon sonunda asit değerı 0,92 mg KOH.g<sup>-1</sup> ve 1 saat içerisinde 0,54 mg KOH.g<sup>-1</sup> olarak tespit edilmiştir. Katalizör miktarı yine %25 seçildiğinde, %40 palmitik asit içeren karışım için asit değerı 1 saat sonunda 6,25 mg KOH.g<sup>-1</sup> olmuştur. Daha yüksek miktarlarda katalizör kullanıldıysa da, %40 palmitik asit içeren karışım için hedeflenen 2 mg KOH.g<sup>-1</sup> değerine ulaşılamamıştır. Alkol tipinin SYA zerindeki etkisini araştırmak amacıyla n iyileştirme reaksiyonlarında etanol de kullanılmıştır. Etanol için reaksiyon sıcaklığı 75°C'ye yükseltilmiş ve alkol-yağ molar oranı yine 9:1 seçilmiştir. 1 saatlik reaksiyon sonunda, %20 palmitik asit içeren karışım için %25 katalizör kullanıldığında asit değerı 3,0 mg KOH.g<sup>-1</sup>, %40 palmitik içeren karışım için %25 katalizör kullanıldığında yağın asit değerı 6,45 mg KOH.g<sup>-1</sup> olmuştur. Bir saat sonunda asit değerı etanol için daha yüksek olsa da ilk yarım saat için etanol ile yapılan reaksiyonlar daha hızlı gerçekleşmiş ve yarım saat sonunda asit değerı metanol kullanılan reaksiyonlara göre daha düşük olarak tespit edilmiştir. Asit değerinin istenilen değere dşrlememesinin ardından iki adımlı n iyileştirmeye geçilmiştir. Birinci n iyileştirmede SYA miktarının %5'i kadar H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 10:1 alkol-yağ asidi molar oranı, reaksiyon sıcaklığı 60°C seçildiğinde ve bir saatlik reaksiyon sonunda %20 palmitik asit içeren karışım için asit değerı 1 saat sonunda 2,87 mg KOH.g<sup>-1</sup> olmuştur. Bu rnek kullanılarak ikinci n iyileştirme reaksiyonuna geçilmiştir. Bu aşamada alkol-yağ asidi molar oranı 6:1 ile 35:1 arasında değiştirilmiştir. Bu aşamada yağın asit değerı 2 mg KOH.g<sup>-1</sup> değerinin altına rahatlıkla dşrlmştir. İkinci aşamadan sonra transesterifikasyon için asit değerı 1,86 mg KOH.g<sup>-1</sup> değerine indirilmiş yağ kullanılmıştır. Bu aşamada yapılan optimizasyon sonucu üretilen biyodizelin toplam gliserin miktarı %0,24'n altına dşrlmştir. Yapılan bu optimizasyon sonucu hayvansal yağlardan biyodizel üretimine geçilmiştir. Rendering tesisinden elde edilen ilk hayvansal yağın (sarı gres) asit değerı 25,15 mg KOH.g<sup>-1</sup> olarak tespit edilmiştir. Alkol-yağ asidi molar oranı



7,4:1, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> miktarı %5, reaksiyon sıcaklığı 60°C ve yarım saatlik reaksiyon sonunda asit değeri sadece 14,63 mg KOH.g<sup>-1</sup> değerine düşmüştür. Bu sonuç bitkisel yağ ile oluşturulan karışımlardaki sonuçlardan oldukça fazladır. Bunun üzerine, birinci ön iyileştirme işlemi için alkol-yağ asidi molar oranı 20:1, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> miktarı %5, reaksiyon sıcaklığı 60°C seçilmiş ve bir saatlik reaksiyon sonunda asit değeri 5,22 mg KOH.g<sup>-1</sup> değerine düşmüştür. İkinci ön iyileştirme işleminde ise H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> miktarı %5, reaksiyon sıcaklığı 60°C seçilmiş ve bir saatlik reaksiyon sonunda 40:1 alkol-yağ asidi molar oranı için yağın asit değeri 0,74 mg KOH.g<sup>-1</sup> değerine düşmüştür. Çalışmada kullanılan ikinci hayvansal yağ (kahverengi gres) ise 66 mg KOH.g<sup>-1</sup> asit değerine sahiptir. Bu yağın kullanılarak yapıldığı ilk ön iyileştirmede H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> miktarı %10, reaksiyon sıcaklığı 60°C seçilmiş ve bir saatlik reaksiyon sonunda 20:1 alkol-yağ asidi molar oranı için yağın asit değeri 5,15 mg KOH.g<sup>-1</sup> değerine düşürülmüştür. İkinci ön iyileştirmede ise alkol-yağ asidi molar oranı 40:1'e çıkarılmış ve diğer şartlar aynı kalmakla birlikte yağın asit değeri 2,03 mg KOH.g<sup>-1</sup> olarak tespit edilmiştir. İkinci ön iyileştirme reaksiyonundan sonra transesterifikasyon reaksiyonuna geçilmiştir. Bu aşamada sarı gres için, baz katalizör olarak reaksiyona girmemiş trigliserit miktarının ağırlığının %0,61'i olacak şekilde NaOH, %0,5 ve %1'i kadar KOH, %0,82'si kadar NaOMe ve %0,35'i kadar metalik sodyum kullanılmıştır. Sekiz saatlik oda sıcaklığında ve 6:1 metanol-yağ molar oranında yapılan reaksiyonlar sonrası en iyi ürün eldesi metalik sodyumda sağlanmıştır. Kahverengi gres için yapılan transesterifikasyon reaksiyonlarında %0,21 NaOMe kullanıldığında, sekiz saatlik oda sıcaklığında ve 6:1 metanol-yağ molar oranındaki reaksiyon sonrası kahverengi gresten üretilen biyodizelin toplam gliserin değeri %0,18 ve ürün eldesi %75,1 olmuştur.

Kondamudi ve arkadaşları, biyodizel üretimi için tavuk yağını seçmişlerdir [29]. İlk aşama olarak tavuk yağından biyodizel üretiminde yağın içerdiği SYA miktarını düşürmüşlerdir. Bunun için ilk aşamada katalizör olarak KOH kullanmışlar, bunun neticesinde SYA'lerini sabuna dönüştürmüşlerdir. Oluşan bu sabun tabakası alındıktan sonra yağın içindeki su, ısıtma yöntemiyle uzaklaştırılmış ve yağ transesterifikasyona hazır hale gelmiştir. Yağın SYA değeri hakkında ise herhangi bir bilgi verilmemiştir. Metanol-yağ oranı 9:1, KOH miktarı %1, reaksiyon sıcaklığı 70°C ve 1 saatlik reaksiyon sonunda ürettikleri biyodizelin toplam ve serbest gliserin

değerleri standartlara uygundur. Ancak soğuk akış özellikleri incelendiğinde akma noktasının 6°C olduğu görülmektedir. Bu değer kış şartlarında kullanım için engel teşkil edecektir. Üretilen biyodizelin yağ asidi dağılımına bakıldığında yağ asidi dağılımını oluşturan yağ asitlerinin miktarı; palmitik asit (C16:0) miktarı %28,86, stearik asit (C18:0) miktarı %10,06, oleik asit (C18:1) miktarı %46,10 ve linoleik asit (C18:2) miktarı %14,44 olarak belirlenmiştir.

İşler ve arkadaşları, deri sanayi atıklarından elde edilen yağı biyodizel üretiminde kullanmışlardır [30]. Bir deri firmasından aldıkları deri yağının asit değeri 0,28 mg KOH.g<sup>-1</sup> olarak tespit edilmiştir. Bu değer, rafine bitkisel yağların asit değeri kadardır. Elde edilen deri yağındaki oleik asit (C18:1) miktarı %43,83, palmitik asit (C16:0) miktarı %28,4, stearik asit (C18:0) miktarı %10,67, palmitoleik asit (C16:1) miktarı %8,1, miristik asit (C14:0) miktarı %4,2, miristoleik asit (C14:1) miktarı %2,16 ve linoleik asit (C18:2) miktarı %1,8 olarak belirlenmiştir. Yağın asit değerinin düşük olmasıyla birlikte biyodizel üretimi için doğrudan transesterifikasyon işlemine geçilmiştir. Reaksiyonlarda katalizör olarak NaOH, alkol olarak ise metanol kullanılmıştır. Optimum reaksiyon şartlarını belirlemek için farklı katalizör miktarları (%0,25, %0,5, %0,75 ve %1), farklı reaksiyon sıcaklıkları (40°C, 45°C, 50°C, 55°C ve 60°C) ve farklı alkol-yağ molar oranları (3:1, 4:1, 5:1 ve 6:1) seçilmiştir. Reaksiyon süresi 1 saat olarak belirlenmiş ancak belirli aralıklarda reaksiyondan örnek alınıp analiz edilmiştir. Katalizör miktarının etkisini görebilmek amacıyla alkol-yağ molar oranı 6:1 olarak, reaksiyon sıcaklığı da 60°C olarak sabit tutulmuş ve katalizör miktarı değiştirilmiştir. Katalizör miktarı %0,25 ve %0,5 için ester içeriği düşük değerlerdeyken, %0,75 ve %1'e çıkarıldığında ester içeriği yükselmiştir. Katalizör miktarı %1 seçildiğinde reaksiyonun 20. dakikasında ester içeriği %100'e ulaşmıştır. Katalizör miktarı %0,75 ve %1 seçildiğinde ester içerikleri benzer sonuçlar vermiştir. Bu nedenle katalizör miktarı sonraki reaksiyonlar için %0,75 olarak sabit tutulmuştur. Katalizör miktarı %0,75, alkol-yağ molar oranı 6:1 iken reaksiyon sıcaklığının ester içeriği üzerine etkisi incelendiğinde 1 saat sonunda ester içerikleri tüm sıcaklıklar için neredeyse aynı olmuştur. Ancak yüksek sıcaklıklarda ester içeriği daha kısa zamanda maksimum seviyeye ulaşmıştır. Reaksiyon sıcaklığı 50°C, katalizör miktarı %0,75 iken alkol-yağ molar oranının etkisine bakıldığında 5:1 ve 6:1 molar oranlarında birbirine benzer sonuçlar verdiği

görülmüştür. Ester içeriği, 6:1 alkol-yağ molar oranında ve 15 dakikalık reaksiyonda %97,2 olmuştur. Belirledikleri optimum şartlara göre üretilen biyodizelin ölçülen yakıt özellikleri oksitlenme stabilitesi özelliği hariç biyodizel standartlarına uygundur.

Kolomaznik ve arkadaşları, deri sanayi atıklarının biyodizel üretiminde kullanılabilirliğini araştırmışlardır [31]. Yapılan bu çalışmada kullanılan deri yağlarının asit değeri  $10,6 \text{ mg KOH.g}^{-1}$  olarak belirlenmiştir. Deri yağının erime noktası ise  $19,9^{\circ}\text{C}$  olarak tespit edilmiştir. Deri yağlarından biyodizel üretimi için öncelikle doğrudan transesterifikasyon reaksiyonunu tercih etmişlerdir. Bu reaksiyonda, alkol olarak metanol, katalizör olarak ise KOH kullanılmıştır. Ancak, deri yağının asit değerinin yüksek olması ile birlikte, sabunlaşma meydana gelmiş ve ester eldesi %40'a kadar düşmüştür. Oldukça düşük olan bu değerın yükseltilmesi için, katalizör olarak tetramethylammonium hidroksit ( $\text{C}_4\text{H}_{13}\text{NO}$ ) kullanmışlardır. Bununla birlikte ester eldesi bakımından daha iyi sonuçlar elde edilmiştir.

Çolak ve arkadaşları, koyun derilerinden sıyrılmış atıkları belirli bir procesten geçirdikten sonra elde ettikleri deri yağlarını biyodizel üretiminde kullanmışlardır [32]. Deri sıyrıklarından deri yağı elde edebilmek için öncelikle deri sıyrıklarını küçük parçalar haline getirmişlerdir. Bu parçaları, içine su ilave ettikten sonra bir makinede 2 saat boyunca yüksek hızda karıştırmışlar ve kaynatmışlardır. Ayırma kabına aldıkları yağ-su karışımından yağ kısmını ayırmışlardır. Daha sonra bu yağ suyun uzaklaştırılabilmesi için 2 saat boyunca kurutulmuştur. Bu aşamadan sonra elde edilen deri yağının asit değeri  $2,4 \text{ mg KOH.g}^{-1}$  olarak belirlenmiştir. Elde edilen deri yağındaki oleik asit (C18:1) miktarı %41,08, palmitik asit (C16:0) miktarı %20,59, stearik asit (C18:0) miktarı %8,36, palmitoleik asit (C16:1) miktarı %4,6, miristik asit (C14:0) miktarı %3,05 ve linoleik asit (C18:2) miktarı %2,97 olarak belirlenmiştir. Geriye kalan miktarı ise %19,35 miktarında diğer yağ asitleri oluşturmaktadır. Yağın asit değerinin düşük olması ile biyodizel üretimi için doğrudan transesterifikasyon işlemine geçilmiştir. Reaksiyonlarda katalizör olarak KOMe (alkol içinde %30), alkol olarak ise metanol kullanılmıştır. Transesterifikasyon reaksiyonu için 1 kg deri yağı, 137 g metanol ve 12,5 g KOMe kullanılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı  $70^{\circ}\text{C}$  ve reaksiyon süresi yarım saat olarak belirlenmiştir. Bu reaksiyondan sonra ester-gliserin karışımı ayırma hunisine

konulmuştur. Gliserin ayrıştırıldıktan sonra, biyodizel eldesini arttırmak için ester kısmı ikinci bir reaksiyona tabi tutulmuştur. Bu reaksiyonda 35 g metanol ve 6 g KOMe kullanılmıştır. Gliserin kısmı uzaklaştırıldıktan sonra ester kısmı sıcak su ile yıkanmış ve kurutulmuştur. Bu aşamadan sonra ürün eldesi yaklaşık %95 olmuştur. Elde edilen biyodizelin viskozite, parlama noktası, asit değeri, bakır şerit korozyon, iyot sayısı ve yoğunluk gibi bazı yakıt özellikleri ölçülmüş ve bu değerlerin uluslararası biyodizel standartlarına uygun olduğu belirtilmiştir. Ancak, deri yağı biyodizelin kükürt içeriğinin 80 ppm olduğu görülmüştür. Bu değer EN 14214 biyodizel standartlarına uygun değildir.

Chongkhong ve arkadaşları, palmiye asit yağından biyodizel üretmişlerdir [33]. Asit yağı, yağ fabrikalarında ham yağın rafine süreci sonunda ortaya çıkan yağ olarak tanımlanmaktadır. Palmiye asit yağının SYA değeri yaklaşık %93 olarak belirlenmiştir. Kullanılan yağın yağ asidi dağılımına bakıldığında ise yağdaki palmitik asit (C16:0) miktarı %45,6, oleik asit (C18:1) miktarı %33,3, linoleik asit (C18:2) miktarı %7,7 iken geriye kalan yağ asitlerinin miktarı ise %13,4 olarak belirlenmiştir. SYA değerinin yüksek olması ile birlikte asit katalizör kullanılarak esterleştirme işlemine geçilmiştir. Biyodizel üretimi için sürekli üretim (continuous) yöntemi seçilmiş ve başlangıçtaki reaksiyon parametreleri laboratuvar ortamında yapılan kesik tip üretim (batch) sonuçlarına göre belirlenmiştir. Sürekli üretim için reaksiyon şartları 8,8:1 metanol-yağ molar oranı (2,3 kg.saat<sup>-1</sup> kullanılmamış metanol + 6,5 kg.saat<sup>-1</sup> geri kazanılmış metanol), 0,05:1 sülfürik asit-yağ molar oranı (0,16 kg.saat<sup>-1</sup>), reaksiyon sıcaklığı 75°C, reaksiyon devri 400 d.d<sup>-1</sup> ve reaksiyon süresi 1 saat olarak seçilmiştir. Diğer reaksiyon devam ederken, seperatöre gönderilen reaksiyon sonrası oluşan ester-gliserin-alkol karışımı da iki faza ayrılmaktadır. Üstteki kısım alkol-su karışımı olmakta ve bu kısım doğrudan alınmaktadır. Üstteki kısım alındıktan sonra içerisindeki metanol distilasyon yöntemiyle buharlaştırılarak geri kazanılmıştır. Altta kalan kısmın (ester kısmı) da içerisindeki artık metanol buharlaştırılmıştır. Metanol buharlaştırıldıktan sonra ester kısmının SYA değeri %1,4 olarak belirlenmiştir. Bu nedenle SYA baz+asit katalizör (NaOH + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) karışımı ile nötralize edilmiştir. Bunun için baz+asit katalizör solüsyonu miktarı 0,8 kg.saat<sup>-1</sup> ve ester kısmının miktarı 8,3 kg.saat<sup>-1</sup> olarak seçilmiş ve 80°C'de 20 dakika boyunca iyileştirme yapılmıştır. Bu aşamadan sonra da iki faz ayrışması görülmüştür. Üst

kısım ester kısmı iken, alt kısım sabun olarak alınmıştır. Ester kısmı su ile yıkama prosesinden sonra kurutulmuş analiz edilmiştir. Elde edilen biyodizelin yoğunluk, viskozite, parlama noktası, su içeriği, kül içeriği, karbon kalıntısı ve asit değeri gibi bazı yakıt özelliklerini ölçmüşler ve ölçülen yakıt özelliklerinin uluslararası biyodizel standartlarına uygun olduklarını belirtmişlerdir.

Canakci ve Gerpen, daha önceki çalışmalarında laboratuvar koşullarında hayvansal yağlardan biyodizel üretimi için optimum reaksiyon şartlarını araştırmışlardır [28]. Araştırmacılar sonraki çalışmalarında ise büyük ölçekli biyodizel üretimi için biyodizel pilot tesisi kurmuşlardır [34]. Tesisin ana reaksiyon tankı 265 litredir. Bu pilot tesiste yüksek SYA içeren hayvansal yağlardan (sarı gres %9 SYA, kahverengi gres %40 SYA) biyodizel üretimi için öncelikle ön iyileştirme reaksiyonu gerçekleştirmişlerdir. Ön iyileştirme reaksiyonundan sonra yağın SYA değeri istenilen değerin altına düşürülmüş ve transesterifikasyon reaksiyonuna geçilmiştir. Bunun için yapılan pilot tesis, ön iyileştirme ve ana reaksiyon ünitesi olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır. Ön iyileştirme reaksiyonu 1 saat süreyle 60°C, transesterifikasyon reaksiyonu ise 8 saat süreyle oda sıcaklığında yapılmıştır. Ön iyileştirme için belirli miktarda yağ ön iyileştirme tankına gönderilmiştir. Alkol-asit katalizör karışımı da ön iyileştirme reaksiyonu pompa aracılığı ile gönderildikten sonra ön iyileştirme reaksiyonu başlatılmıştır. Ön iyileştirme reaksiyonundan sonra alkol-su-asit katalizör karışımını ayırmak için ester-yağ karışımı 454 litrelik dinlendirme tankına gönderilmiştir. Burada su ve alkol ayrıştırıldıktan sonra ester-yağ karışımı ana reaksiyon tankına gönderilmiştir. Reaksiyon tankına alkol-baz katalizör karışımı eklendikten sonra transesterifikasyon reaksiyonu başlatılmıştır. Transesterifikasyon reaksiyonundan sonra gliserin kısmının ayrıştırılması için biyodizel-gliserin-alkol karışımı dinlendirme tankına gönderilmiştir. Burada gliserin ayrıştırıldıktan sonra, yıkama işlemine geçilmiştir. Üretilen ester 60°C sıcaklığındaki su ile birkaç kez yıkanmıştır. Bu işlemden sonra üretilen biyodizelin yakıt özellikleri belirlenmiştir. Yapılan bu çalışmada, iki ön iyileştirme işlemi yapılmış ve daha sonra transesterifikasyon reaksiyonuna geçilmiştir. Sarı gresten biyodizel üretiminde ilk ön iyileştirme reaksiyonu için 20 kg sarı gres, 4,35 kg metanol ve 0,087 kg H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanılmıştır. İkinci ön iyileştirme reaksiyonunda ise 20 kg sarı gres, 2,13 kg metanol ve 0,021 kg H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanılmıştır. Yağın SYA değeri istenilen değere

düşürüldükten sonra transesterifikasyon reaksiyonuna geçilmiştir. Bu reaksiyonda 176 kg ön iyileştirilmiş sarı gres, 32,6 kg metanol ve 1,5 kg (0,28 kg nötralizasyon için) NaOH kullanılmıştır. Üretilen biyodizelin toplam gliserin değeri %0,23 ve serbest gliserin değeri %0,019 olarak tespit edilmiştir. Bu değerler uluslararası biyodizel standartlarına uygundur. Sarı gresten biyodizel üretiminde ürün eldesi ise %90 olarak belirlenmiştir. Kahverengi gresten biyodizel üretiminde ise SYA miktarının daha fazla olması nedeniyle daha fazla alkol ve katalizöre ihtiyaç duyulmuştur. Kahverengi gresten biyodizel üretiminde ilk ön iyileştirme reaksiyonu için 15 kg sarı gres, 14,8 kg metanol ve 0,59 kg H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanılmıştır. İkinci ön iyileştirme reaksiyonunda ise 25 kg sarı gres, 4,3 kg metanol ve 0,09 kg H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanılmıştır. Yağın SYA değeri istenilen değere düşürüldükten sonra transesterifikasyon reaksiyonuna geçilmiştir. Bu reaksiyonda 180 kg ön iyileştirilmiş sarı gres, 23,6 kg metanol ve 0,68 kg (0,45 kg nötralizasyon için) NaOMe kullanılmıştır. Yapılan iki üretimden sonra kahverengi gresten üretilen biyodizelin ortalama toplam gliserin değeri %0,20 ve ortalama serbest gliserin değeri %0,014 olarak tespit edilmiş olup bu değerler uluslararası biyodizel standartlarına uygundur. Kahverengi gresten biyodizel üretiminde ürün eldesi ise sarı gresten ürün eldesine göre oldukça düşmüş ve ortalama %69 olarak tespit edilmiştir.

Chitra ve arkadaşları, jatropha yağından biyodizel üretimi için optimum reaksiyon parametrelerini belirlemişlerdir [35]. Bunun için yağın miktarına bağlı olarak farklı alkol (%10, %15, %20 ve %25) ve katalizör miktarları (%0,5, %1 ve %1,5) seçmişler, farklı reaksiyon sıcaklıkları (30°C, 45°C ve 60°C) ve sürelerinde (30, 60, 90 ve 120 dakika) biyodizel üretim reaksiyonlarını gerçekleştirmişlerdir. Transesterifikasyon reaksiyonlarında alkol olarak metanol, katalizör olarak ise NaOH kullanmışlardır. Bir litrelik laboratuvar ölçekli çalışmalarda yapılan deneyler neticesinde en iyi parametrelerin belirlenmesi sonucunda büyük ölçekli biyodizel üretimine geçilmiştir. Çalışmada kullanılan pilot tesisin günlük biyodizel üretim kapasitesi yaklaşık 250 litredir. Pilot tesiste biyodizel üretimi için reaksiyon şartları olarak 25 kg jatropha yağı, 5 kg metanol, 0,25 kg NaOH (yağın %1'i kadar) ve 60°C reaksiyon sıcaklığı seçilmiştir. Reaksiyon süresi ise 90 dakika olacak şekilde ayarlanmıştır. Yapılan birkaç tekrardan sonra biyodizel üretiminde ürün eldesi ortalama %96 olarak belirlenmiştir. Üretilen biyodizelin viskozite, yoğunluk ve asit

değeri gibi birkaç temel özelliği ölçülmüş ve bu değerlerin uluslararası biyodizel standartlarına uygun olduğu tespit edilmiştir.

Bouaid ve arkadaşları, biyodizel üretimi için hammadde olarak hardal yağını tercih etmişlerdir [36]. Hardal yağının asit değeri  $0,833 \text{ mg KOH.g}^{-1}$  olarak belirlenmiştir. Yağın asit değerinin önerilen değerden düşük olması nedeniyle doğrudan transesterifikasyon reaksiyonlarına geçilmiştir. Transesterifikasyon reaksiyonlarında alkol olarak metanol, katalizör olarak ise KOH kullanmışlardır. Laboratuvar ölçekli çalışmalarda yapılan deneyler ve oluşturulan model ile en iyi parametrelerin belirlenmesi sonucunda büyük ölçekli biyodizel üretimine geçilmiştir. Pilot tesisin ana reaktör tankı yaklaşık 200 litre olacak şekilde tasarlanmıştır. Pilot tesiste biyodizel üretimi için reaksiyon şartları olarak yağın %1,5'u kadar katalizör ve 6:1 metanol-yağ molar oranı kullanılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı  $25^{\circ}\text{C}$  ve reaksiyon süresi 60 dakika seçilmiştir. Büyük ölçekli biyodizel üretiminden sonra üretilen yakıtın viskozite, yoğunluk, su içeriği, ester içeriği, gliserin değerleri ve asit değeri gibi bazı yakıt özellikleri ölçülmüş ve bu özelliklerin uluslararası biyodizel standartlarına uygun olduğu belirlenmiştir.

Cunha ve arkadaşları, büyük ölçekli biyodizel üretimi için hammadde olarak sığır iç yağını kullanmışlardır [37]. Hayvansal yağ kullanımının biyodizelin hammadde maliyetini düşürmesi açısından faydalı olduğunu belirtmişlerdir. Hayvansal yağı yerel bir kesimhaneden tedarik etmişlerdir. Kullandıkları hayvansal yağın asit değeri  $1,2-1,8 \text{ mg KOH.g}^{-1}$  olarak tespit edilmiştir. Hayvansal yağın asit değerinin istenen değerden düşük olması ile birlikte doğrudan transesterifikasyon reaksiyonuna geçmişlerdir. Transesterifikasyon reaksiyonunda alkol olarak metanol, katalizör olarak ise KOH tercih etmişlerdir. Biyodizel üretimi için kurulan pilot tesis, günlük üretim kapasitesi yaklaşık 800 kg olacak şekilde dizayn edilmiştir. Reaksiyon için 800 kg iç yağ reaksiyon tankına gönderilmiştir. İç yağın oda sıcaklığında katı halde olması, reaksiyona gönderilmeden önce ısıtılması ihtiyacını ortaya çıkarmıştır. Kullanılan alkol ve katalizör miktarı sırasıyla 6:1 ve %1,5 olacak şekilde ayarlanmıştır. Reaksiyon sıcaklığı  $65^{\circ}\text{C}$  ve reaksiyon süresi 3 saat olarak seçilmiştir. Karıştırma hızı ise  $400 \text{ d.d}^{-1}$  olarak belirlenmiştir. Transesterifikasyon reaksiyonundan sonra aynı tankta gliserinin çökmesi için karışım yaklaşık 4 saat bekletilmiştir. Gliserin tabakası ayrıştırıldıktan sonra 180 litre sıcak su ile biyodizel

yıkanmıştır. Yıkama aşamasından sonra ester 105°C'de yarım saat süreyle kurutulmuştur. Son olarak filtre edildikten sonra yakıt özellikleri belirlenmiştir. Üretilen metil esterin yağ asidi dağılımına bakıldığında, ağırlıklı olarak içerdiği yağ asitleri içinde stearik asit (C18:0) miktarı %34,70, oleik asit (C18:1) miktarı %31,69 ve palmitik asit (C16:0) miktarı %25,33 olarak belirlenmiştir. Diğer yandan bitkisel yağlarda genellikle bulunmayan miristik asit (C14:0) miktarı %2,72 ve heptadekonik asit (C17:0) miktarı %1,67 olarak tespit edilmiştir. Üretilen metil esterin soğuk filtre tıkanma noktası 14°C olarak ölçülmüştür. Bu değer özellikle kış şartlarında kabul edilemez bir değerdir. Bunun dışında, üretilen yakıtın viskozite, yoğunluk, ester içeriği, alkol içeriği, gliserin değerleri ve setan indeksi gibi bazı yakıt özellikleri ölçülmüş ve bu özelliklerin uluslararası biyodizel standartlarına uygun olduğu belirlenmiştir.

Kywe ve Oo, jatropha yağından biyodizel üretimi için 170 litrelik ana reaksiyon tankına sahip bir pilot tesis kurmuşlardır [38]. Biyodizel üretimi için öncelikle laboratuvar şartlarından optimum reaksiyon şartlarını araştırmışlardır. Alkol olarak etanol ve metanol, katalizör olarak NaOH ve KOH kullanmışlardır. Alkol olarak metanol kullanıldığında katalizör olarak NaOH kullanılırken, alkol olarak etanol kullanıldığında katalizör olarak KOH kullanılmıştır. Optimum şartlar için etanol ile yapılan reaksiyonlarda alkol molar oranı 8:1, KOH miktarı yağın %1'i kadar, reaksiyon sıcaklığı 70°C ve reaksiyon süresi 3,5 saat olarak belirlenmiştir. Metanol ile yapılan reaksiyonlarda ise alkol molar oranı 6:1, NaOH miktarı yağın %1'i kadar, reaksiyon sıcaklığı 65°C ve reaksiyon süresi 1 saat olarak tespit edilmiştir. Kullanılan yağın SYA (%5,23) oldukça yüksek olmasına rağmen yağa herhangi bir ön işlem uygulamamışlardır. Bu nedenle, pilot tesiste üretilen biyodizellerde yakıt standartları yakalanamamıştır.

Sahoo ve arkadaşları, yüksek SYA içeriğine sahip polonga (calophyllum inophyllum) yağından biyodizel üretmişlerdir [39]. Bu çalışmada kullanılan polonga yağının asit değeri 44 mg KOH.g<sup>-1</sup> (yaklaşık %22 SYA) olarak belirlenmiştir. Rafine edilmemiş polonga yağındaki artıkları ve kalıntıları almak için yağ önce metanol ve tolüen ile 2 saat süreyle 65°C'de karıştırılmıştır. İlk aşamadan sonra yağın asit değeri 18 mg KOH.g<sup>-1</sup> düşmüştür. İkinci aşamada ise asit katalizör (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) kullanılmıştır. Sülfürik asit miktarı %0,65, metanol-yag oranı 6:1 seçilmiş ve 65°C'de 4 saatlik



reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyon sonunda yağın asit değeri  $4 \text{ mg KOH.g}^{-1}$  altına düşürülmüştür. Transesterifikasyon işlemi için yağın asit değerinin yeterli olduğu düşünülmüş ve katalizör olarak KOH seçilmiştir. Üçüncü aşama olarak metanol-yağ oranı 9:1, katalizör miktarı %1,5 olarak belirlenmiş ve  $65^{\circ}\text{C}$ 'de 4 saatlik reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Transesterifikasyon sonrası elde edilen polonga biyodizelinin viskozite, parlama noktası, ısıl değer, akma ve bulutlanma noktası gibi bazı yakıt özelliklerini ölçmüşler ve ölçülen yakıt özelliklerinin uluslararası biyodizel standartlarına uygun olduklarını belirtmişlerdir. Ürettikleri biyodizeli saf halde (B100 – %100 biyodizel) ve motorin ile karıştırarak (B20 - %20 biyodizel, B40 - %40 biyodizel, B60 - %60 biyodizel, B80 - %80 biyodizel) tek silindirli, su soğutmalı ve direkt enjeksiyonlu bir dizel motorda farklı yüklerde (%0, %20, %40, %60, %80, %100) test etmişlerdir. Motorda B100 kullanıldığında diğer karışımlara ve motorine oranla özgül enerji tüketimi daha yüksek tespit edilmiştir. Efektif verim ise motorine oranla kısmen daha iyi olarak belirlenmiştir. Egzoz emisyonları incelendiğinde, motorine kıyasla is emisyonlarında ve hidrokarbon (HC) emisyonlarında azalma görülürken, azot oksit ( $\text{NO}_x$ ) emisyonlarında ise artış gözlemlenmiştir.

Gürü ve arkadaşları, tavuk yağından biyodizel üretmişlerdir [40]. Bu çalışmada, tavuk yağının SYA değerinden bahsedilmemiştir. Ancak biyodizel üretimin iki aşamada gerçekleştirildiği belirtilmiştir. Öncelikle  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kullanılarak ön iyileştirme yapılmış, daha sonra NaOH kullanılarak transesterifikasyon işlemine geçilmiştir. Sülfürik asit miktarı %6, %8 ve %10 seçilmiştir. Yapılan ön deneylerden sonra  $\text{H}_2\text{SO}_4$  miktarı %8, alkol miktarı %20 ve reaksiyon sıcaklığı  $40^{\circ}\text{C}$  olacak şekilde 30 dakikalık reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Oluşan iki tabakadan alt kısım ayrıştırıldıktan sonra kalan üst kısım, farklı NaOH miktarları, farklı reaksiyon sıcaklıkları ve farklı metanol oranları kullanılarak biyodizel üretiminde optimum koşullar araştırılmıştır. Alkol miktarı %30, NaOH miktarı %0,8 olacak şekilde ve 1 saatlik reaksiyonda, reaksiyon sıcaklığı  $50^{\circ}\text{C}$ - $70^{\circ}\text{C}$  arasında ikişer derece arttırılarak reaksiyonlar yapılmıştır. En yüksek ürün eldesi (%89),  $62^{\circ}\text{C}$  reaksiyon sıcaklığında elde edilmiştir. Buna göre reaksiyon sıcaklığı  $62^{\circ}\text{C}$ 'de sabit tutulmuş, alkol miktarı %30 ve katalizör miktarı %0,6-%1,4 arasında %0,2 arttırılarak reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Sodyum hidrosit miktarı %1'e kadar olan miktarlarda ürün

eldesi artış gösterirken, bu değerden sonraki değerlerde ürün eldesi düşmüştür. Dolayısıyla optimum katalizör miktarı %1 olarak belirlenmiştir. Bu aşamadan sonra reaksiyon sıcaklığı 62°C ve katalizör miktarı %1 iken, alkol miktarı %25-%40 arasında %5 arttırılarak reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Optimum alkol miktarı ise, en yüksek ürün eldesine bakılarak %35 olarak tespit edilmiştir. Optimum koşullarda üretilen biyodizele yakıt özelliklerini iyileştirmek için magnezyum katkısı eklemiştir. Magnezyum katkısı ile birlikte üretilen tavuk yağı biyodizelin donma noktası, viskozitesi ve parlama noktasında azalma görülmüştür. Magnezyum katkılı tavuk yağı biyodizel motorin ile %10 olacak şekilde (B10) karıştırılmıştır. B10 yakıtı motorine kıyasla benzer motor performansı sergilemiş, özgül yakıt tüketiminde bir miktar artış ve efektif verimde ise bir miktar azalma gözlemlenmiştir. Motor devri olarak 2200 d.d<sup>-1</sup> seçildiğinde, elde edilen silindir basıncı verilerine göre yanma B10 yakıtına oranla yaklaşık 1° krank açısı (KA) daha erken başlamıştır. Maksimum silindir basıncı B10 yakıtı için 60,8 bar iken, motorin için 59,65 bar olarak tespit edilmiştir. Emisyon sonuçlarına bakıldığında ise, B10 yakıtı için CO ve is emisyonlarında sırayla %13 ve %9 azalma görülürken, NO<sub>x</sub> emisyonlarında ise %5'lik bir artış görülmüştür. Gürü ve arkadaşları, yaptıkları diğer bir çalışmada ise motorini yine tavuk yağı biyodizel ile karıştırarak aynı dizel motorda test etmişlerdir [41]. Yapılan bu çalışmada B10 yakıtı yerine, %20 tavuk yağı biyodizel içeren (B20) yakıtı kullanılmıştır. Motor momentinde motorine kıyasla bir miktar düşüş gözlemlenirken, özgül yakıt tüketiminde bir miktar artış olmuştur.

Ozsezen ve Canakci, kızartma işleminde kullanılmış palmiye yağından biyodizel üretmişler ve ürettikleri biyodizeli ön yanma odalı bir dizel motorda tam yükte test etmişlerdir [42]. Atık palmiye yağının SYA miktarının %1'in altında olması ile 80 litre kapasiteye sahip biyodizel pilot tesisinde doğrudan transesterifikasyon yöntemi ile biyodizel üretmişlerdir. Biyodizeli belirli oranlarda hacimsel olarak (B5, B20, B50) motorin ile karıştırarak karşılaştırma yapmışlardır. Yapılan kapsamlı emisyon analizi sonucunda CO emisyonlarında yaklaşık %57, yanmamış HC emisyonlarında yaklaşık %40 ve duman koyuluğunda yaklaşık %23 azalma görülmüştür. Bu emisyonlardaki azalmanın aksine, NO<sub>x</sub> ve CO<sub>2</sub> emisyonlarında motor devrine göre farklılıklar gözlemlenmiştir.

Canakci ve Gerpen, bitkisel ve %9 SYA içeren hayvansal yağlardan üretilen biyodizelleri saf halde ve motorin ile karıştırarak, dört silindirli, dört zamanlı ve turboşarjlı bir dizel motorda kullanmışlardır [43]. Tam yükte ve  $1400 \text{ d.d}^{-1}$  test şartlarında üretilen biyodizellerin ve motorinin performans, yanma ve egzoz emisyon karakteristiklerini incelemişlerdir. Hayvansal yağ kökenli sarı gresten üretilen biyodizel ile soya yağından üretilen biyodizellerin yakıt özellikleri birbirine yakın sonuçlar vermiştir. Sarı gres biyodizelin setan sayısı ve viskozitesi soya yağı biyodizelden daha yüksek iken, yoğunluğu bir miktar düşük belirlenmiştir. Kullanılan yağların yağ asidi dağılımını oluşturan yağ asitlerinin büyük kısmı sarı gres ve soya yağı için sırasıyla; oleik asit (C18:1) miktarı %44,32 ve %22,52, palmitik asit (C16:0) miktarı %23,24 ve %10,58, stearik asit (C18:0) miktarı %12,96 ve %4,76, palmitoleik asit (C16:1) miktarı %3,79 ve %0,1, miristik asit (C14:0) miktarı %2,43 ve %0,1, linoleik asit (C18:2) miktarı %6,97 ve %52,34 ve linolenik asit miktarı (C18:3) %0,67 ve %8,19 olarak belirlenmiştir. Bu yağlar biyodizele dönüştürüldüğünde ise yağ asidi dağılımı neredeyse değişmemiştir. Motor test sonuçlarına göre, biyodizel kullanılmasıyla özgül yakıt tüketimleri motorine oranla daha yüksek olarak tespit edilmiştir. Sarı gres biyodizelin özgül yakıt tüketimi ise soya yağı biyodizele nazaran az daha yüksektir. Diğer yandan, dizel motorda biyodizel kullanıldığında motorine kıyasla CO emisyonlarında sarı gres ve soya yağı biyodizel için sırasıyla %17,8 ve %18,22'lik azalma meydana gelirken, CO<sub>2</sub> emisyonlarında %1,2 ve %1,8'lik bir artış gözlemlenmiştir. Yanmamış HC emisyonlarına bakıldığında ise motorine kıyasla biyodizeller için yaklaşık %50'lik bir azalma tespit edilmiştir. Aynı şekilde is emisyonlarında da yaklaşık %60'lık bir azalma görülmüştür. Diğer emisyonların aksine NO<sub>x</sub> emisyonlarında biyodizel kullanılmasıyla motorine kıyasla sarı gres ve soya yağı biyodizel için sırasıyla %11,6 ve %13,1'lik bir artış görülmüştür. Emisyon sonuçları genel olarak değerlendirilecek olursa, sarı gres biyodizelin egzoz emisyon miktarlarının soya yağı biyodizele oranla daha düşük olduğu görülmektedir. Yakıt enjeksiyon hattı basıncı verilerine göre, enjektör açılma basıncı referans alınarak enjeksiyon başlangıcı belirlenmiştir. Bu verilere göre, sarı gres ve soya yağı biyodizel motorinden sırasıyla yaklaşık  $3,55^\circ$  ve  $2,68^\circ$  KA önce püskürtülmüştür. Yanma karakteristikleri incelendiğinde, B100 yakıtının yanma başlangıcı dizel yakıtlarına kıyasla daha önce gerçekleştiği görülmüştür. Buna göre, sarı gres ve soya yağı biyodizel motorinden sırasıyla

yaklaşık 4,2° KA ve 3,4° KA önce yanmaya başlamıştır. Tutuşma gecikmesi açısından değerlendirildiğinde ise biyodizel kullanılması ile tutuşma gecikmesinin azaldığı gözlemlenmiştir.

Özgünay ve arkadaşları, deri yağlarından ürettikleri biyodizeli Fiat Doblo (maksimum torku 118 Nm olan dört silindirli, 1,9 litre hacimli bir dizel motora sahip) aracında şasi dinamometresi kullanarak test etmişlerdir [44]. Ürettikleri deri yağı biyodizelin öncelikle bazı yakıt özellikleri belirlenmiştir. Belirledikleri yakıt özellikleri uluslararası biyodizel standartlarına uygundur. Ancak üretilen biyodizelin bulutlanma noktası 10°C olarak belirlenmiştir. Bu da bu yakıtın kış kullanımını kısıtlayacağı anlamına gelmekte, ayrıca hayvansal yağların doymuşluğunun yüksek olduğunun göstergesi konumundadır. Elde edilen deri yağı biyodizeldeki oleik asit (C18:1) miktarı %41,8, palmitik asit (C16:0) miktarı %20,59, stearik asit (C18:0) miktarı %8,36, palmitoleik asit (C16:1) miktarı %4,6, miristik asit (C14:0) miktarı %3,05 ve linoleik asit (C18:2) miktarı %2,97 olarak belirlenmiştir. Şasi dinamometresinde motorin ve %100 biyodizel (B100) kullanarak karşılaştırmalar yapılmıştır. Yapılan testlere göre maksimum motor gücü motorin için 38 kW iken, B100 için 37,5 kW olarak belirlenmiştir. Aracın 0 km.h<sup>-1</sup> hızdan 100 km.h<sup>-1</sup> olan ivmelenmesine bakıldığında ise motorin ile ivmelenmenin arada belirgin bir fark olmaması ile beraber daha kısa zamanda gerçekleştiği görülmüştür. Yapılan emisyon testleri sonucunda, CO, HC ve partikül madde emisyonlarında belirgin bir azalma görülürken, NO<sub>x</sub> ve CO<sub>2</sub> emisyonlarında bir miktar artış olmuştur.

Di ve arkadaşları, dört silindirli, doğal emişli, direkt enjeksiyonlu ve 4,3 litre silindir hacmine sahip bir dizel motorda biyodizel-motorin ve etanol-motorin karışımlarını test etmişler ve egzoz emisyonlarını belirlemişlerdir [45]. Deneyler maksimum motor torkunun elde edildiği devirde (1800 d.d<sup>-1</sup>) ve 5 farklı yükte yapılmıştır. Biyodizel-motorin ve etanol-motorin karışımları, karışımın içindeki oksijen yüzdesi %2, %4, %6 ve %8 olacak şekilde hazırlanmıştır. Etanolün oksijen yüzdesi biyodizele nazaran daha yüksek olduğu için, aynı oksijen yüzdesini elde edebilmek için karışımlarda etanole göre daha fazla biyodizel kullanılmıştır. Tüm yakıtlar için motor yükünün artmasıyla birlikte efektif verim artmıştır. Karışım içerisindeki biyodizel ve etanol miktarı arttıkça, efektif verim ve özgül yakıt tüketimi motorine kıyasla daha yüksek olarak belirlenmiştir. Egzoz emisyonları incelendiğinde, motor yükünün artmasıyla

birlikte HC ve CO emisyonlarının azaldığı gözlemlenmiştir. Aynı şekilde, karışım içerisindeki biyodizel miktarı arttıkça HC ve CO emisyonlarında belirgin bir azalma tespit edilmiştir. Bunun aksine, karışımdaki etanol miktarı arttıkça ise genel olarak HC ve CO emisyonları artış göstermiştir. Karışım içindeki biyodizel ve etanol miktarı arttıkça da motorine kıyasla NO<sub>x</sub> emisyonlarında artış görülmüştür.

Yılmaz, iki silindirli, su soğutmalı ve direkt enjeksiyonlu bir dizel motorda biyodizel-etanol-motorin karışımlarını yakıt olarak kullanmıştır [46]. Yakıtları iki farklı karışım içerisinde sırasıyla biyodizeli %40 ve %45, etanolü, %20 ve %10, motorini ise %40 ve %45 olacak şekilde hazırlamıştır. Motor testleri tam yükte ve yüksüz olarak yapılmıştır. Deneysel sonuçlara bakıldığında, biyodizel kullanılmasıyla birlikte özgül yakıt tüketiminde motorine oranla artış gözlemlenmiştir. Aynı şekilde karışım içindeki etanolün artmasıyla birlikte de özgül yakıt sarfiyatı artmıştır. Egzoz emisyonlarına bakıldığında, motorda biyodizel-etanol-motorin karışımı kullanıldığında motorine kıyasla CO emisyonlarının biraz daha yüksek olduğu görülmektedir. Karbonmonoksit emisyonlarının aksine, biyodizel-etanol-motorin karışımı kullanımında motorin kullanımına göre daha düşük NO<sub>x</sub> emisyonu tespit edilmiştir. Yanmamış HC emisyonlarında ise karışım içerisindeki etanol miktarı arttıkça HC emisyonlarında artış gözlemlenmiştir.

Zhu ve arkadaşları, dört silindirli, doğal emişli ve direkt enjeksiyonlu bir dizel motorda atık bitkisel yağdan üretilen biyodizeli, etanol ile karıştırarak yakıt olarak kullanmış ve egzoz emisyonlarını tespit etmişlerdir [47]. Karışımlarda, saf biyodizele içerisinde hacimsel olarak %5, %10 ve %15 olacak şekilde etanol eklenmiştir. Deneyler maksimum motor torkunun elde edildiği devirde (1800 d.d<sup>-1</sup>) ve 5 farklı yükte (28 Nm, 70 Nm, 130 Nm, 190 Nm, 240 Nm) yapılmıştır. Motor testleri sonuçlarına bakıldığında, biyodizel-etanol karışımları kullanıldığında efektif verimde ve özgül yakıt tüketiminde motorine kıyasla artış gözlemlenmiştir. Egzoz emisyonlarına bakıldığında ise, motor yükünün artmasıyla birlikte HC ve CO emisyonlarının azaldığı görülmektedir. Bunun yanında, biyodizel kullanıldığında HC ve CO emisyonlarında belirgin bir azalma tespit edilmiştir. Ancak, biyodizele eklenen etanol miktarı arttıkça genel olarak CO emisyonları artış göstermiştir. Motorda biyodizel kullanılmasıyla motorine kıyasla NO<sub>x</sub> emisyonlarında artış

görülmüştür. Ancak, biyodizel-etanol karışımlarında NO<sub>x</sub> emisyonları motorine kıyasla azalmıştır.

Lu ve arkadaşları, tek silindirli, dört zamanlı, doğal emişli ve direkt enjeksiyonlu bir dizel motorda biyodizel ve etanolü yakıt olarak kullanmışlardır [48]. Motor biyodizel ile çalıştırılırken emme manifolduna etanol püskürtülmüştür. Test sırasında şartların kararlı olması için motor soğutma suyu 85°C'de sabit tutulmuştur. Silindir basınç sensörü ile motor basınç verileri alınmıştır. Silindir basıncı için 50 çevrimin verileri kullanılmış ve ortalaması alınmıştır. Motor test sonuçlarına göre, fakir karışım için emme manifolduna püskürtülen etanol miktarı arttıkça enjeksiyon zamanı gecikmiş, maksimum silindir basıncı ve gaz sıcaklığı azalmış, maksimum ısı dağılım oranı ise kısmen artmıştır. Zengin karışım kullanıldığında ise emme manifolduna püskürtülen etanol miktarı arttıkça enjeksiyon zamanı gecikmiş, maksimum ısı dağılım oranı ise belirgin şekilde artmış ve yanma daha erken tamamlanmıştır. Egzoz emisyonları incelendiğinde emme manifolduna püskürtülen etanol miktarı arttıkça saf biyodizele nazaran NO<sub>x</sub> ve is emisyonlarında %35 ve %85 arasında bir azalma görülmüştür.

Ozsezen ve Canakci, 6 silindirli, direkt enjeksiyonlu bir dizel motorda kanola ve atık palmiye yağından üretilen iki farklı biyodizeli yakıt olarak kullanmış, motor performans, yanma ve egzoz emisyon karakteristiklerini belirlemişlerdir [49]. Motor testleri sabit devirde (1000-2000 d.d<sup>-1</sup> arasında, 250 d.d<sup>-1</sup> aralıklarla) ve maksimum motor yükünde gerçekleştirilmiştir. Motor test sonuçları incelendiğinde, motorine kıyasla biyodizel kullanılmasıyla motor gücü yaklaşık %5 azalırken, özgül yakıt tüketimi ise yaklaşık %10 artmıştır. Egzoz emisyonları incelendiğinde, dizel motorda biyodizel kullanılmasıyla CO, CO<sub>2</sub>, HC ve is emisyonlarında azalma görülürken, NO<sub>x</sub> emisyonlarında bir artış gözlemlenmiştir. Silindir basıncı verilerine bakıldığında, motorda biyodizel kullanılmasıyla maksimum silindir gaz basıncı değerinin arttığı tespit edilmiştir. Bu değerlerin ortalaması alındığında atık palmiye yağından üretilen biyodizel ve kanola biyodizel için maksimum silindir gaz basıncı değeri motorine kıyasla ortalama olarak sırasıyla %5,4 ve %4,2 kadar artmıştır. Isı dağılım grafikleri incelendiğinde, biyodizellerin yanma başlangıçlarının daha erken olduğu görülmektedir. Bunun nedeninin de biyodizeller için enjeksiyon zamanının daha erken olması olduğu belirtilmiştir. Motorda yine biyodizel kullanılmasıyla tutuşma gecikmesi azalmıştır.

Hulwan ve Joshi, bir dizel motorda yakıt olarak biyodizel-etanol-motorin karışımlarını kullanmış ve motor performans, yanma ve emisyon karakteristiklerini incelemişlerdir [50]. Yakıt olarak üç farklı karışım (A: %70 motorin, %20 etanol, %10 biyodizel, B: %50 motorin, %30 etanol, %20 biyodizel, C: %50 motorin, %40 etanol, %10 biyodizel) hazırlanmıştır. Karışımlar hazırlanırken oksijen içeriğinin yüksek olmasına, aynı zamanda yoğunluk, viskozite ve setan indeksi gibi yakıt özelliklerinin de kabul edilebilir limitlerde olmasına dikkat edilmiştir. Karışımlardan A karışımı için motor testleri orijinal enjeksiyon zamanında yapılırken, diğer karışımlar için enjeksiyon zamanı değiştirilmiştir. Motorun normal enjeksiyon zamanı üst ölü noktadan 13° KA önce iken, B ve C karışımları için sırasıyla 18° ve 21° KA seçilmiştir. Silindir basıncı için her bir krank açısında veri alınmış ve 120 çevrimin verileri kullanılarak ortalaması alınmıştır. Motor test sonuçlarına göre, motor yükü arttıkça ve enjeksiyon zamanının öne alınması ile silindir basıncının arttığını tespit etmişlerdir. Motor yükü azaldıkça da silindir içi gaz sıcaklığı azalmıştır. Isı dağılımı grafikleri incelendiğinde, özellikle yüksek yüklerde ısı dağılımı saf motorine oldukça yakın sonuçlar vermiştir. Ayrıca karışımlarda etanolün artmasıyla tutuşma gecikmesinin arttığını belirtmişlerdir. Karışımlardan B ve C karışımları kullanıldığında, enjeksiyon zamanı öne alındığı için normale göre NO<sub>x</sub> emisyonları yaklaşık iki katına çıkmıştır. Karışımlar yakıt olarak kullanıldığında, yüksek yüklerde motorine kıyasla özgül yakıt tüketimi artmış, efektif verim iyileşmiş ve is emisyonu belirgin bir şekilde azalmıştır.

Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde, bitkisel yağlar ve atık bitkisel yağlardan biyodizel üretimi ve dizel motorlarda kullanımı hakkında geniş bilgi kaynakları bulunmaktadır. Ancak hayvansal yağların biyodizel üretiminde kullanılabilirliği üzerine yapılan çalışmalar bitkisel yağlar ile yapılan çalışmalara nazaran oldukça azdır. Özellikle yüksek SYA içeren hayvansal yağlar ile ilgili çalışmalara nadir rastlanmaktadır. Biyodizel üretiminde maliyeti azaltmaya yönelik olarak düşük maliyetli hammadde kullanma gerekliliği ön plana çıkmaktadır. Dolayısıyla maliyet olarak düşük ve potansiyel olarak büyük bir biyodizel hammaddesi olan hayvansal yağların biyodizel üretiminde kullanılabilirliği üzerine yapılan çalışmalar artırılmalıdır. Literatürdeki bu eksiklikten yola çıkarak yapılan bu doktora tez çalışmasında rendering tesislerinden temin edilmiş yüksek SYA içeren atık tavuk

yağı ve deri yağından biyodizel üretimi için optimum şartların belirlenmesi hedeflenmiştir. Hayvansal yağların SYA seviyesi %1'in altına düşürüldükten sonra baz katalizör kullanılarak transesterifikasyon reaksiyonu tamamlanmıştır. Laboratuvar şartlarında belirlenen optimum koşullara göre biyodizel pilot üretim tesisinde biyodizel üretimi yapılmıştır. Üretilen hayvansal yağ kökenli biyodizeller, saf halde, etanol ve motorin ile belirli oranlarda karıştırılarak bir dizel motorda yakıt olarak kullanılmış ve motor performans, yanma ve egzoz emisyon karakteristikleri incelenmiştir.



### **3. BİYODİZEL VE ETANOL**

Günümüzde en dikkat çekici alternatif yakıtlar biyodizel ve biyoetanoldür. Bu bölümde, öncelikle bitkisel ve hayvansal yağların özellikleri, biyodizel üretimi, yağ potansiyeli ve biyodizelin Türkiye'deki durumu hakkında bilgi verilmiştir. Daha sonraki kısımlarda etanol üretimi, etanolün yakıt özellikleri ve Türkiye'deki durumu incelenmiştir.

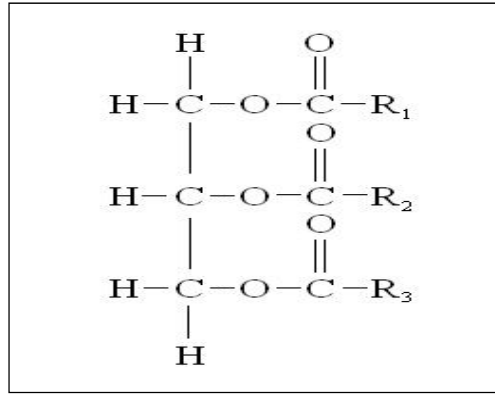
#### **3.1. Biyodizel**

Biyodizel bitkisel veya hayvansal yağlar gibi kaynaklardan elde edilebilen alternatif bir dizel yakıttır. Biyodizel bu yağların bir alkol ve katalizör ile reaksiyona sokulmasıyla üretilmektedir. Fiziksel ve kimyasal özellikleri bakımından petrol kökenli dizel yakıtlarıyla benzerlik göstermektedir. Biyodizel, dizel motorlarında saf olarak kullanıldığı gibi petrol kökenli dizel yakıtlarıyla karıştırılarak da kullanılabilir. Saf olarak biyodizel kullanıldığında B100 olarak isimlendirilirken, %20 biyodizel ve %80 dizel yakıtı içeren bir karışım B20 olarak isimlendirilmektedir. Biyodizelin hammaddesi olan bitkisel ve hayvansal yağların kimyasal yapısı üretilen biyodizelin özelliklerine etki etmektedir. Bu nedenle, bitkisel ve hayvansal yağların yakıt özellikleri ve kimyasal yapısı da bilinmelidir.

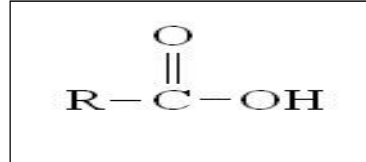
##### **3.1.1. Bitkisel ve hayvansal yağların kimyasal yapısı**

Biyodizelin hammaddesi olan bitkisel ve hayvansal yağların kimyasal yapısı üretilen biyodizelin özelliklerine etki etmektedir. Bitkisel ve hayvansal yağların büyük kısmı genellikle trigliseritlerden meydana gelmektedir. Trigliseritler, üç yağ asidinin bir gliserol molekülüyle birleşmiş halidir. Bitkisel veya hayvansal yağlar içerdiği yağ asitlerinin gliserol molekülü ile bağlanmış şekillerine göre birbirinden ayrılmaktadır. Eğer yağ asidi bir tane çift karbon bağı içeriyorsa, tekli doymamış yağ asidi, iki veya daha fazla çift bağ içeriyorsa, çoklu doymamış yağ asitleri olarak adlandırılır [51, 52].

Aşağıdaki Şekil 3.1’de bir trigliseridin kimyasal yapısı görülmektedir. Şekilde görülen R harfleri yağ asitlerini simgelemektedir. Yağ asitleri, karbon ve hidrojen atomlarından meydana gelmiş, karboksil asit içeren bir grup kimyasal bileşik olarak tanımlanabilir. Karboksil asit (COOH) ise bir yağ asidinin sonunda bulunan kimyasal bir gruptur. COOH asit bir proton kaybedip  $\text{COO}^-$  olabilir ya da bir alkol grubu ile birleşerek ester oluşturabilir. İçerdiği karbon atomlarının sayısı, çift bağların sayısı ve zincir üzerindeki yeri bakımından birbirlerinden ayrılırlar. Eğer yağ asitleri diğer bileşiklerle bir bağ oluşturmazsa, serbest yağ asidi olarak isimlendirilirler [53]. Şekil 3.2’de bir yağ asidinin kimyasal şekli gösterilmektedir.



Şekil 3.1. Trigliserit



Şekil 3.2. Yağ asidi

Palmitik (16:0) ve stearik asit (18:0) en çok bilinen iki doymuş yağ asididir. Bütün bitkisel yağlar, bu yağ asitlerinden en azından birini içerirler. Benzer olarak, oleik asit (18:1) bilinen tekli doymamış yağ asididir. Ayrıca bütün yağlar, bir miktar linoleik (18:2) ve linolenik (18:3) asit içerebilirler. Tablo 3.1’de yağ asitlerinin kimyasal yapıları verilmiştir [54]. Yağ asitlerinin yapısı iki rakam ile gösterilmiştir. İlk rakam, yağ asidinin toplam karbon atomu sayısını, ikinci rakam ise çift karbon bağ sayısını gösterir [55].

Yağ asitlerinin kimyasal yapısı yakıtın birçok özelliğine etki etmektedir. Doymuşluk derecesi, zincir uzunluğu ve dallanma derecesi yağın soğuk akış özelliklerini

etkilemektedir. Örneğin, zincir uzunluğunun azalması veya karbon zincirindeki dallanmanın artmasıyla birlikte akma noktası, bulutlanma noktası ve soğuk filtre tıkanma noktası gibi yakıt özellikleri iyileşecektir. Doymuş bir yağın, daha az doymuş bir yağa göre erime noktası daha yüksektir. Yine, zincir uzunluğunun artması erime noktasını arttıracaktır. Diğer taraftan, doymuşluk oranının artmasıyla birlikte setan sayısı da artmaktadır [56].

Tablo 3.1. Bazı yağ asitlerinin kimyasal yapıları [54]

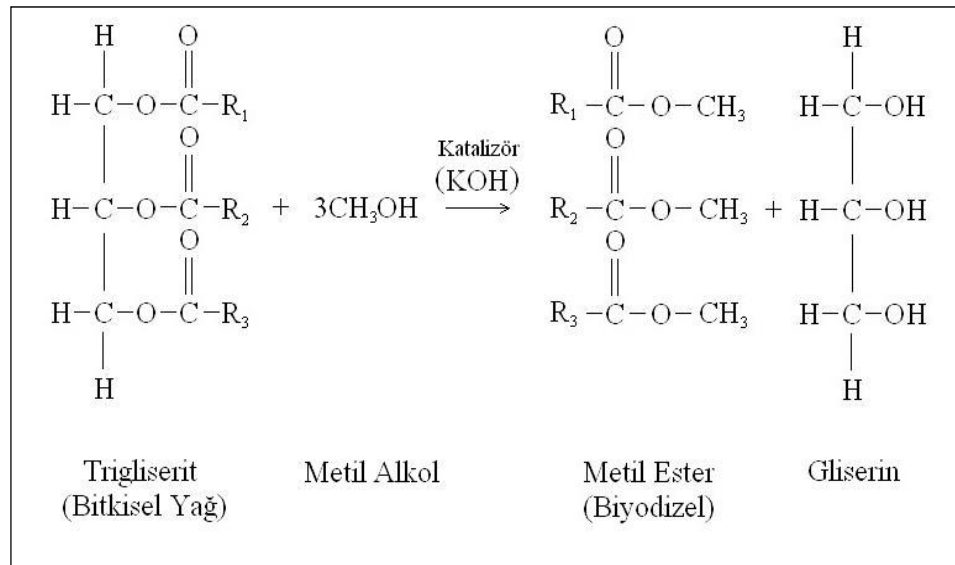
Yağ Asidi	Kimyasal Yapı
Mirstik	14:0
Palmitik	16:0
Stearik	18:0
Oleik	18:1
Linoleik	18:2
Linolenik	18:3
Arakhidik	20:0
Behenik	22:0
Erukik	22:1

Ester bir alkol grubu ve asit grubu beraber içeren kimyasal bir zincirdir. Gliserin ise 3 karbon zinciri içeren ve her zincirin bir alkol grubu içerdiği bir zincirdir. Bir, iki ya da üç yağ asidi gliserolle birleşebilir. Bunlar monogliserit, digliserit ve trigliserit olarak adlandırılmaktadır [53].

### 3.1.2. Bitkisel ve hayvansal yağlardan biyodizel üretimi

Bitkisel veya hayvansal yağlar dizel motorlarında kullanılabilen alternatif yakıtlardır. Geçmişten günümüze kadar bitkisel veya hayvansal yağlar birçok araştırmacı tarafından dizel motorlarında denenmiştir. Ancak bitkisel veya hayvansal yağların motorlarda kullanılmasıyla birlikte, viskozitelerinin yüksek olması nedeniyle enjektörlerde karbon birikintileri, piston sekmanlarında yapışmalar gibi birçok motor problemi meydana gelmiştir. Bu nedenle, bitkisel veya hayvansal yağların yakıt özelliklerinin iyileştirilmesi yoluna gidilmiştir. Bu yağların yakıt özelliklerinin iyileştirilmesi ile ilgili yapılan çalışmalar, öncelikle yağların viskozitelerini azaltmaya yöneliktir. Yağların viskozitelerinin azaltılmasında seyreltme, mikro emülsiyon oluşturma, piroliz (ayırıştırma) ve transesterifikasyon gibi farklı yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden en çok kullanılanı transesterifikasyon yöntemidir.

Transesterifikasyon, bir trigliserit molekülünün bir alkol ve katalizör eşliğinde reaksiyona girerek, gliserin ve yağ esterleri üretmesi sürecidir. Biyodizel olarak adlandırılan esterler, bitkisel veya hayvansal yağların transesterifikasyonu ile üretilir. Stokiyometrik bir transesterifikasyon reaksiyonu için alkol ve yağın mol oranı 3:1 olmalıdır. Transesterifikasyon işleminde kullanılan alkol ve katalizör, bunların reaksiyondaki kullanım miktarları, reaksiyon zamanına ve ürün dönüşümüne etki etmektedir. Diğer bir parametre de reaksiyon sıcaklığıdır. Alkol olarak metanol kullanılan bir transesterifikasyon reaksiyon denklemi Şekil 3.3’de görülmektedir.



Şekil 3.3. Bitkisel yağlardan metanol ve potasyum hidroksit kullanılarak transesterifikasyon yöntemiyle biyodizel üretimi

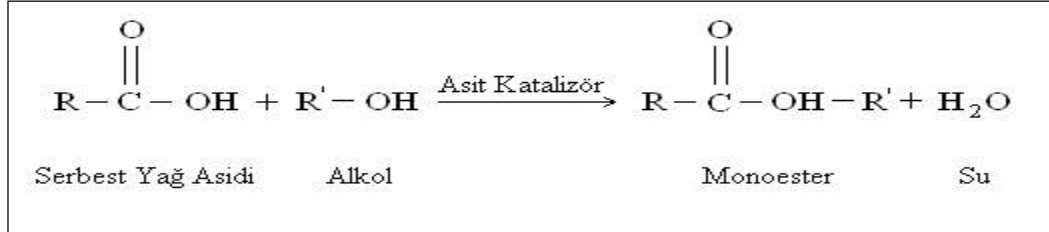
Bitkisel veya hayvansal yağların dizel motorlarında kullanılmasına engel olan en büyük nedenlerden biri olan viskozite, transesterifikasyon reaksiyonu sonucu üretilen biyodizel ile birlikte yaklaşık %90 azalmaktadır. Yoğunluk ise bir miktar düşmektedir. Bunun yanı sıra molekül ağırlığı, yağın molekül ağırlığının üçte birine inmekte ve uçuculukta da iyileşme meydana gelmektedir. Ayrıca ısıl değerinde de artış gözlemlenmektedir. Böylelikle elde edilen ürün olan biyodizelin özellikleri dizel yakıtıninkine yaklaşmaktadır.

Biyodizel üretiminde en yaygın olarak kullanılan alkol metanoldür. Diğer alkollere göre daha iyi sonuç vermesi ve maliyet avantajı, metanolü ön plana çıkarmaktadır. Bunun yanı sıra, etanol, izopropil alkol ve bütil alkol gibi farklı alkoller de kullanılabilir. Ancak farklı alkollerin kullanılmasıyla reaksiyon şartları değişmekte

ve biyodizel üretimi zorlaşmaktadır. Fakat motor performansında etkin bir farklılık görülmemiştir [54]. Transesterifikasyon reaksiyonunda reaksiyonun tamliğini ve hızını arttırmak için katalizör kullanılmaktadır. En yaygın olarak kullanılan katalizörler potasyum hidroksit (KOH), sodyum hidroksit (NaOH), potasyum metoksit (KOME) ve sodyum metoksittir (NaOME). Bunun yanı sıra, asit katalizör de kullanmak mümkündür. Asit katalizörler alkali katalizörlere göre transesterifikasyon reaksiyonunda daha yavaştır ve transesterifikasyon reaksiyonu için daha fazla alkol gerektirir. En çok kullanılan asit katalizörler sülfürik asit, hidroklorik asit ve sülfonik asittir. Asit katalizörlü bir transesterifikasyon reaksiyonu oda sıcaklığında gerçekleştirilirken, reaksiyon çok yavaş gerçekleşmiş ve ester dönüşümü düşük olarak elde edilmiştir [57].

Bitkisel yağların asit değerleri genellikle 1'in altındadır. Eğer yağın asit değeri 1 (mg KOH.g<sup>-1</sup>) ise, serbest yağ asidi (SYA) miktarı yaklaşık olarak %0,5'tir. Atık bitkisel yağların kullanım anında özelliklerinin değişmesiyle birlikte SYA miktarı yükselebilir. Yüksek SYA içeren bir yağ alkali katalizörlerle reaksiyona sokulduğunda sabun oluşumu meydana gelmektedir. Serbest yağ asitleri ester dönüşümünü azaltırken, reaksiyon esnasında oluşan sabun, reaksiyon sonunda ester, gliserin ve yıkama suyunun ayrışmasına engel olmaktadır [27]. Bu nedenle, SYA miktarı yüksek olan yağlar doğrudan alkali katalizör ile reaksiyona sokulmaz. Dolayısıyla, atık bitkisel veya hayvansal yağlar ile transesterifikasyon reaksiyonuna geçilmeden önce yapılacak işlem, yağın SYA miktarını belirlemek olacaktır. Serbest yağ asidi miktarı %0,5'in üzerinde ise, alkali katalizörler yerine asit katalizörler kullanılmalıdır. Böylelikle SYAleri estere dönüştürülür. Ön iyileştirme olarak adlandırılan bu adımla birlikte, yağın SYA miktarı düşürülmüş olmaktadır. Ön iyileştirme reaksiyonu için, alkol ve katalizör miktarı yağın içerdiği SYA miktarına göre belirlenmektedir. Yağın SYA miktarı istenilen değere düşürüldükten sonra transesterifikasyon reaksiyonuna geçilir. Fakat transesterifikasyon reaksiyonunda alkol ve katalizör miktarı reaksiyona girmemiş trigliserit miktarı göz önüne alınarak belirlenir. Asit katalizörler baz katalizörlere göre çok daha yavaştır, fakat SYAlerini estere dönüştürmek için yeterince hızlı sayılabilir. Serbest yağ asidi miktarını düşürmek için asit katalizör kullanıldığında ortaya çıkan bir dezavantaj reaksiyon sırasındaki su oluşumudur. Su reaksiyonun tamliğini engelleyecektir [28]. Şekil

3.4'de asit katalizör kullanılan bir ön iyileştirme reaksiyonu görülmektedir. Şekilde de görüleceği gibi SYAleri, bir asit katalizör ve alkol eşliğinde reaksiyona sokulur. Reaksiyon sonunda SYAleri estere dönüşürken, bunun yanında su oluşur. Oluşan bu suyun ön iyileştirme reaksiyonundan sonra uzaklaştırılması gerekmektedir.



Şekil 3.4. Ön iyileştirme reaksiyonu

### 3.1.3. Biyodizel ve motorin yakıt standartları

Biyodizel üretiminde birçok farklı hammaddeler kullanılabilir. Amerika biyodizel üretiminde en çok soya yağını tercih ederken, Avrupa hammadde olarak kanola yağını tercih etmektedir. Biyodizel üretiminde farklı hammaddelerin yanı sıra, farklı alkol ve katalizör de kullanılabilir. Ancak üretilen esterlerin biyodizel olarak tanımlanabilmesi, dizel motorlarında sorunsuz bir şekilde ve uzun bir zaman periyodunda kullanılması için belirli standartları sağlaması gerekir. Bu standartlar Amerika'da ASTM D6751 ve Avrupa'da EN 14214 olarak belirlenmiştir.

Tablo 3.2 ve Tablo 3.3'de Amerika ve Avrupa biyodizel standartları görülmektedir. Tablolarda görüleceği üzere Avrupa ve Amerika standartları arasında birkaç özellik dışında pek fazla fark yoktur. Örneğin biyodizelin setan sayısı Amerika standartlarına göre en az 47 iken, Avrupa standartlarında en az 51 olarak belirlenmiştir. Diğer taraftan, Avrupa standartlarında biyodizelin içerebileceği maksimum kükürt miktarı 10 ppm iken, Amerikan standartlarında bu değer 15 ve 500 ppm yani S15 ve S500 olmak üzere ikiye ayrılmıştır.

Tablo 3.2. Amerika biyodizel standartları (ASTM D6751)

Özellik	Birim	ASTM D6751-11b	Standart
Viskozite (40°C)	mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	1,9 – 6,0	D445
Parlama Noktası	°C	93 min.	D93
Alkol Kontrolü (Bir Tanesi Yeterlidir)			
Metanol İçeriği	% (kütlesel)	0,2	EN 14110
Parlama Noktası	°C	130	D93
Su ve Tortu	% (hacimsel)	0,05 mak.	D2709
Setan Sayısı	-	47 min.	D613
Sülfür İçeriği			
S15	mg.kg <sup>-1</sup>	15 mak.	D5453
S500		500 mak.	D5453
Fosfor İçeriği	mg.kg <sup>-1</sup>	10 mak.	D4951
Asit Değeri	mg KOH.g <sup>-1</sup>	0,50 mak.	D664
Serbest Gliserin	% (kütlesel)	0,02 mak.	D6584
Toplam Gliserin	% (kütlesel)	0,24 mak.	D6584
Sülfat Külü İçeriği	% (kütlesel)	0,020 mak.	D874
Karbon Kalıntısı (%100 Biyodizel)	% (kütlesel)	0,050 mak.	D4530
Oksidasyon Stabilitesi (110°C)	saat	3 min.	EN 15751
Bakır Şerit Korozyon (3 h, 50°C)	korozyon derecesi	No 3 mak.	D130
Gurup I Metaller (Na+K)	mg.kg <sup>-1</sup>	5 mak.	EN 14538
Gurup II Metaller (Ca+Mg)	mg.kg <sup>-1</sup>	5 mak.	EN 14538
Distilasyon %90 Geri Kazanım	°C	360 mak.	D1160
Bulutlanma Noktası	°C	bölgesel	D2500
Soğuk Halde Filtreleme -12°C altındaki kullanımda	saniye	360 mak. 200 mak.	D7501 D7501

Tablo 3.3. Avrupa biyodizel standartları (EN 14214)

Özellik	Birim	EN 14214 Mart 2010	Standart
Yoğunluk (15°C)	kg.m <sup>-3</sup>	860 – 900	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viskozite (40°C)	mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	3,5 – 5,0	EN ISO 3104
Parlama Noktası	°C	101 min.	EN ISO 2719 EN ISO 3679
Setan Sayısı	-	51 min.	EN ISO 5165
Sülfür İçeriği	mg.kg <sup>-1</sup>	10 mak.	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Fosfor İçeriği	mg.kg <sup>-1</sup>	4 mak.	EN 14107
Su İçeriği	mg.kg <sup>-1</sup>	500 mak.	EN ISO 12937
Asit Değeri	mg KOH.g <sup>-1</sup>	0,50 mak.	EN 14104
Serbest Gliserin	% (kütlesel)	0,02 mak.	EN 14105 EN 14106
Toplam Gliserin	% (kütlesel)	0,25 mak.	EN 14105
Sülfat Külü İçeriği	% (kütlesel)	0,020 mak.	ISO 3987
Metanol İçeriği	% (kütlesel)	0,20 mak.	EN 14110
Monogliserit	% (kütlesel)	0,80 mak.	EN 14105
Digliserit	% (kütlesel)	0,20 mak.	EN 14105
Trigliserit	% (kütlesel)	0,20 mak.	EN 14105
Ester İçeriği	% (kütlesel)	96,5 min.	EN 14103
Linolenik asit metil ester içeriği	% (kütlesel)	12,0 mak.	EN 14103
Karbon Kalıntısı (%10 damıtma kalıntısında)	% (kütlesel)	0,30 mak.	EN ISO 10370
Çoklu Doymamış (≥ 4 Çift Bağ) Metil Ester İçeriği	% (kütlesel)	1 mak.	EN 15779
İyot Değeri	g I.100 g <sup>-1</sup>	120 mak.	EN 14111
Oksidasyon Stabilitesi (110°C)	saat	6 min.	EN 15751 EN 14112
Bakır Şerit Korozyon (3 h, 50°C)	korozyon derecesi	No 1 mak.	EN ISO 2160
Toplam Kirlilik	mg.kg <sup>-1</sup>	24 mak.	EN 12662
Gurup I Metaller (Na+K)	mg.kg <sup>-1</sup>	5 mak.	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Gurup II Metaller (Ca+Mg)	mg.kg <sup>-1</sup>	5 mak.	EN 14538



Avrupa ve Amerika standartlarının yanında, birçok ülke kendi biyodizel standartlarını oluşturmaktadır. Örneğin, üretilen biyodizelin soğuk akış özellikleri çevre şartlarına göre değişmekte ve ülkeden ülkeye veya bölgesel farklılık gösterebilmektedir. Bu nedenle bulutlanma noktası ya da soğuk filtre tıkanma noktası gibi yakıt özellikleri bölgeden bölgeye belirlenmektedir.

Tablo 3.4. Avrupa motorin standartları (EN 590)

Özellik	Birim	EN 590 Haziran 2010	Standart
Setan Sayısı	-	51 min.	EN ISO 5165 EN 15195
Setan İndisi	-	46 min.	EN ISO 4264
Yoğunluk (15°C)	kg.m <sup>-3</sup>	820 – 845	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Polisiklik aromatik hidrokarbonlar	% (kütlesel)	8 mak.	EN 12916
Kükürt	mg.kg <sup>-1</sup>	10 mak.	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Parlama noktası	°C	55 min.	EN 22719
Karbon Kalıntısı (%10 distilasyon kalıntısı)	% (kütlesel)	0,30 mak.	EN ISO 10370
Kül	% (kütlesel)	0,01 mak.	EN ISO 6245
Su	mg.kg	200 mak.	EN ISO 12937
Toplam Kirlilik	mg.kg	24 mak.	EN 12662
Bakır Şerit Korozyon (3 h, 50°C)	korozyon derecesi	No 1 mak.	EN ISO 2160
Oksidasyon Kararlılığı	g.m <sup>-3</sup> saat	25 mak. 20 min.	EN ISO 12205 EN 15751
Yağlama Özelliği, düzeltilmiş aşınma izi çapı (wsd 1,4), 60°C'de	µm	460 mak.	EN ISO 12156
Viskozite (40°C)	mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	2,0 – 4,5	EN ISO 3104
Distilasyon			
250°C'de elde edilen	% (hacimsel)	65 mak.	EN ISO 3405
350°C'de elde edilen	% (hacimsel)	85 min.	
%95'in elde edildiği sıcaklık	°C	360 mak.	
Yağ asidi metil esterleri	% (hacimsel)	7 mak.	EN 14078
Soğuk Filtre Tıkanma Noktası			
Kış	°C	-15	EN 116
Yaz		+5	

Biyodizelin Avrupa ve Amerika motorin standartları ile karşılaştırılması için Tablo 3.4 ve 3.5'te motorin yakıt özellikleri verilmiştir. Bu tablolara bakıldığında biyodizelin motorine benzer özellikler taşıdığı net bir şekilde görülmektedir. Avrupa

ve Amerikan motorin standartları incelendiğinde, standart değerlerin birbirine yakın olduğu, fakat birkaç özelliğe belirgin farklılıklar bulunduğu görülebilir. Örneğin, Avrupa standartlarında setan sayısı en düşük 51 iken, Amerikan standartlarında bu değer 40'tır. Yine bakır şerit korozyon özelliği için standart değer Avrupa standartlarında en kötü No 1 iken, Amerikan standartlarında No 3'e kadar düşmektedir.

Tablo 3.5. Amerika motorin standartları (ASTM D975 - No 2 dizel)

Özellik	Birim	ASTM D975-11	Standart
Viskozite (40°C)	mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	1,9 – 4,1	D445
Parlama Noktası	°C	52 min.	D93
Su ve Tortu	% (hacimsel)	0,05 mak.	D2709
Kül İçeriği	% (kütlesel)	0,01 mak.	D482
Setan Sayısı	-	40 min.	D613
(Bir tanesinin uyması yeterlidir)			
Setan İndeksi	-	40 min.	D976
Aromatiklik	% (hacimsel)	35 mak.	D1319
Sülfür İçeriği			
S15	mg.kg <sup>-1</sup>	15 mak.	D5453
S500		500 mak.	D5453
Asit Değeri	mg KOH.g <sup>-1</sup>	0,3 mak.	D664
Karbon Kalıntısı (%10 damıtma kalıntısında)	% (kütlesel)	0,35 mak.	D524
Bakır Şerit Korozyon (3 h, 50°C)	korozyon derecesi	No 3 mak.	D130
Distilasyon 90% Geri Kazanım	°C	282 – 338	D86
Bulutlanma Noktası	°C	rapor	D2500
Yağlayıcılık (HFRR 60°C)	µm	520 mak.	D6079
İletkenlik	İletkenlik birimi (CU)	25 min.	D2624

Biyodizel, dizel motorlarda saf halde kullanıldığı gibi, motorin ile karıştırılarak da kullanılabilir. Tablo 3.6'da hacimsel olarak %6 ile %20 arasında biyodizel içeren motorin-biyodizel karışımları için belirlenen Amerika yakıt standartları verilmiştir. Tablolarda da görüleceği gibi ASTM D975 motorin standardı ile ASTM

D7467 biyodizel-motorin karışım standardı arasında belirgin bir fark görülmemektedir.

Tablo 3.6. B6-B20 karışımları için Amerika standartları (ASTM D7467-10)

Özellik	Birim	ASTM D7467-10	Standart
Viskozite (40°C)	mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	1,9 – 4,1	D445
Parlama Noktası	°C	52 min	D93
Su ve Tortu	% (hacimsel)	0,05 mak	D2709
Kül İçeriği	% (kütleli)	0,01 mak	D482
Setan Sayısı	-	40 min	D613
Sülfür İçeriği			
S15	mg.kg <sup>-1</sup>	15 mak	D5453
S500		500 mak	D5453
Asit Değeri	mg KOH.g <sup>-1</sup>	0,3 mak	D664
Karbon Kalıntısı (%10 damıtma kalıntısında)	% (kütleli)	0,35 mak	D524
Oksidasyon Stabilitesi (110°C)	saat	6 min	EN 15751
Bakır Şerit Korozyon (3 h, 50°C)	korozyon derecesi	No 3 mak	D130
Distilasyon %90 Geri Kazanım	°C	343 mak	D86
Bulutlanma Noktası	°C	rapor	D2500
Yağlayıcılık (HFRR 60°C)	mikron	520 mak	D6079
Biyodizel İçeriği	% (hacimsel)	6 – 20	D7371

Daha önce yapılan bir çalışmada elde edilen sonuçlara göre, motorine %20'ye kadar biyodizel eklenmesiyle motorinin özelliklerinin pek değişmediği tespit edilmiştir [58]. Bu da standartlarda üretilen biyodizelin B20 halinde dizel motorlarda sorunsuz bir şekilde kullanılabilceği anlamına gelmektedir. Ayrıca, Avrupa motorin standartlarında da motorin standartlarının değişmemesi şartıyla B7'ye kadar karıştırılabileceği ön görülmektedir.

### 3.1.4. Türkiye'deki atık bitkisel ve hayvansal yağ potansiyeli

Biyodizelin motorine oranla birçok avantajı olmasına rağmen, hammaddesinin bitkisel yağlar olması nedeniyle motorine kıyasla maliyeti daha yüksektir. Bu nedenle araştırmacılar maliyeti daha düşük hammaddelere yönelmiştir. Atık bitkisel ve hayvansal yağlar düşük maliyetli hammaddeler olarak göze çarpmaktadır. Lokantalar, hazır yemek sanayi, restoranlar, oteller, aş evleri, balık kızartma yerleri ve hastanelerin mutfaklarından çıkan atık bitkisel yağlar genellikle lavaboya dökülmekte ya da çevreye atılmaktadır. Kullanılmış yağlar lavaboya döküldüğü zaman, dren sistemine sıvanır, kanalizasyon borusu içindeki atıkların yapışmasına ve zamanla borunun daralmasına neden olmaktadır. Kanalizasyona dökülen atık yağlar mıknaş gibi diğer atıkları tutmakta ve kanalizasyon sistemi zamanla kullanılamaz hale getirmektedir. Ülkemizde oluşan bitkisel atık yağlar kanalizasyona dökülmeyip biyodizel üretimi için geri kazanılabilirse, ülke ekonomisine önemli bir kaynak sağlanabilecektir. Bitkisel atık yağların yönetimiyle ilgili esaslar Çevre ve Orman Bakanlığı tarafından hazırlanan “Bitkisel Atık Yağların Kontrolü Yönetmeliği” [59] ile belirlenmiştir. 2010 yılı sonu itibariyle bitkisel atık yağ toplama miktarı 111.276 tona ulaşmıştır [60]. Kullanılmış bitkisel yağların geri kazanılması ile evsel atık sular daha az kirlenmiş olacaktır. Bu da atık su arıtma yöntemlerinde ortaya çıkabilecek işletme problemlerini minimize ederek maliyet açısından bir avantaj sağlayacaktır. Ayrıca, bu atıkların toplanması ile su kaynaklarının kirlenmesi ve toprağın bozulması önlenecektir. Bu atıklar toplandıktan sonra sürdürülebilir değerli bir hammadde haline çevrilerek, çevreye verebileceği zarar minimize edilebilir. Atık yemeklik yağların değerlendirilmesi hem çevre kirliliği açısından hem de ülke ekonomisine katma değer getirmesi açısından da oldukça önemli bir çalışmadır.

Düşük maliyetli hammaddelerden biri de tavuk yağıdır. Tavuk yağı, rendering tesislerinde tavuk artıklarının (kan, tüy, iç organlar, kafa) belirli işlemlerden geçerek ve işlenerek elde edilmektedir. Tavuk kesimhanelerinde tavuğun işlenmesi ve parçalara ayrılması esnasında ayrılan sindirim kanalı, et parçacıkları, ayak ve baş gibi kesim sonrası atıklar rendering tesislerinde pişirilmektedir. Bunun sonucunda elde edilen tavuk ununun preslenip sıkılmasıyla açığa çıkarılan yağa kanatlı rendering yağı veya tavuk yağı adı verilmektedir. Kolay bulunabilen ve aynı zamanda ucuz bir yağdır. Bunun yanında tavuk yağı biyodizel üretimi için uygun özellikler

taşımaktadır. Türkiye’de 2012 yılı için yaklaşık 1048 milyon tavuk kesilmiştir [61]. Bir etlik pilicin ortalama 2,5 kg olduğu düşünülürse, toplam ağırlık yaklaşık 3 milyon ton olacaktır. Bir pilicin %25’inin renderinge girdiği düşünülürse, ortalama rendering miktarı yaklaşık 750 bin ton olarak ortaya çıkmaktadır. Bu 750 bin tonun %40 kadarı tavuk unu olarak elde edildiği ve tavukunun %30 tavuk yağı içerdiği kabul edilirse yıllık üretilecek tavuk yağı miktarı 90 bin ton olarak hesaplanabilmektedir. Elde edilen değerlere bakıldığında, tavuk yağlarının biyodizel üretiminde hammadde kaynağı olarak büyük bir potansiyele sahip olduğu görülmektedir. Türkiye’nin biyodizel üretim kapasitesinin yıllık bir milyon ton olduğu göz önüne alındığında tavuk yağından üretilecek biyodizel miktarı yıllık üretiminin yaklaşık %10’unu karşılayabilecektir.

Tavuk dışındaki diğer et üretiminde kesilen büyükbaş ve küçükbaş hayvanlardan kaynaklanan atıklar da büyük bir potansiyel taşımaktadır. Türkiye’de yılda yaklaşık 10 milyon hayvan et üretimi için kesilmektedir. Bu hayvanların ağırlıklarının yaklaşık yarısını oluşturan, kemik, boynuz ve yağları ekonomik olarak değerlendirilmemekte ve atık olarak ortaya çıkmaktadır. 2012 yılının Ekim-Kasım-Aralık aylarını kapsayan üretim raporuna göre, mezbahalardaki ve kurban bayramında derisi Türk Hava Kurumu’na verilen kesimleri kapsayan kırmızı et üretimi yaklaşık 366 bin ton olmuştur [62] ve hemen hemen aynı miktarda hayvansal kemik ve yağ çöpe atılmaktadır. Kesilen hayvanlardan kemik, işkembe, boynuz ve yağ gibi hayvansal atık çıkmakta ve kemikler haşlanıp yağı ayrılmaktadır. Kalan yağlar ve kemiklerden elde edilen yağlar tavuk yağı gibi belirli bir prosesten geçtikten sonra hayvansal yağ olarak ortaya çıkmaktadır. Hayvansal yağlardan üretilen yemlerin bazı hastalıklara yol açmasından dolayı, büyükbaş hayvanlar için yem olarak kullanılması da yasaklanmıştır [63]. Çıkan bu hayvansal yağların biyodizel olarak kullanılması ve araçlarda yakıt olarak değerlendirilmesi oluşan çevre kirliliğinin önüne rahatlıkla geçebilecektir. Diğer yandan, büyükbaş ve küçükbaş hayvanların kesiminden sonra deri ve derinin yüzülmesinden kaynaklanan atıklar da çevre için büyük problem oluşturmaktadır. Bu artıkların yüksek oranda yağ içermesi biyodizel için alternatif bir hammadde olacağına göstergesidir. 2011 yılında üretilen deri sayısı yaklaşık 8,3 milyon adet olarak gerçekleşmiştir [62].

### 3.1.5. Türkiye’de biyodizel

Ülkemizde biyodizel kullanımının önündeki en büyük engel özel tüketim vergisidir (ÖTV). Bu vergi ile birlikte biyodizel motorinden daha pahalı hale gelmektedir. Ancak Türkiye’de şu an için biyoetanolün veya biyodizelin petrol kökenli yakıtlarla harmanlanan %2’lik kısmı ÖTVden muaf tutulmaktadır. Ülkemizdeki motorin tüketiminin büyüklüğü göz önüne alındığında, motorine %2’lik biyodizel eklenmesinin bile ekonomik açıdan büyük yararlar sağlayacağı düşünülmektedir. Bunun yanında, EPDK tarafından değiştirilen tebliğ ile piyasaya akaryakıt olarak arz edilen motorin türlerinin, yerli tarım ürünlerinden üretilmiş yağ asidi metil esteri (biyodizel) içeriği 1 Ocak 2014’ten itibaren en az %1, 1 Ocak 2015’ten itibaren en az %2 ve 1 Ocak 2016’dan itibaren de en az %3 olacaktır. Yeni gelen düzenleme ile biyoyakıt kullanımının zorunlu hale gelmesi dışa bağımlılık açısından büyük oranda yarar sağlayacaktır.

Tablo 3.7’ye bakıldığında, Enerji Piyasası Düzenleme Kurumu’nun (EPDK) hazırlamış olduğu raporda Türkiye için işleme (biyodizel) üretim kapasiteleri görülmektedir. Yine ilgili raporda bulunan, biyodizel işleme lisansı alan firma sayıları Tablo 3.8’de verilmiştir. 2008 yılından 2012 yılına kadar lisans sayısında bir azalma görülmektedir. 2010 yılı sonunda 45 adet lisanstan 43 adedi biyodizel işleme faaliyeti için alınmıştır. Bu 43 lisansın 6 tanesi ise atık bitkisel yağlardan biyodizel üretimi için temin edilmiştir. Ancak 2011 yılı itibariyle atık bitkisel yağlardan biyodizel üretimi yapan 6 lisans sahibinin lisansı sona ermiş ve böylelikle atık yağdan biyodizel üreten lisans sahibi firma kalmamıştır. 2007-2012 yılları arasında rafinerici ve dağıtıcı lisans sahipleri tarafından ulusal marker ile işaretlenen biyodizel miktarları Tablo 3.9’da verilmiştir.

Tablo 3.7. İşleme (biyodizel) üretim kapasiteleri [15]

	2008	2009	2010	2011
Kapasite (ton/yıl)	1.065.924	918.199	812.200	561.217

Tablolara bakıldığında işleme lisanslarının azalmasıyla biyodizel üretim kapasitesinin de düştüğü görülmektedir. ÖTV engeli ile birlikte, biyodizel üzerine çalışan firmalar kazanç sağlayamamakta ve bu nedenle firmalar lisanslarını iptal

ettirmekte ya da yenilememektedir. Dolayısıyla Türkiye'nin biyodizel üretim kapasitesi de gün geçtikçe azalmaktadır.

Tablo 3.8. İşleme lisansı işlemleri [15]

	2008	2009	2010	2011	2012
Yıl Sonu İtibariyle Güncel Lisans	59	49	45	36	25

Tablo 3.9. Yıllara göre ulusal marker ile işaretlenen biyodizel miktarları [15]

Ürün (m <sup>3</sup> )	2007	2008	2009	2010	2011	2012
Biyodizel	11.622	5.659	728	6.590	12.097	20.225

Türkiye'de birçok firma hala biyodizel üretimi için lisans sahibi olmasına rağmen, biyodizel üretimi gerçekleştirememektedir. Bazı firmalar biyodizel üretiminde standartları yakalayamamaktadır. Yeterli saflıkta alkol kullanılmaması, yıkama esnasındaki sorunlar, kullanılan katalizörlerin kalitesi gibi alt yapı eksiklikleri üretilen biyodizelin kalitesini etkilemektedir. Ayrıca tesis maliyetini düşürmek için, tesis için kullanılan malzemenin biyodizel için uygun olmaması da üretilen biyodizelin kalitesini azaltmaktadır.

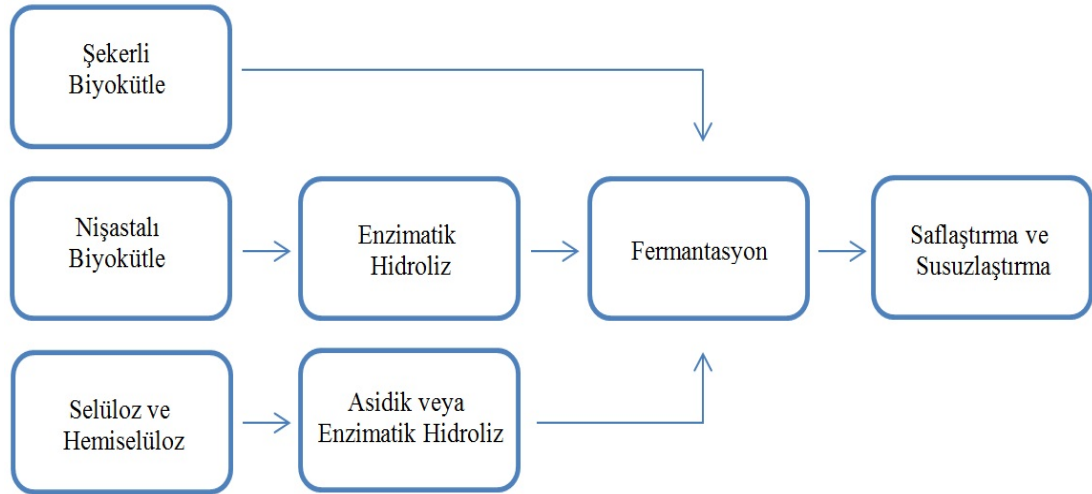
Türkiye'de 2010 ve 2011 yılında biyodizel üretiminde, sadece bir adet lisans sahibi firma faaliyette bulunmuştur. Bu firmaya ait bilgiler Tablo 3.10'da gösterilmiştir. Firmanın satışları arasında biyodizel satışının yanında gliserin satışı da gerçekleştirilmektedir. Gliserin satışında %50-55 gliserin içeren ham gliserin ve %80-85 gliserin içeren kısmı rafine gliserin satışı yapılmaktadır. Biyodizelin 1 Ocak 2014'ten itibaren en az %1 kadar mazota katılma zorunluluğunun getirilmesi ile birlikte biyodizel üretiminin hızlı bir şekilde artacağı düşünülmektedir.

Tablo 3.10. 2010 yılı biyodizel işlemleri [15]

	2010 (ton)
Üretim	7.460
Stok Değişimi	- 1.325
İthalat	0
İhracat	3.011
Dağıtım Lisansı Sahiplerine Satış Miktarı	5.774

### 3.2. Etanol

Günümüzde ulaştırma sektöründe kullanılabilen en dikkat çekici alkoller etanol ve metanoldür. Özellikle etanol bitkisel kökenli üretilebilir olması nedeniyle ön plana çıkmaktadır. Etanol diğer adıyla etil alkol,  $C_2H_5OH$  kimyasal formülüne sahip, renksiz ve su ile karışabilen bir alkoldür. Geleneksel olarak biyoetanol üretimi şekerli hammaddenin maya ile fermantasyonuyla yapılmaktadır. Biyoetanol üretim aşamaları şekil 3.5’de gösterilmiştir. Etanol üretiminde elde edilen alkol normalde %96 saflıktadır. Ancak bu saflık etanolün motorlu araçlarda yakıt olarak kullanılması için yeterli değildir. Etanolün motorlu araçlarda kullanılması için minimum saflık derecesi %99,5 olmalıdır. Bu saflıkta etanol üretimi için konvansiyonel alkol fabrikalarında fermantasyon ünitesinden sonra saflaştırma ve susuzlaştırma üniteleri olmalıdır [11, 64].



şekil 3.5. Etanol üretim aşamaları [11]

#### 3.2.1. Motor yakıtı olarak etanol

Alkoller yüksek oktan sayısına sahip oldukları için daha çok benzinli motorlarda kullanılmaktadır. Alkollerin fiziksel ve termodinamik özellikleri bakımından dizel motorlar için uygun olmadığı görülmektedir. Ancak alkollerin dizel motorlarda kullanımı egzoz emisyonları açısından değerlendirildiğinde olumlu etki yapmaktadır. Dizel motorlarda yakıt olarak motorin-alkol karışımı kullanımı, özellikle, is ve  $NO_x$  emisyonlarını azaltmak için bir yöntem olarak kullanılabilir.



Etanol yakıt özellikleri bakımından benzine benzer özellikler sergilemektedir. Motorin ile yakıt özellikleri açısından karşılaştırma yapabilmek için motorin ve etanolün özellikleri Tablo 3.11’de verilmiştir. Tabloda görüldüğü gibi etanolün yakıt özellikleri motorine kıyasla daha farklıdır. Etanol ve motorin arasındaki en önemli farklardan biri ısı değeridir. Motorinin ısı değeri etanolün yaklaşık bir buçuk katıdır. Etanolün setan sayısı, viskozite ve parlama noktası ise motorine kıyasla daha düşüktür.

Tablo 3.11. Motorin ve etanolün temel yakıt özellikleri [57, 64]

Özellik	Birim	Motorin	Etanol
Molekül Ağırlığı	g.mol <sup>-1</sup>	193,89	46,07
Viskozite (40°C)	mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	2,83	1,17
Karbon-Hidrojen Oranı	% kütlesele	6,8	4,0
Karbon	% kütlesele	86,7	52
Hidrojen	% kütlesele	12,7	13
Oksijen	% kütlesele	-	35
Kaynama Noktası	°C	178-345	78,3
Üst Isıl Değer	MJ.kg <sup>-1</sup>	45,3	29,7
Setan Sayısı	-	42,6	-
Araştırma Oktan Sayısı	-	-	106

Biyodizelin yakıt özellikleri motorine yakın olmakla beraber viskozite ve uçuculuk gibi bazı yakıt özellikleri kısmen daha kötüdür. Biyodizele etanol katılması ile birlikte özellikle biyodizelin viskozite ve uçuculuk gibi özellikleri iyileşmekte ve yakıt özellikleri motorine daha yakın hale gelmektedir.

Dizel motorlarda biyodizel kullanıldığında motorine göre egzozdan daha fazla NO<sub>x</sub> emisyonu atılmaktadır. Biyodizel ve motorin karışımlarında alkol yakıtların kullanımı, özellikle is ve NO<sub>x</sub> emisyonlarını azaltmak için etkin bir yöntem olarak kullanılabilir. Bu nedenlerle birlikte bu doktora tezinde, yakıt olarak biyodizelin yanı sıra biyoetanol de kullanılmıştır.

### 3.2.2. Türkiye’de etanol

Ülkemizde biyoetanol üretimi 2004 yılından itibaren başlamıştır. Günümüzde mevcut durumda biyoetanol üreten 3 firma bulunmaktadır. Bunlardan en büyüklerinden biri Pankobirlik’tir. Pankobirlik Türkiye’nin en büyük biyoetanol üreticisidir. Pankobirlik çatısı altında Çumra Şeker Fabrikası tesisleri içerisinde kurulan biyoetanol tesisinin yıllık üretim kapasitesi 84 milyon litredir [65].

EPDK’nın benzin türlerine ilişkin tebliğ kapsamında yaptığı değişiklik ile birlikte piyasaya akaryakıt olarak arz edilen benzin türlerinin, yerli tarım ürünlerinden üretilmiş etanol içeriği 1 Ocak 2013’ten itibaren en az %2 ve 1 Ocak 2014’ten itibaren de en az %3 olacaktır.

EPDK’nın hazırlamış olduğu raporda [15] 2012 yılında benzin ile harmanlanan etanolün miktarı 8.260 ton olarak belirtilmiştir. 2007-2012 yılları arasında rafinerici ve dağıtıcı lisans sahipleri tarafından ulusal marker ile işaretlenen etanol miktarları Tablo 3.12’de verilmiştir.

Tablo 3.12. Yıllara göre ulusal marker ile işaretlenen etanol miktarları [15]

Ürün (m <sup>3</sup> )	2007	2008	2009	2010	2011	2012
Etanol	15.003	12.909	11.503	12.000	10.885	10.927

Etanolün benzine katılma zorunluluğunun getirilmesi ile birlikte biyoetanol üretimi ve tüketiminin hızlı bir şekilde artacağı tahmin edilmektedir. Böylelikle kısmen de olsa petrol açısından dışa bağımlılığın azalacağı düşünülmektedir.

## **4. MATERYAL VE METOT**

Bu bölümde, ilk olarak atık tavuk yağından ve atık deri yağından laboratuvar şartlarında biyodizel üretimi için kullanılan materyal ve metotlardan bahsedilmiştir. Daha sonraki kısım ise her iki atık yağdan pilot ölçekli biyodizel üretimi için kullanılan materyal ve metotlar sunulmuştur. Son kısımda ise biyodizel, motorin ve etanolün dizel motorlarda yakıt olarak kullanılarak, motor performans, yanma ve egzoz emisyon karakteristiklerinin incelenmesi için kullanılan materyal ve metotlara yer verilmiştir.

### **4.1. Laboratuvar Şartlarında Biyodizel Üretimi**

Pilot tesiste biyodizel üretimine geçmeden önce, atık tavuk yağı ve deri yağından laboratuvar şartlarında biyodizel üretilerek optimum reaksiyon parametreleri belirlenmiştir.

#### **4.1.1. Atık tavuk yağı**

Laboratuvar şartlarında kullanılan tavuk yağı, Sakarya'da bulunan Şenpiliç tavuk kesimhanesinden ücretli olarak alınmıştır. Alınan tavuk yağı içeriğindeki mevcut olabilecek suyun uzaklaştırılması için 110°C'de bir saat boyunca ısıtılmış ve herhangi bir çözünmeyen madde (et veya kemik parçaları gibi) olmaması için filtre edilmiştir. Rendering tesislerinden elde edilen hayvansal yağların serbest yağ asidi (SYA) değeri genellikle %5 ile %25 arasındadır [28]. Yağın içerdiği yüksek miktardaki SYA transesterifikasyon reaksiyonunda baz katalizör kullanılması durumunda sabunlaşmaya neden olabilmektedir. Araştırmacılar transesterifikasyon işleminde baz katalizör kullanabilmek için, biyodizel üretilecek hammaddenin SYA değerinin %1'in altında olmasını önermektedirler [25, 66]. Ön iyileştirme reaksiyonunun amacı yağın SYA değerini önerilen değerin altına indirmektir. Yapılan bu çalışmada kullanılan tavuk yağının SYA değerinin %1'den fazla olması nedeniyle ön iyileştirme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Yağın SYA değeri %1'in

altına düşürüldükten sonra, transesterifikasyon reaksiyonunda farklı baz katalizörler kullanılarak biyodizel üretim reaksiyonları tamamlanmıştır.

#### 4.1.1.1. Atık tavuk yağının özellikleri

Tavuk yağı filtre edildikten sonra viskozite, yoğunluk, su içeriği, ısıl değer ve asit değeri gibi bazı yakıt özellikleri ölçülmüştür. Ölçülen yağ özellikleri Tablo 4.1'de verilmiştir. Yapılan deneylerde kullanılan tavuk yağının asit değerinin 26,89 mg KOH.g<sup>-1</sup> olduğu tespit edilmiştir. Bu da yaklaşık olarak %13,45 SYA seviyesine karşılık gelmektedir. Tavuk yağının yağ asidi dağılımı ise Tablo 4.2'de gösterilmiştir. Tabloda görüldüğü gibi, tavuk yağının büyük kısmını palmitik, oleik ve linoleik yağ asidi oluşturmaktadır. Farklı bitkisel ve hayvansal yağların yağ asidi dağılımı ileriki bölümlerde verilmektedir.

Tablo 4.1. Atık tavuk yağının bazı yakıt özellikleri

Özellik	Birim	Tavuk Yağı
Yoğunluk (15°C)	kg.m <sup>-3</sup>	932
Viskozite (40°C)	mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	59,2
Asit Değeri	mg KOH.g <sup>-1</sup>	26,89
Isıl Değer	MJ.kg <sup>-1</sup>	39,4
Su İçeriği	%kütlesel	0,3

Tablo 4.2. Atık tavuk yağının yağ asidi dağılımı

Yağ	Yağ Asidi Dağılımı (%)						
	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:4
Tavuk	19,82	3,06	6,09	37,62	31,59	1,45	0,37

#### 4.1.1.2. Ön iyileştirme

Ön iyileştirme reaksiyonlarında asit katalizör olarak sülfürik asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Merck marka), hidroklorik asit (HCl, Merck marka) ve sülfamik asit (amidosülfonik asit, H<sub>3</sub>NSO<sub>3</sub>, Merck marka) alkol olarak ise metanol (CH<sub>3</sub>OH, Sigma-Aldrich marka) kullanılmıştır. Katalizör miktarı ve alkol molar oranı yağın SYA içeriğine göre hesaplanmıştır. Ön iyileştirme reaksiyonunda farklı katalizör miktarı, alkol molar oranı ve reaksiyon zamanı kullanılarak bu parametrelerin SYA üzerine etkileri incelenmiştir. Reaksiyonlarda kullanılan katalizör ve alkol miktarları, reaksiyonda kullanılan katalizöre göre farklılık göstermiştir. Bu nedenle, reaksiyonlarda

kullanılan miktarlar ileriki kısımlarda detaylı olarak verilmektedir. Reaksiyon sıcaklığı ve devri olarak 60°C ve 700 d.d<sup>-1</sup> seçilmiş ve hesaplamalar için tavuk yağındaki yağ asitlerinin molekül ağırlıklarının ortalaması alınmıştır. Asit katalizör ve alkol miktarı aşağıdaki örnekteki gibi belirlenmiştir.

Serbest yağ asidi %10 olan bir yağ için 100 gram yağ alındığı durumda:

SYA miktarı =  $100 \times 0,10 = 10$  gram olur.

Bir mol serbest yağ asidinin molekül ağırlığının 280 gram olduğu kabul edildiğinde, yağdaki serbest yağ asidinin mol miktarı şu şekilde belirlenir:

SYA mol miktarı =  $10 / 280 = 0,0357$  mol olur.

Örnek olarak %10 asit katalizör ve 30:1 metanol molar oranı kullanıldığı durumda:

Katalizör miktarı =  $10 \times 0,1 = 1$  gram olur.

Metanol miktarı =  $0,0357 \times 30 \times 32,04$  (metanolün mol ağırlığı) = 34,32 gram olarak hesaplanır.

Yapılan deneyler laboratuvar şartlarında gerçekleştirilmiştir. Belirli miktarda tavuk yağı reaksiyon kabına konulmuş ve 60°C'ye kadar ısıtılmıştır. Daha sonra, önceden hazırlanmış alkol-katalizör karışımı reaksiyon kabına eklenmiş ve belirlenen zaman süresince reaksiyon devam ettirilmiştir. Reaksiyon sonunda karışım ayrışma kabına konulup yaklaşık bir gün boyunca bekletilmiştir. Alkol-su ve katalizör karışımı ayrıştırıldıktan sonra ön iyileştirilmiş tavuk yağı içindeki muhtemel artık su ve alkolün buharlaştırılması için yağ-ester karışımı 110°C'de bir saat boyunca ısıtılmıştır. Daha sonra yağ-ester karışımının asit değeri ölçülmüş ve kaydedilmiştir.

#### **4.1.1.3. Transesterifikasyon**

Transesterifikasyon reaksiyonunda katalizör olarak potasyum hidroksit (KOH, Carlo Erba marka), sodyum hidroksit (NaOH, Merck marka), potasyum metoksit (KOME, metanol içinde %32) ve sodyum metoksit (NaOMe, metanol içinde %30), alkol olarak ise metanol (Sigma-Aldrich marka) kullanılmıştır. Bu çalışmada KOME ve NaOMe katalizörleri Almanya'da bulunan Evonik Şirketi'nden tedarik edilmiştir.

Alkol-yağ molar oranı, tavuk yağının içindeki ön iyileştirilmemiş miktara göre hesaplanmış ve 6:1 seçilmiştir. Katalizör miktarı KOH ve NaOH katalizörleri için yine ön iyileştirilmiş yağın içerisindeki reaksiyona girmeyen ilk yağ miktarının %1'i olarak seçilmiş ve buna da ilgili referanstan [67] alınan nötralizasyon miktarı eklenerek katalizör miktarı hesaplanmıştır. Katalizör ve alkol miktarı aşağıdaki örnekteki gibi belirlenmiştir.

Serbest yağ asidi %10 olan bir yağ için 100 gram yağ alındığı durumda ve serbest yağ asidi değerinin %0,5'e düşürüldüğü kabul edilirse, ön iyileştirilmiş yağın yaklaşık 90 gramı reaksiyona girmeyen yağ olarak dikkate alınır ve transesterifikasyondaki katalizör ve alkol miktarları bu değere göre aşağıdaki şekilde hesaplanır:

Bir mol yağın molekül ağırlığının 850 gram olduğu kabul edildiğinde, yağın mol miktarı şu şekilde belirlenir:

Yağın mol miktarı =  $90 / 850 = 0,1059$  mol olur.

Örnek olarak %1 baz katalizör ve 6:1 metanol kullanıldığı düşünülürse:

Baz katalizör miktarı =  $90 \times 0,01 = 0,9$  gram olur.

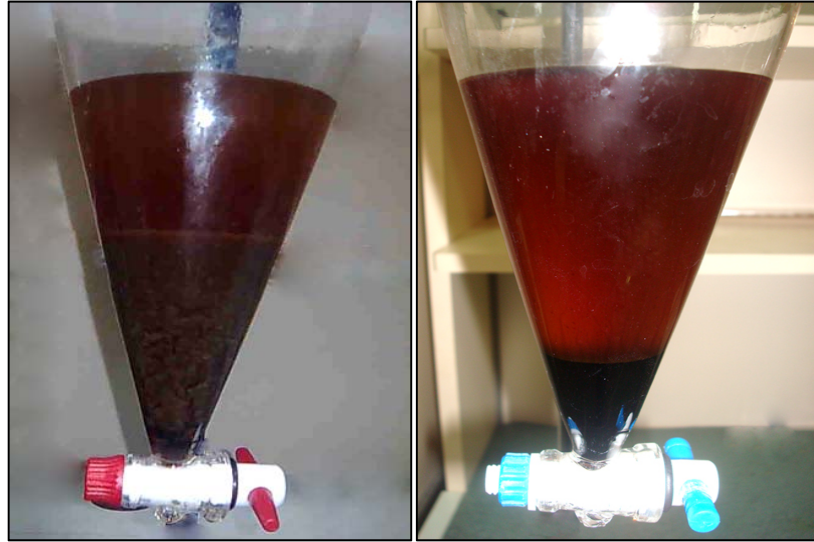
Metanol miktarı =  $0,1059 \times 6 \times 32,04$  (metanolün mol ağırlığı) = 20,36 gram olarak hesaplanır. Katalizör miktarına, nötralizasyon miktarı eklenerek toplam katalizör miktarı belirlenmiştir.

KOMe ve NaOMe katalizörleri için miktarlar ise üretici firma tarafından önerildiği gibi sırasıyla (%SYA x 0,64) + %1,7 ve (%SYA x 0,78) + %2,0 olacak şekilde seçilmiştir. Transesterifikasyon reaksiyonu için takip edilen proses, kullanılan katalizör dışında ön iyileştirme reaksiyonundaki proses ile aynıdır (Şekil 4.1). Bu çalışmada transesterifikasyon reaksiyonları için reaksiyon sıcaklıkları 25°C ve 60°C seçilirken, reaksiyon devri 700 d.d<sup>-1</sup>, reaksiyon süresi ise 1, 2 ve 4 saat olarak seçilmiştir. Reaksiyon süresi sona erdiğinde, karışım reaksiyon kabından alınıp dinlendirme kabında bekletilmiştir. Karışım, ayrışmanın tam olabilmesi için bekletme kabında yaklaşık olarak bir gün boyunca bekletilmiştir (Şekil 4.2). Daha sonra, altta kalan tabaka esterden ayrıştırılmıştır. Şekil 4.3'de gösterildiği gibi, kalan

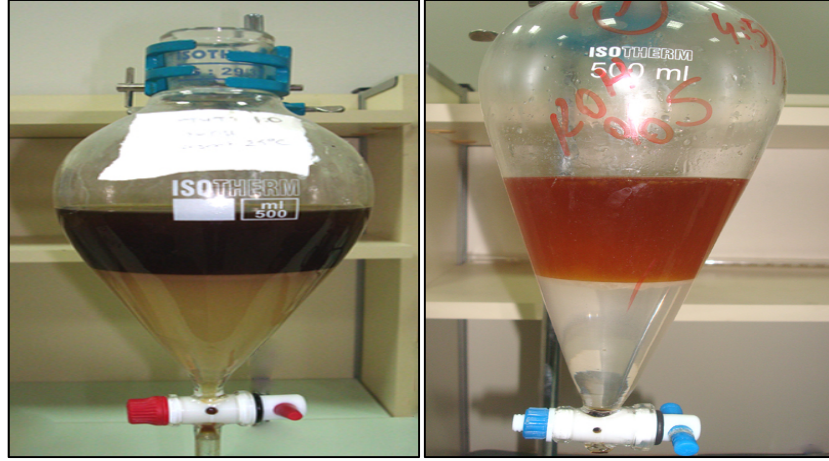
ester saf su ile yıkanmış, yıkama işleminden sonra esterin içindeki fazla alkol ve suyun alınabilmesi için 110°C’de bir saat boyunca kurutma işlemi uygulanmıştır. Bu aşamadan sonra elde edilen ester filtrelenmiş ve yakıt özellikleri belirlenmek üzere buzdolabında saklanmıştır.



Şekil 4.1. Transesterifikasyon reaksiyonunun gerçekleştirilmesi



Şekil 4.2. Transesterifikasyon reaksiyonu sonrası faz ayrışımı



Şekil 4.3. Transesterifikasyon reaksiyonu sonrası yıkama işlemi

#### 4.1.2. Atık deri yağı

Bu tez çalışmasında, biyodizel üretimi için kullanılan deri sanayi atıklarından elde edilmiş deri yağı, İstanbul Deri Organize Sanayi Bölgesi'nde bulunan katı atık işleme tesisinden ücretsiz olarak alınmıştır (Şekil 4.4). Alınan deri yağı içeriğindeki mevcut olabilecek suyun uzaklaştırılması için deri yağı 110°C'de bir saat boyunca ısıtılmış ve herhangi bir çözünmeyen madde (et veya kemik parçaları gibi) olmaması için filtre edilmiştir. Yapılan bu tez çalışmasında kullanılan deri yağının SYA değerinin %1'den fazla olması nedeniyle ön iyileştirme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Yağın SYA değeri %1'in altına düşürüldükten sonra transesterifikasyon reaksiyonunda farklı baz katalizörler kullanılmıştır.



Şekil 4.4. İşletmeden alınan deri yağının ilk hali



#### 4.1.2.1. Atık deri yağının özellikleri

Atık deri yağı filtre edildikten sonra viskozite, yoğunluk, ısıl değer, iyot sayısı, kükürt içeriği ve asit değeri gibi bazı yakıt özellikleri ölçülmüştür. Ölçülen yağ özellikleri Tablo 4.3’de verilmiştir. Yapılan deneylerde kullanılan deri yağının asit değerinin 24,30 mg KOH.g<sup>-1</sup> olduğu tespit edilmiştir. Bu da yaklaşık olarak %12,15 SYA seviyesine karşılık gelmektedir. Deri yağı, ön iyileştirilmiş deri yağı, deri yağı metil ester, bazı hayvansal ve bitkisel yağların yağ asidi dağılımı ise Tablo 4.4’de gösterilmiştir. Tabloda görüldüğü gibi, deri yağının büyük kısmını oleik, palmitik ve stearik yağ asidi oluşturmaktadır.

Tablo 4.3. Atık deri yağının bazı yakıt özellikleri

Özellik	Birim	Deri Yağı
Yoğunluk (25°C)	kg.m <sup>-3</sup>	907,1
Viskozite (40°C)	mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	43,3
Asit Değeri	mg KOH.g <sup>-1</sup>	24,30
Isıl Değer	MJ.kg <sup>-1</sup>	39,6
İyot Sayısı	g I.100g <sup>-1</sup>	75
Kükürt İçeriği	ppm	> 990

#### 4.1.2.2. Ön iyileştirme

Tavuk yağı ile yapılan ön iyileştirme reaksiyonlarında, asit katalizör olarak en iyi sonuçlar H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> katalizörü kullanılarak yapılan reaksiyonlarda elde edilmiştir. Bu nedenle deri yağının ön iyileştirme prosesinde sadece H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanılmıştır. Kullanılan katalizörün markası, alkolün markası ve deri yağının ön iyileştirme prosesi, farklı asit katalizör kullanımı dışında tavuk yağının ön iyileştirme prosesindeki gibidir. Tavuk yağının ön iyileştirme prosesi önceki kısımlarda ayrıntılı olarak verilmiştir. Ön iyileştirme reaksiyonlarında, deri yağı için 2 farklı alkol molar oranı (20:1 ve 30:1) ve 5 farklı sülfürik asit miktarı (%1, %3, %5, %10 ve %15) seçilerek 60°C’de 1 saat süreyle reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir.

Tablo 4.4. Atık deri yağı, ön iyileştirilmiş deri yağı, deri yağı metil ester, bazı hayvansal ve bitkisel yağların yağ asidi dağılımı

Yağ	Yağ Asidi Dağılımı									Kay.
	C14:0	C14:1	C16:0	C16:1	C17:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	
Deri	3,18	1,27	27,25	5,10	0,94	13,23	42,06	2,04	0,16	-
ÖDY*	3,25	1,23	27,80	5,05	0,96	13,27	41,43	2,09	0,16	-
DYME**	3,29	1,23	27,76	4,95	0,97	13,40	41,16	2,19	0,16	-
Deri (I)	4,20	2,16	28,40	8,10	-	10,67	43,83	1,80	-	D34
Deri (II)	3,05	-	20,59	4,60	-	8,36	41,08	2,97	-	D85
Tavuk (I)	0,70	0,20	25,20	7,80	-	5,90	40,50	18,40	0,70	D102
Tavuk (II)	0,50	-	24,00	5,80	-	5,80	38,20	23,80	1,90	D103
Kanola	-	-	3,49	-	-	0,85	64,40	22,30	8,23	D77
Ayçiçek	-	-	6,08	-	-	3,26	16,93	73,73	-	D77
Soya	-	-	10,58	-	0,11	4,76	22,52	52,34	8,19	D32
Sarı Gres	2,43	-	23,24	3,79	1,00	12,96	44,32	6,97	0,67	D32

\*: Ön iyileştirilmiş deri yağı, \*\*: Deri yağı metil ester

#### 4.1.2.3. Transesterifikasyon

Transesterifikasyon reaksiyonunda katalizör olarak KOH (Carlo Erba marka), NaOH (Merck marka), KOMe (Merck Marka, metanol içinde %30-%35) ve NaOMe (Merck Marka, metanol içinde %30), alkol olarak ise metanol (Sigma-Aldrich marka) kullanılmıştır. Alkol-yağ molar oranı, deri yağının içindeki ön iyileştirilmemiş miktara göre hesaplanmış ve 4,5:1, 6,0:1 ve 7,5:1 olarak seçilmiştir. Katalizör miktarı KOH ve NaOH katalizörleri için %0,5, %0,75 ve %1, KOMe ve NaOMe katalizörleri için %0,35, %0,7 ve %1 olarak yine ön iyileştirilmiş yağın içerisindeki reaksiyona girmeyen ilk yağ miktara göre seçilmiş ve bu miktarlara da ilgili referanstan [67] alınan nötralizasyon miktarı eklenerek katalizör miktarı hesaplanmıştır. Deri yağının molekül ağırlığı yağ asidi içeriğine bağlı olarak yaklaşık  $850 \text{ g.mol}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. Transesterifikasyon reaksiyonu için takip edilen proses, kullanılan katalizör dışında ön iyileştirme reaksiyonundaki proses ile aynıdır. Bu çalışmada transesterifikasyon reaksiyonları için reaksiyon sıcaklığı  $60^\circ\text{C}$  seçilirken, reaksiyon süresi ise 1 saat olarak seçilmiştir. Reaksiyon sonrası adımlar ve rafine işlemi tavuk yağının transesterifikasyon sonrası süreci ile aynıdır. Tavuk yağının transesterifikasyon prosesi ve yakıt özelliklerinin belirlenmesi ile ilgili bilgiler önceki kısımlarda detaylı olarak verilmiştir.

## 4.2. Pilot Tesis

Laboratuvar ortamında yapılan çalışmalar ile birlikte büyük ölçekte biyodizel üretimi için optimum reaksiyon şartları belirlenmiştir. Bu reaksiyon şartları altında, yüksek SYA içeren hayvansal yağlardan büyük ölçekte biyodizel üretimi yapabilmek için, Kocaeli Üniversitesi Alternatif Yakıtlar Araştırma Geliştirme ve Uygulama Merkezi'nde (AYARGEM) mevcut bulunan biyodizel pilot tesis kullanılmıştır. Bu kısımda pilot tesiste hayvansal yağlardan biyodizel üretim aşamaları detaylı olarak sunulmuştur.

### 4.2.1. Biyodizel pilot tesisi

Kocaeli Üniversitesi Alternatif Yakıtlar Araştırma Geliştirme ve Uygulama Merkezi'nde mevcut bulunan biyodizel pilot tesisi metoksit tankı, reaktör, gliserin ayrıştırma tankı ve yıkama tankı olmak üzere dört ana gruptan oluşmaktadır (Şekil 4.5). Pilot tesisin şematik resmi Şekil 4.6'da verilmiştir. Pilot tesiste paslanmayı önlemek amacıyla krom malzeme kullanılmıştır.

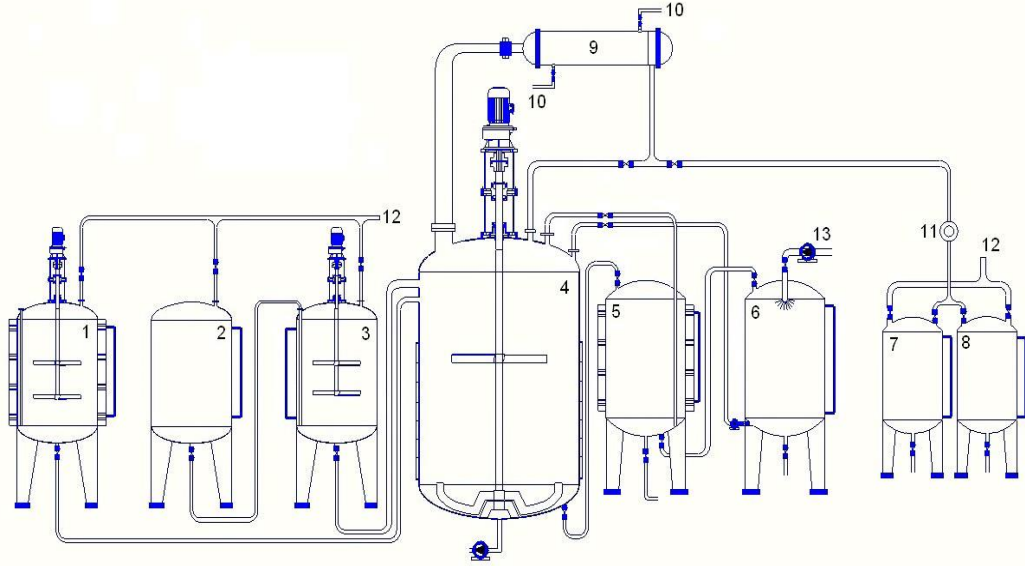


Şekil 4.5. Biyodizel pilot üretim tesisi

### 4.2.2. Pilot tesisin çalışma sistemi

Biyodizel pilot tesisinde yüksek SYA içeren hayvansal yağlardan biyodizel üretilmiştir. Yağın içerdiği yüksek miktardaki SYA transesterifikasyon reaksiyonunda baz katalizör kullanılması durumunda sabunlaşmaya neden olabilmektedir. Bu nedenle hayvansal yağlara öncelikle ön iyileştirme uygulanmıştır.

Yağın SYA değeri %1'in altına düşürüldükten sonra biyodizel üretim süreci baz katalizör kullanılarak tamamlanmıştır.



1. Hammadde tankı, 2. Alkol tankı, 3. Metoksit tankı, 4. Reaksiyon Tankı, 5. 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 pompası bağlantısı, 13. Yıkama suyu girişi

Şekil 4.6. Biyodizel pilot üretim tesisi şematik görünüşü

#### 4.2.2.1. Ön iyileştirme

Ön iyileştirme reaksiyonlarında asit katalizör olarak  $H_2SO_4$  ve alkol olarak metanol kullanılmıştır. Belirlenen miktardaki hayvansal yağ, ana reaksiyon tankına filtre edilerek alınmıştır. Reaksiyon tankında yağın içinde mevcut bulunabilecek suyun uzaklaştırılması için  $110^\circ C$ 'de bir saat boyunca ısıtılmıştır.

İkinci aşamada belirlenen miktarda alkol ve asit katalizör metoksit tankına eklenmiş ve metanol-sülfürik asit karışımı elde edilmiştir. Bu karışım suyu uzaklaştırılan ve sıcaklığı istenilen değere düşen yağın bulunduğu reaksiyon tankına gönderilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı istenilen değere ayarlanmış ve ön iyileştirme reaksiyonu belirlenen süre içerisinde bitirilmiştir.

Ön iyileştirme reaksiyonu bittikten sonra, ester-yağ-alkol-su-asit katalizör karışımı reaksiyon tankından ayırıştırma tankına gönderilmiştir. Bu karışımdaki alkol-su-asit katalizör tabakası ayırıştırma tankında ayırıştırılmıştır. Ön iyileştirilmiş yağ ve ester karışımı transesterifikasyon reaksiyonuna geçmeden önce içinde mevcut bulunabilecek suyun uzaklaştırılması için tekrar ana reaksiyon tankına

gönderilmiştir. Burada bir saat boyunca ester-yağ karışımı ısıtılarak suyu uzaklaştırılmıştır. Daha sonra ester-yağ karışımının SYA değeri belirlenerek kayıt edilmiştir. Eğer yağın SYA değeri %1'in üzerinde ise ikinci bir ön iyileştirme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Böylelikle ön iyileştirme reaksiyonları tamamlanmıştır.

#### **4.2.2.2. Transesterifikasyon**

İkinci aşamadaki reaksiyonda, asit değeri istenilen değere düşen yağ-ester karışımı transesterifikasyon reaksiyonuna tabi tutulmuştur. Transesterifikasyon reaksiyonunda katalizör olarak KOH, alkol olarak ise metanol kullanılmıştır. Alkol-yağ molar oranı, hayvansal yağın içindeki ön iyileştirilmemiş miktara göre hesaplanmıştır.

Transesterifikasyon reaksiyonu için alkol-katalizör karışımı yine metoksit tankında hazırlanmıştır. Belirli miktarda alkol metoksit tankına eklenmiştir. Burada yine belirli miktarda KOH eklendikten sonra metanol-baz katalizör karışımı elde edilmiştir. Bu karışım ön iyileştirilmiş ve sıcaklığı istenilen değere düşen yağ-ester karışımının bulunduğu reaksiyon tankına transfer edilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı istenilen değere ayarlanmış ve transesterifikasyon reaksiyonu belirlenen süre içerisinde bitirilmiştir. Transesterifikasyon reaksiyonu sona erdiğinde ester-gliserin-alkol karışımı ayırıştırma tankına gönderilmiştir. Burada ayırışma için bir gün boyunca bekledikten sonra, gliserin tabakası alt kısımdan alınmıştır. Bu aşamadan sonra yıkama prosesine geçilmiştir.

Transesterifikasyon sonrası biyodizel içinde kalabilecek katalizör artıkları ve alkolün uzaklaştırılabilmesi için biyodizel yıkama işlemine tabi tutulmaktadır. Ayırıştırma tankında bulunan biyodizel saflaştırma amacıyla yıkama tankına gönderilmiştir. Burada istenilen sıcaklıkta ve miktarda su ile yıkama yapılabilmektedir. Yıkama suyunun miktarı esterın yarısı kadar iken, yıkama suyu sıcaklığı 50-60°C arasında seçilmiştir. Yıkama işleminden sonra, yıkanan ester ana reaksiyon tankına gönderilmiştir. Burada ester ısıtılarak kalan su ve alkol uzaklaştırılmıştır. Rafine işlemi tamamlandıktan sonra nihai ürün pompası yardımıyla biyodizel son kez filtre edilerek yakıt deposuna gönderilmiştir. Daha sonra üretilen yakıtın özellikleri belirlenerek uluslararası standartlara uygunluğu kontrol edilmiştir.

### 4.2.3. Pilot tesiste biyodizel üretimi

Pilot tesiste biyodizel üretimine geçmeden önce, atık tavuk yağı ve deri yağından laboratuvar şartlarında biyodizel üretilerek optimum reaksiyon parametreleri belirlenmiştir. Belirlenen bu şartlara göre, hayvansal yağlardan pilot üretim tesisinde biyodizel üretilmiştir.

#### 4.2.3.1. Atık tavuk yağından biyodizel üretimi

Daha önceki kısımlarda görüleceği üzere, laboratuvar şartlarında kullanılan tavuk yağı, Sakarya'da bulunan Şenpiliç tavuk kesimhanesinden alınmıştır. Ancak pilot tesiste biyodizel üretimi için gerekli olan tavuk yağı Şenpiliç tesislerinden temin edilememiştir. Bu nedenle, pilot tesiste biyodizel üretimi için kullanılan hayvansal yağ Beypiliç Bolu tesislerinde bulunan rendering tesisinden elde edilmiştir. Alınan tavuk yağı, içeriğindeki mevcut olabilecek suyun uzaklaştırılması için pilot tesisin ana reaksiyon tankında 110°C'de bir saat boyunca ısıtılmış ve herhangi bir çözünmeyen madde (et veya kemik parçaları gibi) olmaması için filtre edilmiştir. Yapılan çalışmada kullanılan iki aşamalı ön iyileştirme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Yağın SYA değeri %1'in altına düşürüldükten sonra transesterifikasyon reaksiyonuna geçilmiştir.

Tavuk yağı filtre edildikten sonra viskozite, yoğunluk, su içeriği, kükürt içeriği, peroksit değeri, iyot değeri, ısıl değer ve asit değeri gibi bazı yakıt özellikleri ölçülmüştür. Ölçülen yağ özellikleri Tablo 4.5'de verilmiştir. Tavuk yağının yağ asidi dağılımı ise Tablo 4.6'da gösterilmiştir. Daha önce, laboratuvar şartlarında yapılan deneylerde kullanılan tavuk yağının asit değerinin 26,89 mg KOH.g<sup>-1</sup> olduğu belirlenmiştir. Ancak pilot tesiste biyodizel üretimi için kullanılan tavuk yağının asit değerinin 52,30 mg KOH.g<sup>-1</sup> olduğu tespit edilmiştir. Bu da yaklaşık olarak %26,15 SYA seviyesine karşılık gelmektedir.

Ön iyileştirme reaksiyonlarında asit katalizör olarak H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanılmıştır. Katalizör miktarı ve alkol molar oranı yağın SYA içeriğine göre hesaplanmıştır. Laboratuvar şartlarında kullanılan tavuk yağı ile pilot tesisteki üretimde kullanılacak yağın farklı asit değerlerine sahip olmasından dolayı, yeniden laboratuvar şartlarında ön iyileştirme reaksiyonları gerçekleştirilmiştir.

Tablo 4.5. Pilot tesiste kullanılan atık tavuk yağının bazı yakıt özellikleri

Özellik	Birim	Tavuk Yağı
Yoğunluk (15°C)	kg.m <sup>-3</sup>	937,6
Viskozite (40°C)	mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	53,8
Asit Değeri	mg KOH.g <sup>-1</sup>	52,30
Isıl Değer	MJ.kg <sup>-1</sup>	38,4
Kükürt İçeriği	ppm	135
Su İçeriği	% kütleli	0,4
Peroksit Değeri	meq.kg <sup>-1</sup>	56,7
İyot Değeri	g I.100 g <sup>-1</sup>	85

Tablo 4.6. Pilot tesiste kullanılan atık tavuk yağının yağ asidi dağılımı

Yağ	Yağ asidi dağılımı									
	14:0	16:0	16:1	17:0	18:0	18:1	18:2	18:3	20:4	21:0
Tavuk Yağı	0,5	19,8	3,8	0,4	6,1	34,6	30,9	2,9	0,4	0,3

Ön iyileştirme reaksiyonunda daha önceki laboratuvar şartlarında belirlenen miktarlar dikkate alınarak katalizör miktarı sabit tutulmuş ve alkol molar oranı değiştirilerek ön iyileştirme reaksiyonu sonucu yağın SYA değerindeki azalma incelenmiştir. Reaksiyon sıcaklığı 60°C, reaksiyon devri 300 d.d<sup>-1</sup>, reaksiyon süresi olarak 1 saat seçilmiş ve hesaplamalar için tavuk yağındaki yağ asitlerinin molekül ağırlıklarının ortalaması alınmıştır. Belirli miktarda tavuk yağı reaksiyon kabına konulmuş ve 60°C'ye kadar ısıtılmıştır. Daha sonra, önceden hazırlanmış alkol-katalizör karışımı reaksiyon kabına eklenmiş ve belirlenen zaman süresince reaksiyon devam ettirilmiştir. Reaksiyon sonunda karışım ayırma kabına konulup yaklaşık bir gün boyunca bekletilmiştir. Alkol-su-katalizör karışımı ayrıştırıldıktan sonra ön iyileştirilmiş tavuk yağı içindeki muhtemel artık su ve alkolün buharlaştırılması için yağ-ester karışımı 110°C'de bir saat boyunca ısıtılmıştır. Daha sonra yağ-ester karışımının asit değeri ölçülmüş ve kaydedilmiştir. Pilot tesiste biyodizel üretimi için kullanılan yağın SYA değerinin tek aşamalı ön iyileştirme sonucu %1'in altına düşürülebilmesi nedeniyle iki aşamalı ön iyileştirme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Laboratuvar şartlarında tavuk yağının SYA değerinin %1'in altına düşürülmesinden sonra, belirlenen optimum ön iyileştirme parametrelerine göre pilot tesiste ön iyileştirme reaksiyonlarına geçilmiştir. Pilot tesiste ön iyileştirme

reaksiyonları önceki kısımlarda belirtildiği gibi gerçekleştirilmiş ve transesterifikasyon reaksiyonlarına geçilmiştir.

Pilot tesiste yağın SYA %1'in altına düşürüldükten sonra, transesterifikasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Transesterifikasyon reaksiyonlarında kullanılan parametreler laboratuvar şartlarında belirlenen optimum koşullara göre belirlenmiştir. Bu reaksiyonlarda katalizör olarak KOH, alkol olarak ise metanol kullanılmıştır. Alkol-yağ molar oranı, tavuk yağının içindeki ön iyileştirilmemiş miktara göre hesaplanmış ve 6:1 seçilmiştir. Yağın molekül ağırlığı yağ asidi dağılımına göre hesaplanmış ve yaklaşık  $865 \text{ g.mol}^{-1}$  olarak belirlenmiştir. Katalizör miktarı KOH için ön iyileştirilmiş yağın içerisindeki reaksiyona girmeyen ilk yağ miktarının %1'i olarak seçilmiş ve buna da ilgili referanstan [67] alınan nötralizasyon miktarı eklenerek katalizör miktarı hesaplanmıştır. Transesterifikasyon reaksiyonu için takip edilen proses, kullanılan katalizör dışında ön iyileştirme reaksiyonundaki proses ile aynıdır. Pilot tesiste transesterifikasyon için reaksiyon sıcaklığı  $60^{\circ}\text{C}$  seçilirken, reaksiyon süresi ise 4 saat olarak seçilmiştir. Pilot tesiste transesterifikasyon reaksiyonları önceki kısımlarda açıklandığı gibi gerçekleştirilmiştir.

#### **4.2.3.2. Atık deri yağından biyodizel üretimi**

Pilot tesiste biyodizel üretimi için kullanılan deri sanayi atıklarından elde edilmiş deri yağı, laboratuvar şartlarında kullanılan deri yağında olduğu gibi İstanbul Deri Organize Sanayi Bölgesi'nde bulunan katı atık işleme tesisinden alınmıştır. Alınan deri yağı içeriğindeki mevcut olabilecek suyun uzaklaştırılması için deri yağı pilot tesisin reaksiyon tankında  $110^{\circ}\text{C}$ 'de bir saat boyunca ısıtılmış ve herhangi bir çözünmeyen madde (et veya kemik parçaları gibi) olmaması için filtre edilmiştir. Tavuk yağında olduğu gibi, öncelikle ön iyileştirme reaksiyonu gerçekleştirilmiş daha sonra transesterifikasyon reaksiyonuna geçilmiştir.

Deri yağı kurutulduktan ve filtre edildikten sonra viskozite, yoğunluk, su içeriği, kükürt içeriği, peroksit değeri, iyot değeri, ısıl değer ve asit değeri gibi bazı yakıt özellikleri ölçülmüştür. Ölçülen yağ özellikleri Tablo 4.7'de, yağ asidi dağılımı ise Tablo 4.8'de verilmiştir.



Daha önce laboratuvar şartlarında yapılan deneylerde kullanılan deri yağının asit değerinin 24,30 mg KOH.g<sup>-1</sup> olduğu tespit edilmiştir. Pilot tesiste biyodizel üretimi için kullanılan deri yağının asit değerinin 24,70 mg KOH.g<sup>-1</sup> olduğu belirlenmiştir. Bu da yaklaşık olarak %12,35 SYA seviyesine karşılık gelmektedir. Görüldüğü üzere, laboratuvar şartlarında daha önce kullanılan deri yağı ile pilot tesiste kullanılan deri yağının asit değeri birbirlerine oldukça yakındır.

Tablo 4.7. Pilot tesiste kullanılan atık deri yağının bazı yakıt özellikleri

Özellik	Birim	Deri Yağı
Yoğunluk (25°C)	kg.m <sup>-3</sup>	907,6
Viskozite (40°C)	mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	51,3
Asit Değeri	mg KOH.g <sup>-1</sup>	24,70
Isıl Değer	MJ.kg <sup>-1</sup>	39,6
Kükürt İçeriği	ppm	> 990
Su İçeriği	% kütleli	0,3
Peroksit Değeri	meq.kg <sup>-1</sup>	4,2
İyot Değeri	g I.100 g <sup>-1</sup>	52

Tablo 4.8. Pilot tesiste kullanılan atık deri yağının yağ asidi dağılımı

Yağ	Yağ asidi dağılımı											
	14:0	14:1	15:0	16:0	16:1	17:0	17:1	18:0	18:1	18:2	18:3	20:1
Deri Yağı	3,1	1,4	0,4	26,0	6,5	0,9	0,9	11,4	45,8	2,5	0,3	0,3

Deri yağının ön iyileştirme prosesinde katalizör olarak sülfürik asit ve alkol olarak ise metanol kullanılmıştır. Pilot tesiste ön iyileştirme reaksiyonları, tek aşamalı olması dışında tavuk yağının ön iyileştirme prosesindeki gibidir. Ön iyileştirme ve transesterifikasyon reaksiyonlarında kullanılan parametreler laboratuvar şartlarında belirlenen optimum koşullara göre seçilmiştir. Ön iyileştirme reaksiyonları için yağın SYA içeriğine göre %10 sülfürik asit ve 30:1 metanol-SYA molar oranı parametreleri seçilmiştir. Pilot tesisteki deri yağından biyodizel üretiminde ön iyileştirme reaksiyonları için reaksiyon sıcaklığı 60°C seçilirken, reaksiyon süresi ise 1 saat olarak seçilmiştir.

Transesterifikasyon reaksiyonunda katalizör olarak KOH, alkol olarak ise metanol kullanılmıştır. Alkol-yağ molar oranı, deri yağının içindeki ön iyileştirilmemiş miktara göre hesaplanmış ve 7,5:1 olarak seçilmiştir. Yağın molekül ağırlığı yağ asidi dağılımına göre hesaplanmış ve yaklaşık 850 g.mol<sup>-1</sup> olarak belirlenmiştir.

Katalizör miktarı, KOH katalizörü için %1 olarak ön iyileştirilmiş yağın içerisindeki reaksiyona girmeyen ilk yağ miktarına göre seçilmiş ve bu miktarlara da ilgili referanstan [67] alınan nötralizasyon miktarı eklenerek katalizör miktarı hesaplanmıştır.

Transesterifikasyon reaksiyonu için takip edilen proses, kullanılan katalizör dışında ön iyileştirme reaksiyonundaki proses ile aynıdır. Pilot tesisteki deri yağından biyodizel üretiminde transesterifikasyon reaksiyonları için reaksiyon sıcaklığı 60°C seçilirken, reaksiyon süresi ise 1 saat olarak seçilmiştir. Reaksiyon sonrası adımlar ve rafine işlemi tavuk yağının transesterifikasyon sonrası süreci ile aynıdır. Tavuk yağının transesterifikasyon prosesi ve yakıt özelliklerinin belirlenmesi ile ilgili bilgiler önceki kısımlarda detaylı olarak verilmiştir. Ayrıca pilot tesiste ön iyileştirme ve transesterifikasyon prosesi önceki kısımlarda ayrıntılı olarak incelenmiştir.

#### **4.3. Yakıt Özelliklerinin Belirlenmesi**

Transesterifikasyon parametrelerinin yakıt özelliklerine etkisinin incelenebilmesi için üretilen biyodizellerin uluslararası biyodizel standartlarında bulunan yakıt özellikleri belirlenmiştir. Yakıt testleri Kocaeli Üniversitesi Otomotiv ABD Yakıt Laboratuvarı'nda, Kocaeli Üniversitesi Alternatif Yakıtlar Araştırma-Geliştirme ve Uygulama Merkezi'nde ve TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Enerji Enstitüsü'nde yapılmıştır.

Biyodizel üretiminde kullanılan hammaddenin içeriğini gösteren en temel özelliklerinden bir tanesi yağ asidi dağılımıdır. Kullanılan yağların ve üretilen biyodizellerin yağ asidi dağılımları IUPAC 2.301 standart test metoduna göre belirlenmiştir.

Biyodizelin üretim maliyetini doğrudan etkileyen ve belirlenmesi gereken en önemli parametrelerden biri ester eldesidir. Bu çalışma için ester eldesi, transesterifikasyon sonucu elde edilen ester miktarının, transesterifikasyon reaksiyonu için kullanılmış ön iyileştirilmiş tavuk yağının miktarına bölünmesi ile hesaplanmıştır.

Transesterifikasyon reaksiyonundan sonra elde edilen esterde, monogliserit, digliserit ve trigliserit gibi yağın reaksiyona girmeden önce içerdiği bazı bileşikler

bulunabilmektedir. Ayrıca, transesterifikasyon reaksiyonu aşamalı bir reaksiyon olduğu için, trigliserit parçalanarak ara ürün olan digliserit ve monogliseride dönüşmektedir [68]. Bunun yanında, transesterifikasyon sonrası ester ve gliserinin tam olarak ayrıştırılmamasından dolayı ve yetersiz yıkamadan dolayı da ester içinde gliserin kalabilmektedir.

Toplam gliserin, serbest ve bileşik gliserinin toplamıdır. Serbest gliserin biyodizel üretim prosesinde gliserin kısmının yetersiz ayrıştırılması sonucu kalan gliserindir. Aynı zamanda, kalan gliserinin uzun zamanlı bekletilmesi durumunda oluşan hidroliz sonucunda da serbest gliserin oluşmaktadır [69]. Bileşik gliserin ise reaksiyon sonrası esterde kalan monogliserit, digliserit ve trigliseritlerin toplamına eşittir [70]. Toplam ve serbest gliserin transesterifikasyon reaksiyonunun tamlığını gösteren ve yakıtın ticari uygulamalar için hazır olup olmadığını belirlemek için bilinmesi gereken en önemli yakıt özellikleridir. Bu değerlerin yüksek olması motorun çalışmasını olumsuz yönde etkileyecektir [71, 72]. Monogliserit, digliserit ve trigliserit değerleri için EN 14214 biyodizel standartlarında belirli bir sınır değer varken (sırasıyla %0,8, %0,2 ve %0,2), ASTM D6751 biyodizel standardında böyle bir sınır değer yoktur. Mono-di-tri gliserit, toplam-serbest gliserin ölçümleri EN 14105 standart test metoduna göre yapılmıştır. Monogliserit, digliserit, trigliserit, toplam ve serbest gliserin gibi yakıt özelliklerinin yanında biyodizelin ester içeriği özelliği yakıtın saflığı hakkında bilgi veren ve EN 14214 biyodizel standartlarında bulunan bir özelliktir. Ester içeriği değerleri EN 14103 standart test metoduna göre ölçülmüştür.

Yoğunluk motor performansını doğrudan etkileyen önemli bir yakıt özelliğidir. Yakıt atomizasyonu, setan sayısı ve ısıl değer gibi birçok performans karakteristiği yoğunluk ile ilişkilidir [73, 74]. Yakıt enjeksiyon sistemleri yakıtı hacimsel olarak ölçmektedir. Bu nedenle, yakıtın yoğunluğunun değişmesi, farklı kütlede yakıt enjekte edilmesine neden olacak ve bu da dolayısıyla motor çıkış gücünü etkileyecektir [75]. Biyodizelin yoğunluğu genel olarak 860 ile 900 kg.m<sup>-3</sup> arasında değişmektedir. Birçok çalışmada, biyodizelin yoğunluğunun pek değişmediği görülmüştür. Bu sonucun, kullanılan metanol ve yağın yoğunluklarının, oluşan esterlerin yoğunluğuyla birbirine çok yakın olmasından kaynaklandığı

düşünülmektedir. Yoğunluk değerleri 15°C'de ve ASTM D4052 standart test metoduna göre belirlenmiştir.

Özellikle viskozite olmakla birlikte bazı fiziksel yakıt özellikleri biyodizelin dizel motorlarında kullanılmasını sınırlamaktadır [26]. Viskozite atomizasyon kalitesini, yakıt damlacık çapını ve penetrasyonunu dolayısıyla yanma kalitesini etkilemektedir [76-78]. Yüksek viskozite zayıf yakıt atomizasyonuna, eksik yanmaya, yakıt enjektörlerinin tıkanmasına, sekman karbonlaşmasına ve yakıtın motor yağı ile karışmasına sebep olmakta, düşük viskozite ise yakıt sisteminde kaçaklara neden olmaktadır. Ayrıca yüksek viskozite, yakıtı pompalamak için gerekli olan enerjiyi arttırmakta ve yakıt pompası elemanlarının aşınmasına sebep olmaktadır [26, 79, 80]. Bitkisel ve hayvansal yağların viskoziteleri motorine kıyasla oldukça yüksektir [58]. Zaten transesterifikasyon reaksiyonunun esas amaçlarından biri yağların viskozitelerini standart değerlere düşürebilmektir. Viskozite ölçümleri 40°C'de ve ASTM D445 standart test metoduna göre gerçekleştirilmiştir.

Transesterifikasyon reaksiyonunda stokiometrik alkol-yağ molar oranı 3:1'dir. Ancak stokiometrik oranın artırılmasıyla birlikte daha yüksek ürün eldeleri sağlanabilmektedir. Kullanılan fazla alkol biyodizel üretim prosesinde biyodizelden uzaklaştırılmalıdır. Çünkü biyodizel içeriğinde kalan alkol biyodizelin parlama noktasını düşürmektedir. Ayrıca biyodizel içeriğindeki artık alkol yakıt pompasını, pompa elemanlarını ve contaları etkileyecek, bu da özellikle alüminyum üzerinde metal korozyonuna neden olacaktır [72, 81]. Metanol içeriği ölçümleri EN 14110 standart test metoduna göre yapılmıştır.

Biyodizelin motorine kıyasla en üstün özelliklerinden biri de parlama noktasının oldukça yüksek olmasıdır. Parlama noktası genelde yakıtın depolanması ve güvenliği ile ilgili olmakla birlikte motor performansı üzerinde etkin bir değişiklik meydana getirmemektedir. Ayrıca parlama noktasındaki değişimler yanma karakteristiklerini de pek fazla etkilememektedir [82, 83]. Biyodizelin parlama noktası Avrupa ve Amerika standartlarına göre sırasıyla 101°C ve 130°C olmalıdır. Motorinin EN 590 standartlarına göre parlama noktası ise minimum 55°C'dir. Bu da güvenlik açısından biyodizeli motorine kıyasla çok daha güvenli hale getirmektedir. Parlama noktası değerleri ASTM D93 standart test metoduna göre belirlenmiştir.

Yakıtın akma noktası veya soğuk filtre tıkanma noktası belirlenmesi gereken önemli özelliklerindedir. Çünkü bu özellikler, yakıtın soğuk iklim şartlarında kullanılabilirliğini doğrudan etkileyecektir. Akma noktası ve soğuk filtre tıkanma noktası uluslararası biyodizel standartlarında coğrafi konuma ve mevsime göre farklılık göstermektedir. Bir bitkisel veya hayvansal yağın doymuşluk derecesini belirleyebilmek için belirlenen diğer bir özellik de iyot sayısıdır. İyot sayısı, ASTM D6751 standartlarında bulunmaz iken, EN 14214 standartlarında maksimum 120 olacak şekilde sınırlandırılmıştır. Akma noktası, soğuk filtre tıkanma noktası ve iyot sayısı ölçümleri sırasıyla ASTM D97, ASTM D6371 ve EN 14111 standart test metoduna göre gerçekleştirilmiştir.

Asit değeri yakıtın içinde bulunan asit miktarını belirlemek için kullanılmaktadır. Bu özellik hem yakıtın ömrü hakkında bilgi vermekte hem de yakıt kalitesinin bir göstergesi olmaktadır. Biyodizelin asit değeri, hem Avrupa hem de Amerika biyodizel standartlarında  $0,5 \text{ mg KOH.g}^{-1}$  olarak belirlenmiştir. Eğer üretilen biyodizellerin asit değerleri bu standart değerlerin üstünde olursa, bu durum yakıt sisteminde tortulara neden olacak, böylelikle yakıt pompası ve yakıt filtresinin ömrünü azaltacaktır [72]. Asit değeri ölçümleri AOCS Cd-3a-64 standart test metoduna göre yapılmıştır.

Bir yakıtın bakır şerit korozyon özelliği, o yakıtın bakır malzemede neden olduğu korozyonun derecesini ölçmek için belirlenmektedir. Diğer taraftan, bu özellik yakıtın içinde kalan asit miktarının da bir göstergesidir. Yani yakıtın içerdiği yüksek miktarlardaki SYA veya asit içeriği bu test için standart dışı değerlere neden olacaktır [68, 79]. Bunun yanında ASTM D130 standart test metodunda, yakıt bünyesindeki sülfür içeriğinin de bazı metaller üzerinde korozyon etkisi olabileceğini belirtilmektedir. Bakır şerit korozyon özelliği EN 14214 ve ASTM D6751 standartlarında farklı limitlerde verilmiştir. EN 14214 standardında minimum No 1 iken, ASTM D6751 standardında bu değer No 3'tür. Bakır şerit korozyon değerleri ASTM D130 standart test metoduna göre ölçülmüştür.

Isıl değer, bir yakıttan elde edilebilecek enerji miktarının ölçümüdür. Yakıtın ısı değeri doğrudan yakıt tüketimine etki etmektedir. Biyodizelin ısı değeri motorine kıyasla biraz daha düşüktür. Biyodizelin ısı değeri, sahip olduğu kimyasal yapıya

göre değişiklik göstermektedir. Zincir uzunluğunun ve doymuşluğunun artmasıyla ısıl değeri artmaktadır [56, 84, 85]. Isıl değer EN 14214 ya da ASTM D6751 biyodizel standartlarında belirtilmemiştir. Ancak motorin ile yakıt tüketiminin karşılaştırılması için kullanılmaktadır. Bunun yanında bu standartlarda belirtilmemesine rağmen, ısıtma amaçlı yakıtlar için kullanılan EN 14213 standardında  $35.000 \text{ kJ.kg}^{-1}$  olarak belirlenmiştir. Isıl değer ölçümleri ASTM D240 standart test metoduna göre gerçekleştirilmiştir.

Bir yakıtın karbon depoziti oluşturma eğilimini belirleyebilmek için, o yakıta karbon kalıntısı testi yapılmaktadır. Bu test, yakıtın motorda kullanılması sonucu oluşacak karbonun tam olarak göstergesi olmasa da, tahmini bir yaklaşım olarak düşünölebilmektedir. Karbon kalıntısı değeri ölçümleri ASTM D4530 standart test metoduna göre yapılmıştır. Yakıtın içinde mevcut olabilecek su, metal parçalarda korozyon oluşturabilmektedir. Bu nedenle motorlarda kullanılacak yakıtın su içeriğinin de bilinmesi gereklidir. Su içeriği değerleri EN ISO 12937 standart test metoduna göre ölçölmüştür.

Biyodizelin oksitlenme stabilitesi, motorine kıyasla daha kötüdür. Bu nedenle biyodizel motorin ile karşılaştırıldığında, çok daha çabuk yaşlanmaktadır. Bu çalışmada, oksitlenme stabilitesi değerleri PetroOXY's Rapid Small Scale Oxidation Test (RSSOT) cihazı ile ASTM D7545 standartlarına göre ölçölmüştür. Bu metot ASTM tarafından onaylanmasına rağmen, birim olarak ASTM D6751 biyodizel standartlarında yer almamıştır.

İçten yanmalı motorlarda kullanılan yakıtların kükört içeriği, motorda aşınmalara veya depozit oluşumlarına neden olabilmektedir. Bunun yanında, yakıtların içindeki kükört çevre ve insan sağlığı açısından oldukça önemlidir. Çünkü içten yanmalı motorlarda kullanılması ile birlikte insan sağlığına zararlı egzoz emisyonlarına neden olmaktadır. Kükört içeriği EN 14214 biyodizel standartlarında maksimum 10 ppm olarak belirlenmişken, ASTM D6751 biyodizel standartlarında S15 (maksimum 15 ppm) ve S500 (maksimum 500 ppm) olmak üzere iki farklı şekilde sınırlandırılmıştır. He ve arkadaşları, biyodizel üretiminde kullanılan atık hayvansal veya bitkisel yağların protein gibi kükört içeren bazı bileşikler içermesinden dolayı, bu yağların kükört içeriğinin yüksek olabileceğini belirtmiştir [86]. Bunun yanında, biyodizelin

rafine aşamasında su ile yıkama işlemi yapılırken kükürdün ayrıştırılması çok önemli yer tutmaktadır. Özellikle de ön iyileştirme uygulanan reaksiyonlarda, kükürdün ayrıştırılması daha da önemli hale gelmektedir. Ancak bu araştırmacılar yapmış oldukları çalışmada, sülfürik asit kullanılarak yapılan ön iyileştirme ile ön iyileştirilmiş yağın içerisine karışan kükürdün önemli miktarda olmadığını tespit etmişlerdir. Bu çalışmada kullanılan kükürt ölçüm cihazının maksimum ölçebildiği değer 990 ppm olarak sınırlandırılmıştır. Biyodizel üretiminde kullanılan deri yağının ve ön iyileştirilmiş deri yağının kükürt içeriği 990 ppm'den daha yüksek olarak belirlenmiştir. Cihazının maksimum ölçüm değeri nedeniyle, ön iyileştirme reaksiyonunun kükürt içeriği üzerine etkisi incelenememiştir. Kükürt içeriği ölçümleri ASTM D2622 standart test metoduna göre yapılmıştır.

#### 4.4. Motor Performans, Yanma ve Egzoz Emisyon Testleri

Pilot tesiste biyodizel üretim aşamasından sonra, üretilen yakıtlar saf halde, motorin ve etanol ile karıştırılarak içten yanmalı bir dizel motorda test edilmiş, motor performans, yanma ve egzoz emisyon karakteristikleri belirlenmiştir.

##### 4.4.1. Motor test sistemi

Motor testleri dört zamanlı, 6 silindirli, direkt püskürtmeli Ford marka turbo dizel bir motorda yapılmıştır. Motorun yakıt pompası sıra tipi yüksek basınç pompasıdır. Enjektörler ise çok delikli tip enjektörlerdir. Testlerde kullanılan dizel motorunun fabrika çıkış teknik özellikleri Tablo 4.9'da verilmiştir.

Tablo 4.9. Testlerde kullanılan dizel motorun teknik özellikleri

Motor	6 litre Ford Cargo
Tipi	Direkt 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 tipi
Enjektör Açılma Basıncı	197 bar
Maksimum Güç	136 kW – 2400 d.d <sup>-1</sup>
Maksimum Moment	650 Nm – 1400 d.d <sup>-1</sup>
Püskürtme Sırası	1-5-3-6-2-4

Motor testlerine başlamadan önce, pistonlar, sekmanlar, silindir kapağı, kapak contası, enjektörler gibi motor ekipmanları ve kısımları kontrol edilmiştir. Değişmesi gereken parçalar değişmiş ve motor civataları fabrika montaj değerlerine göre sıkılmıştır. Üst ölü noktası bilgisi için, öncelikle silindir kapağı sökülmüştür. Birinci silindirdeki piston üst ölü noktaya getirilmiştir. Bu esnada krank kasnağı belirli bir noktadan işaretlenmiştir. Silindir basıncını ölçmek için Kistler marka 6061B model su soğutmalı piezo kristalli basınç sensörü kullanılmıştır. Silindir basınç sensörü, birinci silindirin yanma odasının merkezine yerleştirilmiştir. Silindir basınç sensörünün teknik özellikleri Tablo 4.10'da gösterilmiştir. Silindir basınç sensörünün kalibrasyonu üretici tarafından yapılmış ve sensör kalibrasyon sertifikası ile birlikte alınmıştır. Silindir kapağı motor bloğuna montaj edildikten sonra, supap ayarları yapılmıştır. Yakıt hattı kontrol edilmiş, yakıt filtresi, contalar ve yakıt tankına giden plastik borular değiştirilmiştir. Enjektörlerin açılma basınçları enjektör test cihazı kullanılarak kontrol edilmiştir. Yapılan bu tez çalışmasında silindir basıncının yanında yüksek yakıt hattı basıncı da ölçülmüştür. Bunun için Kistler marka 6005 model piezo kristalli basınç sensörü kullanılmıştır. Yakıt hattı basınç sensörünün teknik özellikleri de Tablo 4.11'de gösterilmiştir. Silindir basınç sensörü ve yakıt hattı basınç sensörünün motor üzerindeki montajları Şekil 4.7'de verilmiştir.

Tablo 4.10. Silindir basınç sensörünün teknik özellikleri

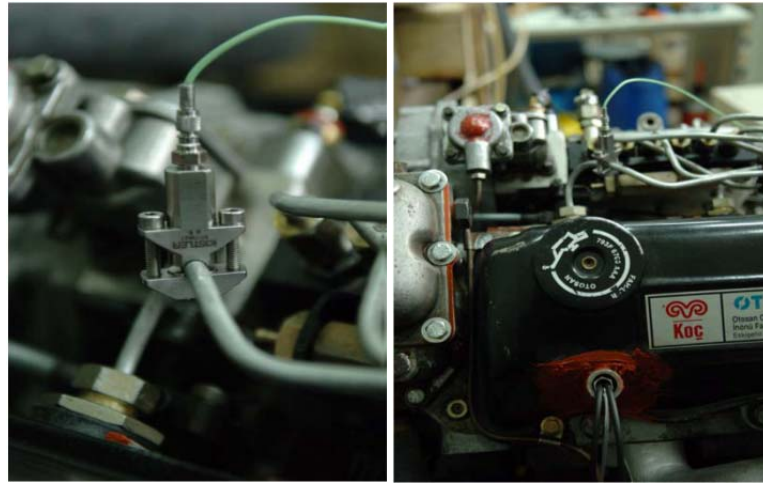
Basınç Sensörü	Kistler 6061B
Ölçüm Aralığı	0 – 250 bar
Hassasiyet	$\sim -25 \text{ pC.bar}^{-1}$
Kararlı Çalışma Aralığı	-50 – 350 °C
Doğal Frekans	$\sim 90 \text{ kHz}$
Aşırı Yükleme	300 bar

Tablo 4.11. Yakıt hattı basınç sensörünün teknik özellikleri

Basınç Sensörü	Kistler 6005
Ölçüm Aralığı	0 – 1000 bar
Hassasiyet	$\sim -10 \text{ pC.bar}^{-1}$
Kararlı Çalışma Aralığı	-196 – 350 °C
Doğal Frekans	$\sim 140 \text{ kHz}$
Aşırı Yükleme	1500 bar



Motor testlerinde motor yükünün değiştirilmesi için hidrolik dinamometre, motor yükü değerinin okunabilmesi için 1 gram hassasiyetinde bir yük hücresi, krank açısını (KA) belirlemek için ise manyetik devir sensörü kullanılmıştır. Manyetik devir sensörü, krank kasnağında üst ölü nokta için belirlenen yer kullanılarak üst ölü noktada sinyal üretecek şekilde yerleştirilmiştir. Alınan sinyaller sinyal şartlandırıcı ile filtrelenmiş ve Labview yazılımı sayesinde KA değerine dönüştürülmüştür. Sinyal şartlandırıcıya ait teknik özellikler Tablo 4.12’de verilmiştir.



Şekil 4.7. Motor üzerindeki basınç sensörleri

Tablo 4.12. 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	$\sim \pm 10,5 \text{ V}$

Basınç sensöründen gelen sinyaller Kistler 5064-A1 model sinyal şartlandırıcı ve Advantech PCI-1716 veri toplama kartı kullanılarak bilgisayara aktarılmıştır. Bilgisayara kaydedilen veriler, Matlab bilgisayar yazılımı kullanılarak işlenmiştir. Yakıt tüketimini ölçmek için yakıt deposu, 1 gram hassasiyetinde dijital terazi üzerine konmuş ve yakıt tüketimi zamana bağlı olarak ölçülmüştür. Yakıt tüketim zamanı için ise dijital kronometre kullanılmıştır. Deney motorunun genel görünüşü Şekil 4.8’de verilmiştir.

Motora giren hava tüketimini ölçmek için, emme manifoldu hattına ISO 5167 (1980) standardına uygun, flanşlı, keskin köşeli tip orifis plakası monte edilmiştir. Emme

manifoldu hattında, orifis plakanın giriş ve çıkıştaki basınç farkını ölçmek için Kimo MP-102 marka dijital fark basınçölçer kullanılmıştır. Deney sisteminde yakıt, egzoz ve soğutma suyunun sıcaklıkları K tipi termokupllar ile ölçülmüştür. Hava nemi ve çevre sıcaklığı için KİMO HD-50 marka dijital nem ve sıcaklık ölçer kullanılmıştır. Egzoz emisyon ölçümünde, ısı kayıplarını ve yanmamış partiküllerin yüzeyde toplanmasını önlemek amacıyla egzoz borusu izole edilmiştir. Egzoz emisyonlarının ölçümünde AVL SESAM FTIR marka egzoz emisyon cihazı kullanılmıştır. Egzoz emisyon cihazının teknik özellikleri Tablo 4.13’de verilmiştir. Motor test sistemi genel olarak direkt püskürtmeli turbo dizel motor, hidrolik dinamometre, yakıt terazisi, termokupllar, basınç sensörleri, veri toplama sistemi ve egzoz emisyon cihazlarından meydana gelmektedir. Motor test sisteminin şematik görünüşü Şekil 4.9’da gösterilmiştir.



Şekil 4.8. Deney motorunun genel görünüşü

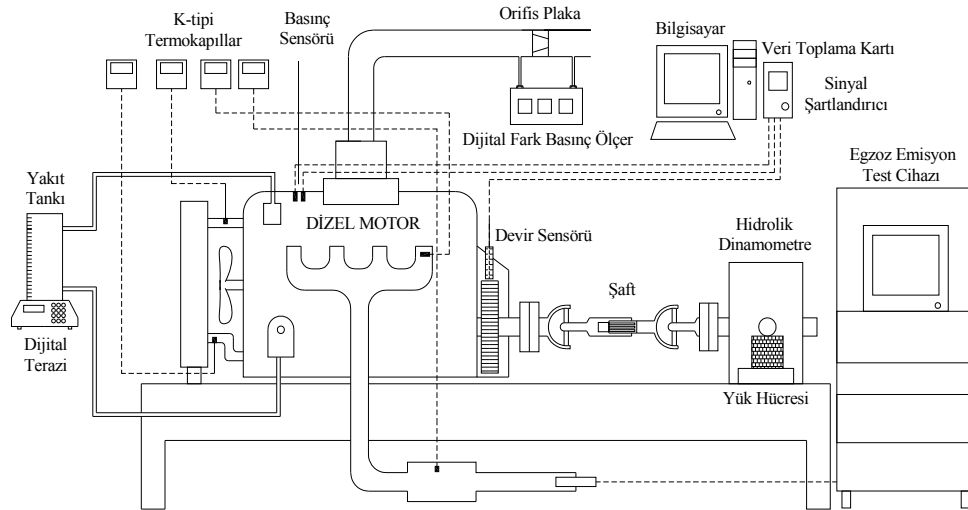
Tablo 4.13. Egzoz emisyon cihazı teknik özellikleri

Parametre	Birim	Ölçüm Aralığı	Hassasiyet
HC	ppm	0 – 20.000	Ölçülen değer için $< \pm \%2$
CO	ppm	0 – 8.000 (düşük) 8.000 – 100.000 (yüksek)	Ölçülen değer için $< \pm \%2$
CO <sub>2</sub>	%	0,5 – 20	Ölçülen değer için $< \pm \%2$
NO <sub>x</sub>	ppm	0 – 10.000	Ölçülen değer için $< \pm \%2$

#### 4.4.2. Motor test sisteminin hazırlanması ve motor testleri

Tez kapsamında yapılan motor testlerinde motor üzerinde herhangi bir değişiklik yapılmamıştır. Testlere başlamadan önce test motoru genel olarak kontrol edilmiş,

motor yağı ve suyuna bakılmıştır. Motor testlerine başlamadan önce motor o test için kullanılan yakıt ile 15-20 dakika çalıştırılmış ve motorun kararlı hale gelmesi sağlanmıştır. Bunun için yağ sıcaklığının 60-70°C olması sağlanmıştır. Motor kararlı hale geldikten sonra biyodizel, motorin ve biyoetanol karışımları kullanılarak, motorun maksimum moment değeri verdiği 1400 d.d<sup>-1</sup>'da ve 150 Nm, 300 Nm, 450 Nm ve 600 Nm olacak şekilde 4 farklı motor yükünde test yapılmış, motor performans, yanma ve egzoz emisyon karakteristikleri belirlenmiştir. Motorun yanma karakteristiklerini belirlemek için silindir basıncı ve yakıt hattı basıncı verileri 0,25 krank açısına karşılık gelecek şekilde toplanmıştır. Alınan verilerde 50 çevrimin ortalaması alınarak basınç grafikleri çizilmiştir. Motor testlerinde yakıt, egzoz ve soğutma suyunun sıcaklıkları, hava nemi ve çevre sıcaklığı motor kararlı hale geldikten sonra el ile kaydedilmiştir.



Şekil 4.9. Motor test sisteminin şematik görünüşü

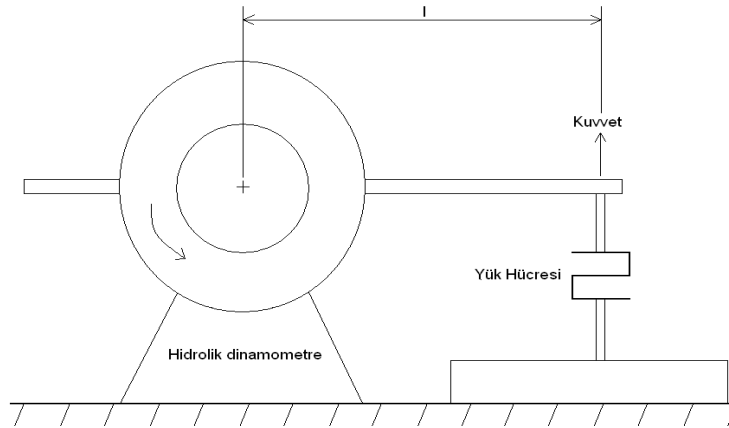
#### 4.4.3. Elde edilen ve hesaplanan performans parametreleri

Motorin, biyodizel ve etanol karışımlarının dizel motorda performans, yanma ve emisyon karakteristiklerini belirleyebilmek için testlerde elde edilen veriler ile efektif güç, özgül yakıt tüketimi, efektif verim, sıcaklık değişimleri, silindir basıncı, ısı dağılım verileri hesaplanmış ve grafikler haline getirilmiştir. Bunun için aşağıdaki başlıklarda verilen yöntem ve formüller kullanılmıştır.

#### 4.4.3.1. Motor momenti

Moment ya da diğerk adıyla tork, motor devriyle birlikte bir motorun iş yapabilme kabiliyetini belirleyen bir parametredir. Motor momenti, motorun krank miline uygulanan döndürme momenti olarak tanımlanmaktadır. Motor momenti, mekanik sürtünmeli (prony freni), hidrolik, elektrikli ve elektromanyetik dinamometreler yardımıyla ölçülebilmektedir [87]. Bu tez çalışmasında, motor momentini belirleyebilmek amacıyla hidrolik dinamometre kullanılmıştır. Hidrolik dinamometre stator ve rotor kısımlarından oluşmaktadır. Rotor mili kardan mili aracılığı ile motor volanına irtibatlandırılmıştır. Motor momentinin ölçülmesinde kullanılan sistemin şematik resmi Şekil 4.10'da gösterilmiştir.

Hidrolik dinamometrede su, yükleme ve aynı zamanda soğutma amaçlı kullanılmaktadır. Sistemde kullanılan suyun debisi, uygulanacak moment ile orantılıdır. Dinamometredeki rotor suyun hızlanmasını sağlarken, stator suyu yavaşlatmaya çalışmaktadır. Bu hızlanma ve yavaşlama hareketi motoru yüklemek için gerekli olan momenti oluşturmaktadır. Burada oluşan kinetik enerji, ısı enerjisine dönüşür ve dinamometredeki suyun devridaimi ile dinamometre soğutulur. Yapılan deneylerde, ısınan dinamometre suyu soğutularak tekrar dinamometreye gönderilmiştir.



Şekil 4.10. Motor momenti ölçümü

$$M_d = F \times l \quad (4.1)$$

Bu formülde  $M_d$  motor momenti, ( $l$ ) uzunluğu ise şekildeki  $F$  kuvvetinin etki ettiği nokta ile dinamometre merkez eksenindeki uzaklıktır.

#### 4.4.3.2. Efektif güç

Efektif güç motor volanından alınan faydalı güçtür. Motor momenti ve açısal hıza bağlı olarak değişmektedir. Efektif güç aşağıdaki şekilde hesaplanmaktadır;

$$P_e = \omega \times M_d \quad (4.2)$$

Motor devri (n), d.d<sup>-1</sup> biriminden olduğu için açısal hız şu şekildedir;

$$\omega = \frac{2 \times \pi \times n}{60} = \frac{\pi \times n}{30} \left( \frac{1}{s} \right) \quad (4.3)$$

Açısal hız, Denklem (4.2)'de yerine koyulur ve birim kW olarak hesaplanırsa;

$$P_e = \frac{\pi \times n}{30} \times M_d \times 10^{-3} \quad (4.4)$$

$$P_e = \frac{n \times M_d}{9549,58} \text{ (kW)} \quad (4.5)$$

olarak elde edilir.

Burada;

$P_e$ : Efektif güç (kW)

$\omega$ : Açısal hız (rad.s<sup>-1</sup>)

n: Motor devri (d.d<sup>-1</sup>) olarak ifade edilmektedir.

#### 4.4.3.3. Hava debisi

Motor testlerinde ölçülmesi gereken en önemli parametrelerden biri de motora giren havanın miktarıdır. Motora alınan hava miktarı, doğrudan motor performansı ve egzoz emisyonlarını etkilemektedir [87].

Motor test sistemlerinde motora giren hava debisi, farklı yöntemlerle ölçülebilenin yanında genellikle emme manifoldu önüne monte edilen bir orifis plaka ve orifis plakanın iki ucuna belirli aralıklarla yerleştirilen manometre ile ölçülmektedir. Manometre ile iki noktadaki basınç farkı ölçülmektedir. Motora giren hava debisinin

ölçümünde kullanılan sistemin şematik resmi Şekil 4.11’de verilmiştir. Motora giren hava debisi şu şekilde hesaplanmaktadır:

Manometrede ölçülen basınç farkı;

$$\Delta P = P_1 - P_2 \quad (4.6)$$

$P_1$  ve  $P_2$  değerleri için Bernoulli ve süreklilik denklemleri kurulduğunda aşağıdaki eşitlik elde edilir;

$$\dot{m}_h = \frac{C_e \times C_d \times A_2}{\sqrt{1 - \left(\frac{A_2}{A_1}\right)^2}} \times \sqrt{2 \times \rho_{\text{hava}} \times \Delta P} \quad (4.7)$$

Bu denklemde;

$C_d$ : Deşarj katsayısı

$C_e$ : Genleşme katsayısı

$A_1$ : Orifisin yerleştirildiği boru akış alanı ( $m^2$ )

$A_2$ : Orifis akış alanı ( $m^2$ )

$\rho_{\text{hava}}$ : Havanın yoğunluğu ( $kg.m^{-3}$ )

Denklem (4.7) çap oranı dikkate alınarak yazıldığında;

$$\beta = \frac{D_2}{D_1} \quad (4.8)$$

$$\dot{m}_h = \frac{C_e \times C_d}{\sqrt{1 - \beta^4}} \times A_2 \times \sqrt{2 \times \rho_{\text{hava}} \times \Delta P} \quad (4.9)$$

olarak elde edilir.

Bu formüldeki hava yoğunluğu ( $\rho_{\text{hava}}$ ), havanın ideal gaz olarak kabul edilmesiyle şu şekilde hesaplanmaktadır;

$$\rho_{\text{hava}} = \frac{P_{\text{atm}}}{R \times T_{\text{atm}}} \quad (4.10)$$

Burada;

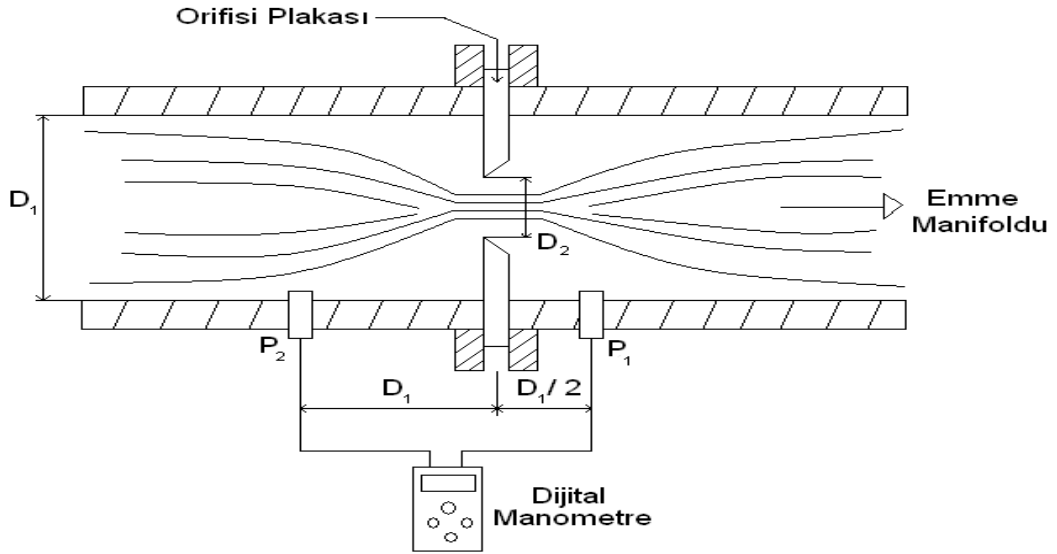
$P_{\text{atm}}$ : Atmosfer basıncı (kpa)

R: Gaz sabiti (kJ/kg.K)

$T_{\text{atm}}$ : Ortam sıcaklığı (K) ifade etmektedir.

Denklem (4.9)'da verilen  $C_d$ , standartta verilen sonsuz Reynold sayısına göre türetilen deşarj katsayısıdır ve aşağıdaki şekilde hesaplanmaktadır;

$$C_d = 0,5959 + 0,0312 \times \beta^{2,1} - 0,184 \times \beta^8 + 2,286 \times \frac{\beta^4}{D_1 \times (1 - \beta^4)} - 0,856 \times \frac{\beta^3}{D_1} \quad (4.11)$$



Şekil 4.11. Hava debisi ölçümünün şematik resmi

#### 4.4.3.4. Özgül yakıt tüketimi

Özgül yakıt tüketimi, motorun birim güç için harcadığı yakıt miktarı olarak tanımlanmaktadır. Motor testlerinde yakıt deposu dijital terazinin üzerine konulmuş ve test esnasındaki yakıt tüketimi dijital teraziden gram olarak kaydedilmiştir. Özgül yakıt tüketimi aşağıdaki şekilde hesaplanmaktadır;

$$be = \frac{\dot{m}_y}{P_e} \times 3600 \quad (4.12)$$

Bu formülde;

$be$  = Özgül yakıt tüketimi (g/kWh)

$\dot{m}$  = Yakıt tüketimi ( $g.s^{-1}$ )

$P_e$  = Efektif güç (kW)

olarak ifade edilir.

#### 4.4.3.5. Hava-yakıt oranı

Motora enerji girişi kullanılan yakıtın yanmasıyla sağlanmaktadır. Yakıtın yanmasını sağlamak için, uygun yakıt ve hava miktarları gerekmektedir. Hava-yakıt oranı yanma için silindire alınan hava kütlesinin, silindire alınan yakıt kütlesine oranı olarak tanımlanmaktadır [87]. Hava-yakıt oranı aşağıdaki şekilde hesaplanmaktadır;

$$HYO = \frac{\dot{m}_h}{\dot{m}_y} \quad (4.13)$$

#### 4.4.3.6. Efektif verim

İçten yanmalı motorlarda bir çevrimde motora sürülen yakıtın bir kısmı yanmamakta ve egzoz yoluyla atılmaktadır. Efektif verim, motordan alınan faydalı gücün motora sürülen enerji miktarına oranı olarak ifade edilmektedir. Buna göre efektif verim aşağıdaki şekilde hesaplanmaktadır;

$$\eta_t = \frac{P_e}{Q_g} \quad (4.14)$$

Bu formülde  $Q_g$ , motora sürülen enerji miktarıdır. Denklem (4.14) birim zaman için yazılacak olursa ve yakıtın alt ısıl değeri ( $H_u$ ) dikkate alınırsa aşağıdaki formül elde edilmektedir;



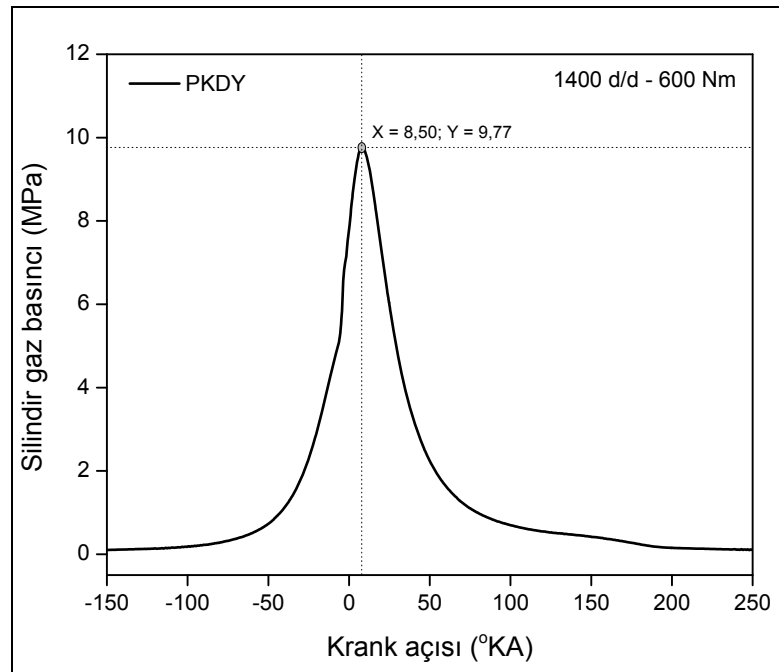
$$\eta_t = \frac{P_e}{Q_g} = \frac{P_e}{\dot{m}_y \times H_u} \quad (4.15)$$

#### 4.4.3.7. Motor test sisteminde sıcaklık ölçümü

Motor deneyleri esnasında yakıt, egzoz ve soğutma suyunun radyatör giriş-çıkış sıcaklıkları ve çevre sıcaklığı gibi parametreler ölçülmüştür. Bu değerler motor kararlı hale geldikten sonra el ile kaydedilmiştir. Sıcaklık ölçümleri için kalibre edilmiş K tipi termokupllar kullanılmıştır.

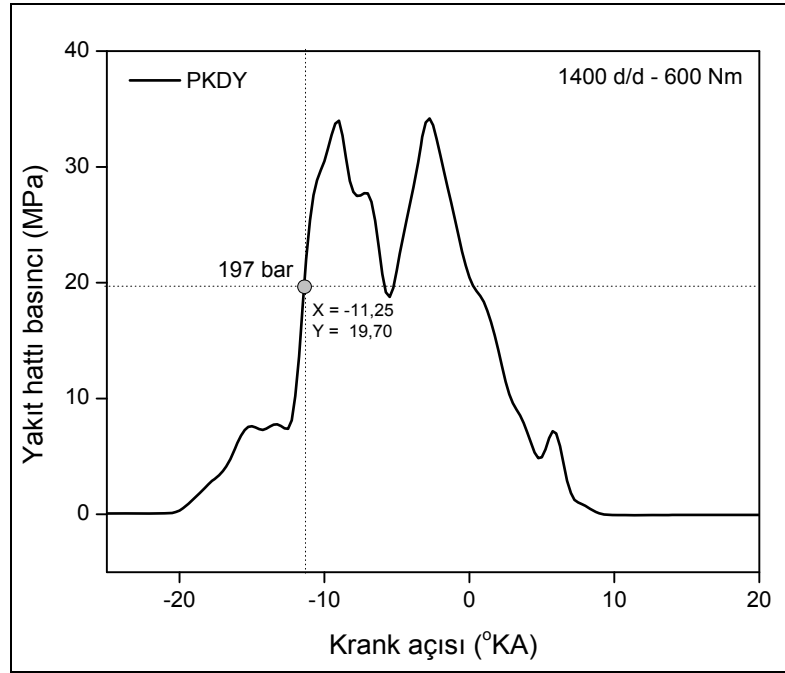
#### 4.4.3.8. Isı dağılımı analizi ve filtreleme

Krank açısına bağlı olarak silindir basıncını elde etmek silindirdeki yanma hakkında önemli bilgiler sağlamaktadır [76]. Dizel motorlarda silindir basınç verileri kullanılarak ısı dağılım analizi yapılabilmektedir. Böylelikle aynı şartlarda farklı yakıtların performansları karşılaştırılabilmektedir. Bu tez çalışmasında, silindir basınç verileri kullanılarak ısı dağılım analizi yapılmış ve ısı dağılımı verileri kullanılarak tutuşma gecikmesi hesaplanmıştır. Deneysel olarak elde edilmiş örnek bir basınç eğrisi Şekil 4.12'de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi, silindir basıncı eğrisi kullanılarak maksimum basınç ve maksimum basıncın oluşma yeri krank açısı cinsinden belirlenmiştir.



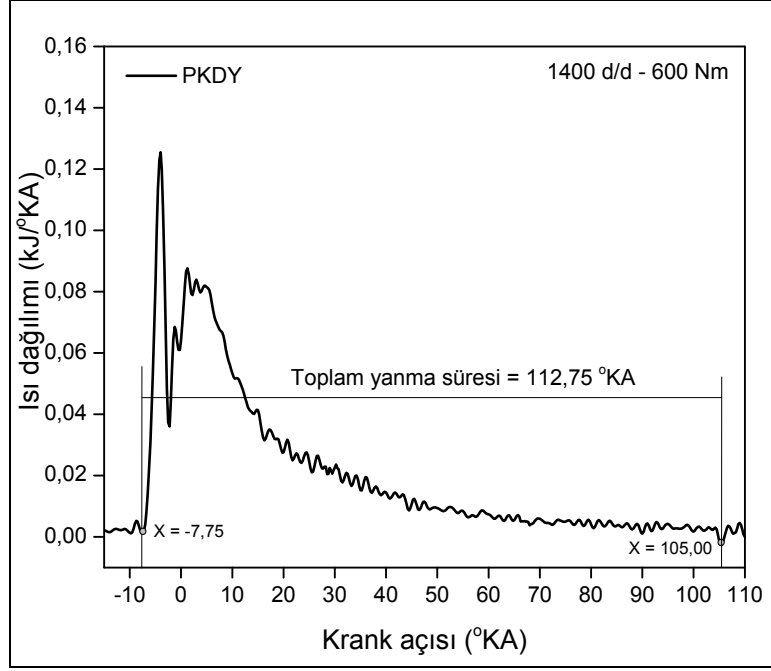
Şekil 4.12. Silindir basınç grafiği

Tutuşma gecikmesinin hesaplanabilmesi için yakıt hattı basınç eğrilerinden enjektörün açılma zamanı belirlenmiştir. Isı dağılımı sonuçlarına bakılarak da yanma başlangıcı tespit edilmiştir. Yanma başlangıcı, ısı dağılım eğrisindeki yükselmenin başladığı nokta olarak kabul edilmiştir. Belirlenen bu iki nokta arası da krank açısı cinsinden tutuşma gecikmesi olarak tespit edilmiştir. Örnek bir yakıt hattı basınç grafiği Şekil 4.13'de gösterilmiştir. Enjektör açılma basıncı değeri kullanılarak enjeksiyon başlangıcı belirlenmiştir. Şekil 4.14'de örnek bir ısı dağılım eğrisi verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi yanma başlangıcı ve yanma sonu belirlenerek toplam yanma süresi hesaplanmıştır.



Şekil 4.13. Yakıt hattı basınç grafiği

Isı dağılımı analizi termodinamiğin birinci kanunundan yararlanılarak hacmi bilinen bir silindirden alınan basınç verileriyle analiz edilebilmektedir. Isı dağılım analizinde bazı kabuller yapılmıştır. Silindir içinde yanma esnasında termodinamik dengenin olduğu kabul edilmiş, ani sıcaklık değişimleri ve basınç dalgalanmaları göz ardı edilmiş, dengede olmayan şartlar (yakıtın buharlaşması, karışım oluşumu vb. durumlar) ihmal edilmiştir [57, 76].



Şekil 4.14. Isı dağılımı grafiği

Termodinamiğin I. Kanununa göre:

$$\frac{dU}{dt} = \dot{Q}_t - \dot{W} \quad (4.16)$$

$$\frac{dQ_n}{dt} = \frac{dQ_t}{dt} - \frac{dQ_{wall}}{dt} = P \frac{dV}{dt} + \frac{dU}{dt} \quad (4.17)$$

denklemini yazılır. Bu denklemde U sistemdeki iç enerjiyi ifade etmektedir. Net ısı dağılımı ( $\dot{Q}_n$ ), toplam ısı dağılımı ( $\dot{Q}_t$ ) ile silindir duvarlarına olan ısı transferi  $\dot{Q}_{wall}$  arasındaki farktır ve piston üzerine yapılan iş ile iç enerji değişiminin toplamına eşittir.

İç enerji değişimi aşağıdaki şekilde hesaplanır:

$$\frac{dU}{dt} = m \times c_v \frac{dT}{dt} \quad (4.18)$$

$\dot{W}$  ise pistonun yer değiştirmesi ile karşılık yapılan iş:

$$\dot{W} = P \frac{dV}{dt} \quad (4.19)$$

Silindir içerisindeki dolgu ideal gaz kabul edildiğinde:

$$\frac{dQ_n}{dt} = P \frac{dV}{dt} + m c_v \frac{dT}{dt} \quad (4.20)$$

İdeal gaz denkleminde, R katsayısının sabit olduğu kabul edilirse ve türev alınırsa:

$$PV = mRT \quad (4.21)$$

$$\frac{dT}{T} = \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} \quad (4.22)$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{mR} \left[ P \frac{dV}{dt} + V \frac{dP}{dt} \right] \quad (4.23)$$

denklemi elde edilir. Denklem (4.20) ile Denklem (4.23) birleştirilirse:

$$\dot{Q}_n = \left[ \frac{C_v}{R} + 1 \right] P \frac{dV}{dt} + \frac{C_v}{R} V \frac{dP}{dt} \quad (4.24)$$

Denklem (4.24)'de zaman yerine ( $\theta$ ) krank açısı ( $\theta$ ) konulursa ve özgül ısılar oranı ( $k$ ) denkleme eklenirse ısı dağılımı aşağıdaki şekilde elde edilir:

$$\dot{Q}_n = \frac{k}{k-1} P \frac{dV}{d\theta} + \frac{1}{k-1} V \frac{dP}{d\theta} \quad (4.25)$$

Isı dağılım eğrisinin oluşturulabilmesi için basınç ve silindir hacminin krank açısına göre türevinin alınması gerekmektedir. Burada dikkat edilecek nokta silindir basıncının bir derecelik ölçüm hatasının ısı dağılımında %50'lere varan bir hataya neden olabileceğidir [57]. Bu hatayı giderebilmek için Denklem (4.26) kullanılarak tespit edilecek merkez noktadaki basınç değeri, merkez noktadan iki ileri ve iki geri olmak üzere dört noktanın değerleri kullanılarak hesaplanabilmektedir.

$$\left( \frac{du}{dx} \right)_i = (-u_{i+2} + 8u_{i+1} - 8u_{i-1} + u_{i-2}) / (12 \times \Delta\theta) \quad (4.26)$$

Basınç verilerine Denklem (4.26) uygulandıktan sonra ısı dağılımı eğrisi elde edilmiştir. Basınç eğrisinde istenmeyen sinyalleri azaltmak ve basınç eğrisini düzleştirme için ise filtreleme uygulanmıştır.

Silindir duvarlarına olan ısı transferi  $\dot{Q}_{wall}$  aşağıdaki Denklem (4.27)'de verilen formül ile hesaplanabilir. Bu formülde  $h$  ısı transfer katsayısıdır.  $A_{wall}$  silindir içi yüzey alanıdır.  $T_{gas}$  silindir gaz sıcaklığıdır ve silindir gaz basıncından hesaplanır.  $T_{wall}$  ise silindir duvarlarındaki sıcaklıktır ve motor soğutma suyu sıcaklığına eşit kabul edilmiştir.

$$\dot{Q}_{wall} = h \times A_{wall} \times (T_{gas} - T_{wall}) \quad (4.27)$$

Bu çalışmada silindir duvarlarına olan ısı transferi alt modelinde Hohenberg kolerasyonu kullanılarak  $h$  ısı transfer katsayısı aşağıda verilen formül ile hesaplanmıştır. Burada  $P$  silindir gaz basıncı,  $V$  silindir hacmi,  $T$  silindir içi sıcaklığın  $KA$ 'ya bağlı değişimleri,  $s_p$  ortalama piston hızı,  $b$  ve  $a_s$  ısı iletim modeli [88] sonucu bulunan sabit katsayılarıdır.

$$h(\theta) = a_s V(\theta)^{-0.06} P(\theta)^{0.8} T(\theta)^{-0.4} (s_p + b)^{0.8} \quad (4.28)$$

Isı transferi alt modeli hesaplandıktan sonra toplam ısı dağılımı olan  $\dot{Q}_t$ , net ısı dağılımı ( $\dot{Q}_n$ ) ile silindir duvarlarına olan ısı transferinin ( $\dot{Q}_{wall}$ ) toplamına eşittir. Bu durumda aşağıdaki denklem elde edilmiştir:

$$\dot{Q}_t = \frac{k}{k-1} P \frac{dV}{d\theta} + \frac{1}{k-1} V \frac{dP}{d\theta} + \dot{Q}_{wall} \quad (4.29)$$

Isı dağılımı Denklem (4.29)'da verildiği gibi hesaplanmıştır. Daha sonra bu veriler grafikler haline getirilerek sonuçlar karşılaştırılmıştır.

## **5. BULGULAR VE TARTIŞMA**

Yapılan bu tez çalışması kapsamında, ilk olarak laboratuvar şartlarında yüksek SYA içeren atık tavuk yağından biyodizel üretilmiştir. Ölçülen yakıt özelliklerine göre, pilot tesiste büyük ölçekli üretim için optimum biyodizel üretim parametreleri belirlenmiştir. Daha sonra, laboratuvar şartlarında belirlenen optimum reaksiyon şartlarına göre atık tavuk yağından pilot tesiste biyodizel üretilmiştir. Tezin ikinci aşamasında atık deri yağından laboratuvar ve pilot ölçekli biyodizel üretimi yapılmıştır. Tezin son aşamasında ise, pilot tesiste üretilen biyodizeller motorin ve etanol ile karıştırılarak bir dizel motorda performans, yanma ve egzoz emisyon karakteristikleri belirlenmiştir. Bu bölümde, sırasıyla atık tavuk yağı biyodizel üretim aşamaları, atık deri yağından biyodizel üretim aşamaları ve son olarak motor performans, yanma ve egzoz emisyon sonuçları sunulmaktadır.

### **5.1. Atık Tavuk Yağından Biyodizel Üretimi**

Motor performans, yanma ve emisyon testlerinde kullanılmak üzere, atık tavuk yağından büyük ölçekli biyodizel üretimi için öncelikle laboratuvar ölçekli biyodizel üretimi yapılmıştır. Laboratuvar şartlarında üretilen biyodizellerin yakıt özellikleri uluslararası biyodizel standartları ile karşılaştırılmış ve buna göre büyük ölçekli üretim için optimum biyodizel üretim parametreleri belirlenmiştir. Daha sonraki aşamada bu parametrelere göre pilot tesiste biyodizel üretilmiştir.

#### **5.1.1. Laboratuvar şartlarında üretim**

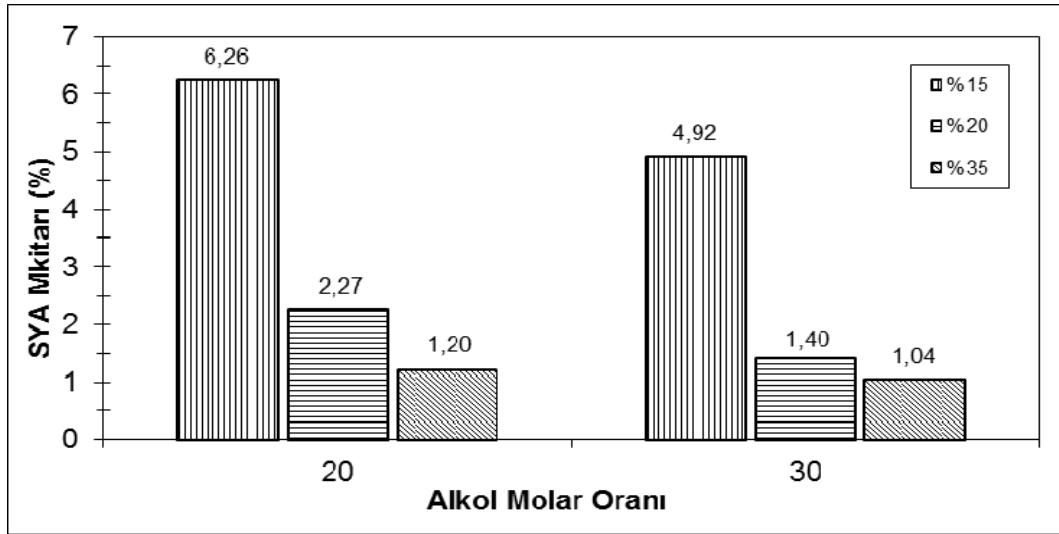
Laboratuvar ölçekli biyodizel üretimi için kullanılan atık tavuk yağının SYA değerinin %1'den fazla olması nedeniyle iki aşamalı biyodizel üretimi yapılmıştır. İlk aşamada ön iyileştirme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Yağın SYA değeri ön iyileştirme reaksiyonu ile birlikte %1'in altına düşürüldükten sonra transesterifikasyon reaksiyonuna geçilmiştir. Bu aşamada farklı baz katalizörler kullanılarak, biyodizel üretim reaksiyonları tamamlanmıştır.

### 5.1.1.1. Ön iyileştirme

Bu tez çalışmasında laboratuvar ölçekli deneylerde kullanılan tavuk yağının asit değeri  $26,89 \text{ mg KOH.g}^{-1}$  olarak belirlenmiştir. Bu değer de yaklaşık olarak %13,45 SYA değerine karşılık gelmektedir. Daha önce de bahsedildiği gibi, araştırmacılar transesterifikasyon reaksiyonu öncesi SYA değerinin %1'in altına düşürülmesi gerektiğini belirtmişlerdir. Ön iyileştirme reaksiyonunun yapılmasının ilk hedefi yağın SYA değerinin düşürülmesidir. Bazı araştırmacılar [20, 28] yüksek SYA içeren yağların asit değerini iki adımlı ön iyileştirme reaksiyonu sonucu %1'in altına düşürmeyi hedeflemişlerdir. İlk ön iyileştirme reaksiyonu sonunda reaktantlar ayırma için dinlendirme kabında bekletilmektedir. Ön iyileştirme reaksiyonu esnasında oluşan suyun, ikinci ön iyileştirmeyi ya da transesterifikasyon reaksiyonunun tamliğini etkileyeceği için ayrıştırılması gerekmektedir. Alkol-su-asit katalizör karışımı ayrıştırıldıktan sonra ikinci adıma geçilmektedir. Ön iyileştirmelerin sayısı arttıkça, yağın alkol içindeki çözünürlüğünden dolayı ön iyileştirme sonucu elde edilen yağ miktarı azalmaktadır [57]. Dolayısıyla transesterifikasyon sonrası ürün eldesi düşecektir. Bu nedenle, bu çalışmada SYA değerinin sadece bir ön iyileştirme sonucu %1'in altına düşürülmesi hedeflenmiştir. Böylelikle hem daha yüksek ürün eldeleri sağlanmış, hem de ikinci bir ön iyileştirmenin olmaması ile birlikte biyodizel üretiminde gerekli olan zaman kısalmıştır.

Bu çalışmada 3 farklı asit katalizör kullanılmıştır. Öncelikle sülfürik asit kullanılmış ve referans katalizör olarak kabul edilmiştir. Ön iyileştirme reaksiyonları, yağın SYA içeriğine göre hesaplanacak şekilde 5 farklı alkol molar oranı (10:1, 15:1, 20:1, 25:1, 30:1) ve sülfürik asit miktarı (%3, %6, %15, %20, %35) seçilerek  $60^{\circ}\text{C}$ 'de 1 saat olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. İlk deneyler %3 ve %6 sülfürik asit ve 10:1'den 30:1'e olacak şekilde alkol molar oranları ile 1 saat  $60^{\circ}\text{C}$ 'de yapılmıştır. Ancak bu deneyler sonunda tatmin edici sonuçlar elde edilememiştir. Sülfürik asit miktarının %6 ve 30:1 alkol molar oranının seçilmesine rağmen SYA miktarı sadece %11,25'e düşmüştür. Bu nedenle, katalizör miktarı daha yüksek değerlere çıkarılmıştır. Bu aşamadan sonra reaksiyon şartları yine SYA içeriğine göre hesaplanmış, 20:1 ve 30:1 alkol molar oranı, %15, %20 ve %35 sülfürik asit miktarı seçilmiş ve 1 saat  $60^{\circ}\text{C}$ 'de reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir.

Şekil 5.1’de görüldüğü gibi sülfürik asit miktarı ve alkol molar oranının artırılmasıyla birlikte ön iyileştirme reaksiyonları sonucu SYA miktarı azalmıştır. SYA miktarı %15, %20 ve %35 sülfürik asit ve 20:1 alkol molar oranı için sırasıyla %6,26, %2,27 ve %1,20 değerlerine düşmüştür. Ön iyileştirme reaksiyonundaki amaç, yağın SYA değerini %1’in altına düşürmektir. Bu nedenle, alkol molar oranı 30:1’e yükseltilmiştir. SYA miktarı %15, %20 ve %35 sülfürik asit ve 30:1 alkol molar oranı için sırasıyla %4,92, %1,40 ve %1,04 değerlerine düşmüştür.



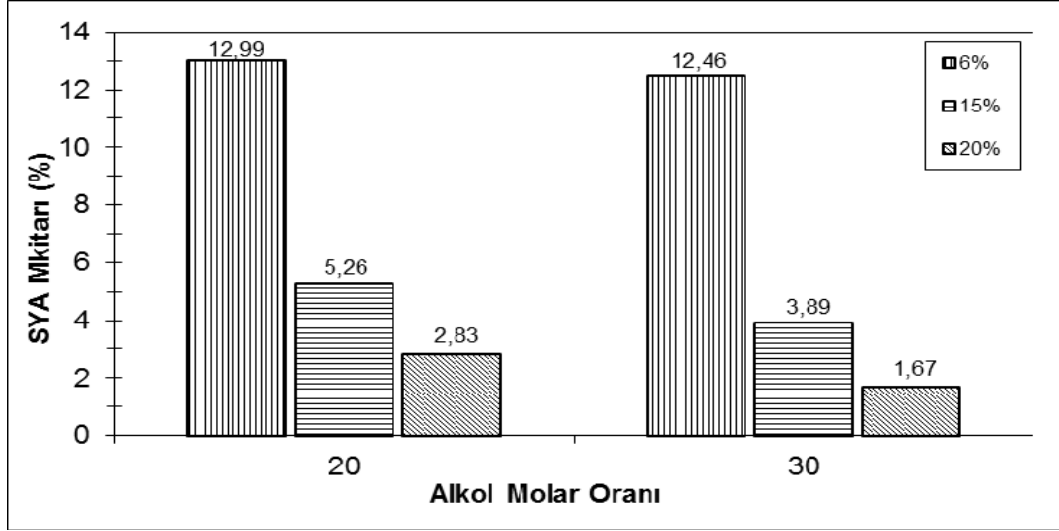
Şekil 5.1. Sülfürik asit miktarı ve alkol molar oranına bağlı olarak SYA içeriğinin değişimi

Tavuk yağının SYA içeriği, 30:1 alkol molar oranı, %20 ve %35 sülfürik asit kullanılarak 60°C’de 1 saat olacak şekilde yapılan ön iyileştirme reaksiyonlarından sonra %1 seviyesine düşürülmüştür. Ancak %35 sülfürik asit kullanılmasıyla birlikte ön iyileştirme reaksiyonundan sonra elde edilen ön iyileştirilmiş yağ miktarı, %20 sülfürik asit kullanılan reaksiyona göre daha az miktarda tespit edilmiştir. Bu nedenle ürün kaybının düşüşünü önlemek amacıyla hidroklorik asit kullanılarak yapılacak ön iyileştirme reaksiyonlarında, katalizör miktarları yağın SYA içeriğine göre hesaplanarak, %6, %15 ve %20, alkol molar oranı ise 20:1 ve 30:1 seçilmiştir. Reaksiyonlar 60°C’de 1 saat olacak şekilde gerçekleştirilmiş ve reaksiyonlar sonrası SYA değerleri belirlenmiştir.

İlk deneyler %6 hidroklorik asit, alkol molar oranı 20:1 ve 30:1 olacak şekilde 1 saat 60°C’de yapılmıştır. Ancak sülfürik asit kullanılarak yapılan reaksiyonlarda olduğu gibi bu deneyler sonunda da tatmin edici sonuçlar elde edilememiştir. Şekil 5.2’de



görüldüğü üzere, hidroklorik asit miktarının %6, alkol molar oranının 20:1 ve 30:1 olduğu ön iyileştirme reaksiyonları sonucu SYA miktarları sırasıyla sadece %12,99 ve %12,46'ya düşmüştür. Bu sonuçlara bakılarak, katalizör miktarı %15 ve %20'ye çıkarılmıştır.



Şekil 5.2. Hidroklorik asit miktarı ve alkol molar oranına bağlı olarak SYA içeriğinin değişimi

Hidroklorik asit miktarı ve alkol molar oranının artırılmasıyla birlikte ön iyileştirme reaksiyonları sonucu SYA miktarı azalmıştır. SYA miktarı, %15 ve %20 hidroklorik miktarları ve 20:1 alkol molar oranı ile sırasıyla %5,26 ve %2,83'e düşmüştür. Sonuçlardan da anlaşılacağı gibi tavuk yağının SYA miktarı alkol miktarına bağlı olarak etkin bir şekilde değişmiştir. Alkol miktarının 30:1'e yükseltilmesiyle birlikte SYA miktarı %15 ve %20 hidroklorik miktarları için sırasıyla %3,89 ve %1,67'ye düşürülmüştür. Sonuç olarak tavuk yağının SYA miktarı %20 hidroklorik asit ve 30:1 metanol-yağ oranı kullanılarak %13,5 seviyesinden %1 seviyesine indirilmiştir.

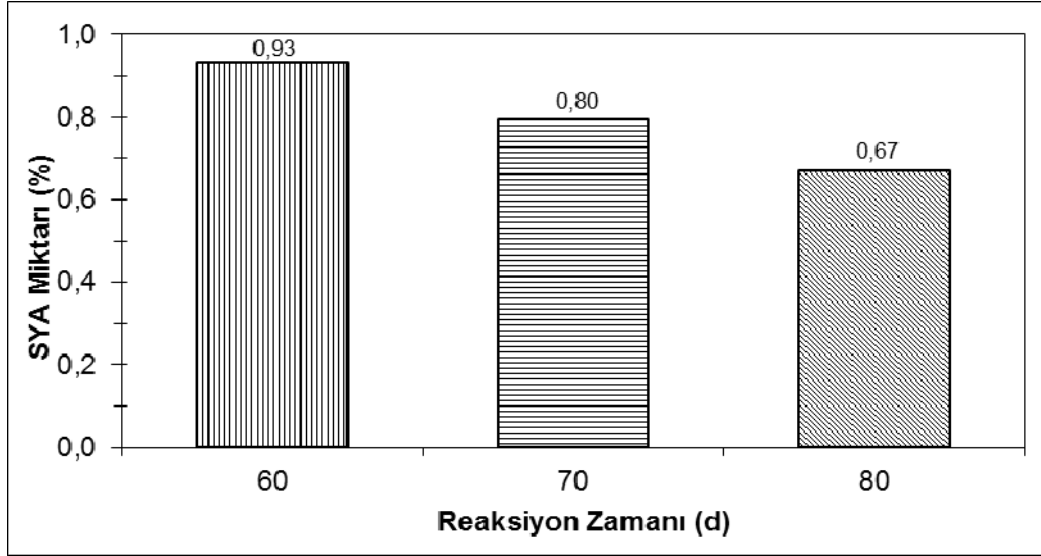
Hidroklorik asit ile yapılan ön iyileştirmelerin sonuçları, sülfürik asit ile yapılan ön iyileştirme sonuçları ile karşılaştırıldığında birbirine yakın değerlerin elde edildiği görülmüştür. Asit katalizör miktarının %20, alkol molar oranının 20:1 ve 30:1 seçilerek yapıldığı ön iyileştirme reaksiyonları sonucu aradaki fark sırasıyla %0,56 ve %0,27 olmuştur. Hidroklorik asit ve sülfürik asidin hem ön iyileştirme hem de transesterifikasyon reaksiyonları için kullanıldığı literatürdeki bazı çalışmalarda da [89, 90] benzer sonuçlar elde edilmiştir.

SYA'lerinin ön iyileştirme reaksiyonu sonucu estere dönüştürülmesi için kullanılan üçüncü asit katalizör sülfamik diğer adıyla amido-sülfonik asittir. Deneylerde kullanılan sülfamik asidin kullanılan diğer asit katalizörlere göre bazı dezavantajları bulunmaktadır. Katı halde bulunan sülfamik asidin metanol ile çözünürlüğü daha az ve homojen asit katalizör-metanol karışımının oluşturulması daha uzun zaman almaktadır. Ayrıca homojen bir karışım oluşturulması için metanol-sülfamik asit karışımı ısıtılmıştır.

Sülfamik asit ile yapılan ön iyileştirmeler %6 sülfamik asit, alkol molar oranı 20:1 ve 30:1 reaksiyon parametrelerinde 1 saat 60°C'de gerçekleştirilmiştir. Yine sülfürik asit ve hidroklorik asit kullanılarak yapılan reaksiyonlarda olduğu gibi bu deneyler sonunda da tatmin edici sonuçlar elde edilememiştir. Sülfamik asit miktarının %6, alkol molar oranının 20:1 ve 30:1 olduğu ön iyileştirme reaksiyonları sonucu SYA miktarları sırasıyla sadece %12,78 ve %12,32'ye düşmüştür. Bu nedenle, sülfamik asit miktarı %15'e çıkarılmış ve alkol molar 30:1 seçilmiştir. Bu durumda 1 saat 60°C'de yapılan ön iyileştirme reaksiyonu sonucu da düşük SYA değerleri elde edilememiştir. SYA değeri sadece %11,97'ye düşürülmüştür. Bununla birlikte, ön iyileştirme reaksiyonları sülfamik asit ile devam ettirilmemiştir.

Ön iyileştirme sonuçları incelendiğinde, en iyi SYA değeri sonuçlarının sülfürik asit kullanılarak yapılan ön iyileştirme reaksiyonlarında elde edildiği görülmektedir. SYA miktarı %15, %20 ve %35 sülfürik asit ve 30:1 alkol molar oranı için sırasıyla %4,92, %1,40 ve %1,04 değerlerine düşürülmüştür. Ön iyileştirme reaksiyonun amacı yağın SYA değerini %1'in altına düşürmektir. SYA değerinin düşürülmesinde, %35 sülfürik asit kullanılarak yapılan ön iyileştirme sonuçları, %20 asit katalizör kullanılarak yapılan ön iyileştirme sonuçlarına kıyasla daha iyi elde edilmiştir. Ancak %35 sülfürik asit kullanılarak yapılan ön iyileştirme reaksiyonları sonunda meydana gelen yağ kaybı, %20 sülfürik asit kullanılarak yapılan ön iyileştirme reaksiyonlarında meydana gelen yağ kaybına kıyasla daha fazla olarak tespit edilmiştir. Ön iyileştirme esnasında yağ kaybının artması, biyodizel üretiminde ürün eldesini düşürecektir. Bu nedenle, transesterifikasyon sonrası ürün eldesinin daha fazla olabilmesi amacıyla sülfürik asit miktarı %20 olarak seçilmiştir. Bunun yanında, alkol molar oranı 40:1'e yükseltilmiş ve reaksiyon zamanı 60, 70 ve 80

dakika olarak belirlenmiştir. Şekil 5.3'e bakıldığında reaksiyon zamanının artmasıyla SYA değerinin azaldığı görülmektedir.



Şekil 5.3. Sülfürik asit kullanılan ön iyileştirme reaksiyonlarında reaksiyon zamanının SYA içeriğine etkisi

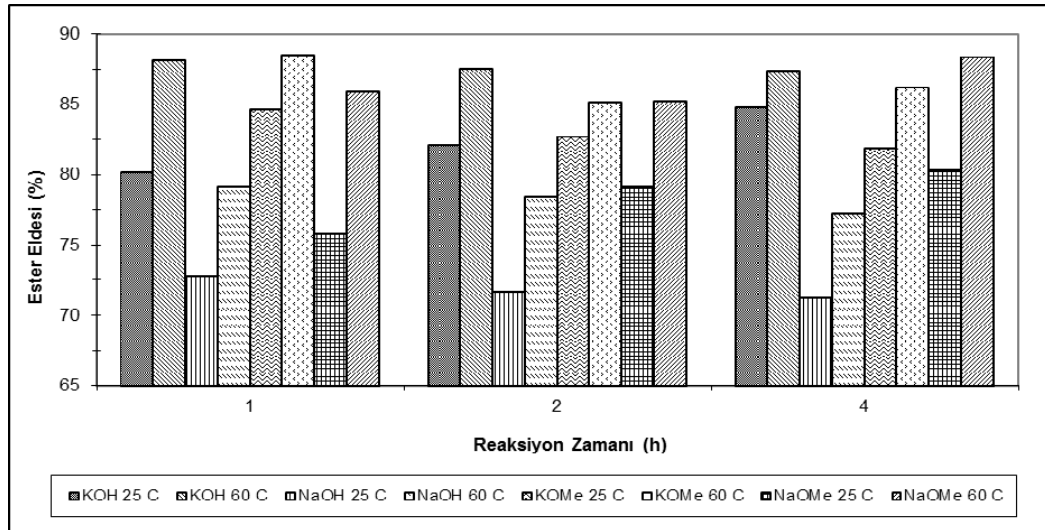
SYA değeri 60, 70 ve 80 dakika için %20 sülfürik asit ve 40:1 alkol molar oranı kullanılmasıyla birlikte sırasıyla %0,93, %0,80 ve %0,67'e düşürülmüştür. Yapılan bu reaksiyonlar sonucu tavuk yağının SYA değeri %1'in altına düşürülmüştür. Transesterifikasyon öncesi tavuk yağının ön iyileştirilmesi için 60°C, %20 sülfürik asit, 40:1 molar oran ve 80 dakika reaksiyon parametreleri yüksek ürün dönüşümleri elde edebilmek için yeterli görülmüş ve bu parametreler kullanılmıştır.

#### 5.1.1.2. Transesterifikasyon

Belirlenen optimum reaksiyon parametrelerine göre yapılan ön iyileştirme reaksiyonları sonucu tavuk yağının SYA değeri %0,67'ye düşürülmüştür. Transesterifikasyon reaksiyonları için belirli miktar ön iyileştirilmiş tavuk yağı hazırlanmış ve daha sonra transesterifikasyon reaksiyonlarına geçilmiştir. Transesterifikasyon reaksiyonlarında farklı baz katalizörler kullanılmış, katalizör tipi, reaksiyon zamanı ve reaksiyon sıcaklığının üretilen metil esterlerin yakıt özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır.

Yapılan transesterifikasyon reaksiyonları sonucu elde edilen sonuçlar Şekil 5.4'de gösterilmiştir. Reaksiyon sıcaklığının 25°C'den 60°C'ye çıkarılması ile birlikte tüm

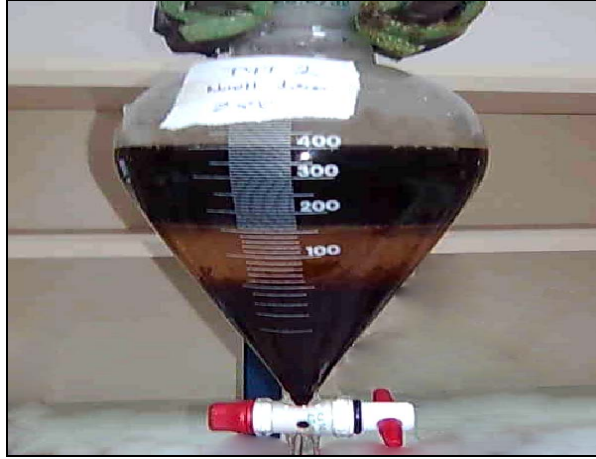
esterler için ester eldesi artmıştır. Fakat reaksiyon zamanının arttırılması ile ürün eldesi pek değişmemiştir. Genel olarak transesterifikasyon reaksiyonları sonucu yüksek ester eldeleri sağlanmıştır. Ancak 25°C’de NaOH kullanılarak yapılan reaksiyonlar sonunda ürün eldesi diğer reaksiyonlara göre daha düşük olarak tespit edilmiştir. Diğer reaksiyonlarda, transesterifikasyon reaksiyonu sonucu ester ve gliserin tabakası tam olarak ayrılmamış ve ayrılmayı kolaylaştırmak amacıyla karışıma saf su ilave edilmiştir. Şekil 5.5’de görüldüğü üzere saf su ilavesinden sonra katı haldeki gliserin tabakası yumuşamış ve ayrıştırılmıştır. Ayrıştırılan bu kısmın diğer reaksiyonlardakine oranla daha fazla olması, 25°C’de NaOH kullanılarak yapılan reaksiyonlar için düşük ester eldelere sebep olmuştur. Bu çalışmada, en düşük ester eldesi %71,3 (25°C, 4 saat, NaOH) ve en yüksek ester eldesi %88,5 (60°C, 1 saat, KOMe) olarak belirlenmiştir.



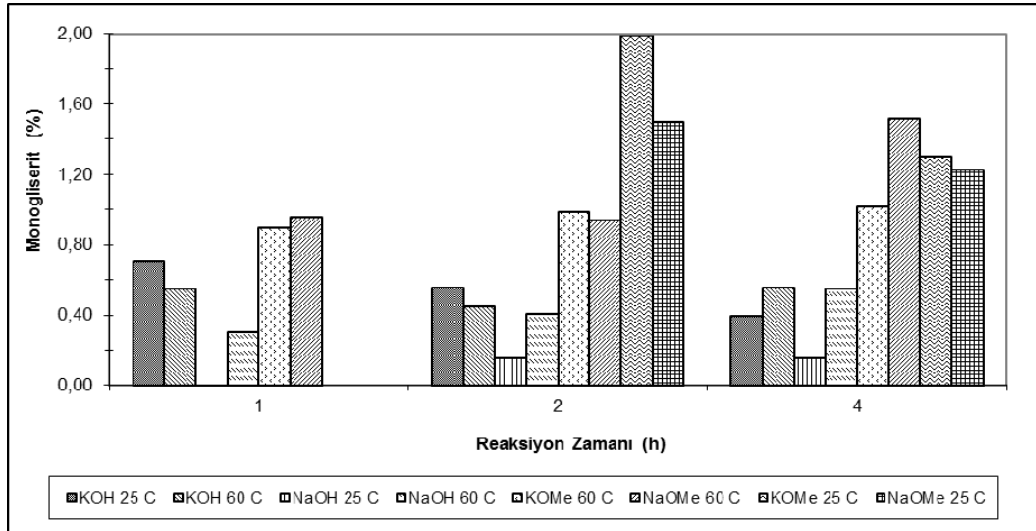
Şekil 5.4. Farklı baz katalizörler için reaksiyon zamanı ve reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak ester eldesinin değişimi

Bu çalışmada, yapılan transesterifikasyon reaksiyonları için elde edilen monoglisericit değerleri Şekil 5.6’da verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi, genel olarak monoglisericit değerleri 25°C’de yapılan reaksiyonlar için reaksiyon zamanının arttırılması ile azalmaktadır. Ancak 60°C’de yapılan reaksiyonlarda, monoglisericit değerleri 25°C’de yapılan reaksiyonlara oranla genel olarak daha düşük olmakla birlikte reaksiyon zamanı arttıkça transesterifikasyon reaksiyonunun tersinir olmasından dolayı değişiklik göstermiştir. Standart monoglisericit değerleri sadece KOH ve NaOH katalizörleri kullanılarak yapılan transesterifikasyon reaksiyonlarında

elde edilmiştir. KOMe ve NaOMe katalizörleri kullanılarak yapılan reaksiyonlarında ise reaksiyonun tamamlanmamasından dolayı yüksek monogliserit değerleri tespit edilmiştir. Gaz kromatografisindeki bazı problemlerden dolayı 1 saatlik, 25°C’de NaOMe ve KOMe katalizörleri kullanılarak yapılan reaksiyonların gliserit değerleri belirlenememiştir.



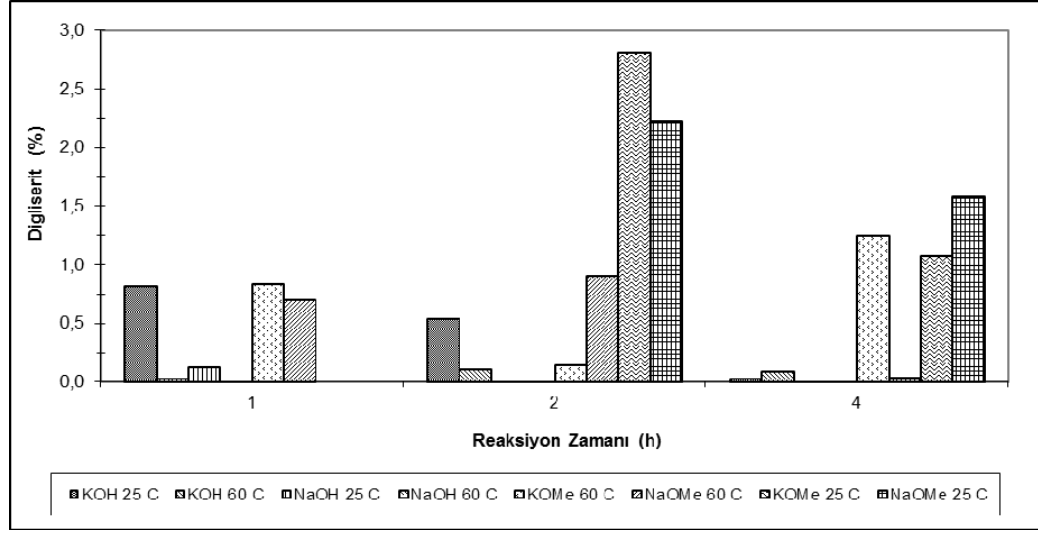
Şekil 5.5. 25°C’de NaOH kullanılarak yapılan transesterifikasyon reaksiyonları sonrası ester ve gliserin fazlarının ayrışması için saf su ilavesinin etkisi



Şekil 5.6. Farklı baz katalizörler için reaksiyon zamanı ve reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak monogliserit değerlerinin değişimi

Digliserit sonuçları incelendiğinde, monogliserit sonuçlarına benzer bir eğilim görülmektedir (Şekil 5.7). Yine 25°C’de yapılan reaksiyonlar için reaksiyon zamanının arttırılması ile birlikte digliserit değerleri genel olarak azalmaktadır.

Ancak 60°C’de yapılan reaksiyonlarda, digliserit değerleri 25°C’de yapılan reaksiyonlara oranla genel olarak daha düşüktür. Fakat reaksiyon zamanı arttıkça değişiklik göstermiştir. Monogliserit değerlerinde olduğu gibi standart digliserit değerleri sadece KOH ve NaOH katalizörleri kullanılarak yapılan transesterifikasyon reaksiyonlarında elde edilmiştir. KOMe ve NaOMe katalizörleri kullanılarak yapılan reaksiyonlarında ise yine tatmin edici sonuçlar elde edilememiştir.

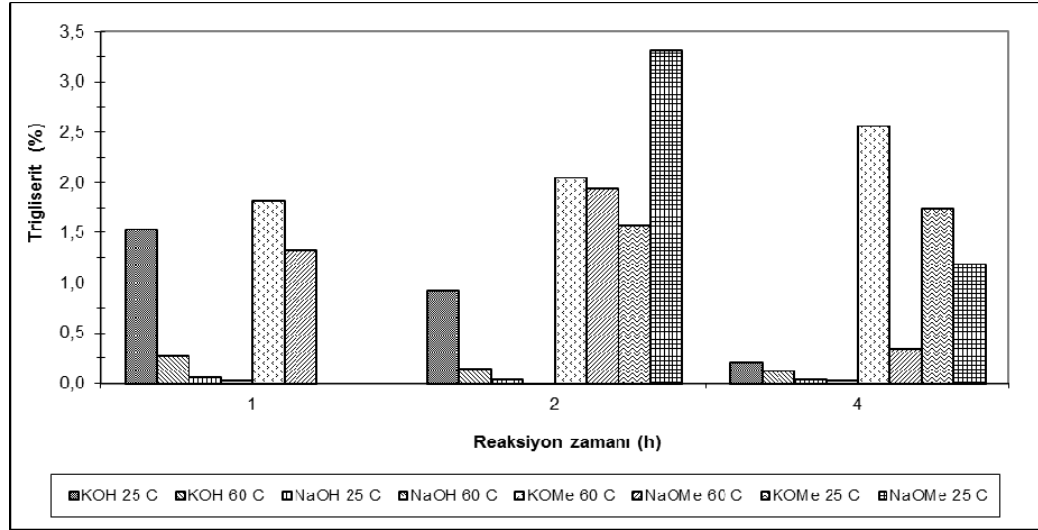


Şekil 5.7. Farklı baz katalizörler için reaksiyon zamanı ve reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak digliserit değerlerinin değişimi

Şekil 5.8’de transesterifikasyon reaksiyonları sonucu elde edilen trigliserit değerleri gösterilmiştir. Trigliserit değerleri KOH ve NaOH katalizörleri kullanılarak yapılan reaksiyonlar için reaksiyon sıcaklığının ve reaksiyon zamanının artırılması ile birlikte azalarak standart değerlere düşürülmüştür. Ancak diğer gliserit değerlerinde olduğu gibi tamamlanamayan transesterifikasyon reaksiyonu sonucu, KOMe ve NaOMe katalizörleri kullanılarak yapılan reaksiyonları için trigliserit değerlerinde de standarda uygun sonuçlar elde edilememiştir. KOMe ve NaOMe katalizörleri kullanılarak yapılan transesterifikasyon reaksiyonlarında diğer reaksiyonlara oranla daha fazla sabun oluşumu meydana gelmiştir.

Canakci ve Van Gerpen, NaOMe miktarının ön iyileştirilmiş hayvansal yağdan biyodizel üretimi için transesterifikasyon reaksiyonuna etkisini araştırmışlardır [28]. Katalizör miktarı hayvansal yağın miktarına göre %0,05’den %0,82’ye kadar seçilmiştir. Katalizör miktarının %0,21’den fazla olması durumunda toplam gliserin değerleri artmaya başlamış ve sabun oluşumundan dolayı ester elderleri düşmüştür.

Buna benzer olarak Rashid ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada ise NaOMe katalizörünü kullandığı pamuk yağının %0,75'i kadar seçmişlerdir [21]. Optimum reaksiyon şartlarını belirlerken sadece ester eldesini göz önüne almışlar, ancak reaksiyon sonrası gliserit değerlerini ölçmemişlerdir.

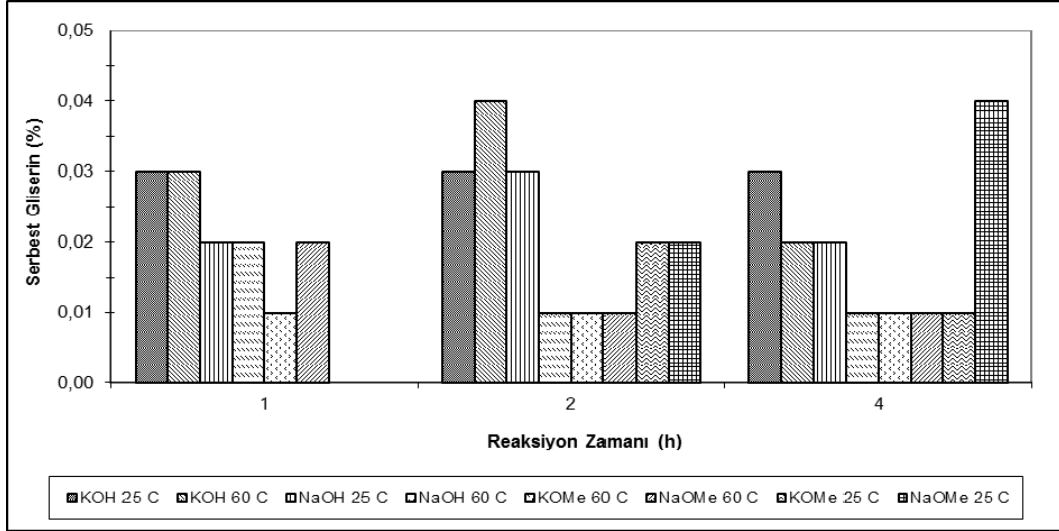


Şekil 5.8. Farklı baz katalizörler için reaksiyon zamanı ve reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak trigliserit değerlerinin değişimi

Yapılan bu çalışmada da KOMe ve NaOMe katalizörlerinin miktarları üretici firma (Evonik Şirketi, Almanya) tarafından sırasıyla (%SYA x 0,64) + %1,7 ve (%SYA x 0,78) + %2 olacak şekilde önerilmiştir. Yukarıdaki verilen çalışmalara bakıldığında ise bu katalizörler için daha düşük katalizör miktarlarının tercih edildiği ve bu çalışmada kullanılan katalizör miktarlarının yüksek olduğu görülmektedir. Bu nedenle, transesterifikasyon reaksiyonu için KOMe ve NaOMe katalizörlerinin miktarları tekrar düşünülmeli ve ileriki çalışmalarda dikkate alınmalıdır. Yapılan bu tez çalışmasının ileriki aşamasında da farklı hayvansal yağdan biyodizel üretiminde bu katalizörlerin miktarları değiştirilerek test edilmiştir. Bu sonuçlar daha sonraki kısımlarda sunulacaktır.

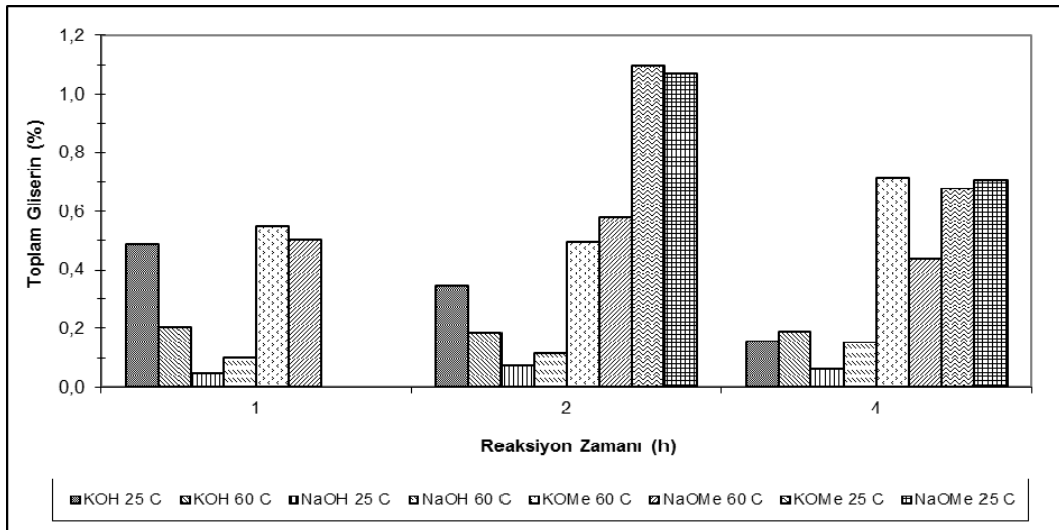
Transesterifikasyon reaksiyonlarından sonra belirlenen diğer bir gliserit değeri de serbest gliserindir. Serbest gliserin sonuçları Şekil 5.9'da verilmiştir. Serbest gliserin sonuçlarına bakıldığında, birçok ester için standart serbest gliserin değeri sağlandığı ve sonuçların birbirine oldukça yakın olduğu görülmektedir. Elde edilen sonuçlara göre serbest gliserinin reaksiyon parametrelerinden çok, esterin rafine aşamasına bağlı olarak değiştiği sonucuna varılmıştır. Ayrıca, KOH ile yapılan reaksiyonlarda

elde edilen serbest gliserin değerleri diğerlerine göre daha yüksektir. Bu durum serbest gliserinin KOH kullanılan reaksiyonlar için uzaklaştırılmasının biraz daha zor olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.9. Farklı baz katalizörler için reaksiyon zamanı ve reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak serbest gliserin değerlerinin değişimi

Toplam gliserin biyodizel üretiminde belirlenmesi gereken en önemli yakıt özelliklerinden biridir. Biyodizelin içerdiği serbest gliserin, monogliserit, digliserit ve trigliserit içeriğine bağlı olarak belirlenmektedir. Bu çalışmada elde edilen toplam gliserin değerleri Şekil 5.10'da gösterilmiştir.

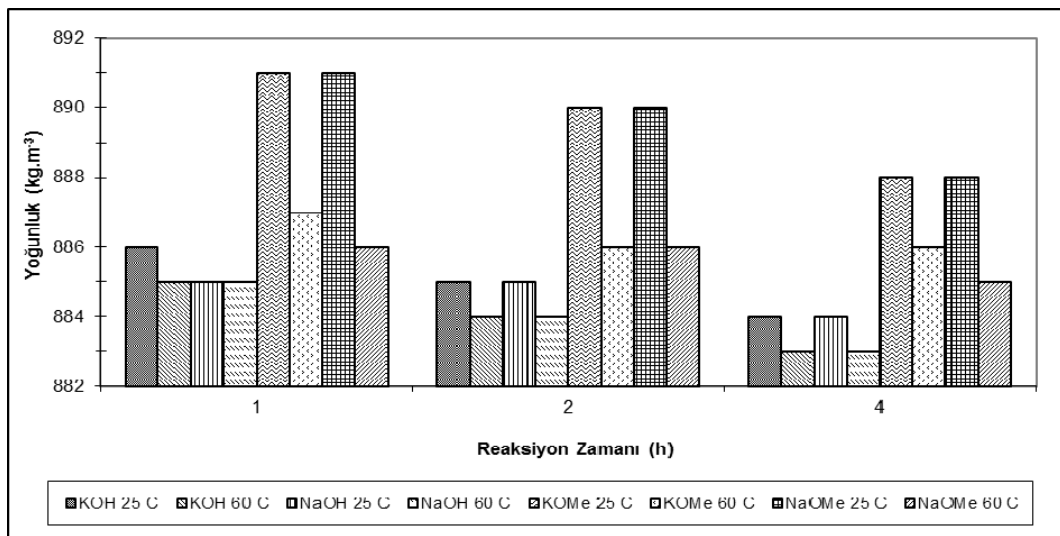


Şekil 5.10. Farklı baz katalizörler için reaksiyon zamanı ve reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak toplam gliserin değerlerinin değişimi



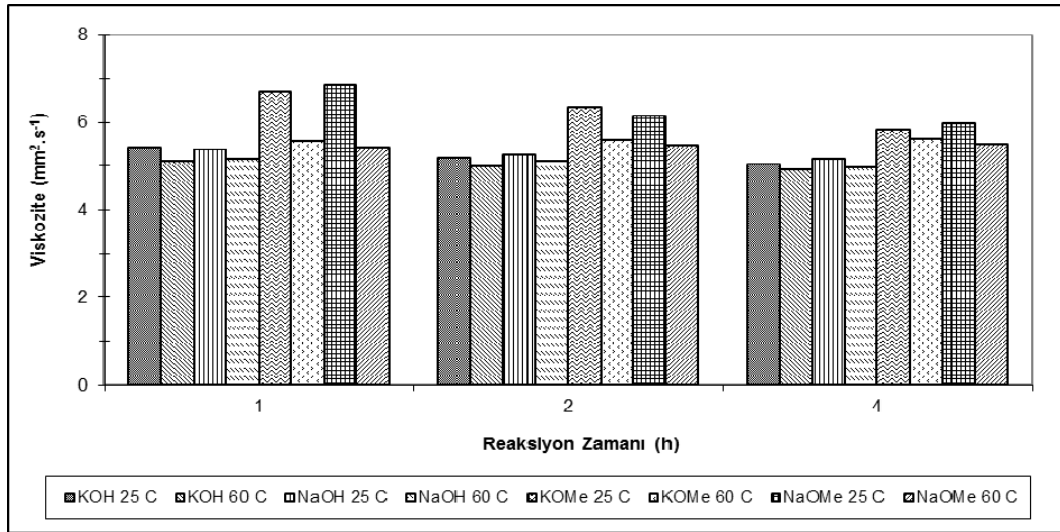
Standart toplam gliserin değerleri sadece KOH ve NaOH katalizörleri kullanılan reaksiyonlar sonucu elde edilmiştir. Sonuçlara bakıldığında, NaOH kullanılarak yapılan reaksiyonlar sonucu KOH kullanılarak yapılan reaksiyonlara göre daha iyi toplam gliserin değerleri elde edilmiştir. Ancak, NaOH kullanılarak yapılan reaksiyonlarda ester eldesinin düşük olması, KOH katalizörünün NaOH katalizörüne kıyasla daha üstün olduğunu göstermektedir. Yapılan deneylerde toplam gliserin miktarı reaksiyon sıcaklığının artmasıyla birlikte genel olarak azalmıştır. Yukarıda belirtildiği gibi, monogliseric, digliseric ve trigliseric değerlerinin yüksek olması ile birlikte KOME ve NaOMe katalizörleri için toplam gliserin değerleri de yüksek çıkmıştır.

Üretilen metil esterlerin yoğunlukları birbirine yakın olmakla birlikte 883-891 kg.m<sup>-3</sup> arasındadır. Üretilen metil esterlerin yoğunluk değişimleri Şekil 5.11’de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi, genel olarak reaksiyon zamanı ve reaksiyon sıcaklığının artmasıyla birlikte yoğunluk değerleri azalmaktadır. Ayrıca, farklı katalizör kullanımı ile birlikte yoğunluk sonuçlarında belirgin bir fark görülmemiştir. Yoğunluk sonuçlarına bakıldığında değerlerin pek değişmediği görülmektedir. Bunun sebebi olarak da, daha önce belirtildiği gibi metanol ve yağın yoğunluklarının, oluşan esterin yoğunluğuyla birbirine çok yakın olması söylenebilmektedir. Diğer taraftan tavuk yağının yoğunluğu diğer bitkisel yağların yoğunluğundan daha yüksektir [91].



Şekil 5.11. Farklı baz katalizörler için reaksiyon zamanı ve reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak yoğunluk değerlerinin değişimi

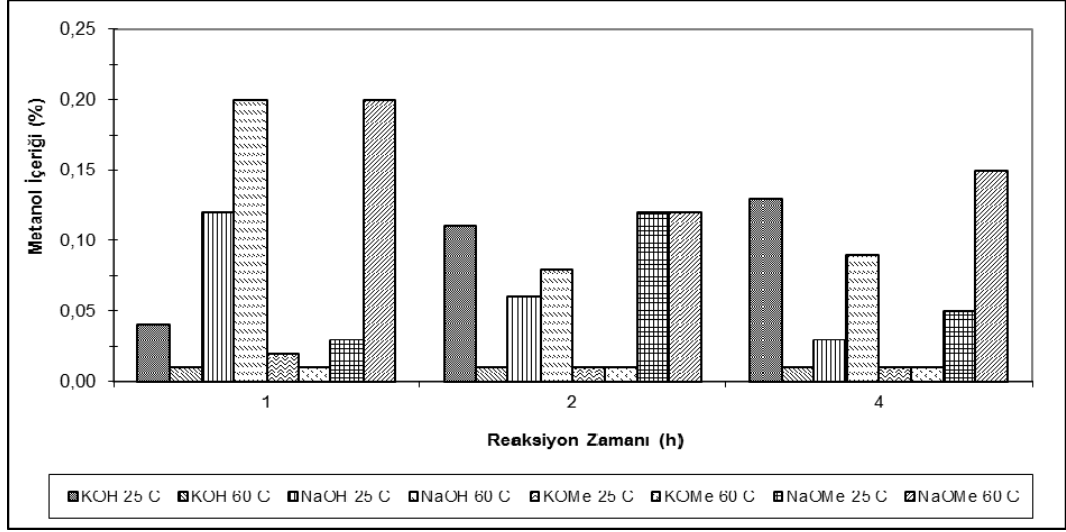
Yapılan bu çalışmada üretilen metil esterlerin viskoziteleri  $4,94-6,84 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  arasındadır. Üretilen metil esterlerin viskozite değişimleri Şekil 5.12’de verilmiştir. Genel olarak reaksiyon zamanı ve reaksiyon sıcaklığının artmasıyla birlikte viskozite değerleri azalmaktadır. Ancak KOME ve NaOMe katalizörleri kullanılarak yapılan reaksiyonlar sonucu elde edilen viskozite sonuçları, KOH ve NaOH katalizörleri kullanılarak yapılan reaksiyonlar sonucu elde edilen viskozite sonuçları ile karşılaştırıldığında arada belirgin bir fark bulunmaktadır.



Şekil 5.12. Farklı baz katalizörler için reaksiyon zamanı ve reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak viskozite değerlerinin değişimi

KOME ve NaOMe katalizörleri kullanılarak yapılan reaksiyonlar sonucu viskozite değerleri diğer reaksiyonlara kıyasla daha yüksektir. Bunun nedeni olarak tamamlanmayan transesterifikasyon reaksiyonu gösterilebilir. Transesterifikasyon reaksiyonunun tamamlanmaması gliserit değerlerinden de doğrulanabilmektedir. EN 14214 biyodizel standardı için biyodizelin viskozitesi maksimum  $5,0 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  olacak şekilde sınırlandırılmıştır. Avrupa standartları için standart viskozite değerleri sadece  $60^\circ\text{C}$ 'de 2 ve 4 saatlik KOH katalizörü kullanılan ve 4 saatlik NaOH katalizörü kullanılan reaksiyonlarda elde edilmiştir.

Yakıtın içinde kalabilecek metil alkol EN 14214 ve ASTM D6751 biyodizel standartlarında maksimum %0,2 olacak şekilde belirlenmiştir. Şekil 5.13’de görüldüğü gibi, bu çalışmada üretilen metil esterlerin metanol içerikleri %0,01 ile %0,20 arasında değişmektedir. Bu değerler biyodizel standartlarını karşılamaktadır.



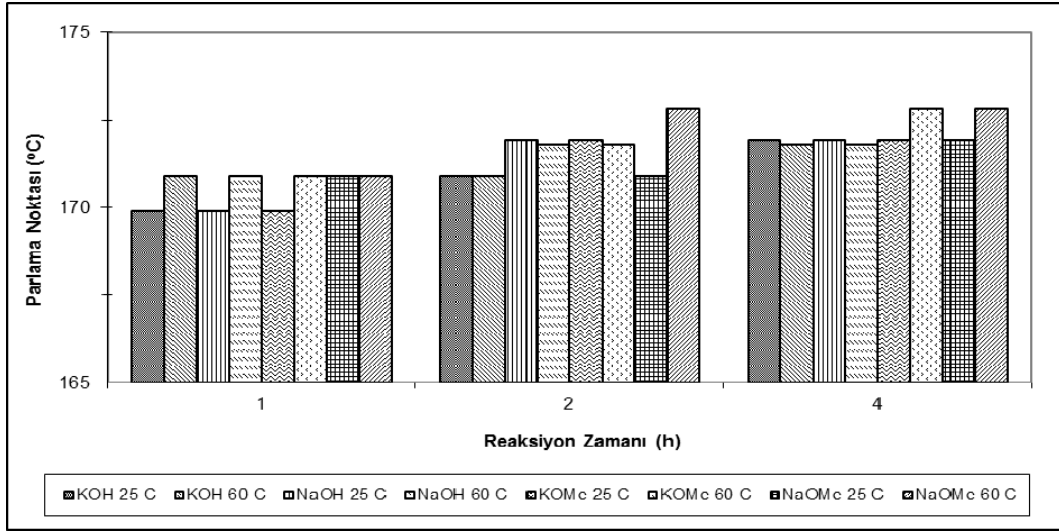
Şekil 5.13. Farklı baz katalizörler için reaksiyon zamanı ve reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak metanol içeriği değerlerinin değişimi

Elde edilen sonuçlara göre biyodizelin metanol içeriğinin reaksiyon parametreleri ile doğrudan değişmediği açıkça görülmektedir. Bu nedenle, ester bünyesindeki artık alkolün, yıkama aşamasında esterden rahatça ayrıştırılabileceği görülmektedir. Son olarak, standart metanol içeriği değerlerini yakalamak için ester içinde kalan alkolün, esterin ısıtılarak kurutma işleminin uygulanmasından sonra uzaklaştırılması gerekmektedir.

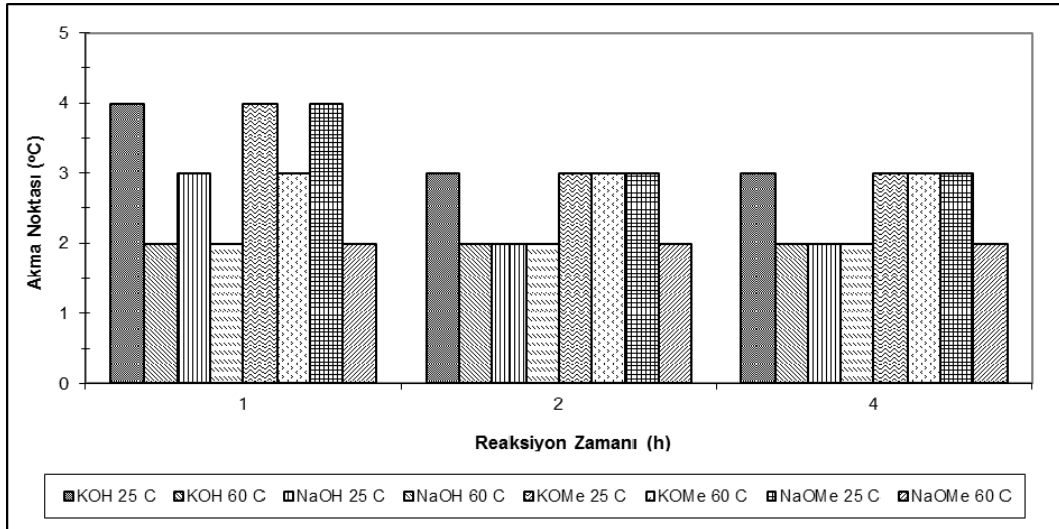
Bu çalışmada üretilen metil esterlerin parlama noktaları ise Şekil 5.14’de görüldüğü gibi 169,9°C ile 172,8°C arasında değişmektedir. Sonuçlar incelendiğinde üretilen metil esterlerin parlama noktalarının reaksiyon parametreleri ile doğrudan değişmediği tespit edilmiştir. Üretilen biyodizelin parlama noktası reaksiyon parametrelerinden çok, rafine aşamasında kullanılan fazla alkolün uzaklaştırılmasıyla ilgilidir.

Şekil 5.15’de görüldüğü gibi üretilen metil esterler yüksek akma noktalarına sahiptir. Bu çalışmada üretilen metil esterlerin en düşük ve en yüksek akma noktaları sırasıyla 2°C ve 4°C olarak tespit edilmiştir. Bu değerler özellikle kış kullanımı açısından kabul edilemez durumdadır. Katalizör türü ya da diğer reaksiyon parametreleri üretilen yakıtların akma noktaları üzerinde etkin bir farklılık meydana getirmemiştir. Akma noktasının çok yüksek olması bu yakıtların soğuk akış özelliklerinin iyileştirilmesi gerekliliğini ön plana koymaktadır. Biyodizelin soğuk akış

özelliklerini iyileştirmek için kullanılan yöntemler literatürde görülebilmektedir [92-98].

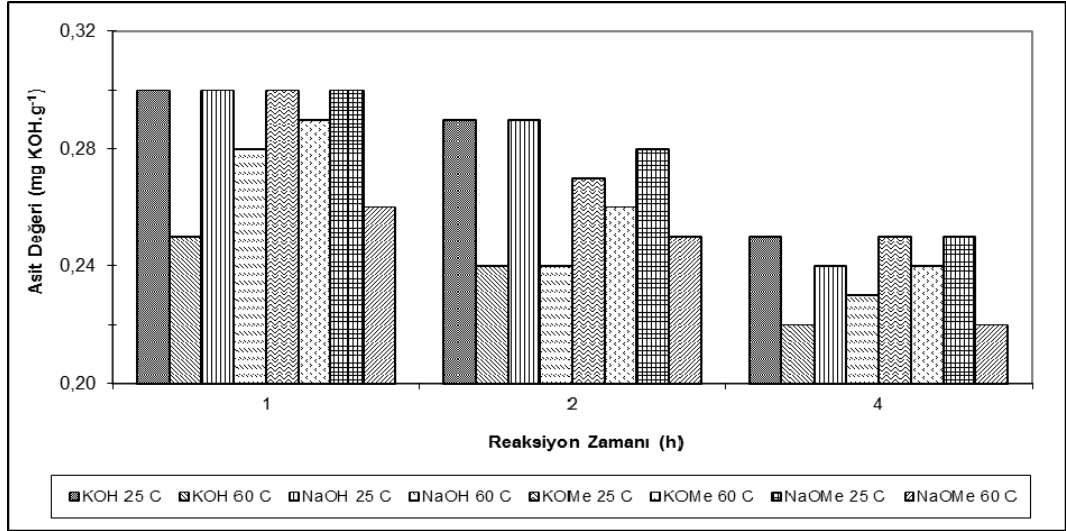


Şekil 5.14. Farklı baz katalizörler için reaksiyon zamanı ve reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak parlama noktası değerlerinin değişimi



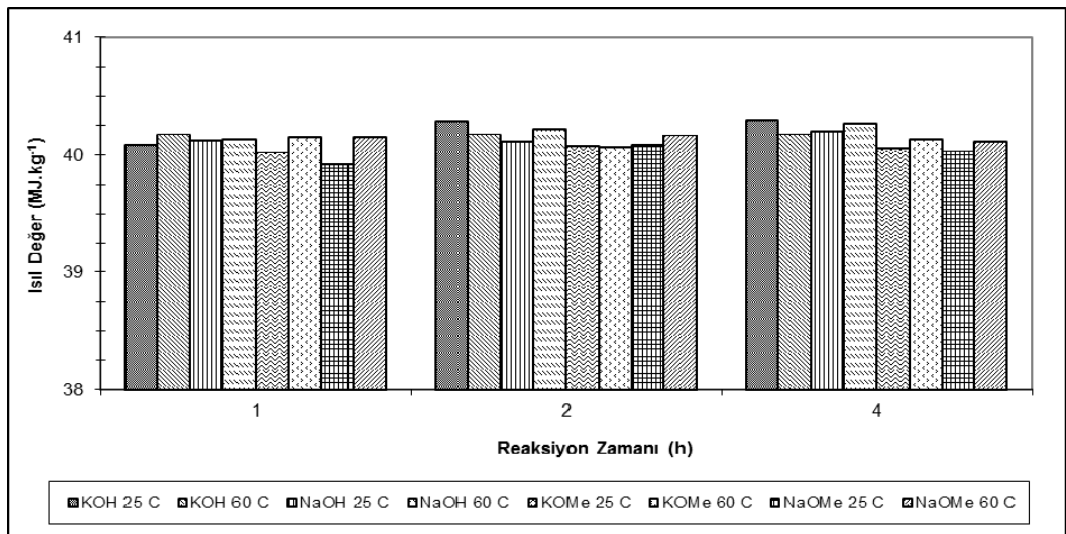
Şekil 5.15. Farklı baz katalizörler için reaksiyon zamanı ve reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak akma noktası değerlerinin değişimi

Transesterifikasyon reaksiyonları sonucu elde edilen esterlerin asit değerleri Şekil 5.16'da verilmiştir. Ön iyileştirilmiş tavuk yağının asit değeri  $1,34 \text{ mg KOH.g}^{-1}$  olarak belirlenmiş ve bu değer transesterifikasyon reaksiyonundan sonra  $0,22 \text{ mg KOH.g}^{-1}$ 'a kadar düşürülmüştür. Bu çalışmada en yüksek ölçülen asit değeri  $0,30 \text{ mg KOH.g}^{-1}$  olarak tespit edilmiştir. Bu değer bile biyodizel standartlarına kıyasla oldukça düşüktür.



Şekil 5.16. Farklı baz katalizörler için reaksiyon zamanı ve reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak asit değerlerinin değişimi

Bu çalışmada üretilen biyodizeller ise en düşük korozyon derecesine yani No 1a'ya sahiptir. Bu da korozyonun üretilen metil esterler için problem olmayacağını göstergesidir. Elde edilen sonuçlara göre tüm reaksiyon şartları için korozyon derecesi değişmemiştir. Isıl değer sonuçları Şekil 5.17'de gösterilmiştir. Üretilen esterlerin ısıl değerleri  $40 \text{ MJ.kg}^{-1}$  seviyesindedir. Bu değerler motorine kıyasla bir miktar daha düşüktür [99]. Elde edilen sonuçlara göre üretilen esterlerin ısıl değerleri arasında belirgin bir fark görülmemektedir. Bu da reaksiyon parametrelerinin ısıl değeri pek değiştirmedeği anlamına gelmektedir. Ayrıca tavuk yağının ısıl değeri transesterifikasyon reaksiyonu sonrası bir miktar artmıştır.



Şekil 5.17. Farklı baz katalizörler için reaksiyon zamanı ve reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak ısıl değerlerinin değişimi

### 5.1.2. Pilot tesiste üretim

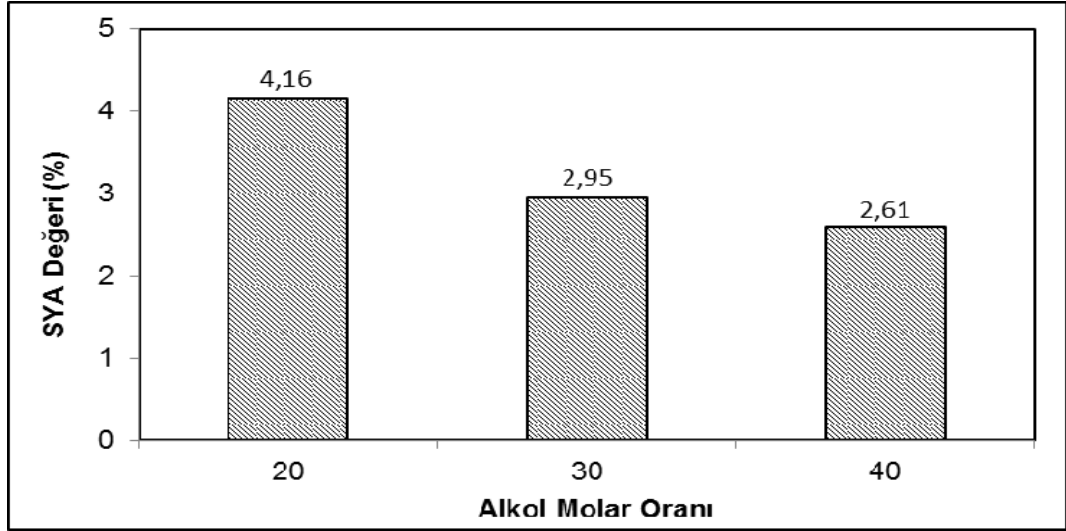
Pilot tesiste biyodizel üretimi için kullanılan tavuk yağının SYA değerinin %1'den fazla olması nedeniyle iki aşamalı biyodizel üretimi yapılmıştır. İlk aşamada ön iyileştirme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Yağın SYA değeri ön iyileştirme reaksiyonu ile birlikte %1'in altına düşürüldükten sonra transesterifikasyon reaksiyonuna geçilmiştir. Bu aşamada baz katalizör kullanılarak, biyodizel üretim reaksiyonları tamamlanmıştır.

#### 5.1.2.1. Ön iyileştirme

Bu tez çalışmasında laboratuvar ölçekli deneylerde kullanılan tavuk yağının asit değeri  $26,89 \text{ mg KOH.g}^{-1}$  olarak belirlenmiştir. Bu değer de yaklaşık olarak %13,45 SYA değerine karşılık gelmektedir. Ancak pilot tesiste biyodizel üretimi için alınan tavuk yağının asit değeri  $52,30 \text{ mg KOH.g}^{-1}$  olarak belirlenmiştir. Bu değer de yaklaşık olarak %26,15 SYA değerine karşılık gelmektedir. Bu nedenle, daha önce yapılan laboratuvar çalışmalarındaki optimum parametreler referans alınarak öncelikle laboratuvar ölçekli iki aşamalı ön iyileştirme reaksiyonları yapılmıştır. Laboratuvar şartlarında belirlenen ön iyileştirme sonuçlarına göre pilot tesiste biyodizel üretimine geçilmiştir.

Laboratuvar ölçekli ön iyileştirme reaksiyonları, yağın SYA içeriğine göre hesaplanacak şekilde 3 farklı alkol molar oranı (20:1, 30:1, 40:1) ve %20 sülfürik asit miktarı seçilerek,  $60^{\circ}\text{C}$ 'de 1 saat olacak şekilde gerçekleştirilmiştir.

Şekil 5.18'de görüldüğü gibi alkol molar oranının arttırılmasıyla birlikte ön iyileştirme reaksiyonları sonucu yağın SYA miktarı azalmıştır. SYA miktarı %20 sülfürik asit ve 20:1, 30:1 ve 40:1 alkol molar oranı için sırasıyla %4,16, %2,95 ve %2,61 değerlerine düşmüştür. Ön iyileştirme reaksiyonundaki amaç, yağın SYA değerini %1'in altına düşürmektir. Daha önceki laboratuvar çalışmalarında, katalizör miktarının arttırılmasıyla ön iyileştirme sonucu elde edilen yağ miktarının düştüğü tespit edilmiştir. Bu nedenle, katalizör veya alkol miktarının arttırılması yerine, ikinci ön iyileştirme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Birinci ön iyileştirme reaksiyonu için %20 sülfürik asit ve 30:1 alkol molar oranı parametrelerinin yeterli olduğu kabul edilmiştir.



Şekil 5.18. Alkol molar oranına bağlı olarak SYA içeriğinin değişimi

İkinci ön iyileştirme reaksiyonları için, %20 sülfürik asit ve 30:1 alkol molar oranı parametrelerini kullanılarak belirli miktar ön iyileştirilmiş yağ hazırlanmıştır. İkinci ön iyileştirme reaksiyonlarında öncelikle alkol molar oranı 30:1 ve %10 sülfürik asit miktarı seçilmiş ve 60°C'de 1 saat olacak şekilde reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyon sonunda yağın SYA değeri %1,37'ye kadar düşürülmüştür. Yağın SYA değerini %1'in altına düşürebilmek amacıyla alkol molar oranı ve katalizör miktarı artırılmıştır. İkinci reaksiyon, alkol molar oranı 40:1 ve %15 sülfürik asit miktarı seçilerek 60°C'de 1 saat olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyon sonucunda da SYA değeri %0,81'e kadar düşürülmüş ve istenilen SYA değeri elde edilmiştir. Laboratuvar aşamasında yapılan ön iyileştirme reaksiyonlarından sonraki aşamada pilot tesiste ön iyileştirme reaksiyonlarına geçilmiştir. Beypiliç tavuk kesimhanesinin rendering tesisinden alınan tavuk yağının asit değerinin önerilen değerden yüksek olması ile iki aşamalı ön iyileştirme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyonlarda kullanılan yağ miktarları Tablo 5.1'de verilmiştir.

Tablo 5.1. Atık tavuk yağı ile yapılan pilot ölçekli reaksiyonlarda kullanılan miktarlar

Reaksiyon	Deney 1			Deney 2		
	Yağ	Alkol	Katalizör	Yağ	Alkol	Katalizör
Ön İyileştirme 1 (kg)	45	40,5	2,4	45	40,5	2,4
Ön İyileştirme 2 (kg)	40	3,1	0,1	40	3,1	0,1
Transesterifikasyon (kg)	35	6	0,27+0,08*	35	6	0,27+0,08*

\*: Nötralizasyon miktarı

Birinci ve ikinci deneyler için ön iyileştirme reaksiyonlarında elde edilen sonuçlar Tablo 5.2’de gösterilmiştir. Ön iyileştirmeler sonucu kullanılan yağda ayrıştırma ve kurutma esnasında birinci ve ikinci ön iyileştirmeler için sırasıyla yağın %10’u ve %8’i civarında kayıp meydana gelmiştir. Ön iyileştirme reaksiyonunda ilk amaç tavuk yağının asit değerini 2 mg KOH.g<sup>-1</sup>’ın altına düşürmektir. Birinci ön iyileştirmede, laboratuvar şartlarında elde edilen parametrelere göre yapılan reaksiyon sonucu tavuk yağının asit değeri ortalama 3,34 mg KOH.g<sup>-1</sup> olarak belirlenmiştir. Ancak laboratuvar ölçekli yapılan reaksiyonlarda birinci ön iyileştirme sonucu tavuk yağının asit değeri 5,9 mg KOH.g<sup>-1</sup> olarak tespit edilmiştir. Aradaki farkın, pilot tesiste daha etkin ve homojen bir karışım olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. İkinci ön iyileştirme reaksiyonlarında, asit değeri 2 mg KOH.g<sup>-1</sup>’ın altına düşürülmüş ve ortalama 1,94 mg KOH.g<sup>-1</sup> olarak ölçülmüştür.

Tablo 5.2. Atık tavuk yağı ile pilot tesiste yapılan ön iyileştirme reaksiyonları

Özellik	Birim	Tavuk Yağı	Deney 1		Deney 2	
			1. Öİ*	2. Öİ*	1. Öİ*	2. Öİ*
Yoğunluk (15°C)	kg.m <sup>-3</sup>	937,6	914,2	912,2	915,4	911,6
Viskozite (40°C)	mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	53,8	17,7	15,5	18,3	14,9
Asit Değeri	mg KOH.g <sup>-1</sup>	52,30	3,36	1,93	3,32	1,95
Isıl Değer	MJ.kg <sup>-1</sup>	38,4	39,3	39,4	39,3	39,3
Kükürt İçeriği	ppm	135	727	749	668	698
Su İçeriği	ppm	4320	757	746	788	689

\*Öİ: Ön iyileştirme

Ön iyileştirme reaksiyonları sonucu hayvansal yağın asit değerinin düşürülmesinin yanında, ön iyileştirme reaksiyonunun ham tavuk yağının yakıt özelliklerini nasıl etkilediği de araştırılmıştır. Buna göre, ön iyileştirilmiş yağın bazı özellikleri ölçülmüş ve reaksiyona girmeyen hammadde ile karşılaştırılmalar yapılmıştır. Tablo 5.2’de görüldüğü gibi, ön iyileştirme reaksiyonunda, tavuk yağının asit değeri, viskozitesi ve yoğunluğu azalırken, ısıl değeri bir miktar artmıştır. Kükürt değerine bakıldığında ise ilk ön iyileştirmede sülfürik asit kullanılmasıyla kükürt miktarının hammaddeye oranla daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Ancak ikinci ön iyileştirmede kükürt miktarının neredeyse değişmediği görülmektedir. Bu da alkol-su-asit katalizör tabakasını ayrıştırılırken bir kısım kükürdün hala ester-ön iyileştirilmiş yağ karışımı içerisinde kaldığını göstermektedir. Daha sonraki kısımlarda belirtileceği gibi, üretilen biyodizelin kükürt içeriği çok daha düşüktür.



Ön iyileştirme sonucu su içeriğine bakıldığında, birbirlerine yakın olmakla birlikte bir sonraki reaksiyon için uygun değerler olduğu görülmektedir.

### 5.1.2.2. Transesterifikasyon

Belirlenen optimum reaksiyon parametrelerine göre yapılan ön iyileştirme reaksiyonları sonucu tavuk yağının SYA değeri ortalama olarak %0,97'ye düşürülmüştür. Ön iyileştirme reaksiyonları sonucunda, baz katalizör kullanarak transesterifikasyon reaksiyonu tamamlanmıştır.

Pilot tesiste yapılan transesterifikasyon sonuçları Tablo 5.3'de verilmiştir. Transesterifikasyon sonrası ürün eldesi ortalama %81 olarak belirlenmiştir. Bu değer laboratuvar şartlarında yapılan deneylere oranla bir miktar daha düşüktür. Pilot tesiste hacmin büyümesiyle kaynaklanan kayıpların fazla olması ve pilot tesiste kullanılan yağın laboratuvar ölçekli yapılan deneylerdeki yağa göre asit değerinin yüksek olması nedeniyle ürün eldesi düşmüştür. Yakıt özelliklerine bakıldığında, üretilen metil esterlerin yoğunlukları birbirine oldukça yakın olmak ile birlikte sırasıyla 889,6 ve 889,8 kg.m<sup>-3</sup> olarak belirlenmiştir. Üretilen metil esterlerin viskoziteleri ise yaklaşık 5,3 mm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> olarak tespit edilmiştir. Tavuk yağının biyodizele dönüştürülmesi ile ısıl değerde de bir miktar artış gözlemlenmiştir. Üretilen metil esterlerin ısıl değerleri 39,7 MJ.kg<sup>-1</sup> olarak ölçülmüştür. Biyodizel yakıtının üretim sonunda içinde alkol kalıp kalmadığını gösteren özelliklerinden bir tanesi de parlama noktasıdır. Üretilen metil esterlerin parlama noktaları sırasıyla 168 ve 169 °C olarak saptanmıştır. Metil esterlerin asit değerlerine bakıldığında, standartlara uygun olduğu görülmektedir. Metil esterlerin asit değerleri sırasıyla 0,40 ve 0,46 mg KOH.g<sup>-1</sup> olarak ölçülmüştür.

Tablo 5.3. Atık tavuk yağı transesterifikasyon sonuçları

Özellik	Birim	Deney 1	Deney 2
Yoğunluk (15°C)	kg.m <sup>-3</sup>	889,6	889,8
Viskozite (40°C)	mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	5,3	5,3
Asit Değeri	mg KOH.g <sup>-1</sup>	0,40	0,46
Isıl Değer	MJ.kg <sup>-1</sup>	39,7	39,7
Parlama Noktası	°C	168	169

## **5.2. Atık Deri Yağından Biyodizel Üretimi**

Büyük ölçekli biyodizel üretimi için öncelikle laboratuvar ölçekli biyodizel üretimi yapılmıştır. Yapılan deneyler sonrası büyük ölçekli üretim için optimum biyodizel üretim parametreleri belirlenmiştir. Belirlenen bu parametrelere göre pilot tesiste büyük ölçekli biyodizel üretilmiştir.

### **5.2.1. Laboratuvar şartlarında üretim**

Laboratuvar ölçekli biyodizel üretimi için kullanılan deri yağının SYA değerinin %1'den fazla olması nedeniyle iki aşamalı biyodizel üretimi yapılmıştır. İlk aşamada ön iyileştirme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Yağın SYA değeri ön iyileştirme reaksiyonu ile birlikte %1'in altına düşürüldükten sonra transesterifikasyon reaksiyonuna geçilmiştir. Bu aşamada farklı baz katalizörler kullanılarak, biyodizel üretim reaksiyonları tamamlanmıştır.

#### **5.2.1.1. Ön iyileştirme**

Bu çalışmada kullanılan deri yağının asit değeri  $24,30 \text{ mg KOH.g}^{-1}$  olarak belirlenmiştir. Bu değer de yaklaşık olarak %12,15 SYA içeriği değerine karşılık gelmektedir. Daha önce de bahsedildiği gibi, araştırmacılar transesterifikasyon reaksiyonu öncesi SYA değerinin %1'in altına düşürülmesi gerektiğini belirtmişlerdir. Ön iyileştirme reaksiyonunun yapılmasının ilk hedefi yağın SYA değerinin düşürülmesidir. Önceki kısımda, yüksek SYA içeren tavuk yağının ön iyileştirme reaksiyonları için 3 farklı asit katalizör (sülfürik, hidroklorik ve sülfamik) kullanılmıştır. Ön iyileştirme reaksiyonlarında en iyi sonuçlar sülfürik asit kullanılarak yapılan reaksiyonlarda elde edilmiştir. Bu nedenle deri yağının SYA değerinin azaltılması için bu çalışmada asit katalizör olarak sülfürik asit kullanılmıştır. Daha önceki kısımlarda belirtildiği gibi, transesterifikasyon parametrelerinin (katalizör türü, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon zamanı) parlama noktası, asit değeri, metanol içeriği, ısıl değer, bakır şerit korozyon ve soğuk akış özellikleri gibi bazı yakıt özelliklerini pek değiştirmedeği tespit edilmiştir. Kullanılan reaksiyon parametreleri özellikle yoğunluk, viskozite ve gliserit değerlerini değiştirmiştir. Dolayısıyla, deri yağından biyodizel üretiminde transesterifikasyon sonrası elde edilen metil esterlerin öncelikle ester eldesi, viskozite ve yoğunluk

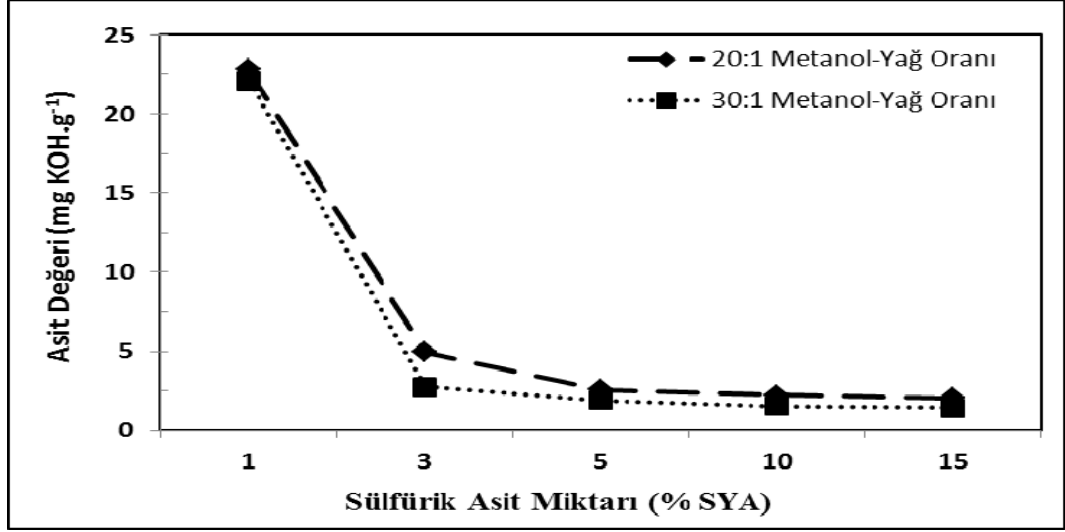
değerleri belirlenmiştir. Daha sonra, optimum reaksiyon koşulları bu değerlere göre seçilmiştir. Son olarak, optimum koşullardaki metil esterinin diğer yakıt özellikleri belirlenerek uluslararası standartlara uygunluğu kontrol edilmiştir.

Ön iyileştirme reaksiyonları yağın SYA içeriğine göre hesaplanarak, 2 farklı alkol molar oranı (20:1 ve 30:1) ve 5 farklı sülfürik asit miktarı (%1, %3, %5, %10 ve %15) seçilerek 60°C'de 1 saat olacak şekilde gerçekleştirilmiştir.

İlk deneyler %1 sülfürik asit, 20:1 ve 30:1'e olacak şekilde alkol molar oranları ile 1 saat 60°C'de yapılmıştır. Ancak bu deneyler sonunda tatmin edici sonuçlar elde edilmemiştir. Sülfürik asit miktarının %1 ve 30:1 alkol molar oranının seçilmesine rağmen asit değeri miktarı sadece 22,12 mg KOH.g<sup>-1</sup>'a düşmüştür. Bu nedenle, katalizör miktarı daha yüksek değerlere çıkarılmıştır. Bu aşamadan sonra reaksiyon şartları yine yağın SYA içeriğine göre hesaplanmış, 20:1 ve 30:1 alkol molar oranı, %3, %5, %10 ve %15 sülfürik asit miktarı seçilmiş ve 1 saat 60°C'de reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir.

Şekil 5.19'da görüldüğü gibi sülfürik asit miktarı ve alkol molar oranının artırılmasıyla birlikte ön iyileştirme reaksiyonları sonucu deri yağının asit değeri azalmıştır. Deri yağının asit değeri %3, %5, %10 ve %15 sülfürik asit ve 20:1 alkol molar oranı için sırasıyla 4,95, 2,58, 2,25 ve 2,06 mg KOH.g<sup>-1</sup> değerlerine düşürülmüştür. Yağın asit değerinin 2 mg KOH.g<sup>-1</sup> değerinin altına düşürülebilmesi için alkol molar oranı artırılmıştır. Deri yağının asit değeri %3, %5, %10 ve %15 sülfürik asit ve 30:1 alkol molar oranı için sırasıyla 2,74, 1,90, 1,52 ve 1,43 mg KOH.g<sup>-1</sup> değerlerine düşürülmüştür.

Sonuçlardan da görüldüğü gibi 30:1 alkol molar oranı, %10 ve %15 sülfürik asit kullanılan ön iyileştirme reaksiyonları sonucu deri yağının asit değerleri birbirine yakın sonuçlar vermiştir. Ön iyileştirme reaksiyonunda ilk amaç deri yağının asit değerini 24,30 mg KOH.g<sup>-1</sup>'dan 2 mg KOH.g<sup>-1</sup>'in altına düşürmektir. Reaksiyon sıcaklığının 60°C, reaksiyon zamanının 1 saat, alkol molar oranının 30:1 ve sülfürik asit miktarının %10 olması durumunda deri yağının asit değeri istenilen değerin altına düşürülmüştür. Deri yağının asit değerinin 1,52 KOH.g<sup>-1</sup> değerine düşürülmesi, transesterifikasyon reaksiyonuna geçmek için yeterli görülmüş ve transesterifikasyon reaksiyonları için ön iyileştirme bu reaksiyon parametrelerine göre yapılmıştır.



Şekil 5.19. Sülfürik asit miktarı ve alkol molar oranına bağlı olarak SYA içeriğinin değişimi

Ön iyileştirme reaksiyonları sonucu yağın asit değerinin düşürülmesinin yanında, ön iyileştirme reaksiyonunun deri yağının yakıt özelliklerini nasıl etkilediği de araştırılmıştır. Buna göre, ön iyileştirilmiş yağın bazı özellikleri ölçülmüş ve deri yağı ile karşılaştırılmalar yapılmıştır. Tablo 5.4’de görüldüğü gibi, ön iyileştirme reaksiyonunda deri yağının asit değeri  $24,30 \text{ mg KOH.g}^{-1}$ ’dan  $1,52 \text{ mg KOH.g}^{-1}$ ’a düşürülmüştür. Bunun yanında, deri yağının viskozitesi, yoğunluğu, ısı değeri ve iyot sayısı ön iyileştirme reaksiyonu sonucu azalmıştır. Deri yağının kükürt içeriğine bakıldığında, oldukça yüksek bir kükürt içeriği olduğu görülmektedir. Kükürt cihazının ölçebildiği maksimum kükürt içeriği 990 ppm olarak sınırlandırılmıştır. Bu nedenle, deri yağının kükürt içeriğinin 990 ppm’den daha yüksek olduğu düşünülmektedir. He ve arkadaşları, hayvansal yağların kükürt içeriğinin bitkisel yağlara göre çok daha yüksek olabileceğini belirtmişlerdir [86]. Bu çalışmada da buna benzer olarak kullanılan deri yağının beklenenden çok daha yüksek kükürt içeriğine sahip olduğu görülmektedir. Biyodizel hammaddesi olarak kullanılacak yağın kükürt içeriği, bu hammaddeden üretilen biyodizelin kükürt içeriğine de doğrudan etki edecektir. Bu nedenle, biyodizel üretimine geçmeden önce, hammaddenin belirlenecek en önemli yakıt özelliklerinden birinin de kükürt içeriği olduğu görülmektedir. Kükürt içeriğinin biyodizel üretim prosesi sonrası nasıl değiştiği sonraki bölümlerde verilecektir. Tablo 5.5’de görüldüğü gibi deri yağının ön iyileştirmeden sonra yağ asidi dağılımı pek değişmemiştir.

Tablo 5.4. Atık deri yağı ve ön iyileştirilmiş deri yağının bazı yakıt özellikleri

Özellik	Birim	Deri Yağı	Ön İyileştirilmiş Deri Yağı
Yoğunluk (25°C)	kg.m <sup>-3</sup>	907,1	902,2
Viskozite (40°C)	mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	43,3	24,9
Asit Değeri	mg KOH.g <sup>-1</sup>	24,30	1,52
Isıl Değer	MJ.kg <sup>-1</sup>	39,6	39,3
İyot Sayısı	g I.100 g <sup>-1</sup>	75	68
Kükürt İçeriği	ppm	> 990	> 990

Tablo 5.5. Atık deri yağı, ön iyileştirilmiş deri yağı ve deri yağı metil esterin yağ asidi dağılımları

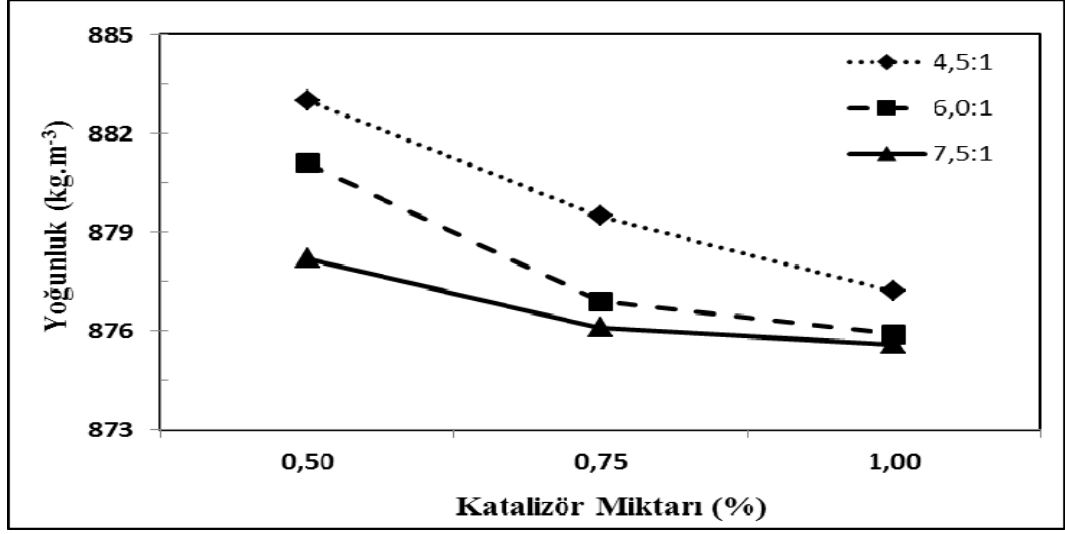
Yağ	Yağ Asidi Dağılımı (%)								
	C14:0	C14:1	C16:0	C16:1	C17:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3
Deri	3,18	1,27	27,25	5,10	0,94	13,23	42,06	2,04	0,16
ÖDY*	3,25	1,23	27,80	5,05	0,96	13,27	41,43	2,09	0,16
DYME**	3,29	1,23	27,76	4,95	0,97	13,40	41,16	2,19	0,16

\*: Ön iyileştirilmiş deri yağı, \*\*: Deri yağı metil ester

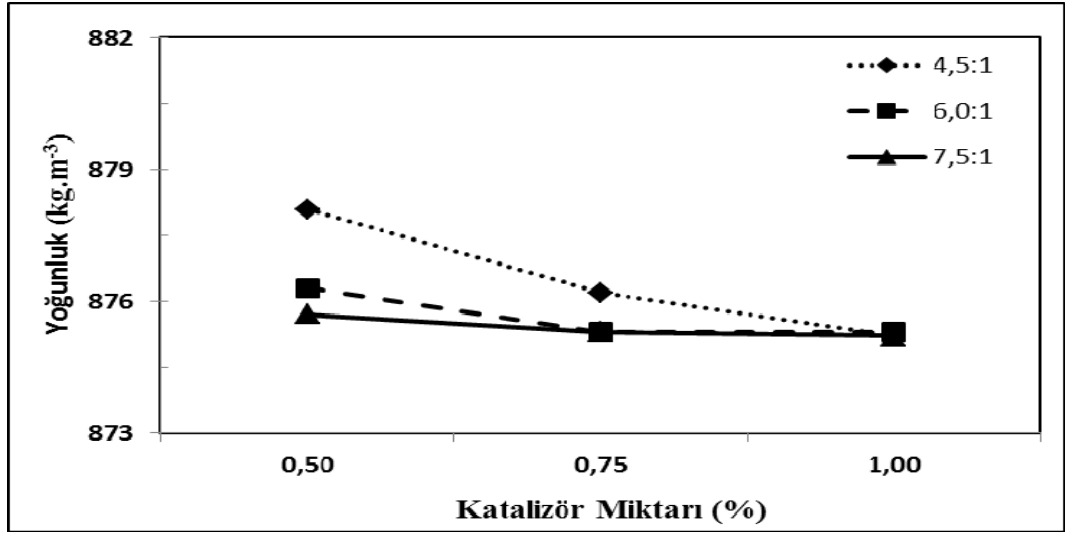
### 5.2.1.2. Transesterifikasyon

Laboratuvar şartlarında belirlenen optimum reaksiyon parametrelerine göre yapılan ön iyileştirme reaksiyonlarına göre, transesterifikasyon reaksiyonları için belirli miktar ön iyileştirilmiş deri yağı hazırlanmış ve daha sonra transesterifikasyon reaksiyonlarına geçilmiştir. Ön iyileştirilmiş deri yağlarının SYA değeri %0,76'ya düşürülmüştür. Transesterifikasyon reaksiyonlarında farklı baz katalizörler kullanılmış, katalizör tipi, katalizör miktarı ve alkol molar oranının üretilen metil esterlerin yakıt özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır.

Şekil 5.20 ve 5.21'de KOH ve NaOH katalizörleri kullanılarak yapılan transesterifikasyon reaksiyonları sonucu deri yağından üretilen metil esterlerin yoğunluk değerleri verilmiştir. Genel olarak katalizör miktarı ve alkol molar oranının artırılması ile birlikte yoğunluk değerleri azalmıştır. Sonuçlar incelendiğinde KOH ve NaOH katalizörleri kullanılarak yapılan transesterifikasyon reaksiyonları sonucu yoğunluk değerlerinde belirgin bir farklılık tespit edilmemiştir. Yapılan bu çalışmada, KOH ve NaOH katalizörleri ile üretilen metil esterlerin yoğunlukları birbirine yakın olmak ile birlikte 875,2-883,0 kg.m<sup>-3</sup> arasındadır.



Şekil 5.20. KOH katalizörü için katalizör miktarı ve alkol molar oranına bağlı olarak yoğunluk değerlerinin değişimi



Şekil 5.21. NaOH katalizörü için katalizör miktarı ve alkol molar oranına bağlı olarak yoğunluk değerlerinin değişimi

Oda sıcaklığında katı halde olmalarından dolayı deri yağı ve ön iyileştirilmiş deri yağının yoğunlukları 25°C'de ölçülmüştür. Normalde, transesterifikasyon reaksiyonu sonucu, karışım ayırma hunisine alındığında iki faz oluşmaktadır. Ancak %1 NaOMe katalizörü kullanılan reaksiyonlar hariç, KOMe ve NaOMe katalizörleri kullanılarak yapılan reaksiyonlarda, transesterifikasyon reaksiyonu sonunda faz ayrışımı gerçekleşmemiştir (Şekil 5.22). Bu durum, transesterifikasyon reaksiyonunun tamamlanmamasından kaynaklanmaktadır. Tamamlanmayan reaksiyon sonucu üretilen esterlerin yakıt özelliklerinin yağın özelliklerine yakın olacağından, KOMe

ve NaOMe katalizörleri kullanılarak yapılan reaksiyonlarda üretilen esterlerin yoğunlukları 25°C’de ölçülmüştür.



Şekil 5.22. KOMe ve NaOMe katalizörleri kullanılan transesterifikasyon reaksiyonu sonunda faz ayrışımının olmaması

Bu çalışmada, %1 NaOMe katalizörü kullanılan reaksiyonlar hariç, KOMe ve NaOMe katalizörleri ile üretilen metil esterlerin yoğunlukları 900,9-901,5 kg.m<sup>-3</sup> arasındadır. Nitekim bu değerler ön iyileştirilmiş yağın özelliklerine yakın değerlerdir. Bu katalizörlerle iyi sonuçlar elde edilememesinden dolayı, sonuçlar grafik haline getirilmemiştir. Diğer taraftan, %1 NaOMe katalizörü kullanılan reaksiyonlarda faz ayrışımı az da olsa görülmüş ve buna bağlı olarak yakıt özellikleri biraz daha değişmiştir (Şekil 5.23).

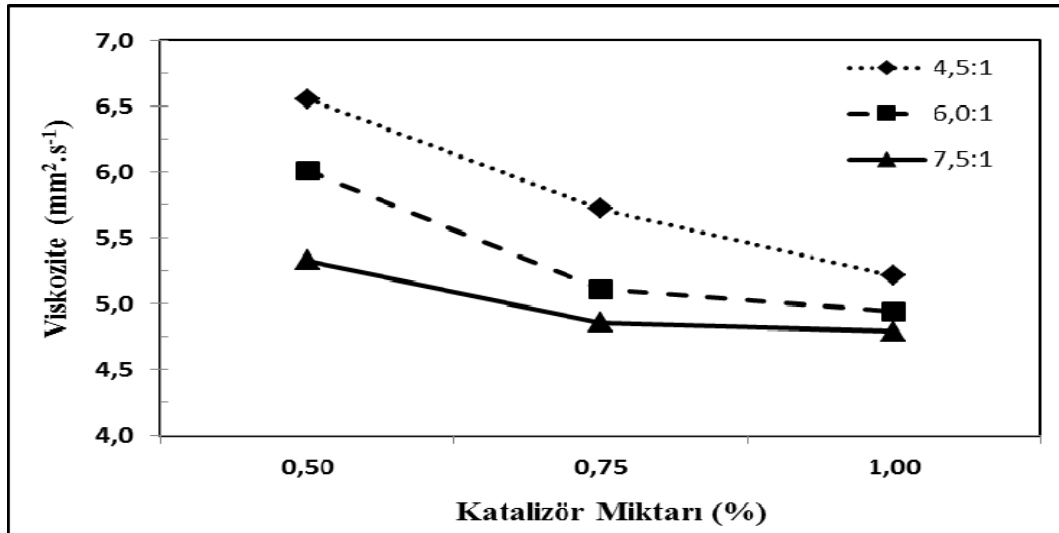


Şekil 5.23. %1 NaOMe katalizörü kullanılan transesterifikasyon reaksiyonu sonunda faz ayrışımı

Bu sonuçlara bakıldığında ise, %1 NaOMe katalizörü kullanılan reaksiyonlarda üretilen metil esterlerin yoğunlukları 4,5:1, 6,0:1 ve 7,5:1 alkol molar oranları için sırasıyla 893,9, 892,0 ve 892,2 kg.m<sup>-3</sup> olarak belirlenmiştir.

Önceki kısımlarda sunulduğu gibi, yüksek SYA içeren tavuk yağından biyodizel üretiminde, ön iyileştirme uygulanan tavuk yağının kullanıldığı transesterifikasyon reaksiyonlarında NaOMe ve KOMe katalizörlerinin miktarları yağın %2'si civarındadır. Yüksek katalizör miktarına rağmen KOH ve NaOH katalizörlerine kıyasla iyi sonuçlar elde edilememiştir. Buna bağlı olarak bu çalışmada KOMe ve NaOMe katalizörlerinin miktarları azaltılmış, ancak önceki çalışmada olduğu gibi yine de iyi sonuçlar elde edilememiştir

KOH ve NaOH katalizörleri kullanılarak yapılan transesterifikasyon reaksiyonları sonucu deri yağından üretilen metil esterlerin viskozite değerleri Şekil 5.24 ve 5.25'de verilmiştir. EN 14214 biyodizel standardı için yakıtın viskozitesi maksimum 5,0 mm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> olacak şekilde sınırlandırılmıştır. Genel olarak katalizör miktarı ve alkol molar oranının arttırılması ile birlikte viskozite değerleri azalma eğilimi göstermiştir. Ancak Tablo 5.6'da görüldüğü üzere, sadece üretilen birkaç DYME'in viskoziteleri EN 14214 biyodizel viskozite standartlarına uyum sağlamıştır.

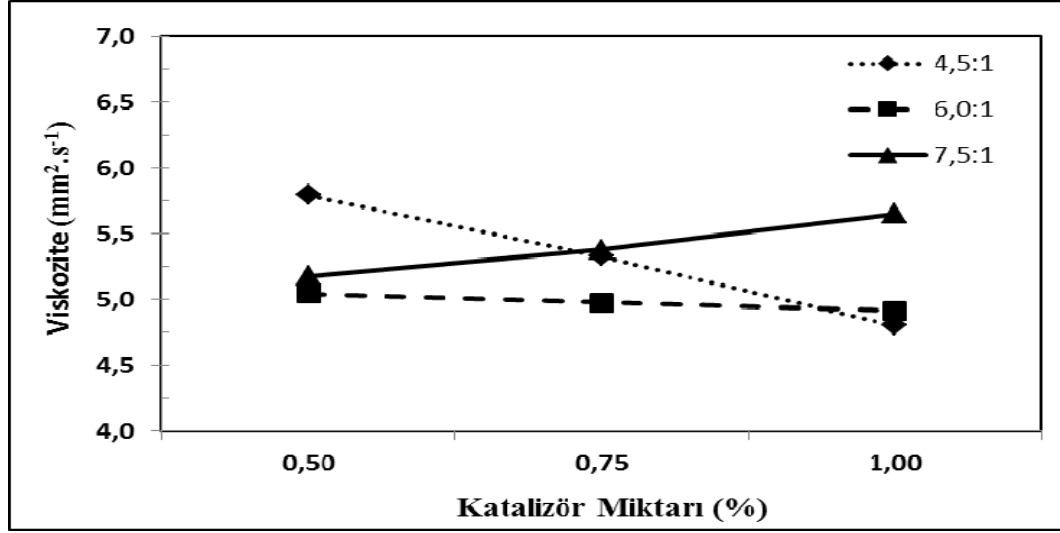


Şekil 5.24. KOH katalizörü için katalizör miktarı ve alkol molar oranına bağlı olarak viskozite değerlerinin değişimi

Yukarıda bahsedildiği gibi, %1 NaOMe katalizörü kullanılan reaksiyonlar hariç, KOMe ve NaOMe katalizörleri kullanılarak yapılan reaksiyonlarda,



transesterifikasyon reaksiyonunun tamamlanmamasından dolayı yakıt özellikleri iyileşmemiştir. Bu çalışmada, %1 NaOMe katalizörü kullanılan reaksiyonlar hariç, KOMe ve NaOMe katalizörleri ile üretilen metil esterlerin viskoziteleri 23,95-25,30  $\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$  arasındadır. Görüldüğü gibi, bu değerler ön iyileştirilmiş yağın özelliklerine yakın değerlerdir. Bu katalizörlerle iyi sonuçlar elde edilememesinden dolayı, sonuçlar grafik haline getirilmemiştir.



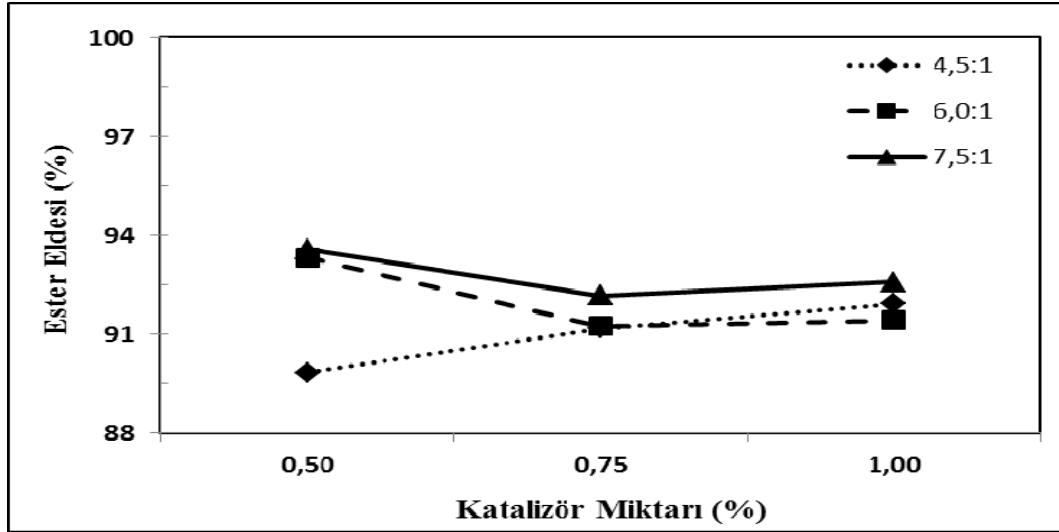
Şekil 5.25. NaOH katalizörü için katalizör miktarı ve alkol molar oranına bağlı olarak viskozite değerlerinin değişimi

Diğer taraftan, %1 NaOMe katalizörü kullanılan reaksiyonlarda yakıt özellikleri biraz daha değişmiştir. Bu sonuçlara bakıldığında ise, %1 NaOMe katalizörü kullanılan reaksiyonlarda üretilen metil esterlerin viskoziteleri 4,5:1, 6,0:1 ve 7,5:1 alkol molar oranları için sırasıyla 14,40, 13,38 ve 13,68  $\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$  olarak belirlenmiştir.

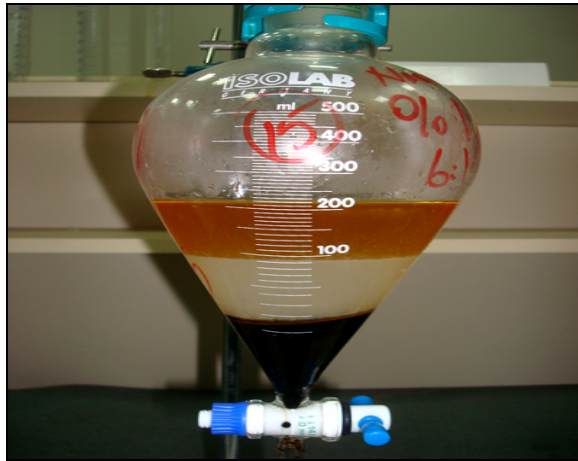
Şekil 5.26'da KOH katalizörü ile üretilen metil esterlerin ester eldesi değerleri verilmiştir. Genel olarak alkol molar oranının artırılması ile birlikte ester eldesi değerleri artmıştır. Ancak, elde edilen ester miktarları arasında belirgin bir fark görülmemiştir. KOH katalizörünün kullanılması ile birlikte %93,6'lara varan ester eldesi tespit edilmiştir.

Genel olarak transesterifikasyon reaksiyonları sonucu yüksek ester eldesi sağlanmıştır. Ancak NaOH kullanılarak yapılan reaksiyonlar sonunda ürün eldesi diğer reaksiyonlara göre daha düşük olarak tespit edilmiştir. NaOH katalizörü kullanılarak yapılan reaksiyonlarda, transesterifikasyon reaksiyonu sonucu ester ve

gliserin tabakası tam olarak ayrılmamış ve ayrışmayı kolaylaştırmak amacıyla karışıma saf su ilave edilmiştir (Şekil 5.27).



Şekil 5.26. KOH katalizörü için katalizör miktarı ve alkol molar oranına bağlı olarak ester eldesi değerlerinin değişimi



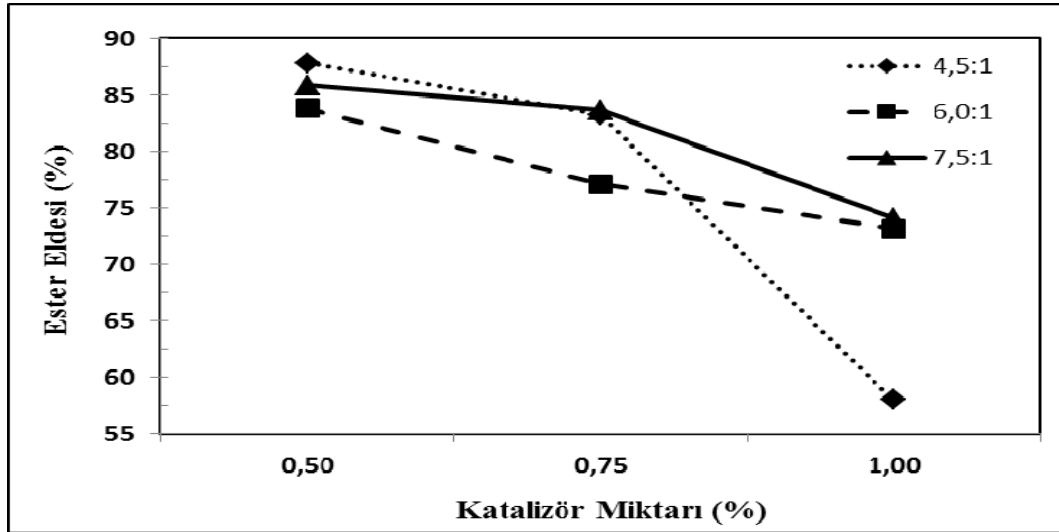
Şekil 5.27. NaOH katalizörü kullanıldığında ester ve gliserin fazlarının ayrışması için saf su ilavesinin etkisi

Şekil 5.28'de görüldüğü üzere gliserin tabakası katı durumda iken, ester kısmı üst taraftan alınmıştır. Katı olan gliserin tabakasının diğer reaksiyonlardakine oranla daha fazla olması, NaOH kullanılarak yapılan reaksiyonlar için düşük ester eldelerine sebep olmuştur (Şekil 5.29). Buna benzer olarak önceki kısımlarda gösterildiği gibi, yüksek SYA içeren tavuk yağından biyodizel üretimi için ön iyileştirme uygulanan tavuk yağının kullanıldığı transesterifikasyon reaksiyonlarında NaOH katalizörünün kullanılması durumunda da benzer sonuçlarla karşılaşmıştır. Bu çalışmada da

özellikle %1 NaOH katalizörünün kullanıldığı reaksiyonlarda, çöktürme ile ayrıştırılmayan gliserin tabakasının fazla olması nedeniyle ester eldesi oldukça düşmüştür.



Şekil 5.28. NaOH katalizörü kullanıldığında gliserin tabakasının katılması



Şekil 5.29. NaOH katalizörü için katalizör miktarı ve alkol molar oranına bağlı olarak ester eldesi değerlerinin değişimi

Yoğunluk ve viskozite sonuçlarına bakıldığında, KOMe NaOMe katalizörleri kullanılarak yapılan reaksiyonlarda, transesterifikasyon reaksiyonunun tamamlanmadığı açıkça görülmektedir. Buna rağmen, bu katalizörler kullanılarak yapılan reaksiyonlar sonucu ester eldesi bir miktar düşmüştür. Ester eldesi bu katalizörler için %1 NaOMe katalizörü hariç %87,7 ile %92,5 arasındadır.

Yukarıda belirtildiği gibi, %1 NaOMe katalizörü kullanılan reaksiyonlarda yakıt özellikleri biraz daha iyileşmiştir. Bunun için ester eldesi sonuçlarına bakıldığında, üretilen metil esterlerin ester eldeleri 4,5:1, 6,0:1 ve 7,5:1 alkol molar oranları için sırasıyla %75,4, %77,8 ve %80,8 olarak belirlenmiştir.

Yoğunluk ve viskozite sonuçlarına bakıldığında, KOH ve NaOH katalizörleri kullanılarak yapılan transesterifikasyonlar sonucu üretilen metil esterlerin sadece birkaçı EN 14214 biyodizel viskozite standartlarını karşılamaktadır. Yukarıda da bahsedildiği gibi, NaOH katalizörü kullanılarak yapılan reaksiyonlar için ester eldeleri KOH katalizörü kullanılan reaksiyonlara oranla oldukça düşüktür. Bu nedenle sonraki aşamalar için sadece KOH katalizörü kullanılarak üretilen metil esterlerin reaksiyon tamlığını belirleyebilmek amacıyla gliserit değerleri belirlenmiştir. Gliserit değerleri, DYME 1 (%1 KOH, 4,5:1 metanol molar oranı), DYME 2 (%1 KOH, 6,0:1 metanol molar oranı), DYME 3 (%1 KOH, 7,5:1 metanol molar oranı) ve DYME 4 (%0,75 KOH, 6,0:1 metanol molar oranı) için Tablo 5.6'da verilmiştir. Metanol molar oranının gliserit değerlerine etkisinin belirlenebilmesi amacıyla, standartlara uymamasına rağmen DYME 1'in gliserit değerleri karakterize edilmiş ve karşılaştırma yapılmıştır.

Tablo 5.6'da görüldüğü gibi, monogliserit, digliserit ve trigliserit değerleri alkol molar oranının artması ile birlikte azalmıştır. Serbest gliserin sonuçlarına bakıldığında ise elde edilen değerlerin birbirine yakın olmakla birlikte, standart değer (%0,02) biraz daha üstünde olduğu görülmektedir. Reaksiyon şartlarının değişmesine rağmen, serbest gliserin değerlerinin birbirine yakın olması, bu özelliğin daha çok rafine aşamasına bağlı olduğunu ortaya koymaktadır. Daha önce belirtildiği gibi, bu değerlerin kullanılan katalizöre bağlı olarak değiştiği de görülmüştür.

Gliserit değerlerinin azalmasıyla birlikte, toplam gliserin değerleri de azalma eğilimi göstermiştir. ASTM D6751 biyodizel standartlarında sadece toplam ve serbest gliserin standartları bulunurken, EN 14214 biyodizel standartlarında bu özelliklerin yanında monogliserit, digliserit ve trigliserit değerleri de sınırlandırılmıştır. DYME 2'ye bakıldığında, toplam gliserin değerinin standartlara uygun olduğu ancak monogliserit, digliserit ve trigliserit değerlerinin EN 14214 standardına uymadığı görülmektedir. Bu sonuçlara bakıldığında monogliserit, digliserit ve trigliserit

değerlerinin belirlenmesinin gerekliliği bir daha ön plana çıkmaktadır. Tüm sonuçlar incelendiğinde, DYME 3'ün serbest gliserin hariç diğer gliserit değerlerinin standartlara uygun olduğu görülmektedir. Buna göre, optimum koşullar DYME 3'e göre kabul edilmiştir. Serbest gliserin değerlerinin standart değerlere indirilebilmesi için DYME 3'e ekstra yıkama prosesi uygulanmıştır.

Tablo 5.6. Farklı şartlarda üretilen deri yağı metil esterlerin yakıt özellikleri

Özellik	Birim	DYME 1*	DYME 2*	DYME 3*	DYME 4*
Ester eldesi	% (kütlesel)	91,9	91,4	92,6	92,2
Yoğunluk (15°C)	kg.m <sup>-3</sup>	877,2	875,9	875,6	876,1
Viskozite (40°C)	mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	5,2	4,9	4,8	4,9
Serbest Gliserin	% (kütlesel)	0,04	0,03	0,03	0,03
Monogliserit	% (kütlesel)	0,54	0,49	0,45	0,57
Digliserit	% (kütlesel)	0,98	0,31	0,13	0,29
Trigliserit	% (kütlesel)	2,16	0,22	0,05	0,22
Toplam Gliserin	% (kütlesel)	0,54	0,22	0,17	0,24

\*1: (%1 KOH, 4,5:1 metanol molar oranı) \*2: (%1 KOH, 6,0:1 metanol molar oranı)

\*3: (%1 KOH, 7,5:1 metanol molar oranı) \*4: (%0,75 KOH, 7,5:1 metanol molar oranı)

Transesterifikasyon sonrası gliserin tabakasının ayrıştırılmasının ardından yapılan yıkama prosesinde her ester için toplamda 6 adet yıkama işlemi uygulanmıştır. Her bir yıkamada kullanılan saf su miktarı elde edilen ester miktarının yaklaşık yarısı kadardır. Gliserit değerlerinin belirlenmesinden sonra, DYME 3 için elde edilen serbest gliserin değerinin standartların biraz daha üzerinde olduğu görülmüştür. Bu durumda, bu değer standart değerlere getirilebilmesi için DYME 3 ilave yıkama prosesine tabi tutulmuştur. İlave yıkama işleminde yıkama suyu yıkanan esterinin %100'ü kadar kullanılmış ve bu şartlarda 2 defa daha yıkama işlemi yapılmıştır. Yıkama prosesinden sonra DYME 3'e tekrar kurutma prosesi uygulanmış ve bundan sonra filtre edilmiştir. Bu aşamadan sonra da DYME 3, DYME 5 olarak adlandırılmış ve öncelikle gliserit değerleri belirlenmiştir. Bu değerlerin standartlara uyması ile birlikte diğer yakıt özellikleri belirlenmiştir. DYME 5'in yakıt özellikleri Tablo 5.7'de verilmiştir. Yapılan ilave yıkama ile serbest gliserin değeri %0,03'den %0,01'e düşmüştür. Benzer şekilde, monogliserit, digliserit ve trigliserit değerleri de azalmıştır. Gliserit değerlerinin de azalması ile birlikte toplam gliserin değeri de %0,17'den %0,10'a düşürülmüştür. Bu sonuçlara göre, elde edilen değerler uluslararası biyodizel standartlarını karşılamıştır. DYME 5'in viskozite ve yoğunluğu sırasıyla 4,8 mm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> ve 875,5 kg.m<sup>-3</sup> olup biyodizel standartlarına uygundur.

Tablo 5.7. Deri yağı metil esterin yakıt özellikleri (DYME 5)

Özellik	Birim	EN 14214 Mart 2010	ASTM D6751-11a	DYME 5
Yoğunluk (15°C)	kg.m <sup>-3</sup>	860 – 900	-	875,5
Viskozite (40°C)	mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	3,5 – 5,0	1,9 – 6,0	4,8
Parlama Noktası	°C	101 min.	130 min.	174,8
Kükürt İçeriği	ppm	10 mak.	S15 - 15 mak. S500 - 500 mak.	141
Su İçeriği	ppm	500 mak.	-	326,4
Asit Değeri	mg KOH.g <sup>-1</sup>	0,50 mak.	0,50 mak.	0,32
Metanol İçeriği	% (kütlese)	0,20 mak.	0,20 mak.	0,01
Monogliserit	% (kütlese)	0,80 mak.	-	0,27
Digliserit	% (kütlese)	0,20 mak.	-	0,09
Trigliserit	% (kütlese)	0,20 mak.	-	0,04
Serbest Gliserin	% (kütlese)	0,02 mak.	0,02 mak.	0,01
Toplam Gliserin	% (kütlese)	0,25 mak.	0,24 mak.	0,10
Ester İçeriği	% (kütlese)	96,5 min.	-	95,5
Karbon Kalıntısı	% (kütlese)	0,30 mak.	0,050 mak.	0,026
İyot Sayısı	g I.100 g <sup>-1</sup>	120 mak.	-	61
Bakır Şerit Korozyon (3 h, 50°C)	korozyon derecesi	No 1 mak.	No 3 mak.	No 1
Soğuk Filtre Tıkanma Noktası*	°C	bölgesel	bölgesel	+11
Isıl Değer	MJ.kg <sup>-1</sup>	-	-	39,9

\* Bu özellik için standartlar coğrafi konum veya iklime göre değişiklik göstermektedir.

Diğer taraftan Tablo 5.5’de görüldüğü üzere, deri yağının yağ asidi dağılımı ön iyileştirme ve transesterifikasyon reaksiyonu ile pek değişmemiştir. Yağ asidi miktarları neredeyse aynı kalmıştır.

Bu çalışmada DYME 5’in parlama noktası 174,8°C olarak tespit edilmiştir. Bu değer, standartların oldukça üstündedir. Yakıtın içinde kalabilecek metil alkol EN 14214 ve ASTM D6751 biyodizel standartlarında maksimum %0,2 olacak şekilde belirlenmiştir. Bu çalışmada üretilen DYME 5’in metanol içeriği %0,01 olarak belirlenmiştir. Bu değer biyodizel standartlarını karşılamaktadır.

DYME 5’in soğuk filtre tıkanma noktası değeri +11°C olarak elde edilmiştir. Bu değer, özellikle kış aylarında kullanım için oldukça yüksektir. Bu nedenle deri yağından üretilen metil esterlerin soğuk akış özelliklerinin iyileştirilmesi gerekmektedir. DYME 5’in iyot sayısına bakıldığında, bu değer 61 olduğu ve standarda uygun olduğu görülmektedir.

Bu çalışmada üretilen DYME 5 en düşük korozyon derecesine yani No 1a'ya sahiptir. Bu da korozyonun üretilen DYME 5 için problem olmayacağını göstergesidir. Ön iyileştirilmiş deri yağının asit değeri 1,52 mg KOH.g<sup>-1</sup> olarak belirlenmiş ve bu değer transesterifikasyon reaksiyonundan sonra üretilen DYME 5 için 0,32 mg KOH.g<sup>-1</sup>'a kadar düşürülmüştür. Bu değer biyodizel standartlarına kıyasla oldukça düşük ve standartlara uygundur.

DYME 5 için karbon kalıntısı değeri %100 biyodizel örneği için yapılmış ve %0,026 olarak belirlenmiştir. Bu değer biyodizel standartlarını karşılamaktadır. Isıl değer EN 14214 ya da ASTM D6751 biyodizel standartlarında belirtilmemiştir. Ancak motorin ile yakıt tüketiminin karşılaştırılması için kullanılmaktadır. Bu çalışmada üretilen DYME 5'in ısıl değeri 39,9 MJ.kg<sup>-1</sup> olarak tespit edilmiştir. Yapılan bu çalışmada üretilen DYME 5 için su içeriği 326,4 ppm olarak belirlenmiştir ve bu değer biyodizel standartlarını karşılamaktadır. DYME 5'in oksitlenme stabilitesi yaklaşık 0,3 saat olarak belirlenmiştir. Motorinin oksitlenme stabilitesi ise kullanılan metoda göre yaklaşık 2 saat olarak tespit edilmiştir.

Üretilen DYME 5'in ester içeriği %95,5 olarak biyodizel standardının (%96,5) biraz altında olarak belirlenmiştir. Schober ve arkadaşları, hayvansal yağlardan üretilen biyodizelin ester içeriğinin gerçek değerinden daha düşük olabileceğini belirtmişlerdir [100]. Bu durum, hayvansal yağın heptadekanoik asit (C17:0) içeriğinden kaynaklanmaktadır. Bu araştırmacılar yaptıkları çalışmada, EN 14103 metodu esas alınarak modifiye edilmiş yeni bir metot geliştirmişlerdir. Modifiye metoda göre yaptıkları ester içeriği ölçümleri sonucu EN 14103 metoduna kıyasla, atık hayvansal ve bitkisel yağlardan üretilen biyodizellerin ester içeriği değerlerinde %2 ile %7 arasında bir artış gözlemlemişlerdir. Bu çalışmada da, DYME 5'in yağ asidi dağılımına bakıldığında C17:0 yağ asidi içerdiği görülmektedir. Dolayısıyla bu çalışmada üretilen DYME 5'in gerçek ester içeriğinin bir miktar daha yüksek olduğu düşünülürse, bu değer standartlara uygun olduğu söylenebilir.

Üretilen DYME 5'in kükürt içeriği 141 ppm olarak belirlenmiştir. Bu değer ASTM D6751 biyodizel S500 standartlarına uymaktadır. Daha sonraki bölümlerde, yüksek SYA içeren ancak düşük kükürtlü bir yağ kullanılarak ön iyileştirme reaksiyonunun kükürt içeriği üzerine etkisi incelenmiştir.

## 5.2.2. Pilot tesiste üretim

Tavuk yağında olduğu gibi, pilot tesiste deri yağından biyodizel üretimi için kullanılan deri yağının SYA değerinin %1'den fazla olması nedeniyle iki aşamalı biyodizel üretimi yapılmıştır. İlk aşamada ön iyileştirme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Yağın SYA değeri ön iyileştirme reaksiyonu ile birlikte %1'in altına düşürüldükten sonra transesterifikasyon reaksiyonuna geçilmiştir. Bu aşamada baz katalizör kullanılarak, biyodizel üretim reaksiyonları tamamlanmıştır.

### 5.2.2.1. Ön iyileştirme

Laboratuvar ölçekli deneylerde kullanılan deri yağının asit değeri  $24,30 \text{ mg KOH.g}^{-1}$  olarak belirlenmiştir. Bu değer de yaklaşık olarak %12,15 SYA değerine karşılık gelmektedir. Pilot tesiste biyodizel üretimi için alınan deri yağının asit değeri ise  $24,70 \text{ mg KOH.g}^{-1}$  olarak belirlenmiştir. Bu değer de yaklaşık olarak %12,35 SYA değerine karşılık gelmektedir. Laboratuvar ölçekli kullanılan deri yağı ile pilot tesiste kullanılacak deri yağının özelliklerinin birbirine çok yakın olması ile birlikte laboratuvar ölçekli elde edilen optimum parametrelere göre pilot tesiste biyodizel üretimi yapılmıştır. Deri yağından pilot tesiste biyodizel üretimi için pilot tesiste iki farklı reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyonlarda kullanılan yağ ve ön iyileştirilmiş yağ miktarları Tablo 5.8'de verilmiştir.

Tablo 5.8. Atık deri yağı ile yapılan pilot ölçekli reaksiyonda kullanılan miktarlar

Reaksiyon	Deney 1			Deney 2		
	Yağ	Alkol	Katalizör	Yağ	Alkol	Katalizör
Ön İyileştirme (kg)	50	21,1	0,62	50	21,1	0,62
Transesterifikasyon (kg)	45	11,3	0,4+0,1*	45	11,3	0,4+0,1*

\*: Nötralizasyon

Pilot tesiste kullanılan tavuk yağının asit değerinin, laboratuvar aşamasında kullanılan yağın asit değerinin yaklaşık iki katı olması ile birlikte iki aşamalı ön iyileştirme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Ancak deri yağında, laboratuvar ölçekli ve pilot ölçekli biyodizel üretiminde kullanılan yağ özelliklerinin birbirine yakın olması ile birlikte tek aşamalı ön iyileştirme reaksiyonu uygulanmıştır. Deri yağından biyodizel üretiminde de iki defa biyodizel üretimi yapılmıştır. Birinci ve ikinci



deneyler için ön iyileştirme reaksiyonlarında elde edilen sonuçlar Tablo 5.9'da gösterilmiştir.

Tablo 5.9. Atık deri yağı ile pilot tesiste yapılan ön iyileştirme reaksiyonları

Özellik	Birim	Deri Yağı	Deney 1	Deney 2
			1. Öİ*	1. Öİ*
Yoğunluk (25°C)	kg.m <sup>-3</sup>	907,6	901,1	900,3
Viskozite (40°C)	mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	51,3	23,0	23,1
Asit Değeri	mg KOH.g <sup>-1</sup>	24,70	1,91	1,90
Isıl Değer	MJ.kg <sup>-1</sup>	39,6	39,4	39,4
Kükürt İçeriği	ppm	> 990	> 990	> 990
Su İçeriği	ppm	2650	629	770

\*Öİ: Ön iyileştirme

Ön iyileştirme reaksiyonunda ilk amaç deri yağının asit değerini 2 mg KOH.g<sup>-1</sup>'in altına düşürmektir. Ön iyileştirme reaksiyonlarında, laboratuvar şartlarında elde edilen parametrelere göre yapılan reaksiyonlar sonucu deri yağının asit değeri ortalama 1,9 mg KOH.g<sup>-1</sup> olarak belirlenmiştir. Bu değer laboratuvar ölçekli yapılan reaksiyonlarda elde edilen değere oldukça yakındır. Ön iyileştirme sonu kullanılan yağda ayrıştırma ve kurutma esnasında yağın %5'i civarında kayıp meydana gelmiştir.

Ön iyileştirme reaksiyonları sonucu asit değerinin düşürülmesinin yanında, ön iyileştirme reaksiyonunun ham deri yağının yakıt özelliklerini nasıl etkilediği de incelenmiştir. Buna göre, ön iyileştirilmiş yağın bazı özellikleri ölçülmüş ve reaksiyona girmeyen hammadde ile karşılaştırılmalar yapılmıştır. Tablo 5.9'da görüldüğü gibi, ön iyileştirme reaksiyonunda, deri yağının asit değeri, viskozitesi, yoğunluğu ve ısıl değeri azalmıştır. Ham deri yağının kükürt miktarı 990 ppm değerinden daha yüksektir. Bu değer kükürt cihazının ölçebildiği maksimum kükürt değeridir. Yağın içerdiği yüksek kükürt değerinin, yağın üretimi esnasında kullanılan sülfürik asitten kaynaklandığı düşünülmektedir.

Ön iyileştirme reaksiyonları sonucu da deri yağının kükürt içeriği 990 ppm değerinden daha büyüktür. Bu nedenle deri yağı için ön iyileştirme reaksiyonunun yağın kükürt değerine etkisi araştırılmamıştır. Ancak daha sonraki kısımlarda gösterileceği gibi, üretilen biyodizelin kükürt içeriği çok daha düşüktür. Ön

iyileştirmede su içeriğine bakıldığında, birbirlerine yakın olmakla birlikte bir sonraki reaksiyon için uygun değerler olduğu görülmektedir.

### 5.2.2.2. Transesterifikasyon

Daha önceki kısımlarda sunulan ve laboratuvar şartlarında belirlenen optimum reaksiyon parametrelerine göre yapılan ön iyileştirme reaksiyonları sonucu deri yağının SYA değeri ortalama olarak %0,95'e düşürülmüştür. Ön iyileştirme reaksiyonları sonucunda, baz katalizör kullanarak transesterifikasyon reaksiyonu tamamlanmıştır.

Deri yağı ile pilot tesiste yapılan transesterifikasyon sonuçları Tablo 5.10'da verilmiştir. Transesterifikasyon sonrası ürün elde ortalama %82 olarak belirlenmiştir. Bu değer laboratuvar şartlarında yapılan deneylere oranla bir miktar daha düşüktür. Pilot tesiste hacmin büyümesiyle kaynaklanan kayıpların fazla olması ürün eldesini düşürmüştür.

Deri yağı metil esterlerin yoğunlukları birbirine oldukça yakın olmak ile birlikte sırasıyla 876,7 ve 876,7 kg.m<sup>-3</sup> olarak belirlenmiştir. Üretilen metil esterlerin viskoziteleri ise 4,7 mm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> olarak tespit edilmiştir.

Deri yağının biyodizele dönüştürülmesi ile ısıl değerinde de bir miktar artış gözlemlenmiştir. Üretilen deri yağı metil esterlerin ısıl değerleri 39,9 MJ.kg<sup>-1</sup> olarak ölçülmüştür. Üretilen metil esterlerin parlama noktası 168°C olarak saptanmıştır. Metil esterlerin asit değerlerine bakıldığında, standartlara uygun olduğu görülmektedir. Metil esterlerin asit değerleri sırasıyla 0,27 ve 0,30 mg KOH.g<sup>-1</sup> olarak ölçülmüştür.

Tablo 5.10. Atık deri yağı kullanılarak yapılan pilot ölçekli transesterifikasyon sonuçları

Özellik	Birim	Deney 1	Deney 2
Yoğunluk (15°C)	kg.m <sup>-3</sup>	876,7	876,6
Viskozite (40°C)	mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	4,7	4,7
Asit Değeri	mg KOH.g <sup>-1</sup>	0,27	0,30
Isıl Değer	MJ.kg <sup>-1</sup>	39,9	39,9
Parlama Noktası	°C	168	168

### 5.3. Motor Performans ve Emisyon Testleri

Önceki kısımlarda, laboratuvar ve pilot ölçekli biyodizel üretimi ile ilgili bilgiler verilmiştir. Pilot tesiste üretilen biyodizeller, saf halde, motorin ve etanol ile belirli oranlarda karıştırılarak bir dizel motorda test edilmiştir. Bu bölümde motor performans, yanma ve egzoz emisyon karakteristikleri sonuçları verilmiştir.

#### 5.3.1. Kullanılan yakıtların özellikleri

Biyodizel pilot tesisinde üretilen atık tavuk ve atık deri yağı biyodizellerin detaylı yakıt analizi yapılmıştır. Yapılan analizler sonucu belirlenen yakıt özellikleri ve bunlara karşılık gelen referans değerleri Tablo 5.11’de verilmiştir.

Tablo 5.11. Biyodizel standartları ve üretilen biyodizellerin yakıt özellikleri

Özellik	Birim	EN 14214 Mart 2010	ASTM D6751-12	DYB	TYB
Molekül Formülü	-	-	-	$C_{18,2}H_{35,1}O_2$	$C_{18,6}H_{34,9}O_2$
Yoğunluk (15°C)	$kg.m^{-3}$	860 – 900	-	876,7	889,7
Viskozite (40°C)	$mm^2.s^{-1}$	3,5 – 5,0	1,9 – 6,0	4,7	5,3
Parlama Noktası	°C	101 min.	130 min.	168	169
Su İçeriği	ppm	500 mak.	-	410	440
Asit Değeri	$mg KOH.g^{-1}$	0,50 mak.	0,50 mak.	0,28	0,43
Monogliserit	% (kütlesele)	0,80 mak.	0,40 mak.	0,06	0,02
Digliserit	% (kütlesele)	0,20 mak.	-	0,02	0,05
Trigliserit	% (kütlesele)	0,20 mak.	-	0,20	0,06
Serbest Gliserin	% (kütlesele)	0,02 mak.	0,02 mak.	0,01	0,008
Toplam Gliserin	% (kütlesele)	0,25 mak.	0,24 mak.	0,05	0,03
Bakır Şerit Korozyon (3 h, 50°C)	korozyon derecesi	No 1 mak.	No 3 mak.	No 1	No 1
Üst Isıl Değer	$MJ.kg^{-1}$	-	-	39,9	39,7
Alt Isıl Değer	$MJ.kg^{-1}$	-	-	37,3	37,1
Setan Sayısı	-	51 min.	47 min.	58,8	52,3
Metanol İçeriği	% (kütlesele)	0,20 mak.	0,20 mak.	0,01	0,05
İyot Sayısı	$g I.100g^{-1}$	120 mak.	-	53,6	95,5
Kükürt İçeriği	ppm	10 mak.	S15 - 15 mak. S500 - 500 mak.	138,1	81,5
Soğuk Filtre Tıkanma Noktası*	°C	-	-	10	3

\* Bu özellik için standartlar coğrafi konum veya iklime göre değişiklik göstermektedir.

Motor testlerinde kullanılan biyoetanol Pankobirlik firmasından ücretsiz olarak temin edilirken, motorin ticari bir petrol istasyonundan satın alınmıştır. Testlerde kullanılan motorin (PKDY) ve biyoetanolle ait yakıt özellikleri Tablo 5.12’de, oluşturulan karışımların bazı önemli yakıt özellikleri ise Tablo 5.13’de gösterilmiştir.

Tablo 5.12. Motor testlerinde kullanılan motorin ve biyoetanolün yakıt özellikleri

Özellik	Birim	EN 590**	EN 15376***	PKDY	Biyoetanol
Molekül Formülü	-	-	-	C <sub>14</sub> H <sub>25</sub> *	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH
Safılık	% (kütleli)	-	98,7 min.	-	99,9
Yoğunluk (15°C)	kg.m <sup>-3</sup>	820 – 845	-	829	793
Viskozite (40°C)	mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	2,0 – 4,5	-	3,0	1,2
Parlama Noktası	°C	55 min.	-	63	-
Su İçeriği	ppm	200	300	20	163
Bakır Şerit Korozyon (3 h, 50°C)	korozyon derecesi	No 1	-	No 1	No 1
Fosfor İçeriği	ppm	-	0,15 mak.	-	0,009
Üst Isıl Değer	MJ.kg <sup>-1</sup>	-	-	45,9	28,9
Alt Isıl Değer	MJ.kg <sup>-1</sup>	-	-	43,2	26,2
Setan Sayısı	-	51 min.	-	56,8	-
Metanol İçeriği	% (kütleli)	-	1	-	0,04
Kükürt İçeriği	ppm	10 mak.	10 mak.	8,7	1,8
Soğuk Filtre Tıkanma Noktası	°C	Kış -15 Yaz 5	-	-15	-

\*: Referans D97, \*\*:Avrupa motorin standardı, \*\*\*: Avrupa etanol standardı

Tablo 5.13. Biyodizel, motorin ve biyoetanol karışımlarının bazı yakıt özellikleri

Yakıt	Yoğunluk (15°C, kg.m <sup>-3</sup> )	Viskozite (40°C, mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	Alt Isıl Değer (MJ.kg <sup>-1</sup> )	Parlama Noktası (°C)
PKDY	829,0	3,0	43,2	63
DYB	876,7	4,7	37,3	168
DYB20	837,8	3,2	42,0	66
DYBE5	835,2	2,9	41,2	< 25
DYBE10	833,1	2,6	40,3	< 25
DYBE20	829,1	2,3	38,6	< 25
TYB	889,7	5,3	37,1	169
TYB20	840,2	3,3	42,0	66
TYBE5	837,7	2,9	41,2	< 25
TYBE10	835,5	2,7	40,3	< 25
TYBE20	831,6	2,4	38,6	< 25

Testler oluşan karışımlar kütleli olarak hazırlanmıştır. Oluşturulan karışımların isimlendirmeleri şu şekilde yapılmıştır: Motorin (PKDY), Etanol (E), Deri yağı biyodizel (DYB), Tavuk yağı biyodizel (TYB), DYB20 (%20 DYB, %80 PKDY), TYB20 (%20 TYB, %80 PKDY), DYBE5 (%20 DYB, %75 PKDY, %5 E), TYBE5

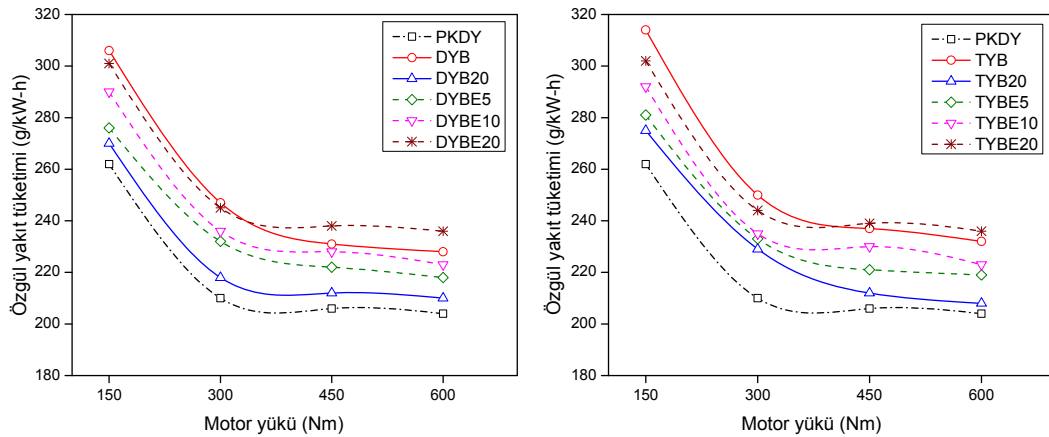
(%20 TYB, %75 PKDY, %5 E), DYBE10 (%20 DYB, %70 PKDY, %10 E), TYBE10 (%20 TYB, %70 PKDY, %10 E), DYBE20 (%20 DYB, %60 PKDY, %20 E), TYBE20 (%20 TYB, %60 PKDY, %20 E).

### 5.3.2. Motor performansı

Test yakıtlarının dizel motorda kullanılması ile birlikte özgül yakıt tüketimi ve efektif verim belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar grafikler halinde sunularak tartışılmıştır.

#### 5.3.2.1. Özgül yakıt tüketimi

Motor testlerinde, performans karşılaştırılması için en önemli parametrelerden biri özgül yakıt tüketimidir. Test yakıtlarının 1400 d.d<sup>1</sup> ve farklı motor yüklerindeki özgül yakıt tüketim değerleri Şekil 5.30'da verilmiştir. Sonuçlar değerlendirilirken, 150 Nm test şartı düşük yük, 300 ve 450 Nm test şartları orta yük ve 600 Nm test şartı ise yüksek yük olarak ifade edilmiştir.



Şekil 5.30. Özgül yakıt tüketimlerinin karşılaştırılması

Motor testleri sonucunda elde edilen değerler incelendiğinde, motor yükünün artmasıyla birlikte özgül yakıt tüketiminin azaldığı görülmektedir. Düşük yükte (150 Nm) özgül yakıt tüketim değerleri çok daha yüksektir. Ancak 300 Nm motor yükünden sonra özgül yakıt tüketimi değerleri birbirine yaklaşmıştır.

Biyodizeller ve PKDY karşılaştırıldığında özgül yakıt tüketiminin arttığı görülmektedir. Biyodizeller için özgül yakıt tüketiminin artışı, ısıl değerlerinin

PKDY’ya oranla daha düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Alt ısı değerler karşılaştırıldığında, DYB ve TYB yakıtlarının alt ısı değerlerinin PKDY’ya göre sırasıyla yaklaşık %13,72 ve %14,05 daha düşük olduğu belirlenmiştir. İki biyodizel kendi arasında karşılaştırıldığında ise, DYB’nin özgül yakıt tüketiminin TYB’ye oranla %1,75 daha az olduğu görülmektedir. B20 karışımları dikkate alındığında, yakıt içerisinde biyodizel bulunmasından dolayı özgül yakıt tüketiminde PKDY’na kıyasla yine bir artış gözlemlenmiştir. Aynı şekilde, karışım içerisindeki etanol oranının artmasıyla özgül yakıt tüketimi artmıştır. Etanolün alt ısı değerinin PKDY’ya kıyasla yaklaşık %40 daha az olduğu düşünüldüğünde, özgül yakıt tüketimindeki artışın nedeni ortaya çıkmaktadır.

Özgül yakıt tüketimlerinin PKDY’na kıyasla % olarak değişimleri Tablo 5.14’de verilmiştir. Tablo incelendiğinde genel olarak motor yükünün artması ile birlikte özgül yakıt tüketimindeki farkın bir miktar azaldığı görülmektedir. Tam yüke yakın şartlarda (600 Nm) DYB ve TYB için özgül yakıt tüketimlerinin, PKDY’ya kıyasla sırasıyla yaklaşık %11,76 ve %13,73 daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 5.14. PKDY’na kıyasla özgül yakıt tüketimindeki % değişimler

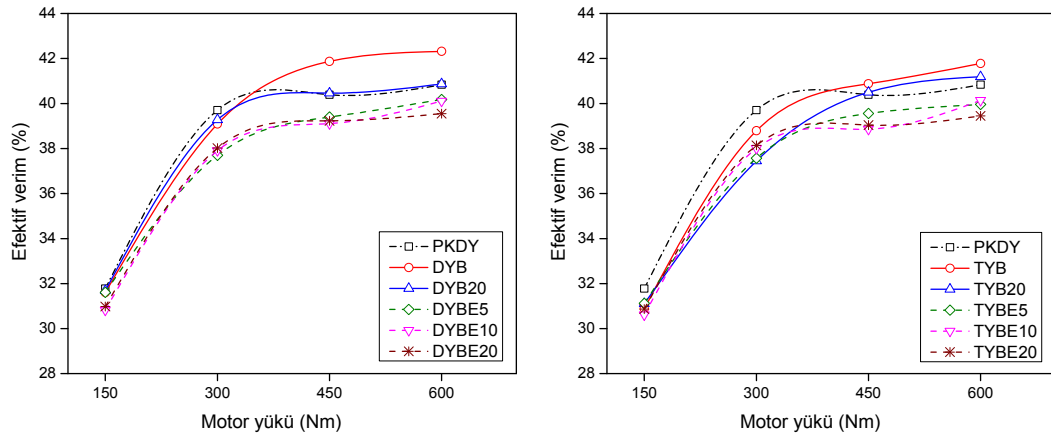
Test Şartı (Nm)	DYB	DYB20	DYBE5	DYBE10	DYBE20	TYB	TYB20	TYBE5	TYBE10	TYBE20
150	16,79	3,05	5,34	10,69	14,89	19,85	4,96	7,25	11,45	15,27
300	17,62	3,81	10,48	12,38	16,67	19,05	9,05	10,95	11,90	16,19
450	12,14	2,91	7,77	10,68	15,53	15,05	2,91	7,28	11,65	16,02
600	11,76	2,94	6,86	9,31	15,69	13,73	1,96	7,35	9,31	15,69

### 5.3.2.2. Efektif verim

Efektif verim farklı yakıtların motor performanslarının karşılaştırılmasında diğer bir önemli özelliktir. Daha önceki kısımlarda belirtildiği gibi, efektif verim motordan alınan faydalı gücün motora sürülen enerji miktarına oranı olarak ifade edilmektedir. Tüm test yakıtları için elde edilen efektif verim değerleri Şekil 5.31’de gösterilmiştir.

Sabit motor devrinde yapılan testler sonucu motor yükünün artmasıyla birlikte efektif verim değerleri de artış göstermiştir. Özellikle düşük yükten, orta ve yüksek yüklerle geçildiğinde efektif verimdeki artış daha net görülmektedir. Motor yükünün artması ile birlikte özgül yakıt tüketiminde ve ısı kayıplarında meydana gelen azalma ile birlikte efektif verimde artış gözlemlenmiştir. Şekilde görüldüğü gibi, PKDY’nın efektif verimi biyodizellere göre 150 ve 300 Nm test şartlarında daha yüksek iken,

450 ve 600 Nm test şartlarında bir miktar daha düşüktür. Lertsathapornsuka ve arkadaşları, yapmış oldukları çalışmada da yüksek SYA içeren atık kızartmalık palmiye yağından üretilen biyodizeli bir dizel motorda farklı yüklerde test etmişlerdir [101]. Yapılan bu çalışmada düşük yükte biyodizelin efektif veriminin daha düşük, yüksek yükte ise biyodizelin veriminin daha yüksek olduğunu tespit etmişlerdir. Önceki kısımlarda belirtildiği gibi, motor yükünün artmasıyla birlikte PKDY ve biyodizellerin özgül yakıt tüketimi değerleri arasındaki fark azalmıştır. Dolayısıyla yüksek yüklerde doğru efektif verimde, biyodizeller için PKDY'na kıyasla daha yüksek değerler elde edilmiştir. Biyodizel kullanımı ile birlikte efektif verimdeki artışın nedenlerinden biri de biyodizelin içeriğindeki oksijen molekülleri olduğu söylenebilir. Oksijen içeriğinin artması ile birlikte yanma verimi iyileşmiş ve bu durum efektif verimde artışa sebep olmuştur [102].



Şekil 5.31. Efektif verimlerin karşılaştırılması

Tablo 5.15'de efektif verim değerlerinin PKDY'na kıyasla % olarak değişimleri gösterilmiştir. Biyodizeller için efektif verimin 150 ve 300 Nm test şartlarında PKDY'na kıyasla daha düşük olması ile birlikte B20 karışımları için efektif verimde bir miktar düşüş gözlemlenmiştir. Daha yüksek motor yüklerinde ise B20 yakıtlarında PKDY'a göre yakın olmakla birlikte efektif verim değerleri bir miktar (%1'in altında) artış göstermiştir.

Tam yüke yakın şartlarda (600 Nm), PKDY'nın efektif veriminin DYB ve TYB yakıtlarına kıyasla sırasıyla yaklaşık %3,62 ve %2,30 daha düşük olduğu belirlenmiştir. Canakci yapmış olduğu çalışmada, hayvansal ve bitkisel kökenli

yağlardan üretilen biyodizelleri bir dizel motorda tam yük şartlarında test etmiş ve benzer sonuçlar elde etmiştir [57].

Tablo 5.15. PKDY'na kıyasla efektif verimdeki % değişimler

Test Şartı (Nm)	DYB	DYB20	DYBE5	DYBE10	DYBE20	TYB	TYB20	TYBE5	TYBE10	TYBE20
150	-0,57	-0,28	-0,53	-3,02	-2,52	-2,80	-2,11	-2,08	-3,68	-2,86
300	-1,56	-1,08	-5,06	-4,53	-4,26	-2,32	-5,69	-5,39	-4,28	-3,95
450	3,66	0,17	-2,45	-3,17	-2,87	1,21	0,27	-2,05	-3,79	-3,34
600	3,62	0,07	-1,62	-1,79	-3,16	2,30	0,86	-2,15	-1,71	-3,40

Karışımlar içindeki etanol miktarının artması ile birlikte PKDY'na kıyasla genel olarak efektif verimde bir düşüş gözlemlenmiştir. Özgül yakıt tüketiminin artması ile birlikte efektif verimde de düşüş gözlemlenmiştir. Bazı test şartlarında, karışım içindeki etanol miktarı artmasına rağmen, efektif verimde artış gözlemlenmiştir. Bunun nedeni olarak, karışımdaki etanol miktarının artması ile birlikte karışımdaki oksijen içeriğinin artması dolayısıyla yanmanın iyileşmesi olarak söylenebilir. Ayrıca, bazı durumlarda etanolün gizli buharlaşma ısısının yüksek olması silindir içi sıcaklığın düşmesine ve bununla birlikte efektif verimde azalmaya neden olmaktadır [45]. Bu durum ileriki kısımlarda gösterilecek silindir içi basınç grafiklerinde de açıkça görülmektedir. Özellikle yüksek yükte (600 Nm) silindir basınçlarının düşmesi ile birlikte, DYBE20 ve TYBE20 yakıtları için efektif verimlerin sırasıyla PKDY'a göre %3,16 ve %3,40 daha düşük olduğu belirlenmiştir.

### 5.3.3. Yanma karakteristikleri

Bu bölümde, tez çalışmasında kullanılan yakıtların dizel motordaki yanma karakteristikleri incelenmiştir. Bunun için yakıt hattı basınçları, silindir gaz basınçları, ısı dağılımı, maksimum silindir gaz basıncı ve maksimum silindir gaz basıncı yeri sonuçları grafikler haline getirilerek karşılaştırılmıştır.

#### 5.3.3.1. Yakıt hattı basıncı

Yapılan bu çalışmada kullanılan dizel motorun yüksek basınç yakıt pompası sıra tipi yakıt pompasıdır. Mekanik pompalı dizel yakıt sistemlerinde, yüksek basınç pompasında sıkıştırılan ve basıncı yükseltelen yakıt enjektöre gönderilmektedir. Yakıt hattındaki basıncın enjeksiyon açılma basıncından daha yüksek olması ile birlikte yakıt enjeksiyonu başlamaktadır. Eğer kullanılan yakıtın sıkıştırılabilirliği



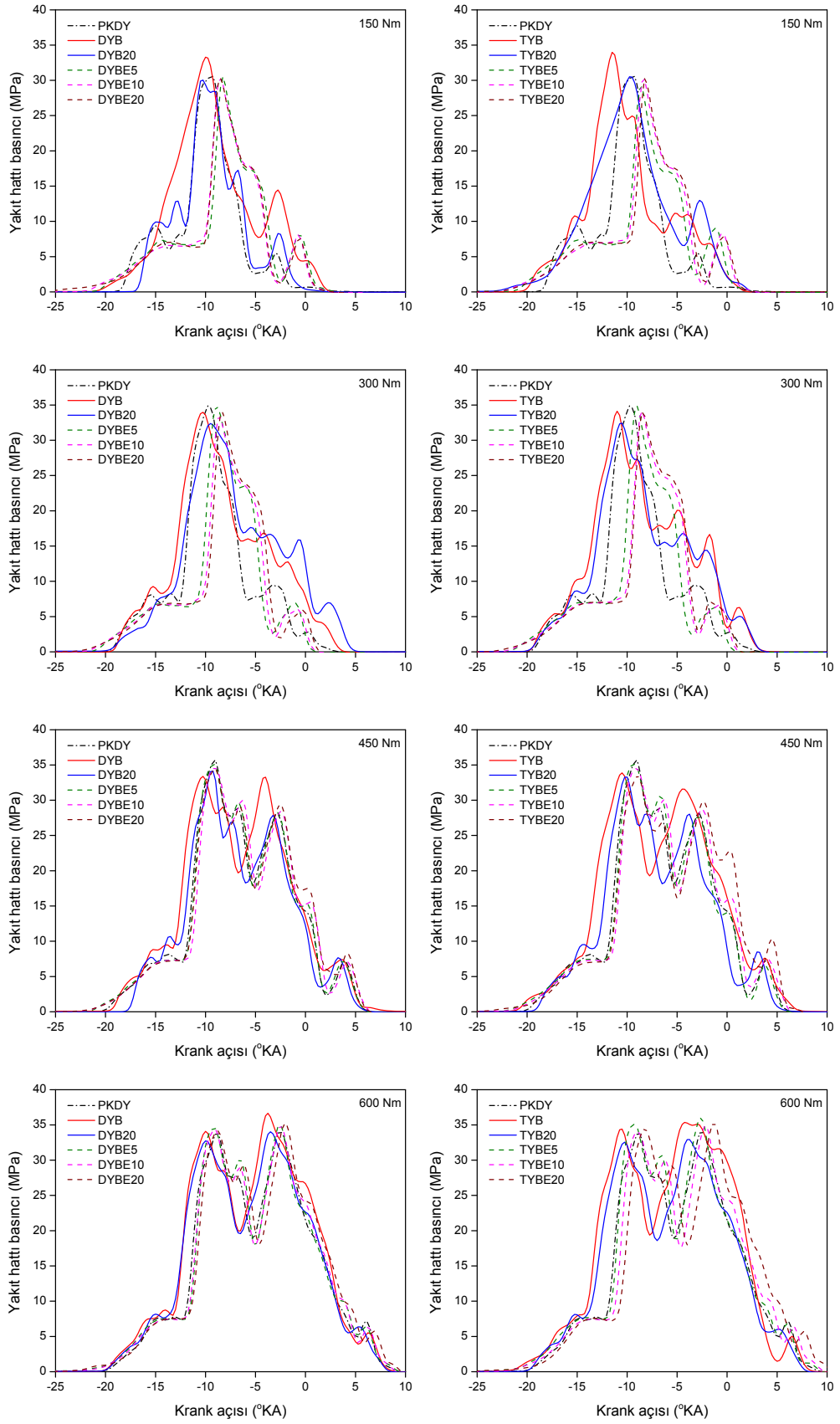
daha az ise yakıt enjeksiyon basıncı daha hızlı artacak ve püskürtme daha önce başlayacaktır [103]. Dolayısıyla, kullanılan yakıtın özellikleri doğrudan yakıt hattı basıncına etki edecektir. Daha önceki kısımlarda bahsedildiği gibi, bu çalışmada enjektör iğnesi açılma sensörü kullanılmadığı için püskürtme başlangıcı, enjektör açılma basıncı (197 bar) referans alınarak belirlenmiştir. Sabit motor devri ve farklı motor yüklerinde krank açısına bağlı olarak ölçülen yakıt hattı basıncı değerleri Şekil 5.32'de gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi, tüm test şartlarında biyodizellerin püskürtme başlangıçları PKDY'na kıyasla daha erken gerçekleşmiştir. Bunun temel nedeni, yukarıda belirtildiği gibi biyodizelin sıkıştırılabilirliğinin daha az olmasıdır. Benzer olarak, Monyem yapmış olduğu doktora çalışmasında, tam yükte yapılan testlerde PKDY'na kıyasla biyodizel için enjeksiyon zamanının yaklaşık 2 °KA önce gerçekleştiğini tespit etmiştir [104].

Karışımlardaki etanol miktarının artması ile birlikte, enjeksiyon başlangıçları daha geç krank açılarındaki meydana gelmiştir. Biyodizelin bulk modülünün PKDY'na göre daha yüksek ve sıkıştırılabilirliğinin daha düşük olmasından dolayı daha erken krank açılarındaki püskürtme başlamıştır. Etanolün bulk modülünün PKDY'na kıyasla daha düşük olmasının, enjeksiyon başlangıcının daha geç krank açılarındaki olmasına neden olduğu söylenebilir. Yakıt hattı basıncı değerlerine bakıldığında, enjeksiyon basıncının 35 Mpa (350 bar) civarında olduğu görülmektedir. Ayrıca, motor yükünün artması ile birlikte enjeksiyon başlangıçları etanol içeren karışımlar için genellikle üst ölü noktadan (ÜÖN) kısmen uzaklaşmıştır.

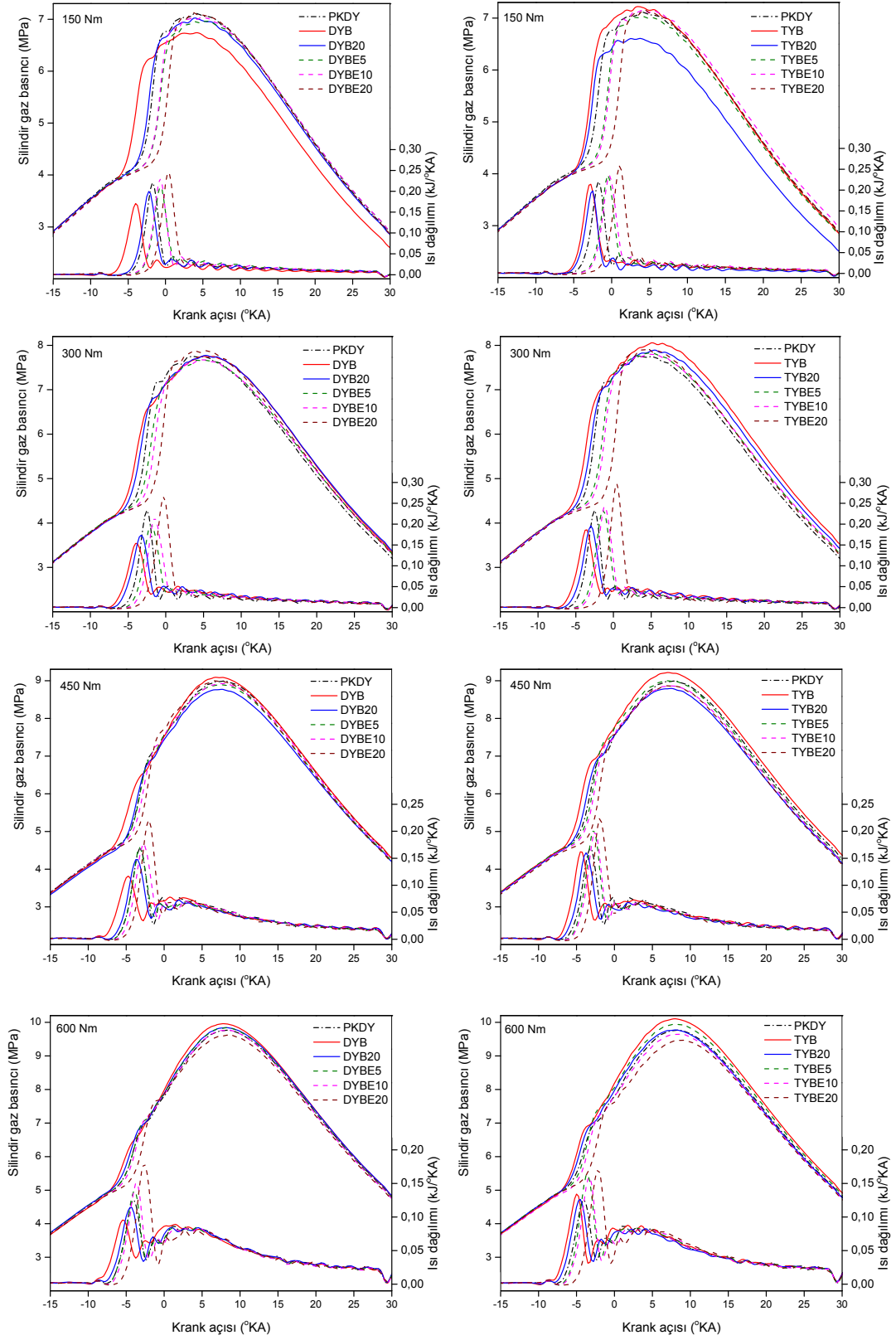
### **5.3.3.2. Silindir gaz basıncı ve ısı dağılımı**

Tüm test yakıtları için silindir gaz basınçları ve ısı dağılımı değişimleri Şekil 5.33'de gösterilmiştir. Tablo 5.16 ve 5.17'de ise belirlenen ve hesaplanan yanma karakteristikleri sonuçları verilmiştir.

DYB ve TYB yakıtlarının silindir gaz basıncı değişimi incelendiğinde, PKDY'na kıyasla basınç değerlerinin genel olarak bir miktar daha yüksek olduğu görülmektedir. Diğer yandan, biyodizeller için silindir gaz basıncının artışı daha erken gerçekleşmiştir. Bunun nedeni olarak, biyodizeller için püskürtme başlangıcının ve yanma başlangıçlarının daha erken olması söylenebilir (Tablo 5.16 ve 5.17).



Şekil 5.32. Yakıt hattı basınçlarının karşılaştırılması



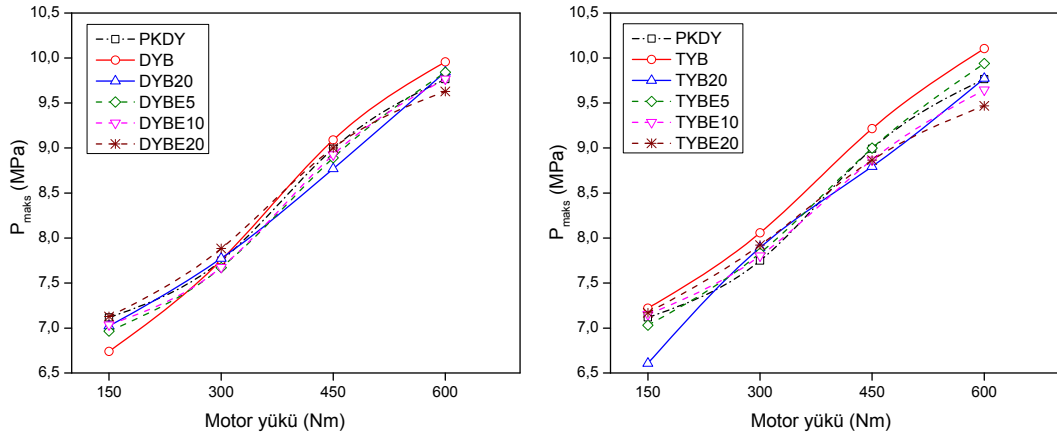
Şekil 5.33. Silindir gaz basınçları ve ısı dağılımlarının karşılaştırılması

DYB20 ve TYB20 test yakıtları için silindir basınçları PKDY'na yakın olmakla birlikte genel olarak bir miktar artış göstermiştir. Etanol içeren karışımlara bakıldığında, karışımdaki etanol miktarının artması ile birlikte silindir içi basınç artışının daha geç başladığı görülmektedir. Karışımdaki etanol miktarının artması ile enjeksiyon başlangıcı gecikmiş ve kullanılan yakıtın setan sayısının düşmesiyle yanma PKDY'na kıyasla daha geç krank açıları başlanmıştır. Bu nedenle, silindir içi basıncın yükselmesi daha geç krank açıları meydana gelmiştir.

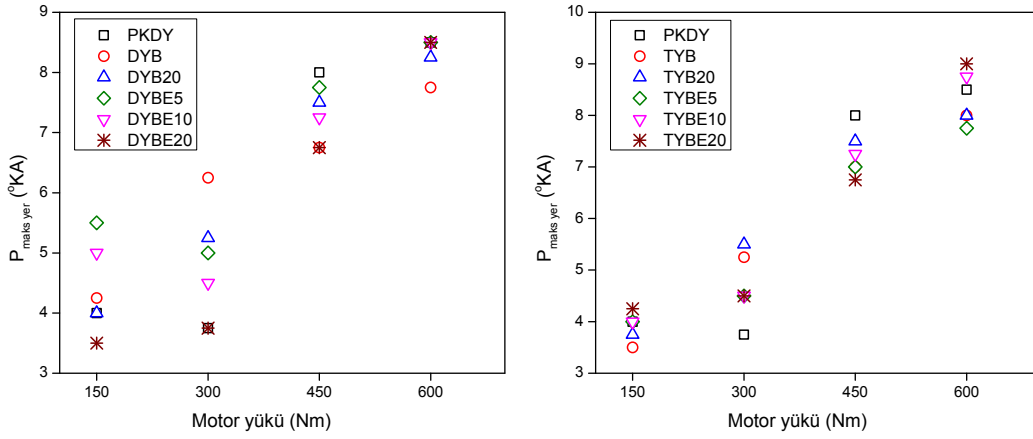
Isı dağılım oranı grafikleri incelendiğinde, biyodizeller için PKDY'na kıyasla ısı dağılımları başlangıcının daha erken olduğu görülmektedir. B20 karışımlarına bakıldığında, karışımların biyodizel içermesi ile birlikte DYB20 ve TYB20 için ısı dağılımı yine erken başlamıştır. Etanol içeren test yakıtları için, karışım içerisindeki etanol miktarının artması, ısı dağılım başlangıcının daha geç krank açıları gerçekleşmesine neden olmuştur. Bu durumda, etanol miktarı arttıkça karışımın setan sayısı azaldığı bunun da ısı dağılımının daha geç başlamasına neden olduğu söylenebilir. Ayrıca, etanol miktarının artması ile birlikte özgül yakıt tüketiminin de etkisiyle maksimum ısı dağılım oranında da artış görülmüştür.

Testler sonucu elde edilen maksimum silindir gaz basınçları ( $P_{maks}$ ), Şekil 5.34'de gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi motor yükünün artması ile birlikte  $P_{maks}$  değerleri de artmıştır. Genel olarak değerlendirildiğinde, biyodizellerin  $P_{maks}$  değerleri, PKDY'na kıyasla birbirlerine yakın olmakla birlikte kısmen daha yüksektir. Karışımlarda etanol miktarının artması ile birlikte özellikle yüksek yüklerde doğru  $P_{maks}$  değerlerinde genel olarak bir azalma gözlemlenmiştir. Lu ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada, emme manifolduna etanol püskürterek dizel motorda yanma karakteristiklerini incelemişlerdir [48]. Araştırmacılar yapmış oldukları çalışmada benzer olarak karışımdaki etanol miktarının artmasıyla birlikte  $P_{maks}$  değerlerinin azaldığını ve maksimum ısı dağılım miktarının arttığını tespit etmişlerdir.

Şekil 5.35'de tüm test yakıtları için belirlenen maksimum basınç oluşma yerleri ( $P_{maksyer}$ ) ÜÖN'dan sonra olacak şekilde krank açısına bağlı olarak gösterilmiştir. Genel olarak motor yükünün ve yakıt tüketimin artması ile birlikte  $P_{maksyer}$  değerleri ÜÖN'dan uzaklaşmış ve geç krank açıları meydana gelmiştir.



Şekil 5.34. Maksimum silindir gaz basınçlarının karşılaştırılması



Şekil 5.35. Maksimum silindir gaz basınç yerlerinin karşılaştırılması

Motor testleri esnasında elde edilen yanma sonuçları ile Tablo 5.16 ve 5.17’de verilen yanma parametreleri belirlenmiştir. Tablolar incelendiğinde, biyodizellerin yanma başlangıçlarının PKDY’na kıyasla daha erken krank açılarındaki gerçekleştiği görülmektedir. TYB yakıtının setan sayısı PKDY’na kıyasla bir miktar daha düşüktür. Ancak TYB test yakıtının püskürtme başlangıcının daha erken krank açılarındaki olmasının, yanma başlangıcının da kısmen daha erken krank açılarındaki oluşmasına sebep olduğu söylenebilir. Biyodizeller kendi aralarında karşılaştırıldığında, DYB yakıtının setan sayısının yüksek olması ile birlikte TYB yakıtına kıyasla yanma başlangıçlarının genel olarak daha erken olduğu tespit edilmiştir.

Etanol miktarının artması ile birlikte yanma başlangıçlarının daha geç krank açılarındaki olduğu görülmektedir. Etanol miktarı arttıkça kullanılan yakıtın setan

sayısının düşmesi ve etanol içeren karışımların püskürtme başlangıçlarının daha geç krank açılarında olması bu yakıtlar için yanma başlangıçlarının ÜÖN'ya daha yakın gerçekleşmesine neden olmuştur. Motor yükünün artmasıyla birlikte genel olarak yanma başlangıcı daha erken krank açılarında meydana gelmiştir.

Tablo 5.16. Yanma başlangıcı ve püskürtme başlangıcı değerleri

Yakıt	Yanma Başlangıcı (ÜÖNÖ °KA)				Püskürtme Başlangıcı (ÜÖNÖ °KA)			
	150 Nm	300 Nm	450 Nm	600 Nm	150 Nm	300 Nm	450 Nm	600 Nm
PKDY	6,50	7,25	7,50	7,75	11,25	11,75	11,25	11,25
DYB	7,75	8,00	8,25	9,25	12,50	12,50	12,25	12,25
DYB20	7,25	7,50	7,75	8,00	11,25	11,75	11,75	12,00
DYBE5	6,00	7,00	7,25	7,50	9,00	10,00	11,00	11,00
DYBE10	5,50	6,50	7,00	7,25	9,25	9,50	10,75	11,00
DYBE20	4,75	5,25	6,75	7,00	9,25	9,25	11,00	10,75
TYB	7,75	7,75	8,00	8,50	13,25	13,00	13,00	13,00
TYB20	7,50	7,50	7,75	8,00	12,50	12,50	12,00	12,50
TYBE5	6,00	7,00	7,25	7,50	9,25	10,00	11,00	11,00
TYBE10	5,50	6,50	7,00	7,25	9,00	9,50	10,75	10,50
TYBE20	4,50	5,25	6,50	7,00	8,75	9,25	10,75	10,25

Tablo 5.17. Tutuşma gecikmesi ve toplam yanma süresi değerleri

Yakıt	Tutuşma Gecikmesi (°KA)				Toplam Yanma Süresi (°KA)			
	150 Nm	300 Nm	450 Nm	600 Nm	150 Nm	300 Nm	450 Nm	600 Nm
PKDY	4,75	4,50	3,75	3,50	72,50	74,75	110,25	112,75
DYB	4,75	4,50	4,00	3,00	75,25	75,25	113,25	113,75
DYB20	4,00	4,25	4,00	4,00	74,25	74,50	113,00	112,25
DYBE5	3,00	3,00	3,75	3,50	73,25	74,00	111,50	112,25
DYBE10	3,75	3,00	3,75	3,75	72,50	73,50	112,50	111,75
DYBE20	4,50	4,00	4,25	3,75	71,75	72,25	111,50	111,75
TYB	5,50	5,25	5,00	4,50	75,00	74,75	113,50	113,50
TYB20	5,00	5,00	4,25	4,50	74,25	74,75	113,00	113,00
TYBE5	3,25	3,00	3,75	3,50	73,25	74,00	109,75	112,00
TYBE10	3,50	3,00	3,75	3,25	72,75	73,50	111,75	111,75
TYBE20	4,25	4,00	4,25	3,25	71,50	72,25	109,00	111,75

Toplam yanma süreleri incelendiğinde, motor yükünün artması ile birlikte genel olarak toplam yanma süresinin uzadığı görülmektedir. Biyodizeller ile PKDY karşılaştırıldığında, yanma sürelerinin bir miktar daha artış gösterdiği tespit edilmiştir. Yukarıda belirtildiği gibi etanol içeren karışımlar için yanma

başlangıçları, B20 yakıtlarına kıyasla daha geç krank açılarında gerçekleşmiştir. Bununla birlikte, etanol içeren karışımların toplam yanma süreleri B20 yakıtlarına kıyasla daha kısadır.

Tutuşma gecikmesi değerleri karşılaştırıldığında, motor yükünün artması ile birlikte genel olarak tutuşma gecikmesinin azaldığı görülmektedir. Biyodizeller kendi aralarında karşılaştırıldığında, DYB'in tutuşma gecikmesi değerlerinin TYB'e kıyasla daha düşük olduğu tespit edilmiştir. TYB yakıtının setan sayısının bir miktar daha düşük olması ve püskürtmenin daha erken krank açılarında başlaması tutuşma gecikmesi değerlerinin artışına sebep olmuştur.

PKDY'nın tutuşma gecikmesi değerleri incelendiğinde, DYB'e kıyasla daha fazla iken TYB'e kıyasla bir miktar daha düşük olduğu belirlenmiştir. TYB için yanma başlangıçları PKDY'na kıyasla daha erken olmasına rağmen, püskürtme başlangıçlarının yaklaşık 2 °KA önce olması tutuşma gecikmesinin artmasına neden olmuştur. Yukarıda bahsedildiği gibi, etanol içeren karışımların püskürtme başlangıçları motor yükünün artması ile birlikte kısmen daha erken krank açılarında gerçekleşmiştir. Bu da motor yükünün artmasına rağmen tutuşma gecikmesi değerlerinde biyodizeller ve motorine kıyasla daha farklı sonuçlara neden olmuştur.

#### **5.3.4. Egzoz emisyonları**

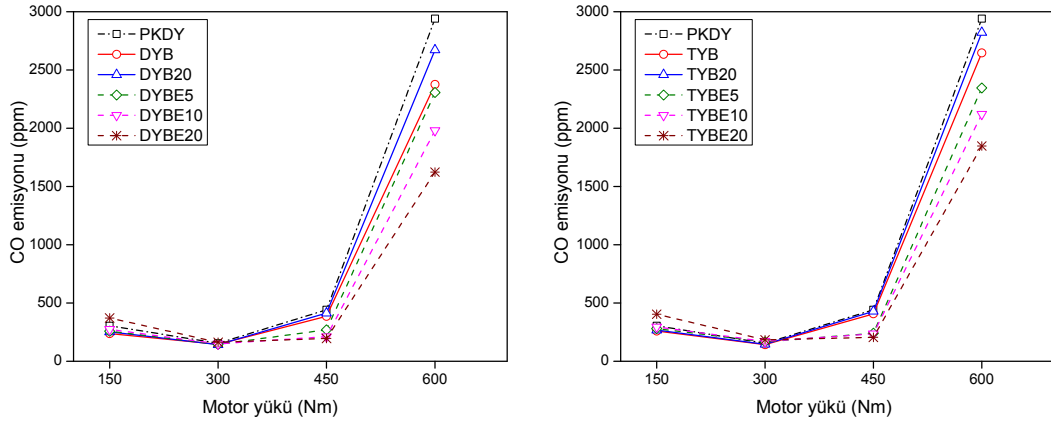
Bu kısımda tüm test yakıtları için elde edilen egzoz emisyon sonuçları tartışılmıştır. Ölçülen egzoz emisyonları, karbonmonoksit (CO), karbondioksit (CO<sub>2</sub>), azot oksitler (NO<sub>x</sub>, NO, NO<sub>2</sub>) ve toplam hidrokarbonlardır (THC).

##### **5.3.4.1. CO emisyonları**

CO emisyonu renksiz, kokusuz ve zehirleyici bir gazdır. Karbonun CO<sub>2</sub> emisyonuna dönüşmesi için oksijenin yetersiz olduğu durumlarda CO emisyonu ortaya çıkmaktadır. CO emisyonlarını etkileyen en önemli faktör yakıt/hava eşdeğerlik oranıdır. CO oluşumuna etki eden diğer etmenler önem sırası olarak bu parametreden sonra gelmektedir. CO emisyonu özellikle zengin karışımda artmaktadır. Ayrıca, stokiyometrik ya da fakir karışımda da CO emisyonu oluşacaktır. Hava ve yakıtın iyi

karışmaması, lokal zengin bölgeler ve eksik yanma CO emisyonlarının oluşmasına neden olmaktadır [87, 105].

Sabit motor devri ve farklı motor yüklerinde tüm test yakıtları için ölçülen CO emisyonu değerleri Şekil 5.36'da verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi, motor yükünün 150 Nm'den 300 Nm'ye artırılması ile birlikte CO emisyonlarında azalma meydana gelmiştir. Yükün artırılması ile artan silindir içi sıcaklık ile birlikte daha iyi bir yanma gerçekleşmiş, bu da CO emisyonlarının azalmasına neden olmuştur. Ancak motor yükünün daha fazla artırılması ile CO emisyonlarında da artış gerçekleşmiştir. Daha önce de bahsedildiği gibi, CO emisyonlarını oluşturan en büyük parametrelerden biri hava/yakıt oranıdır. Tablo 5.18'de tüm test şartları için belirlenen hava/yakıt oranları verilmiştir. Tabloda görüldüğü gibi, motor yükünün artması ile birlikte hava/yakıt oranı azalmakta yani karışım zenginleşmektedir. Motor yükünün 300 Nm'den 450 Nm'ye çıkarılması ve karışımın zenginleşmesi ile birlikte CO emisyonlarında artış meydana gelmiştir. Aynı şekilde motor yükünün 450 Nm'den 600 Nm'ye çıkarılması ve karışımın daha da zenginleşmesi ile birlikte CO emisyonlarındaki artış çok daha net görülmektedir. Tüm yakıtlar için aynı eğilim gözlemlenmiştir.



Şekil 5.36. CO emisyonlarının karşılaştırılması

CO emisyonu değerleri incelendiğinde, bu değerlerin PKDY için tüm test şartlarında biyodizellere kıyasla daha yüksek olduğu görülmektedir. Biyodizellerin CO emisyonlarının daha düşük olmasındaki en büyük etkenlerden biri, bu yakıtların oksijen içeriğidir. DYB ve TYB yakıtları, kütsel olarak sırasıyla yaklaşık %11,19



ve %11,01 oksijen içermektedir. DYB20 ve TYB20 yakıtları için ise karışımda biyodizel bulunması ile birlikte CO emisyonları yine azalma eğilimi göstermiştir.

Tablo 5.18. Test yakıtlarının hava/yakıt oranları

Test Şartı (Nm)	PKDY	DYB	DYB20	DYBE5	DYBE10	DYBE20	TYB	TYB20	TYBE5	TYBE10	TYBE20
150	31,11	26,53	30,03	29,12	26,97	26,37	25,39	29,21	28,86	27,55	26,18
300	20,31	17,34	19,72	18,02	17,56	17,11	17,10	18,36	18,32	17,88	16,76
450	15,11	13,20	14,37	13,47	13,29	12,61	12,87	14,28	13,72	12,99	12,57
600	12,29	10,68	11,81	11,17	10,79	10,44	10,52	11,77	11,41	10,87	10,10

Hazırlanan karışımlarda, biyodizel miktarı kütleli olarak sabit tutulmuş (%20) ve karışımdaki motorin miktarı azaltılarak etanol miktarı artırılmıştır. Yani karışımlar için %20 biyodizel içeren DYB20 ve TYB20 referans olarak alınmıştır. Karışımdaki etanol miktarı arttıkça, DYB20 ve TYB20 yakıtlarına kıyasla 150 ve 300 Nm test şartlarında CO miktarı bir miktar artarken, 450 ve 600 Nm test şartlarında CO emisyonları azalma eğilimi göstermiştir. Di ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada, 5 farklı yükte (0,08 MPa, 0,20 MPa, 0,38 MPa, 0,55 MPa ve 0,67 MPa) etanol ve motorin karışımlarını test etmişlerdir [45]. Düşük yüklerde CO emisyonu motorine kıyasla daha yüksek olmasına rağmen, yüksek yükte (0,67 MPa) etanol miktarının artması ile birlikte CO emisyonlarında azalma görülmüştür. Yine Rakopoulos ve arkadaşları, He ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmalarda benzer sonuçlar elde etmişlerdir [106, 107]. Motorin-etanol karışımlarında etanol miktarının artması ile özellikle yüksek yüklerde olmakla birlikte farklı çalışma koşullarında CO emisyonunun azaldığını tespit etmişlerdir. Yapılan bu doktora tez çalışmasında da, düşük yüklere kıyasla yükselen silindir içi basınç ve sıcaklık, karışımların daha kolay buharlaşmasını ve hava ile daha iyi karışmasını sağlayabilmektedir. Bu da lokal olarak yüksek oksijen içeriğinin etkisiyle daha düşük CO emisyonlarına neden olabilmektedir [45]. Diğer yandan etanol miktarının artması ile birlikte yakıt içindeki oksijen miktarı da artış göstermiştir. Çünkü etanol bünyesinde yaklaşık %35 oksijen içermektedir. Bu durumun özellikle yüksek yüklerde B20 yakıtlarına kıyasla CO emisyonlarının azalmasına neden olduğu söylenebilir. Ayrıca, karışımdaki etanol miktarının artması ile birlikte yakıtın içindeki karbon (C) miktarının azalması CO emisyonlarının azalmasına da katkı sağlamış olabilir.

Tablo 5.19’da PKDY’na kıyasla CO emisyonundaki % olarak farklar gösterilmiştir. DYB ve TYB biyodizeller için PKDY’na kıyasla CO emisyonu sırasıyla maksimum

%21,97 ve %14,75 azalmıştır. Etanol içeren karışımlara bakıldığında, özellikle yüksek yüklerde DYBE20 ve TYBE20 için CO emisyonu belirgin bir şekilde azalma eğilimi göstermiştir. Bu çalışmada kullanılan dizel motorun maksimum yükü 650 Nm'dir. Tüm test yakıtlarının eşit şartlarda test edilmesi için yani motor momenti ve motor devrinin sabit tutulması için en yüksek motor yükü motorun maksimum momentine yakın bir değerde (600 Nm) sabit tutulmuştur. Bu şartlarda, DYB ve TYB yakıtlarının CO emisyonları PKDY'na göre sırasıyla yaklaşık %19,18 ve %9,97 daha düşüktür. DYB20 ve TYB20 yakıtları için ise karışımda biyodizel bulunması ile birlikte yine CO emisyonları sırasıyla yaklaşık %9,12 ve %4,01 azalma göstermiştir. Ayrıca, DYBE20 ve TYBE20 yakıtları için 600 Nm test şartında CO emisyonları PKDY'na kıyasla sırasıyla %44,76 ve %37,14 azalmıştır.

Tablo 5.19. PKDY'na kıyasla CO emisyonundaki % değişimler

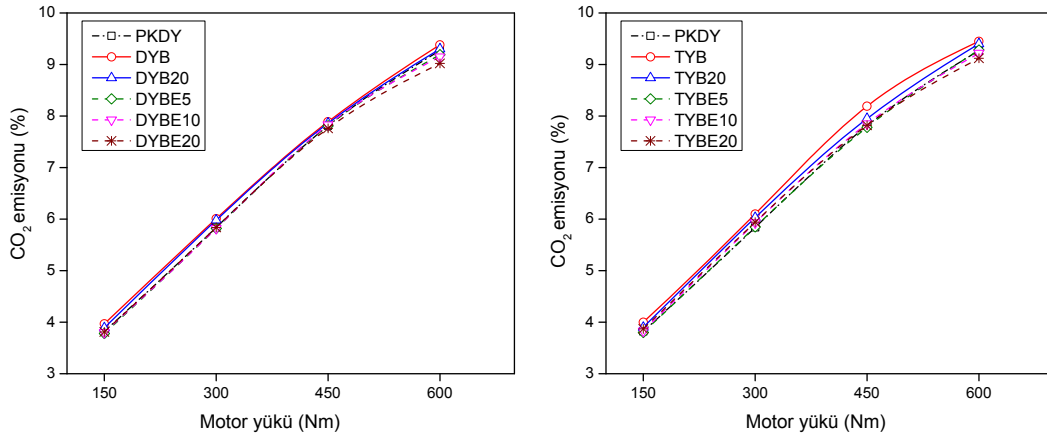
Test Şartı (Nm)	DYB	DYB20	DYBE5	DYBE10	DYBE20	TYB	TYB20	TYBE5	TYBE10	TYBE20
150	-21,97	-17,38	-15,41	-10,49	21,64	-14,75	-12,46	-8,20	-3,28	32,46
300	-5,84	-7,79	-5,84	-3,25	5,84	-7,79	-5,19	7,79	10,39	19,48
450	-12,67	-6,56	-38,91	-52,26	-55,66	-7,92	-3,17	-45,70	-46,83	-53,62
600	-19,18	-9,12	-21,53	-32,62	-44,76	-9,97	-4,01	-20,20	-27,89	-37,14

#### 5.3.4.2. CO<sub>2</sub> emisyonları

Hidrokarbonların yanması sonucu ortaya çıkan egzoz emisyonlarının ana bileşenlerinden birisi de CO<sub>2</sub> emisyonudur. CO<sub>2</sub> emisyonu, önemli sera gazlarından biridir [87]. Şekil 5.37'de tüm test yakıtları için CO<sub>2</sub> emisyonlarının değişimi verilmiştir. Bu değişim incelendiğinde, motor yükünün artması ile birlikte CO<sub>2</sub> emisyonlarının arttığı görülmektedir. Motor yükünün artması ile artan silindir içi basınç ile birlikte meydana gelen daha iyi bir yanma tam yanma ürünü olan CO<sub>2</sub> emisyonlarını arttırmıştır. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, biyodizeller ve PKDY arasında belirgin bir CO<sub>2</sub> emisyonu farkı olmadığı görülmektedir. Ancak, PKDY'nın CO<sub>2</sub> emisyonu değerinin biyodizellere göre bir miktar daha düşük olduğu anlaşılmaktadır. Biyodizeller için bu emisyondaki artışın temel sebebi olarak biyodizelin yüksek karbon içeriği belirtilebilir. Benzer şekilde, DYB20 ve TYB20 karışımları için CO<sub>2</sub> emisyonları, PKDY'na kıyasla yine bir miktar artmıştır.

Etanol içeren karışımlar incelendiğinde, karışım içerisindeki etanol miktarının artması ile birlikte CO<sub>2</sub> emisyonunun azaldığı görülmektedir. Özellikle %20 etanol

içeren karışımlarda CO<sub>2</sub> emisyonlarındaki azalma daha net görülmektedir. Randazzo ve Sodre, yapmış oldukları çalışmada, B20 yakıtına etanol eklenmesi ile birlikte benzer sonuçlar elde etmişlerdir [108]. Karışımdaki etanol miktarının artması ile birlikte CO<sub>2</sub> emisyonunun azalmasının nedeni, etanolün düşük karbon içeriği olarak belirtilebilir. Diğer yandan, dizel motorlarda etanol kullanılmasıyla en önemli sera gazlarından biri olan CO<sub>2</sub> emisyonunun azaltılabildiği görülmüştür.



Şekil 5.37. CO<sub>2</sub> emisyonlarının karşılaştırılması

PKDY'na kıyasla CO<sub>2</sub> emisyonundaki % olarak farklar Tablo 5.20'de verilmiştir. Motor yükü olarak 600 Nm seçildiğinde, DYB ve TYB yakıtları için CO<sub>2</sub> emisyonlarının PKDY'na göre sırasıyla yaklaşık %1,19 ve %1,94 daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Canakci yapmış olduğu çalışmada, benzer sonuçlar elde etmiştir [57]. PKDY'na kıyasla sarı gres biyodizel ve soya yağı biyodizel için CO<sub>2</sub> emisyonu tam yük şartlarında sırasıyla yaklaşık %1,15 ve %1,78 artmıştır.

DYB20 ve TYB20 karışımları için CO<sub>2</sub> emisyonlarına bakıldığında, PKDY'na kıyasla yine bir miktar artış olmuştur. Bu artış, DYB20 ve TYB20 karışımları için sırasıyla %0,32 ve %1,40 olarak belirlenmiştir. Etanol içeren karışımlar incelendiğinde, maksimum CO<sub>2</sub> emisyonu düşüşü 600 Nm test şartında %20 etanol içeren karışımlarda elde edilmiştir. Bu şartlarda, DYBE20 ve TYBE20 yakıtları için PKDY'na kıyasla CO<sub>2</sub> emisyonu azalması sırasıyla %2,70 ve %1,62 olarak tespit edilmiştir.

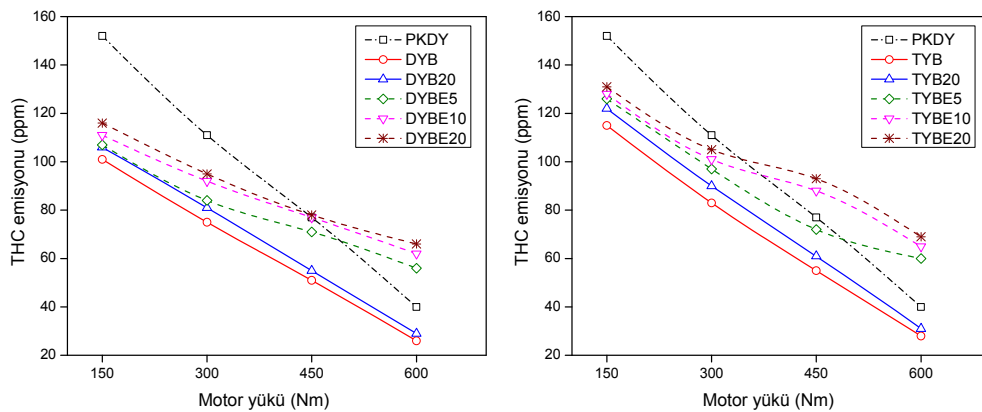
Tablo 5.20. PKDY'na kıyasla CO<sub>2</sub> emisyonundaki % değişimler

Test Şartı (Nm)	DYB	DYB20	DYBE5	DYBE10	DYBE20	TYB	TYB20	TYBE5	TYBE10	TYBE20
150	3,93	1,83	-1,05	-0,52	-0,26	4,71	2,09	-0,52	0,26	1,31
300	2,91	2,40	-0,34	-0,34	0,00	4,45	3,25	0,17	1,54	1,71
450	1,02	0,64	0,01	0,26	-0,64	4,87	1,79	-0,38	0,51	0,13
600	1,19	0,32	-0,86	-1,29	-2,70	1,94	1,40	0,11	-0,54	-1,62

### 5.3.4.3. THC emisyonları

Hidrokarbon (HC) emisyonları, egzozda yanmamış yakıtların bulunmasından kaynaklanmaktadır. HC oluşumu, yakıt türüne, yanma odasının geometrisine ve motor çalışma şartlarına bağlı olarak değişmektedir. Motorlardan kaynaklanan hidrokarbon emisyonları genel olarak iki farklı şekilde gruplandırılmaktadır. Bunlardan biri toplam hidrokarbon (THC) ve diğeri ise metan içermeyen hidrokarbonlardır (NMHC). HC emisyonları yanma esnasında tutuşma gecikmesinin azalması ile birlikte azalma göstermektedir [57, 87, 105].

Bu çalışmada farklı yakıtların kullanılması ile elde edilen THC emisyonu sonuçları Şekil 5.38'de gösterilmiştir. Grafik incelendiğinde, motor yükünün artması ile birlikte THC emisyonlarının azaldığı görülmektedir. Motor yükünün artması ile daha iyi bir yanma gerçekleşmiş ve THC emisyonları azalmıştır. THC emisyonları CO<sub>2</sub> emisyonları ile uyumlu sonuçlar vermiştir.



Şekil 5.38. THC emisyonlarının karşılaştırılması

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, yakıt olarak biyodizel kullanılması ile birlikte THC emisyonlarında belirgin bir azalma göze çarpmaktadır. Ozsezen ve Canakci yapmış oldukları çalışmada, motorine kıyasla biyodizelin aynı şartlarda egzozdan

daha az HC emisyonu saldığını ifade etmişlerdir [49]. Biyodizeller kendi arasında karşılaştırıldığında, TYB yakıtının HC emisyonu değeri DYB'ye kıyasla genel olarak bir miktar daha fazladır. Bunun nedeni olarak, DYB'nin oksijen içeriğinin bir miktar daha fazla olması ve tutuşma gecikmesinin DYB için daha kısa olmasından kaynaklandığı söylenebilir. DYB20 ve TYB20 karışımlarında da PKDY'na kıyasla HC emisyonlarında yine bir miktar azalma meydana gelmiştir.

Etanol içeren karışımlara bakıldığında ise, karışım içerisindeki etanol miktarının artması ile birlikte HC emisyonunun arttığı tespit edilmiştir. He ve arkadaşları, yapmış oldukları çalışmada motorin ve etanolü, etanol miktarı hacimsel olarak %10, %20 ve %30 olacak şekilde karıştırmış ve dizel motorda test etmiştir [107]. Yaptıkları çalışmada, karışımındaki etanol miktarının artması ile birlikte HC emisyonunun da arttığını tespit etmişlerdir. Randazzo ve Sodre ise B20 yakıtına etanol eklenmesi (%2 ve %5) ile yine HC emisyonlarında artış gözlemlemişlerdir [108]. Etanolün buharlaşma gizli ısısının buharlaşmayı ve hava/yakıt karışımının oluşumunu yavaşlattığını, dolayısıyla bunun da zayıf yanmaya sebep olarak HC emisyonunun arttığını belirtmişlerdir [107]. Bu doktora tez çalışmasında da benzer sonuçlar elde edilmiştir. Diğer yandan, önceki kısımlarda belirtildiği gibi etanol içeren karışımların maksimum silindir içi basıncının daha düşük olduğu görülmektedir. Bu da HC emisyonlarını arttıran diğer etmenlerden biri olarak gösterilebilir. Ayrıca karışımındaki etanol miktarının artması ile birlikte artan yakıt tüketimi ve efektif verimdeki düşüş de HC emisyonlarını arttıran parametreler olarak söylenebilir. PKDY'na kıyasla THC emisyonundaki % olarak farklar Tablo 5.21'de gösterilmiştir. Motor test şartı olarak 600 Nm seçildiğinde, DYB ve TYB test yakıtları için HC emisyonlarında PKDY'na göre sırasıyla yaklaşık %35 ve %30 azalma olduğu belirlenmiştir. CO emisyonlarında olduğu gibi, biyodizelin oksijen içeriği PKDY'na kıyasla THC emisyonlarında da azalma sağlamıştır. DYB20 ve TYB20 karışımları için HC emisyonlarındaki azalma ise sırasıyla %27,5 ve %22,5 olarak belirlenmiştir.

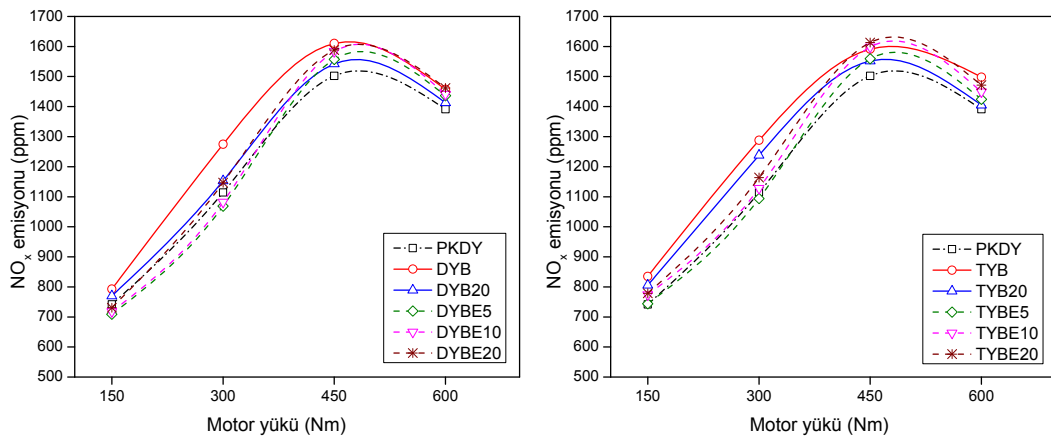
Etanol içeren karışımlarda, maksimum THC emisyonu artışı 600 Nm test şartında %20 etanol içeren karışımlarda gerçekleşmiştir. Bu şartlarda, DYBE20 ve TYBE20 yakıtları için PKDY'na kıyasla THC artışı sırasıyla %65,00 ve %72,50 olarak tespit edilmiştir.

Tablo 5.21. PKDY'na kıyasla THC emisyonundaki % değışimler

Test Şartı (Nm)	DYB	DYB20	DYBE5	DYBE10	DYBE20	TYB	TYB20	TYBE5	TYBE10	TYBE20
150	-33,55	-30,26	-29,61	-26,97	-23,68	-24,34	-19,74	-17,11	-15,79	-13,82
300	-32,43	-27,03	-24,32	-17,12	-14,41	-25,23	-18,92	-12,61	-9,01	-5,41
450	-33,77	-28,57	-7,79	0,01	1,30	-28,57	-20,78	-6,49	14,29	20,78
600	-35,00	-27,50	40,00	55,00	65,00	-30,00	-22,50	50,00	62,50	72,50

### 5.3.4.4. NO<sub>x</sub> emisyonları

Yanma prosesi esnasında, oksijen ve azotun yüksek sıcaklıkta reaksiyona girmesiyle birlikte NO<sub>x</sub> emisyonları oluşmaktadır. NO<sub>x</sub> emisyonlarının büyük bir kısmını NO emisyonları, küçük bir kısmını ise NO<sub>2</sub> emisyonları ve kalan eser miktardaki kısmını ise diğerk oksijen-azot kombinasyonları oluşturmaktadır. NO<sub>x</sub> emisyonları daha çok havadaki oksijenden kaynaklanmaktadır. Ancak bazı yakıtlar eser miktarlarda azot içerebilmekte, fakat bu azot içeriğı NO<sub>x</sub> emisyonlarına çok düşük derecede etki etmektedir. NO<sub>x</sub> emisyonları, silindir içi sıcaklığa, basınca, hava/yakıt oranına ve yanma zamanına bağılı olarak değışmektedir. Ayrıca, yakıtın viskozite, ses iletim hızı ve bulk modülü gibi bazı yakıt özellikleri de NO<sub>x</sub> emisyonlarını etkilemektedir [87, 103, 105, 109-114]. Şekil 5.39'da biyodizel, motorin ve etanol karışımlarının kullanılması ile birlikte elde edilen NO<sub>x</sub> emisyonu sonuçları verilmiştir.



Şekil 5.39. NO<sub>x</sub> emisyonlarının karşılaştırılması

Emisyon sonuçları incelendiğinde, motor yükünün artmasıyla birlikte NO<sub>x</sub> emisyonlarının da arttığı görülmektedir. Motor yükünün artmasıyla silindir içi basıncın yükselmesi ve termik NO oluşumunun artışı NO<sub>x</sub> emisyonlarının artmasına neden olmuştur [110]. Ancak 600 Nm test şartlarında NO<sub>x</sub> emisyonlarının azaldığı

görülmektedir. Burada, silindir gaz basıncının artmasına rağmen silindirdeki karışımın daha zengin hale gelmesi ve oksijen miktarının azalması ile birlikte NO<sub>x</sub> emisyonlarında azalma gözlemlenmiştir.

PKDY'na göre DYB ve TYB test yakıtları için NO<sub>x</sub> emisyonlarında artış olduğu görülmektedir. Yılmaz ve Sanchez yapmış oldukları çalışmada, benzer sonuçlar elde etmiştir [115]. Yüksek NO<sub>x</sub> emisyonunun biyodizelin oksijen içeriğinden kaynaklandığı belirtilmektedir. Ayrıca, yakıt hattı basınçları incelendiğinde biyodizeller için enjeksiyon başlangıçlarının daha erken başladığı ve maksimum silindir içi basınçlarına bakıldığında genel olarak biyodizellerin daha yüksek basınç değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Bu etkenler de, NO<sub>x</sub> emisyonlarını arttıran diğer parametreler olarak gösterilebilir. Biyodizellerin NO<sub>x</sub> emisyonlarının yüksek olması ile birlikte, B20 karışımlarında da NO<sub>x</sub> emisyonlarının PKDY'na kıyasla bir miktar daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Daha önce bahsedildiği gibi, karışımlar için %20 biyodizel içeren DYB20 ve TYB20 referans olarak alınmıştır. B20 yakıtlarına kıyasla, karışımlardaki etanol miktarı arttıkça düşük yüklerde NO<sub>x</sub> emisyonlarında azalma görülürken, yüksek yüklerde bir artış gözlemlenmiştir. Etanol içeren karışımlar kendi aralarında karşılaştırıldığında, karışımdaki etanol miktarının artması ile hem düşük hem de yüksek yükte NO<sub>x</sub> emisyonlarında belirgin olmamakla birlikte bir artış tespit edilmiştir. Bunun nedeni olarak, etanol miktarının artması ile birlikte oksijen miktarının artması gösterilebilir [45]. Örnek olarak 150 Nm test şartı seçildiğinde, DYB20 yakıtı için ölçülen NO<sub>x</sub> emisyonu 770 ppm iken, DYBE5, DYBE10 ve DYBE20 yakıtları için sırasıyla %7,92, %6,75 ve %5,06 azalmıştır. Benzer olarak aynı test şartlarında, TYB20 yakıtı için ölçülen NO<sub>x</sub> emisyonu 806 ppm iken, TYBE5, TYBE10 ve TYBE20 yakıtları için sırasıyla %7,69, %3,97 ve %3,35 azalmıştır. Test şartı olarak 600 Nm sonuçları seçildiğinde, DYB20 yakıtı için ölçülen NO<sub>x</sub> emisyonu 1413 ppm iken, DYBE5, DYBE10 ve DYBE20 yakıtları için sırasıyla %1,63, %1,98 ve %3,47 arttığı görülmektedir. Aynı test şartlarında, TYB20 yakıtı için ölçülen NO<sub>x</sub> emisyonu 1405 ppm iken, TYBE5, TYBE10 ve TYBE20 yakıtları için sırasıyla %1,35, %3,13 ve %4,70 artmıştır. Bu artışa rağmen, sonuçlar genel olarak değerlendirildiğinde, %5 ve %10 etanol içeren karışımların NO<sub>x</sub> emisyonu değerlerinin, kullanılan biyodizellere kıyasla daha düşük olduğu belirlenmiştir. Di ve arkadaşları, yapmış oldukları

çalışmada özellikle motorun yüksek yüklerinde NO<sub>x</sub> emisyonlarında bir artış gözlemlenmiştir [45]. Yine Xingcai ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada, etanol içeren motorin karışımlarının NO<sub>x</sub> emisyonlarının düşük yükte azaldığını, ancak yüksek yükte arttığını tespit etmişlerdir [116].

Bu çalışmada, karışımdaki etanol içeriği düşük yüklerde NO<sub>x</sub> emisyonlarının azalmasına neden olurken, yüksek yüklerde artışa neden olmuştur. Daha önceki kısımlarda bahsedilen CO emisyonu sonuçlarına bakıldığında bu eğilimin aksine bir durum olduğu görülmektedir. Düşük yüklerde etanolün soğutma etkisi ve buharlaşma gizli ısı NO<sub>x</sub> miktarının azalmasına sebep olurken, yüksek yüklerde etanol miktarının artmasıyla yakıt içerisindeki oksijenin artması, sıkıştırılabilirlik, yoğunluk, buharlaşma gizli ısı gibi diğer yakıt özellikleri ve setan sayısının düşmesi gibi nedenlerin NO<sub>x</sub> emisyonlarını arttırdığı belirtilebilir [45, 107, 116].

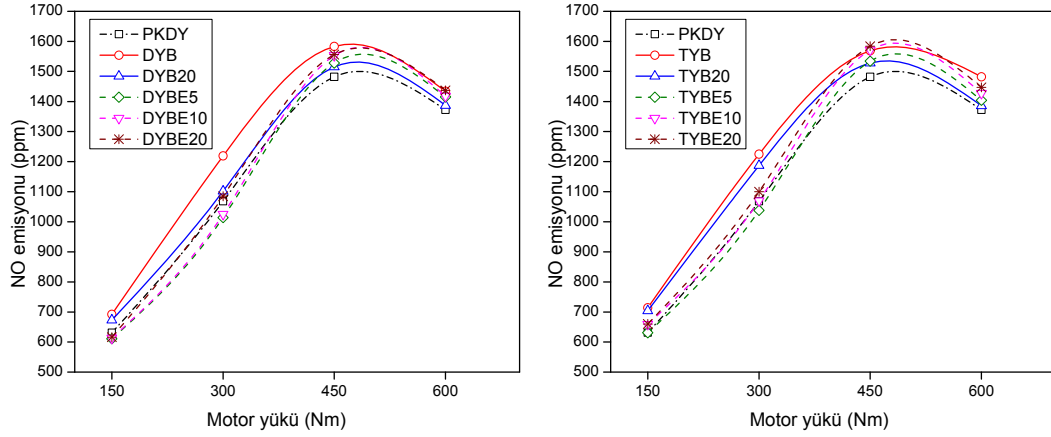
PKDY'na kıyasla NO<sub>x</sub> emisyonundaki % olarak oluşan farklar Tablo 5.22'de verilmiştir. PKDY ve biyodizeller karşılaştırıldığında maksimum NO<sub>x</sub> emisyonu artışı 300 Nm test şartlarında, DYB ve TYB test yakıtları için sırasıyla %14,45 ve %15,62 olarak gerçekleşmiştir. 600 Nm test şartları değerlendirmeye alındığında NO<sub>x</sub> emisyonlarında PKDY'na göre DYB ve TYB test yakıtları için sırasıyla %4,74 ve %7,69, DYB20 ve TYB20 test yakıtları için sırasıyla %1,58 ve %1,01 artış olduğu görülmektedir. Ayrıca, DYBE20 ve TYBE20 yakıtları için 600 Nm test şartında CO emisyonları PKDY'na kıyasla sırasıyla %44,76 ve %37,14 azalmıştır. Ayrıca, DYB yakıtının NO<sub>x</sub> değerlerinin TYB yakıtına kıyasla genel olarak daha düşük olduğu görülmektedir. Bunun nedeni olarak, TYB yakıtının enjeksiyon başlangıçlarının daha erken krank açılarında meydana gelmesi olarak belirtilebilir. DYB ve etanol karışımları incelendiğinde, özellikle düşük yüklerde NO<sub>x</sub> emisyonlarının motorinden daha da düşük olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 5.22. PKDY'na kıyasla NO<sub>x</sub> emisyonundaki % değişimler

Test Şartı (Nm)	DYB	DYB20	DYBE5	DYBE10	DYBE20	TYB	TYB20	TYBE5	TYBE10	TYBE20
150	6,87	3,77	-4,45	-3,23	-1,48	12,53	8,63	0,27	4,31	4,99
300	14,45	3,50	-4,04	-2,87	2,96	15,62	11,13	-1,80	1,26	4,49
450	7,19	2,66	3,66	5,39	5,73	5,93	3,33	3,79	6,39	7,39
600	4,74	1,58	3,24	3,59	5,10	7,69	1,01	2,37	4,17	5,75

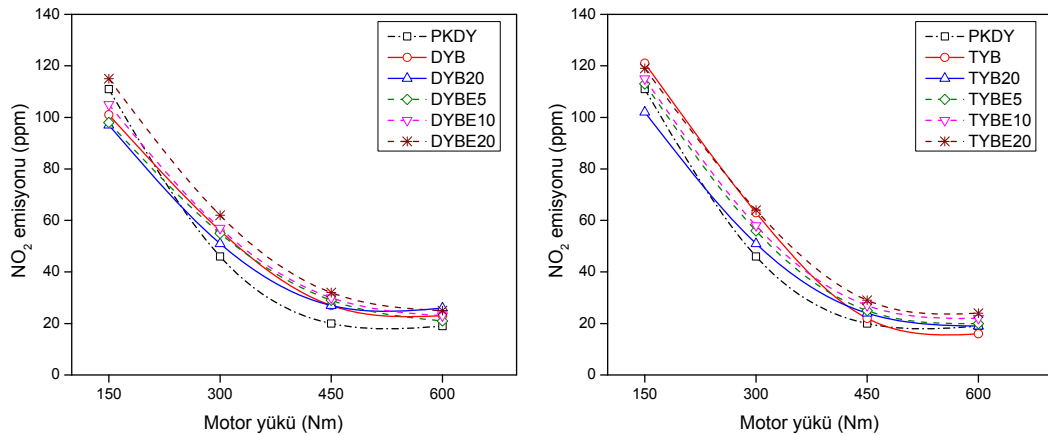


Direkt enjeksiyonlu dizel motorlardan salınan NO<sub>x</sub> emisyonları, büyük oranda NO oluşumundan kaynaklanmaktadır [110]. NO<sub>x</sub> emisyonları içinde NO ve NO<sub>2</sub> emisyonlarının değişimleri Şekil 5.40 ve 5.41’de gösterilmiştir.



Şekil 5.40. NO emisyonlarının karşılaştırılması

Şekilde görüldüğü gibi NO emisyonları da NO<sub>x</sub> emisyonlarına benzer bir eğilim sergilemiştir. NO<sub>2</sub> emisyonları ise yüksek yüklerde oksijen miktarının azalması ile birlikte düşmektedir. Sonuçlar birbirine yakın olmakla birlikte, genel olarak karışımlarda etanol miktarının artması ile birlikte NO<sub>2</sub> miktarında bir miktar artış gözlemlenmiştir. Yukarıda bahsedildiği gibi, etanol miktarının artması ile birlikte karışım içindeki oksijen miktarı artmış ve dolayısıyla NO<sub>2</sub> miktarı da artmıştır. Bu durumda, toplamda NO<sub>x</sub> emisyonlarının artmasına sebep olmuştur.



Şekil 5.41. NO<sub>2</sub> emisyonlarının karşılaştırılması

NO ve NO<sub>2</sub> emisyonlarının NO<sub>x</sub> emisyonları arasındaki yüzdeleri Tablo 5.23 ve Tablo 5.24’de verilmiştir. Düşük motor yüklerinde NO miktarı yaklaşık %84’e kadar düşebilmektedir. Yüksek motor yükleri incelendiğinde, NO miktarının NO<sub>x</sub> emisyonlarındaki yüzdesinin yaklaşık %99 olduğu görülmektedir.

Tablo 5.23. NO emisyonlarının NO<sub>x</sub> emisyonları içindeki yüzdeleri

Test Şartı (Nm)	PKDY	DYB	DYB20	DYBE5	DYBE10	DYBE20	TYB	TYB20	TYBE5	TYBE10	TYBE20
150	85,04	87,26	87,40	86,18	85,38	84,27	85,51	87,34	84,81	85,14	84,72
300	95,87	95,61	95,58	94,86	94,73	94,59	95,11	95,88	94,88	94,86	94,50
450	98,67	98,32	98,25	98,14	98,10	97,98	98,62	98,45	98,40	98,31	98,20
600	98,63	98,42	98,16	98,54	98,40	98,29	98,93	98,65	98,60	98,48	98,37

Tablo 5.24. NO<sub>2</sub> emisyonlarının NO<sub>x</sub> emisyonları içindeki yüzdeleri

Test Şartı (Nm)	PKDY	DYB	DYB20	DYBE5	DYBE10	DYBE20	TYB	TYB20	TYBE5	TYBE10	TYBE20
150	14,96	12,74	12,60	13,82	14,62	15,73	14,49	12,66	15,19	14,86	15,28
300	4,13	4,39	4,42	5,14	5,27	5,41	4,89	4,12	5,12	5,14	5,50
450	1,33	1,68	1,75	1,86	1,90	2,02	1,38	1,55	1,60	1,69	1,80
600	1,37	1,58	1,84	1,46	1,60	1,71	1,07	1,35	1,40	1,52	1,63

Düşük yüklerde oksijen miktarının fazla olması ile birlikte NO<sub>x</sub> emisyonlarındaki NO<sub>2</sub> yüzdesinin daha yüksek olduğu, ancak motor yükünün artması ile birlikte bu değer düşüğü tespit edilmiştir.

## 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Günümüzde enerji tüketiminin büyük kısmı fosil yakıtlarla karşılanmaktadır. Fosil yakıtların sınırlı olması ve çevreye olan olumsuz etkileriyle birlikte yenilenebilir, çevre dostu alternatif yakıt arayışı içine girilmiştir. Biyodizel, dizel motorları için kullanılabilir alternatif bir yakıttır. Biyodizelin ticarileştirilmesinin önüne geçen en büyük etken, hammaddesinin yüksek kaliteli bitkisel yağlar olması durumunda ortaya çıkan fiyat pahalılığıdır. Bu nedenle, daha ucuz ve biyodizel üretimine uygun hammaddeler tercih edilmelidir. Bu durumda maliyeti çok daha az olan kullanılmış bitkisel yağlar ve atık hayvansal yağlar ön plana çıkmaktadır. Atık yağların biyodizel üretiminde kullanılması hem çevreye olan zararı ortadan kaldıracak, hem de biyodizel üretiminde maliyeti düşürecektir. Bu yüzden atık yağların değerlendirilmesi gerekmektedir. Yapılan bu doktora çalışmasında, biyodizel üretiminde düşük maliyetli hammadde olması için, tavuk atıklarından üretilen atık tavuk yağı ve deri sanayi atıklarından elde edilen atık deri yağı kullanılmıştır.

Farklı rendering tesislerinden alınan atık tavuk ve deri yağının serbest yağ asidi (SYA) değeri, hem laboratuvar şartlarında hem de pilot tesis ölçekli ön iyileştirme reaksiyonlarında asit katalizör kullanılarak istenilen değerin altına düşürüldükten sonra, transesterifikasyon reaksiyonunda baz katalizör kullanılarak biyodizel üretim reaksiyonları tamamlanmıştır. Daha sonra, pilot tesiste üretilen hayvansal yağ kökenli biyodizeller motorin ve Türkiye’de şeker üretim sürecinde ortaya çıkan atıklardan üretilen biyoetanol ile karıştırılarak motor performans, yanma ve egzoz emisyon karakteristikleri incelenmiştir. Biyodizele etanol katılması ile özellikle biyodizelin viskozite ve uçuculuk gibi yakıt özellikleri iyileşmekte ve motorine benzer özellikler sergileyebilmektedir. Bu nedenle, bu çalışmada yakıt olarak biyodizel-motorin karışımlarına biyoetanol eklenmiştir.

Öncelikle atık tavuk yağından biyodizel üretimi için laboratuvar şartlarında optimum üretim parametreleri araştırılmıştır. Ön iyileştirme ve transesterifikasyon reaksiyonları için farklı katalizörler ve reaksiyon parametreleri seçilmiştir. Atık tavuk yağından biyodizel üretiminden sonra atık deri yağından biyodizel üretimi

yapılmıştır. Ön iyileştirme reaksiyonları için sülfürik asit kullanılırken, transesterifikasyon reaksiyonları için farklı baz katalizörler kullanılmıştır. Atık deri yağından laboratuvar şartlarında biyodizel üretimi için farklı katalizör ve alkol miktarları kullanılmıştır. Laboratuvar şartlarında elde edilen optimum parametrelere göre pilot ölçekli biyodizel üretimi yapılmıştır. Laboratuvar şartlarında ve pilot üretimde elde edilen sonuçlara göre aşağıdaki değerlendirmeler yapılabilir.

Ön iyileştirme reaksiyonunda kullanılan asit katalizör tipi ve miktarı, metanol miktarı ve reaksiyon süresi hayvansal yağın SYA değerini etkilemektedir. Ön iyileştirme reaksiyonlarında, düşük miktarlardaki asit katalizör kullanımı hayvansal yağın SYA değerini düşürmekte etkili olmamıştır. Deneyle sonrasında en iyi sonuçlar sülfürik asit kullanılarak yapılan reaksiyonlarda elde edilmiştir. Hidroklorik asit sülfürik aside yakın sonuçlar verirken, sülfamik asit kullanılan ön iyileştirme reaksiyonlarında yağın SYA içeriği kayda değer bir şekilde değişmemiştir.

Transesterifikasyon reaksiyonlarında kullanılan baz katalizör özellikle viskozite ve gliserit değerlerini değiştirmiştir. Reaksiyon sıcaklığının artması ile birlikte ester eldesi artmış, gliserit ve viskozite değerleri azalmıştır. Gliserit değerlerinin azalmasıyla birlikte, toplam gliserin değerleri de azalma eğilimi göstermiştir. Transesterifikasyon reaksiyonları sonrasında üretilen metil esterlerin yoğunluk, parlama noktası, metanol içeriği, akma noktası, ısı değeri, asit değeri ve bakır şerit korozyon özellikleri reaksiyon parametrelerine göre kayda değer bir şekilde değişmemiştir. Ayrıca, hayvansal yağların yağ asidi dağılımı ön iyileştirme ve transesterifikasyon reaksiyonu ile fazla değişmemiş, yağ asidi dağılımı hemen hemen aynı kalmıştır.

Transesterifikasyon reaksiyonlarında KOH ve NaOH katalizörü, KOMe ve NaOMe katalizörlerine göre viskozite ve gliserit değerleri açısından daha iyi sonuçlar vermiştir. KOH katalizörü ile üretilen metil esterlerin ester eldeleri değerleri genel olarak alkol molar oranının artırılması ile artmıştır. Ancak, elde edilen ester miktarları arasında belirgin bir fark görülmemiştir. KOH kullanılarak yapılan transesterifikasyon reaksiyonları sonucu monogliserit, digliserit ve trigliserit değerleri alkol molar oranının artması ile azalmıştır. NaOH kullanılan reaksiyonlar sonunda ürün eldesi diğer reaksiyonlara göre daha düşük olarak tespit edilmiştir.

Rafine aşamasında, yıkama adımları ile birlikte gliserit değerlerinin azaldığı tespit edilmiştir. Aynı zamanda, viskozite ve yoğunlukta da çok az bir miktar düşüş gözlemlenmiştir.

Atık hayvansal yağlardan pilot tesiste biyodizel üretimi için laboratuvar şartlarında elde edilen optimum parametreler dikkate alınmıştır. Pilot tesiste kullanılan atık tavuk yağı iki aşamalı ön iyileştirme reaksiyonuna, atık deri yağı ise tek aşamalı ön iyileştirme reaksiyonuna tabi tutulmuştur. Laboratuvar şartlarında elde edilen optimum parametrelerin kullanıldığı ön iyileştirme reaksiyonlarından sonra, hayvansal yağların asit değerleri istenilen değere düşürülmüştür. Ayrıca, ön iyileştirme reaksiyonunda hayvansal yağların viskozitesi ve yoğunluğu azalmıştır. Kükürt miktarının ise hammaddeye göre değiştiği belirlenmiştir. Ön iyileştirilmeye tabi tutulan atık hayvansal yağların özelliklerinin birbirine oldukça yakın olduğu görülmüştür.

Pilot tesiste elde edilen esterlerin yakıt özelliklerinin birbirine oldukça yakın olduğu tespit edilmiştir. Yapılan transesterifikasyonlar sonrası ürün eldesi ortalamaları %82 civarındadır. Laboratuvar ve pilot ölçekli üretilen biyodizellerin yakıt özelliklerinin birbirlerine oldukça yakın olduğu görülmüştür.

Pilot tesiste üretilen hayvansal yağ kökenli biyodizeller, saf halde, motorin ve etanol ile karıştırılarak bir dizel motorda test edilmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlara göre aşağıdaki değerlendirmeler yapılabilir.

Üretilen biyodizeller motorin ve etanol ile karıştırıldığında, viskozite, yoğunluk ve parlama noktası değerleri azalmıştır. Biyodizellerin ısı değerlerinin motorine kıyasla daha düşük, etanole göre ise daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Tüm test yakıtları için motor yükünün artmasıyla birlikte özgül yakıt tüketiminin azaldığı belirlenmiştir. Biyodizellerin özgül yakıt tüketimi değerleri PKDY'na göre daha yüksektir. Ayrıca, karışım içerisindeki etanol miktarının artması ile özgül yakıt tüketimi de artmıştır.

Tüm test yakıtları için motor yükünün artmasıyla efektif verim değerleri de artmıştır. PKDY'nın efektif verimi biyodizellere göre düşük motor yüklerinde kısmen daha

yüksek iken, yüksek yüklerde bir miktar daha düşüktür. B20 yakıtları için elde edilen efektif verim değerleri PKDY sonuçlarına benzer eğilim göstermiştir. Yakıt karışımındaki etanol miktarının artmasıyla PKDY'na kıyasla genel olarak efektif verimde bir düşüş görülmüştür.

Tüm test şartları için biyodizellerin silindire püskürtülmeleri PKDY'na kıyasla daha erken başlamıştır. Karışımlardaki etanol miktarının artması ise enjeksiyon başlangıçlarının kısmen daha geç krank açılarında gerçekleşmesine neden olmuştur.

DYB ve TYB yakıtlarının silindir gaz basıncı değerlerinin, PKDY'na kıyasla genel olarak bir miktar daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, biyodizeller için silindir gaz basıncının artışı daha erken başlamıştır. DYB20 ve TYB20 test yakıtları için silindir basınçları PKDY'na yakın olmakla birlikte genel olarak bir miktar artmıştır. Etanol içeren karışımlarda karışımdaki etanol miktarının artması ile silindir içi basınç artışının daha geç başladığı belirlenmiştir.

Biyodizeller için PKDY'na kıyasla ısı dağılım başlangıçları daha erken gerçekleşmiştir. DYB20 ve TYB20 için ısı dağılımı PKDY'na kıyasla yine erken başlamıştır. Etanol içeren test yakıtlarında, karışım içerisindeki etanol miktarının artması ısı dağılımlarının daha geç krank açılarında başlamasına sebep olmuştur.

Biyodizellerin  $P_{maks}$  değerlerinin, PKDY'na kıyasla birbirlerine yakın olmakla birlikte kısmen daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Genel olarak karışımlarda etanol miktarının artması özellikle yüksek yüklerde  $P_{maks}$  değerlerinde bir azalmaya neden olmuştur.  $P_{maksyer}$  değerleri ise, motor yükünün ve yakıt tüketimin artması ile birlikte daha geç krank açılarında elde edilmiştir.

Biyodizellerin yanma başlangıçları PKDY'na kıyasla daha erken krank açılarında gerçekleşmiştir. Karışımdaki etanol miktarının artması ile yanma başlangıçları daha geç krank açılarında meydana gelmiştir.

Genel olarak motor yükünün artması ile toplam yanma süresi uzamıştır. Biyodizel kullanımı ile PKDY karşılaştırıldığında, yanma süreleri bir miktar daha artış göstermiştir. Etanol içeren karışımların toplam yanma süreleri ise B20 yakıtlarına kıyasla kısmen daha kısadır.

Tutuşma gecikmesi değerleri motor yükünün artması ile genel olarak azalmıştır. DYB'in tutuşma gecikmesi değerleri TYB'e kıyasla daha dūřüktür. PKDY'nın tutuşma gecikmesi değerleri DYB'e kıyasla daha fazla iken TYB'e kıyasla bir miktar daha dūřüktür. Etanol içeren karışımlarda ise pūskürtme başlangıçlarının motor yükü ile değişmesi nedeniyle tutuşma gecikmesi değerlerinde daha farklı sonuçlar elde edilmiştir.

Motor yükü 150 Nm'den 300 Nm'ye arttırıldığında CO emisyonları azalırken, daha yüksek motor yüklerinde CO emisyonları artış göstermiştir. Tüm test yakıtları için benzer eğilim gözlemlenmiştir. PKDY yakıtı için tüm test şartlarında biyodizellere göre daha yüksek CO emisyonu tespit edilmiştir. Benzer olarak, DYB20 ve TYB20 yakıtları için CO emisyonları yine azalmıştır. Etanol içeren karışımlarda etanol miktarı arttıka DYB20 ve TYB20 yakıtlarına kıyasla dūřük yüklerde CO miktarı kısmen artarken, yüksek yüklerde bir miktar azalmıştır.

Tüm test yakıtları için motor yükünün artması ile CO<sub>2</sub> emisyonlarının arttığı tespit edilmiştir. Biyodizellerin CO<sub>2</sub> emisyonu değerlerinin PKDY'na kıyasla bir miktar daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Karışımlardaki etanol miktarının artması ile CO<sub>2</sub> emisyonları da azalmıştır.

Tüm test yakıtları için THC emisyonlarının motor yükünün artması ile azaldığı belirlenmiştir. Motor testlerinde biyodizellerin kullanılması ile THC emisyonları PKDY'na kıyasla belirgin bir şekilde azalmıştır. Benzer olarak DYB20 ve TYB20 karışımlarında da PKDY'na kıyasla HC emisyonlarında dūřüş meydana gelmiştir. Etanol içeren karışımlarda ise karışım içerisindeki etanol miktarının artması HC emisyonunun artmasına neden olmuştur.

Tüm test yakıtları için motor yükünün 150 Nm'den 300 Nm ve 450 Nm'ye arttırılması ile NO<sub>x</sub> emisyonları artmıştır. Ancak motor yükünün 600 Nm olduğu test şartlarında 450 Nm'ye kıyasla bir dūřüş gözlemlenmiştir. DYB ve TYB test yakıtlarının NO<sub>x</sub> emisyonlarının PKDY'na göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

B20 karışımlarının NO<sub>x</sub> emisyon değerleri PKDY'na kıyasla bir miktar daha yüksektir. Karışımlardaki etanol miktarı arttıka B20 yakıtlarına kıyasla, dūřük yüklerde NO<sub>x</sub> emisyonları azalırken, yüksek yüklerde bir artış gerçekleşmiştir.

Etanol içeren karışımlar için, karışımdaki etanol miktarının artması hem düşük hem de yüksek yükte NO<sub>x</sub> emisyonlarında kısmen bir artışa neden olmuştur.

Yapılan bu doktora çalışması sonucu, ileride yapılacak olan çalışmalar için aşağıdaki öneriler sunulmaktadır.

Biyodizel üretiminde gliserol ve metanolün geri kazanımı detaylı olarak incelenebilir. Geri kazanılan metanolün yakıt üretiminde kullanılması ve biyodizel üretiminde etkileri araştırılabilir.

Atık hayvansal yağlardan biyodizel üretiminde farklı alkol kullanımının yakıt özellikleri üzerine etkisi araştırılmalıdır.

Özellikle atık deri yağından üretilen biyodizelin soğuk akış özelliklerinin iyileştirilmesi üzerine çalışmalar yapılmalıdır.

Uzun süreli motor ömür testleri yapılarak, bu yakıtların kullanımının motor parçaları üzerine etkisi incelenmelidir.

Bitkisel, atık bitkisel ve hayvansal yağların motor performans ve egzoz emisyon karakteristikleri karşılaştırılabilir. Ayrıca, yosun yağı gibi gıda tüketim zincirinde bulunmayan yağlar biyodizel üretiminde kullanılabilir.

Enjeksiyon başlangıçları sabit tutularak motor performans ve egzoz emisyon karakteristikleri belirlenebilir.

Farklı hammaddelerden üretilen biyodizeller, common-rail ve elektronik kontrollü dizel yakıt sistemi bulunan dizel motorlarda test edilmelidir.

Bu çalışmada üretilen biyodizellerin kükürt miktarları, EN 14214 biyodizel standartlarına kıyasla daha yüksektir. Bu nedenle, atık hayvansal yağlardan üretilen biyodizellerin, ISO 8217 standardına uygun yüksek kükürtlü denizcilik yakıtı (%1-2 kükürt içeriği) ile çalışan gemi motorlarında kullanılabilirliği araştırılmalıdır.



## KAYNAKLAR

- [1] Türkiye İstatistik Kurumu, Motorlu Kara Taşıt İstatistikleri, <http://www.tuik.gov.tr> (Ziyaret Tarihi: 1 Ağustos 2013).
- [2] <http://www.iea.org/publications> (Ziyaret Tarihi: 5 Ağustos 2013).
- [3] <http://www.enerji.gov.tr/enerji> (Ziyaret Tarihi: 2 Ağustos 2013).
- [4] Türkiye Petrol Rafinerileri A.Ş., Ürün Satışları, <http://www.tupras.com.tr> (Ziyaret Tarihi: 2 Ağustos 2013).
- [5] [http://www.enerji.gov.tr/belge/2008\\_butce\\_gk\\_konusma.pdf](http://www.enerji.gov.tr/belge/2008_butce_gk_konusma.pdf) (Ziyaret Tarihi: 4 Mart 2008).
- [6] Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi, Türkiye’de Enerji Dinamikleri, [http://www.dektmk.org.tr/pdf/enerji\\_kongresi](http://www.dektmk.org.tr/pdf/enerji_kongresi) (Ziyaret Tarihi: 2 Ağustos 2013).
- [7] BP World Energy Outlook 2030, <http://www.bp.com> (Ziyaret Tarihi: 5 Ağustos 2013).
- [8] Türkiye Petrolleri A.O. Genel Müdürlüğü, 2012 Yılı Ham petrol ve Doğal Gaz Sektör Raporu, [http://www.enerji.gov.tr/yayinlar\\_raporlar](http://www.enerji.gov.tr/yayinlar_raporlar) (Ziyaret Tarihi: 5 Ağustos 2013).
- [9] Çevre ve Orman Bakanlığı, Motorlu Taşıtların Emisyonları ve Hava Kirliliğine Etkileri, <http://www.cym.gov.tr> (Ziyaret Tarihi: 2 Ağustos 2013).
- [10] [http://unfccc.int/files/ghg\\_emissions\\_data](http://unfccc.int/files/ghg_emissions_data) (Ziyaret Tarihi: 5 Ağustos 2013).
- [11] <http://www.pankobirlik.com.tr/Sayfa.aspx?ID=165> (Ziyaret Tarihi: 7 Ekim 2012).
- [12] <http://www.ethanolrfa.org/pages/statistics> (Ziyaret Tarihi: 2 Ağustos 2013).
- [13] <http://www.ebb-eu.org/biodiesel.php> (Ziyaret Tarihi: 2 Ağustos 2013).
- [14] <http://www.biodiesel.org/production> (Ziyaret Tarihi: 2 Ağustos 2013).
- [15] T.C. Enerji Piyasası Düzenleme Kurulu (EPDK), Petrol Piyasası Sektör Raporu 2012, <http://www.epdk.gov.tr> (Ziyaret Tarihi: 3 Ağustos 2013).
- [16] Dias J. M., Alvim-Ferraz M. C. M., Almeida M. F., Production of biodiesel from acid waste lard, *Bioresour Technol.*, 2009, **100**, 6355-6361.

- [17] Berchmans H. J., Hirata S., Biodiesel production from crude *Jatropha curcas* L. seed oil with a high content of free fatty acids, *Bioresource Technol.*, 2008, **99**, 1716-1721.
- [18] Chung K. H., Kim J., Lee K. Y., Biodiesel production by transesterification of duck tallow with methanol on alkali catalysts, *Biomass Bioenerg.*, 2009, **33**, 155-158.
- [19] Marchetti J. M., Errazu A. F., Esterification of free fatty acids using sulfuric acid as catalyst in the presence of triglycerides, *Biomass Bioenerg.*, 2008, **32**, 892-895.
- [20] Ghadge S. V., Raheman H., Biodiesel production from mahua (*Madhuca indica*) oil having high free fatty acids, *Biomass Bioenerg.*, 2005, **28**, 601-605.
- [21] Rashid U., Anwar F., Knothe G., Evaluation of biodiesel obtained from cottonseed oil, *Fuel Process. Technol.*, 2009, **90**, 1157-1163.
- [22] Vicente G., Martinez M., Aracil J., Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems, *Bioresource Technol.*, 2004, **92**, 297-305.
- [23] Aranda D. A. G., Santos R. T. P., Tapanes N. C. O., Ramos A. L. D., Antunes O. A. C., Acid-catalyzed homogeneous esterification reaction for biodiesel production from palm fatty acids, *Catal. Lett.*, 2008, **122**, 20-25.
- [24] Bhatti H. N., Hanif M. A., Qasim M., Rehman A., Biodiesel production from waste tallow, *Fuel*, 2008, **87**, 2961-2966.
- [25] Freedman B., Pryde E. H., Mounts T. L., Variables affecting the yields of fatty ester from transesterified vegetable oils, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1984, **61**, 1638-1643.
- [26] Encinar J. M., Gonzalez J. F., Rodriguez R. A., Biodiesel from used frying oil variables affecting the yields and characteristics of the biodiesel, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, **44**, 5491-5499.
- [27] Canakci M., Van Gerpen J. H., Biodiesel production via acid catalysis, *T. ASABE.*, 1999, **42**, 1203-1210.
- [28] Canakci M., Van Gerpen J. H., Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids, *T. ASABE.*, 2001, **44**, 1429-1436.
- [29] Kondamudi N., Strull J., Misra M., Mohapatra S. K., A green process for producing biodiesel from feather meal, *J. Agr. Food Chem.*, 2009, **57**, 6163-6166.
- [30] İşler A., Sundu S., Tüter M., Karaosmanoğlu F., Transesterification reaction of the fat originated from solid waste of the leather industry, *Waste Manage.*, 2010, **30**, 2631-2635.

- [31] Kolomaznik K., Barinova M., Furst T., Possibility of using tannery waste for biodiesel production, *J. Am. Leather Chem. As.*, 2009, **104**, 177-82.
- [32] Çolak S., Zengin G., Özgünay H., Sarı O., Sarıkahya H., Yüceer L., Utilisation of leather industry pre-fleshings in biodiesel production, *J. Am. Leather Chem. As.*, 2005, **100**, 137-141.
- [33] Chongkhong S., Tongurai C., Chetpattananondh P., Continuous esterification for biodiesel production from palm fatty acid distillate using economical process, *Renew. Energ.*, 2009, **34**, 1059-1063.
- [34] Canakci M., Van Gerpen J. H., A pilot plant to produce biodiesel from high free fatty acid feedstocks, *T. ASABE.*, 2003, **46**, 945-954.
- [35] Chitra P., Venkatachalam P., Sampathrajan A., Optimisation of experimental conditions for biodiesel production from alkali-catalysed transesterification of *Jatropha curcus* oil, *Energy Sus. Dev.*, 2005, **3**, 13-18.
- [36] Bouaid A., Diaz Y., Martinez M., Aracil J., Pilot plant studies of biodiesel production using *Brassica carinata* as raw material, *Catal. Today*, 2005, **106**, 193-196.
- [37] Cunha M. E., Krause L. C., Moraes M. S. A., Faccini C. S., Jacques R. A., Almeida S. R., Rodrigues M. R. A., Caramao E. B., Beef tallow biodiesel produced in a pilot scale, *Fuel Process. Technol.*, 2009, **90**, 570-75.
- [38] Kywe T. T., Oo M. M., Production of biodiesel from *jatropha* oil (*Jatropha curcas*) in pilot plant, *Proc. World Acad. Sci. Eng. Tech.*, 2009, **38**, 481-487.
- [39] Sahoo P. K., Das L. M., Babu M. K. G., Naik S. N., Biodiesel development from high acid value polanga seed oil and performance evaluation in a CI engine, *Fuel*, 2007, **86**, 448-454.
- [40] Gürü M., Koca A., Can Ö., Çınar C., Şahin F., Biodiesel production from waste chicken fat based sources and evaluation with Mg based additive in a diesel engine, *Renew. Energ.*, 2010, **35**, 637-643.
- [41] Gürü M., Artukoğlu B. D., Keskin A., Koca A., Biodiesel production from waste animal fat and improvement of its characteristics by synthesized nickel and magnesium additive, *Energ. Convers. Manage.*, 2009, **50**, 498-502.
- [42] Ozsezen A. N., Canakci M., The emission analysis of an IDI diesel engine fueled with methyl ester of waste frying palm oil and its blends, *Biomass Bioenerg.*, 2010, **34**, 1870-1878.
- [43] Canakci M., Van Gerpen J. H., Comparison of engine performance and emissions for petroleum diesel fuel, yellow grease biodiesel and soybean oil biodiesel, *T. ASABE.*, 2003, **46**, 937-944.

- [44] Özgünay H., Çolak S., Zengin G., Sari Ö., Sarikahya H., Yüceer L., Performance and emission study of biodiesel from leather industry pre-fleshings, *Waste Manage.*, 2007, **27**, 1897-1901.
- [45] Di Y., Cheung C. S., Huang Z., Comparison of the effect of biodiesel-diesel and ethanol-diesel on the gaseous emission of a direct-injection diesel engine, *Atmos. Environ.*, 2009, **43**, 2721-2730.
- [46] Yilmaz N., Comparative analysis of biodiesel-ethanol-diesel and biodiesel-methanol-diesel blends in a diesel engine, *Energy*, **40**, 2012, 210-213.
- [47] Zhu L., Cheung C. S., Zhang W. G., Huang Z., Emissions characteristics of a diesel engine operating on biodiesel and biodiesel blended with ethanol and methanol, *Sci. Total Environ.*, 2010, **408**, 914-921.
- [48] Lu X., Ma J., Ji L., Huang Z., Simultaneous reduction of NOx emission and smoke opacity of biodiesel-fueled engines by port injection of ethanol, *Fuel*, 2008, **87**, 1289-1296.
- [49] 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.
- [50] Hulwan D. B., Joshi S. V., Performance emission and combustion characteristic of a multicylinder DI diesel engine running on diesel-ethanol-biodiesel blends of high ethanol content, *Appl. Energ.*, 2011, **88**, 5042-5055.
- [51] Caringal W. V., Process development and economic analysis of rapeseed methyl ester, Master of Science Thesis, Idaho University, Graduate School of the University of Idaho, Idaho, 1989.
- [52] Vellguth G., Performance of vegetable oils and their monoesters as fuels for diesel engines, *Society of Automotive Engineers*, DOI: 10.4271/831358.
- [53] Stauffer C. E., *Fats and oils*, 1st ed., Eagan Press Handbook Series, Minnesota, 1996.
- [54] Goering C. E., Schwab A. W., Dangherty M. J., Pryde E. H., Heakin A. J., Fuel properties of eleven vegetable oils, *T. ASABE.*, 1982, **25**, 1472-1477.
- [55] Peterson C. L., Vegetable oils as a diesel fuel: status and research priorities, *T. ASABE.*, 1986, **29**, 1413-1422.
- [56] Graboski M. S., McCormik R. L., Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines, *Prog. Energ. Combust.*, 1998, **24**, 125-164.
- [57] Canakci M., Production of biodiesel from feedstocks with high free fatty acids and its effect on diesel engine performance and emissions, Doctoral Dissertation, Iowa State University, Graduate College of Iowa State University, Iowa, 2001.

- [58] Alptekin E., Canakci M., Characterization of the key fuel properties of methyl ester-diesel fuel blends, *Fuel*, 2009, **88**, 75-80.
- [59] <http://www.mevzuat.adalet.gov.tr/html/23133.html> (Ziyaret tarihi: 4 Mart 2013).
- [60] T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı, Türkiye’de Atık Yönetimi, <http://atikyonetimi.cevreorman.gov.tr/atikyonetimi> (Ziyaret tarihi: 8 Mart 2013).
- [61] Türkiye İstatistik Kurumu, Kümes Hayvancılığı Üretim İstatistikleri, Dönemi: Aralık 2012, <http://www.tuik.gov.tr> (Ziyaret Tarihi: 3 Ağustos 2013).
- [62] Türkiye İstatistik Kurumu, Hayvansal Üretim İstatistikleri, Dönemi: 2012, <http://www.tuik.gov.tr> (Ziyaret Tarihi: 3 Ağustos 2013).
- [63] T.C. Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı, Karma Yemlere Katılması ve Hayvanlara Yedirilmesi Yasak Olan Maddeler Hakkında Tebliğ, [www.mevzuat.gov.tr](http://www.mevzuat.gov.tr) (Ziyaret tarihi: 4 Mart 2013).
- [64] Cheremisinoff N. P., *Gasohol for energy production*, 1st ed., Ann Arbor Science Publishers Inc., United States, 1979.
- [65] <http://www.pankobirlik.com.tr/Sayfa.aspx?ID=168> (Ziyaret Tarihi: 7 Ekim 2012).
- [66] Liu K., Preparation of fatty acid methyl esters for gas-chromatographic analysis of lipids in biological materials, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1994, **71**, 1179-1187.
- [67] Van Gerpen J. H., Shanks B., Pruszko R., Clements D., Knothe G., Biodiesel production technology, *National Renewable Energy Laboratory*, NREL/SR-510-36244, 1-105, 2004.
- [68] Knothe G., Analyzing biodiesel: standard and other methods, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2006, **83**, 823-833.
- [69] Mittelbach M., Roth G., Bergman A., Simultaneous gas chromatographic determination of methanol and free glycerol in biodiesel, *Chromatographia*, 1996, **42**, 431-434.
- [70] Van Gerpen J. H., Biodiesel processing and production, *Fuel Process. Technol.*, 2005, **86**, 1097-1107.
- [71] Çetinkaya M., Karaosmanoğlu F., Optimization of base-catalyzed transesterification reaction of used cooking oil, *Energ Fuel.*, 2004, **18**, 1888-1895.
- [72] Tyson S. K., Biodiesel handling and use guidelines, *National Renewable Energy Laboratory Report*, NREL/TP-580-30004, 1-17, 2001.

- [73] Tat M. E., Van Gerpen J. H., The specific gravity of biodiesel and its blends with diesel fuels, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2000, **77**, 115-119.
- [74] 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.
- [75] Bahadur N. P., Boocock D. G. B., Konar S. K., Liquid hydrocarbons from catalytic pyrolysis of sewage sludge lipid and canola oil: evaluation of fuel properties, *Energ. Fuel*, 1995, **9**, 248-256.
- [76] Heywood J. B., *Internal combustion engines fundamentals*, 1st ed., McGraw Hill Book Company, New York, 1988.
- [77] Lichtig L. C., *Combustion engine processes*, 1st ed., McGraw Hill Book Company, New York, 1967.
- [78] Tate R. E., Watts K. C., Allen C. A. W., Wilkie K. I., The viscosities of three biodiesel fuels at temperatures up to 300°C, *Fuel*, 2006, **85**, 1010-1015.
- [79] Kinast A. J., Production of biodiesels from multiple feedstocks and properties of biodiesels and biodiesel-diesel blends, *National Renewable Energy Laboratory*, 1-47, NREL/SR-510-31460, 2001.
- [80] Schwab A. W., Bagby M. O., Freedman B., Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils, *Fuel*, 1987, **66**, 1372-1378.
- [81] 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.
- [82] Owen K., Coley T., *Automotive fuels reference book*, 2nd ed., Society of Automotive Engineers, Warrendale, 1995.
- [83] Caro P. S., Mouloungui Z., Vaitilingom G., Berge J. C., Interest of combining an additive with diesel-ethanol blends for use in diesel engines, *Fuel*, 2001, **80**, 565-574.
- [84] Van Gerpen J. H., Peterson C. L., Goering C. E., Biodiesel: An alternative fuel for compression ignition engines, *T. ASABE.*, 2007, **31**, 1-22.
- [85] Graboski M. S., McCormik R. L., Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines, *Prog. Energ. Combust.*, 1998, **24**, 125-164.
- [86] He B. B., Van Gerpen J. H., Thompson J. C., Sulfur content in selected oils and fats and their corresponding methyl esters, *Appl. Eng. Agric.*, 2009, **25**, 223-226.
- [87] Pulkrabek W. W., *Engineering fundamentals of the internal combustion engine*, 2nd ed., USA, 2004.

- [88] Maurya R. K., Agarwal A. K., Statistical analysis of the cyclic variations of heat release parameters in HCCI combustion of methanol and gasoline, *Appl. Energ.*, 2012, **89**, 228-236.
- [89] Baig A., Optimization of a two-step process for the production of ASTM-standard biodiesel from refurbished oils and fats, Master of Science Thesis, Toronto University, Graduate Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry of the University of Toronto, Toronto, 2003.
- [90] Al-Widyan M. I., Al-Shyoukh A. O., Experimental evaluation of the transesterification of waste palm oil into biodiesel, *Bioresource Technol.*, 2002, **85**, 253-256.
- [91] Alptekin E., Canakci M., Determination of some properties of methyl ester and glycerin produced from different feedstocks, *J. Fac. Eng. Archit. Gaz.*, 2008, **23**, 549-556.
- [92] Chiu C. W., Schumacher L. G., Suppes G. J., Impact of cold flow improvers on soybean biodiesel blend, *Biomass Bioenerg.*, 2004, **27**, 485-491.
- [93] Knothe G., Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters, *Fuel Process. Technol.*, 2005, **86**, 1059-1070.
- [94] Lee I., Johnson L. A., Hammond E. G., Use of branched-chain esters to reduce the crystallization temperature of biodiesel, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1995, **72**, 1155-1160.
- [95] Lee I., Johnson L. A., Hammond E. G., Reducing the crystallization temperature of biodiesel by winterizing methyl soyate, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1996, **73**, 631-636.
- [96] Foglia T. A., Nelson L. A., Dunn R. O., Marmer W. N., Low-temperature properties of alkyl esters of tallow and grease, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1997, **74**, 951-955.
- [97] Gomez M. E. G., Howard-Hildige R., Leahy J. J., Rice B., Winterization of waste cooking oil methyl ester to improve cold temperature fuel properties, *Fuel*, 2002, **81**, 33-39.
- [98] Keskin A., Guru M., Altiparmak D., Biodiesel production from tall oil with synthesized Mn and Ni based additives: effects of the additives on fuel consumption and emissions, *Fuel*, 2007, **86**, 1139-1143.
- [99] Demirbas A., A direct route to the calculation of heating values of liquid fuels by using their density and viscosity measurements, *Energ. Convers. Manage.*, 2000, **41**, 1609-1614.
- [100] Schober S., Seidl I., Mittelbach M., Ester content evaluation in biodiesel from animal fats and lauric oils, *Eur. J. Lipid. Sci. Tech.*, 2006, **108**, 309-314.

- [101] Lertsathapornsuka V., Pairintrab R., Aryusukb K., Krisnangkura K., Microwave assisted in continuous biodiesel production from waste frying palm oil and its performance in a 100 kW diesel generator, *Fuel Process. Technol.*, 2008, **89**, 1330-1336.
- [102] Ramadhas A. S., Muraleedharan C., Jayaraj S., Performance and emission evaluation of a diesel engine fueled with methyl esters of rubber seed oil, *Renew. Energ.*, 2005, **30**, 1789-1800.
- [103] 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.
- [104] Monyem A., The effect of biodiesel oxidation on engine performance and emissions, Doctoral Dissertation, Iowa State University, Graduate College of Iowa State University, Iowa, 1998.
- [105] Ferguson C. R., Kirkpatrick A. T., *Internal combustion engines: applied thermo sciences*, 2nd ed., John Wiley & Sons Inc., New York, 2006.
- [106] Rakopoulos D. C., Rakopoulos C. D., Kakaras E. C., Giakoumis E. G., Effects of ethanol-diesel fuel blends on the performance and exhaust emissions of heavy duty DI diesel engine, *Energ. Convers. Manage.*, 2008, **49**, 3155-316.
- [107] He B. Q., Shuaia S. J., Wang J. X., He H., The effect of ethanol blended diesel fuels on emissions from a diesel engine, *Atmos. Environ.*, 2003, **37**, 4965-4971.
- [108] Randazzo M. L., Sodre J. R., Exhaust emissions from a diesel powered vehicle fuelled by soybean biodiesel blends (B3-B20) with ethanol as an additive (B20E2-B20E5), *Fuel*, 2011, **90**, 98-103.
- [109] Bittle J. A., Knight B. M., Jacobs T. J., Interesting behavior of biodiesel ignition delay and combustion duration, *Energ. Fuel*, 2010, **24**, 4166-4177.
- [110] Jha S. K., Fernando S., Filip S. D. T., Flame temperature analysis of biodiesel blends and components, *Fuel*, 2008, **87**, 1982-1988.
- [111] Canakci M., Combustion characteristics of a turbocharged DI compression ignition engine fuelled with petroleum diesel fuels and biodiesel, *Bioresource Technol.*, 2007, **98**, 1167-1175.
- [112] 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.
- [113] 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.



- [114] Xingcai L., Jianguang Y., Wugao Z., Zhen H., Effect of cetane number improver on heat release rate and emissions of high speed diesel engine fueled with ethanol-diesel blend fuel, *Fuel*, 2004, **83**, 2013-2020.
- [115] Yilmaz N., Sanchez T. M., Analysis of operating a diesel engine on biodiesel-ethanol and biodiesel-methanol blends, *Energy*, 2012, **46**, 126-129.
- [116] Xingcai L., Zhen H., Wugao Z., Degang L., The influence of ethanol additives on the performance and combustion characteristics of diesel engines, *Combust. Sci. Technol.*, 2004, **176**, 1309-1329.

## 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] Canakci M., Ozsezen A. N., **Alptekin E.**, Eyidogan M., Impact of alcohol-gasoline fuel blends on the exhaust emission of an SI engine, *Renew. Energ.*, 2013, **52**, 111-117.
- [3] **Alptekin E.**, Canakci M., Sanli H., Evaluation of leather industry wastes as a feedstock for biodiesel production, *Fuel*, 2012, **95**, 214-220.
- [4] **Alptekin E.**, Canakci M., Optimization of transesterification for methyl ester production from chicken fat, *Fuel*, 2011, **90**, 2630-2638.
- [5] Eyidogan M., Canakci M., Ozsezen A. N., **Alptekin E.**, Turkcan A., Kilicaslan I., Investigation of the effects of ethanol-gasoline and methanol-gasoline blends on the combustion parameters and exhaust emissions of a spark ignition engine, *J. Fac. Eng. Archit. Gaz.*, 2011, **26**, 499-507.
- [6] **Alptekin E.**, Canakci M., Optimization of pretreatment reaction for methyl ester production from chicken fat, *Fuel*, 2010, **89**, 4035-4039.
- [7] **Alptekin E.**, Canakci M., Characterization of the key fuel properties of methyl ester-diesel fuel blends, *Fuel*, 2009, **88**, 75-80.
- [8] Boz N., Kara M., Sunal O., **Alptekin E.**, Degirmenbasi N., Investigation of fuel properties of biodiesel produced over alumina-based solid catalyst, *Turk. J. Chem.*, 2009, **33**, 1-10.
- [9] **Alptekin E.**, Canakci M., Determination of the density and the viscosities of biodiesel-diesel fuel blends, *Renew. Energ.*, 2008, **33**, 2623-2630.
- [10] **Alptekin E.**, Canakci M., Determination of some properties of methyl ester and glycerin produced from different feedstocks, *J. Fac. Eng. Archit. Gaz.*, 2008, **23**, 549-556.
- [11] Ilgen O., Dincer I., Yildiz M., **Alptekin E.**, Boz N., Canakci M., Akin A. N., Investigation of biodiesel production from canola oil by using Mg-Al hydrotalcite catalyst, *Turk. J. Chem.*, 2007, **31**, 509-514.

### SCI Kapsamı Dışındaki Yayınlar:

- [1] Özsezen A. N., Eyidoğan M., Türkcan A., **Alptekin E.**, Şanlı A., Çanakçı M., Kılıçaslan İ., Binek tipi bir taşıtta katalitik konvertör veriminin deneysel olarak incelenmesi, *Taşıt Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 2009, **1**, 1-7.
- [2] **Alptekin E.**, Çanakçı M., Biyodizel ve Türkiye'deki durumu, *Mühendis ve Makina Dergisi*, 2006, **561**, 57-64.

### Bildiriler:

- [1] 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.
- [2] Hosoz M., Direk M., Yigit K. S., Canakci M., Turkcan A., **Alptekin E.**, Energy and exergy analysis of an R134a automotive heat pump system for various heat sources in comparison with baseline heating system, *Proceedings of the Sixth International Exergy, Energy and Environment Symposium (IEEES-6)*, Rize, Turkey, 1-4 July 2013.
- [3] 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.
- [4] **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.
- [5] Hoşöz M., Direk M., Yiğit K. S., Çanakçı M., Türkcan A., **Alptekin E.**, R134a soğutucu akışkanlı bir otomobil iklimlendirme sisteminin performansına çalışma koşullarının etkisinin deneysel olarak incelenmesi, *Ulusal İklimlendirme Soğutma Eğitimi Sempozyumu*, Balıkesir, Türkiye, 13-15 Eylül 2012.
- [6] **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.
- [7] 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.
- [8] Direk M., Hosoz M., Yigit K. S., Canakci M., Turkcan A., **Alptekin E.**, Sanli A., Ozguc A. F., Experimental performance of an R134a automobile heat pump system coupled to the passenger compartment, *World Renewable Energy Congress 2011 (WREC 2011)*, Linköping, Sweden, 8-13 May 2011.

- [9] Hoşöz M., Direk M., Yiğit K. S., Çanakçı M., Türkcan A., **Alptekin E.**, Şanlı A., Farklı ısı kaynakları kullanabilen otomobil ısı pompası sisteminin performansının dizel motora etkisiyle birlikte incelenmesi, *18. Ulusal Isı Bilimi ve Tekniği Kongresi*, Zonguldak, Türkiye, 7-10 Eylül 2011.
- [10] **Alptekin E.**, Çanakçı M., Hayvansal kökenli yağlardan biyodizel üretimi, *6. Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu*, Kayseri, Türkiye, 21-22 Ekim 2011.
- [11] Hosoz M., Direk M., Yigit K. S., Canakci M., Turkcan A., **Alptekin E.**, Sanli A., Ozguc A. F., Transient and steady-state performance evaluation of an R134a automotive air conditioning system, *5. Otomotiv Teknolojileri Kongresi (OTEKON 2010)*, Bursa, Türkiye, 7-8 Haziran 2010.
- [12] **Alptekin E.**, Çanakçı M., Şanlı H., Yüksek serbest yağ asidi içeren tavuk yağından metil ester üretimi, *8. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu*, Bursa, Türkiye, 1-5 Aralık 2010.
- [13] Hosoz M., Direk M., Yigit K. S., Canakci M., Turkcan A., **Alptekin E.**, Sanli A., Ozguc A. F., Experimental performance of an automotive heat pump system for various heat sources, *International Congress on Automotive and Transport Engineering (CONAT 2010)*, Brasov, Romania, 27-29 October 2010.
- [14] Hosoz M., Direk M., Yigit K. S., Canakci M., **Alptekin E.**, Turkcan A., Design and instrumentation of an automotive heat pump system using ambient air, engine coolant and exhaust gas as a heat source, *16th International Conference on Thermal Engineering and Thermogrammetry (THERMO)*, Budapest, Hungary, 1-3 July 2009.
- [15] **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.
- [16] **Alptekin E.**, Çanakçı M., Metil ester-motorin karışımlarının akma noktalarının belirlenmesi, *4. Otomotiv Teknolojileri Kongresi*, Bursa, Türkiye, 1-4 Haziran 2008.
- [17] **Alptekin E.**, Çanakçı M., Metil ester-motorin karışımlarının distilasyon sıcaklıklarının incelenmesi, *10. Uluslararası Yanma Sempozyumu*, Sakarya, Türkiye, 8-9 Eylül 2008.
- [18] İlgen O., Dinçer İ., Yıldız M., **Alptekin E.**, Boz N., Çanakçı M., Akın A. N., Investigation of biodiesel production from canola oil by using Mg-Al hydrotalcite catalyst, *First National Catalysis Conference (NCC-1)*, Güzelyurt, Northern Cyprus, 17-20 January 2007.
- [19] **Alptekin E.**, Çanakçı M., Biyodizel-dizel yakıt karışımlarının yoğunluk ve viskozitelerinin belirlenmesi, *1. Ulusal Yağlı Tohumlu Bitkiler ve Biyodizel Sempozyumu*, Samsun, Türkiye, 28-31 Mayıs 2007.

- [20] **Alptekin E.**, Çanakcı M., Biyodizel üretimi ve gliserin özelliklerinin belirlenmesi, *Biyoyakıt (Biyodizel-Biyoetanol) Sempozyumu*, Bursa, Türkiye, 29-30 Haziran 2006.
- [21] **Alptekin E.**, Çanakcı M., Biyodizel-dizel yakıt karışımlarında yakıt özelliklerinin belirlenmesi, *3. Ege Enerji Sempozyumu*, Muğla, Türkiye, 24-26 Mayıs 2006.
- [22] Esen D. Ö., **Alptekin E.**, Soğutucu akışkanların ve kompresör devrinin otomobil klimalarının performansına etkisi ve ekserji analizi, *15. Ulusal Isı Bilimi ve Tekniği Kongresi (ULIBTK 2005)*, Trabzon, Türkiye, 7-9 Eylül 2005.

## **ÖZGEÇMİŞ**

Ertan Alptekin, 1982 yılında Manisa'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Manisa'da tamamladıktan sonra, 2000 yılında Kocaeli Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Makine Eğitimi Bölümü Otomotiv Öğretmenliği programını kazandı. 2004 yılında bu bölümden mezun oldu. Aynı yıl Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Eğitimi Bölümü'nde yüksek lisans eğitimine başladı ve 2007 yılı Temmuz ayında yüksek lisans eğitimini tamamlayıp aynı bölümde doktora eğitimine başladı. Ertan Alptekin, 2004 yılından itibaren Kocaeli Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Makine Eğitimi Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktadır.