

168880

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ*FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FARKLI ALKOL ve KATALİZÖR KULLANIMININ BİYODİZEL
ÜRETİMİNDEKİ ETKİLERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hüseyin ŞANLI

Anabilim Dalı: Makina Eğitimi

Danışman: Doç. Dr. Mustafa ÇANAKÇI

HAZİRAN 2005

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

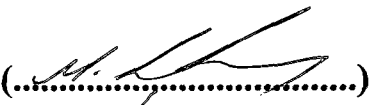
**FARKLI ALKOL ve KATALİZÖR KULLANIMININ BİYODİZEL
ÜRETİMİNDEKİ ETKİLERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ


Hüseyin ŞANLI

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih :27 Mayıs 2005
Tezin Savunulduğu Tarih :30 Haziran 2005

Tez Danışmanı Doç.Dr. Mustafa ÇANAKÇI **Üye Prof.Dr. A. Nilgün AKIN** **Üye Yrd.Doç.Dr. Cenk SAYIN**

(..........)

(..........)

(..........)

HAZİRAN 2005

FARKLI ALKOL ve KATALİZÖR KULLANIMININ BİYODİZEL ÜRETİMİNDEKİ ETKİLERİ

Hüseyin ŞANLI

Anahtar Kelimeler: Biyodizel, Alkol, Katalizör, Transesterifikasyon, Yakıt Özellikleri

Özet: Bu çalışmada, ayçiçek, mısır özü, soya, kanola, fındık ve pamuk yağlarından; alkol olarak çeşitli oranlarda metanol, etanol, 2-propanol ve 1-bütanol, katalizör olarak ise potasyum hidroksit, sodyum hidroksit ve sülfürik asit kullanılan transesterifikasyon reaksiyonları ile alternatif bir dizel motor yakıtı olan biyodizel üretilmiştir. Yakıtlar üretildikten sonra ürün eldesi ile kinematik viskozite, yoğunluk, toplam-serbest gliserol ve donma noktası gibi yakıt özellikleri belirlenerek grafik ortamında karşılaştırılmıştır.

Yapılan deneyler sonucunda, biyodizel üretiminde kullanılacak en uygun alkolün metanol olduğu anlaşılmıştır. Diğer alkoller ise asit katalizör ile en az kırk sekiz saat gibi uzun reaksiyon süresinde kullanılmalıdır. Üretilen biyodizel yakıtlarının donma noktaları soğuk bölgeler için kabul edilemeyecek kadar yüksektir. Bu problemin bölgesel olarak çözülmesinden sonra biyodizelin alternatif dizel motor yakıtı olarak kullanılabilmesinin önünde bir engel bulunmamaktadır.

EFFECTS OF DIFFERENT ALCOHOL and CATALYST USAGE ON BIODIESEL PRODUCTION

Hüseyin ŞANLI

Keywords: Biodiesel, Alcohol, Catalyst, Transesterification, Fuel Properties

Abstract: In this study, biodiesel which is an alternative diesel fuel has been produced from sunflower, corn, soybean, rapeseed, hazelnut, and cottonseed oils by transesterification reactions for different ratios of methanol, ethanol, 2-propanol, and 1-butanol as alcohol, and potassium hydroxide, sodium hydroxide, and sulfuric acid as catalyst. After biodiesel fuels have been produced, yield and fuel properties such as viscosity, density, total-free glycerol, and freezing point have been determined and compared in graphical form.

As the result of experiments performed, it was concluded that the most suitable alcohol for using in biodiesel production is methanol. Other alcohols apart from methanol must be used with acid catalyst in long reaction times such as forty eight hours at least. The freezing points of produced biodiesel fuels are too high for cold climate regions. There are not any obstacles for biodiesel usage as alternative diesel engine fuel after this high freezing point problem is solved regionally.

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Ham petrol rezervinin her geçen gün azalmasına karşılık dünya enerji ihtiyacının giderek artması ve gittikçe kötüleşen çevre şartları nedeniyle dünya çapında daha fazla ilgi çeken ve üzerinde çalışma yapılan yeni ve yenilenebilir alternatif yakıtlardan bir tanesi biyodizeldir. Avrupa Birliği'nin 2005 yılından itibaren biyodizeli, petrol türevi dizel yakıtı içerisine katma zorunluluğu getirmesi ve bu oranı gittikçe artıracığını açıklaması biyodizeli önemli bir konuma getirmiştir. Avrupa Birliği'ne katılma sürecindeki bir tarım ülkesi olan Türkiye için de biyodizel geleceğin alternatif yakıtı olacaktır.

Bu çalışmada ayçiçek, soya, mısırözü, kanola, fındık ve pamuk yağlarından, alkol olarak metanol, etanol, 2-propanol ve 1-bütanol, katalizör olarak ise potasyum hidroksit, sodyum hidroksit ve sülfürik asit kullanılan çeşitli süre ve sıcaklıklardaki transesterifikasyon reaksiyonları ile biyodizel yakıtları üretilmiş ve bu parametrelerin üretilen yakıtların fiziksel ve kimyasal yakıt özelliklerini nasıl etkiledikleri araştırılmıştır.

Bu çalışmanın, gelecekte büyük önem arz edecek olan ülkemiz biyodizel çalışmalarına katkısı olmasını dilerim. Çalışmalarım boyunca benden bilgisini ve sabrını esirgemeyen Danışman Hocam Sayın Doç. Dr. Mustafa ÇANAKÇI'ya (KO.Ü.T.E.F.), 2003-79 ve 2004-24 no'lu projelerle çalışma imkanı sağlayan Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Birimi'ne, laboratuvar çalışmalarında yardımlarını gördüğüm Arş.Gör. Ahmet Necati ÖZSEZEN ve Arş.Gör. Ertan ALPTEKİN (KO.Ü.T.E.F.) ile çalışmalarım boyunca yardımcı olan Teknik Eğitim Fakültesi Makine Eğitimi Bölümü personeline ve her zaman yanımda olarak bana destek veren ve bugünlere gelmemi sağlayan aileme teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	ii
ABSTRACT	iii
ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR	iv
İÇİNDEKİLER	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
TABLolar LİSTESİ	x
BÖLÜM 1. GİRİŞ	1
BÖLÜM 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	6
BÖLÜM 3. BİTKİSEL YAĞLARIN ÖZELLİKLERİ	24
3.1. Bitkisel Yağların Kimyasal Yapısı	24
3.2. Bitkisel Yağların Fiziksel-Kimyasal Yakıt Özellikleri	27
BÖLÜM 4. BİTKİSEL YAĞLARIN YAKIT ÖZELLİKLERİNİN YAKIT ÖZELLİKLERİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ	28
4.1. İnceltme	28
4.2. Mikroemülsifikasyon	29
4.3. Piroлиз (Termal Kırakıng)	30
4.4. Transesterifikasyon (Alkoliz, Ester Değişimi)	31
BÖLÜM 5. BİTKİSEL YAĞDAN BİYODİZELE	33

5.1. Biyodizel Nedir?	33
5.2. Biyodizel Üretiminde Kullanılan Alkoller	33
5.3. Biyodizel Üretiminde Kullanılan Katalizörler	34
5.4. Biyodizelin Yakıt Özellikleri, Bitkisel Yağlar ve Dizel Yakıtıyla Karşılaştırılması	36
5.5. Avrupa Birliği ve A.B.D.'de Kullanılan Biyodizel Standartları	36
5.6. Biyodizelin Petrol Türevi Dizel Yakıtına Üstünlükleri	40
5.7. Biyodizelin Gelişimindeki Önemli Adımlar	42
BÖLÜM 6. MATERYAL ve METOT	44
6.1. Materyal	44
6.1.1. Araştırmada kullanılan bitkisel yağlar ve kimyasallar	44
6.1.1.1. Bitkisel yağlar	44
6.1.1.2. Kimyasallar (Alkol ve katalizörler)	46
6.1.2. Araştırmada kullanılan cihazlar	46
6.1.3. Araştırmada kullanılan laboratuvar aletleri	51
6.2. Metot	52
6.2.1. Reaksiyona giren kimyasalların hesaplanması	53
6.2.2. Proses gelişimi (Biyodizel üretimi)	54
6.2.3. Üretilen biyodizelin yakıt özelliklerinin bulunması	58
BÖLÜM 7. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	61
7.1. Alkol Türü ve Oranının Etkileri	61
7.1.1. Alkol türü ve oranının ürün eldesi üzerindeki etkileri	62
7.1.2. Alkol türü ve oranının kinematik viskozite üzerindeki etkileri	68
7.1.3. Alkol türü ve oranının yoğunluk üzerindeki etkileri	69
7.1.4. Alkol türü ve oranının toplam ve serbest gliserol üzerindeki etkileri	70
7.2. Katalizör Türü ve Miktarının Etkileri	71
7.2.1. Katalizör türü ve miktarının ürün eldesi üzerindeki etkileri	72
7.2.2. Katalizör türü ve miktarının kinematik viskozite üzerindeki etkileri	73
7.2.3. Katalizör türü ve miktarının yoğunluk üzerindeki etkileri	74

7.2.4. Katalizör türü ve miktarının toplam ve serbest gliserol üzerindeki etkileri	75
7.3. Reaksiyon Süresinin Etkileri	77
7.3.1. Reaksiyon süresinin ürün eldesi üzerindeki etkileri	79
7.3.2. Reaksiyon süresinin kinematik viskozite üzerindeki etkileri	84
7.3.3. Reaksiyon süresinin yoğunluk üzerindeki etkileri	89
7.3.4. Reaksiyon süresinin toplam ve serbest gliserol üzerindeki etkileri	94
7.3.5. Reaksiyon süresinin donma noktası üzerindeki etkileri	99
BÖLÜM 8. ÖNERİLER	101
KAYNAKLAR	104
ÖZGEÇMİŞ	110

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1. Trigliserit	24
Şekil 3.2. Trilaurin	25
Şekil 3.3. Tipik Bir Yağ Asidinin Kimyasal Yapısı	25
Şekil 4.1. Stokiyometrik Bir Transesterifikasyon İşlemi	31
Şekil 4.2. Transesterifikasyon İşlemine Bir Örnek	32
Şekil 5.1. Alkosit Anyonu ve Su Oluşumu	35
Şekil 5.2. Sabun Oluşum Reaksiyonu	35
Şekil 5.3. Ön İyileştirme Reaksiyonu	36
Şekil 6.1. Manyetik Karıştırıcılı Isıtıcılar	47
Şekil 6.2. Viskozitemetre	47
Şekil 6.3. Yoğunluk Ölçer	48
Şekil 6.4. Hassas Terazi	49
Şekil 6.5. Donma Noktası Ölçüm Cihazı	50
Şekil 6.6. Saf Su Cihazı	51
Şekil 6.7. Alkol-Katalizör Karışımının Yağa Katılarak Reaksiyonun Başlatılması ..55	
Şekil 6.8. Gliserol Faz Ayrışımının Gerçekleşmesi	56
Şekil 6.9. Asit Katalizör Kullanıldığında Karışımın Siyahlaşması	57
Şekil 6.10. Yıkama Suyunun Dibe Çökmesi	58
Şekil 7.1. Katalizör Türü ve Miktarının Ürün Eldesi Üzerindeki Etkisi	73
Şekil 7.2. Katalizör Türü ve Miktarının Viskozite Üzerindeki Etkisi	74
Şekil 7.3. Katalizör Türü ve Miktarının Yoğunluk Üzerindeki Etkisi	75
Şekil 7.4. Katalizör Türü ve Miktarının Toplam Gliserol Üzerindeki Etkisi	76
Şekil 7.5. Ayçiçek Yağından Ürün Eldesinin Reaksiyon Süresiyle Değişimi	80
Şekil 7.6. Mısırozü Yağından Ürün Eldesinin Reaksiyon Süresiyle Değişimi	81
Şekil 7.7. Pamuk Yağından Ürün Eldesinin Reaksiyon Süresiyle Değişimi	81
Şekil 7.8. Soya Yağından Ürün Eldesinin Reaksiyon Süresiyle Değişimi	82
Şekil 7.9. Kanola Yağından Ürün Eldesinin Reaksiyon Süresiyle Değişimi	83
Şekil 7.10. Fındık Yağından Ürün Eldesinin Reaksiyon Süresiyle Değişimi	83
Şekil 7.11. Bitkisel Yağlardan Ürün Eldelerinin Reaksiyon Süresiyle Değişimi	84

Şekil 7.12. BDAY Viskozitesinin Reaksiyon Süresiyle Değişimi	85
Şekil 7.13. BDMY Viskozitesinin Reaksiyon Süresiyle Değişimi	86
Şekil 7.14. BDPY Viskozitesinin Reaksiyon Süresiyle Değişimi	86
Şekil 7.15. BDSY Viskozitesinin Reaksiyon Süresiyle Değişimi	87
Şekil 7.16. BDKY Viskozitesinin Reaksiyon Süresiyle Değişimi	88
Şekil 7.17. BDFY Viskozitesinin Reaksiyon Süresiyle Değişimi	88
Şekil 7.18. Farklı Biyodizellerin Viskozitelerinin Reaksiyon Süresiyle Değişimi ...	89
Şekil 7.19. BDAY Yoğunluğunun Reaksiyon Süresiyle Değişimi	90
Şekil 7.20. BDMY Yoğunluğunun Reaksiyon Süresiyle Değişimi	90
Şekil 7.21. BDPY Yoğunluğunun Reaksiyon Süresiyle Değişimi	91
Şekil 7.22. BDSY Yoğunluğunun Reaksiyon Süresiyle Değişimi	92
Şekil 7.23. BDKY Yoğunluğunun Reaksiyon Süresiyle Değişimi	92
Şekil 7.24. BDFY Yoğunluğunun Reaksiyon Süresiyle Değişimi	93
Şekil 7.25. Farklı Biyodizellerin Yoğunluklarının Reaksiyon Süresiyle Değişimi ...	93
Şekil 7.26. BDAY TG ve SG Değerlerinin Reaksiyon Süresiyle Değişimi	94
Şekil 7.27. BDMY TG ve SG Değerlerinin Reaksiyon Süresiyle Değişimi	95
Şekil 7.28. BDPY TG ve SG Değerlerinin Reaksiyon Süresiyle Değişimi	96
Şekil 7.29. BDSY TG ve SG Değerlerinin Reaksiyon Süresiyle Değişimi	96
Şekil 7.30. BDKY TG ve SG Değerlerinin Reaksiyon Süresiyle Değişimi	97
Şekil 7.31. BDFY TG ve SG Değerlerinin Reaksiyon Süresiyle Değişimi	98
Şekil 7.32. Farklı Biyodizellerin TG Değerlerinin Reaksiyon Süresiyle Değişimi ...	98
Şekil 7.33. Farklı Biyodizellerin SG Değerlerinin Reaksiyon Süresiyle Değişimi ...	99

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 3.1. Yağ Asitlerinin Kimyasal Yapısı	26
Tablo 3.2. Bitkisel Yağların Özellikleri	27
Tablo 5.1. Avrupa Dizel Yakıt Standardı	37
Tablo 5.2. Amerika Dizel Yakıt Standardı	37
Tablo 5.3. Standartlarda Belirtilen Özelliklerin Etkime Alanları	38
Tablo 5.4. Avrupa Biyodizel Standardı	39
Tablo 5.5. Amerika Biyodizel Standardı	40
Tablo 6.1. Bitkisel Yağların Yağ Asidi Dağılımları	45
Tablo 6.2. Araştırmada Kullanılan Alkollerin Özellikleri	46
Tablo 6.3. Manyetik Karıştırıcı Isıtıcıların Teknik Özellikleri	46
Tablo 6.4. Viskozitemetre Teknik Özellikleri	48
Tablo 6.5. Yoğunluk Ölçer Teknik Özellikleri	48
Tablo 6.6. Hassas Teraziler Teknik Özellikleri	49
Tablo 6.7. Donma Noktası Ölçüm Cihazı Teknik Özellikleri	50
Tablo 6.8. Saf Su Cihazı Teknik Özellikleri	51
Tablo 6.9. Testlerde Kullanılan Parametreler	52
Tablo 6.10. Bitkisel Yağların Bazı Özellikleri	53
Tablo 7.1. Alkol Türü ve Oranının Etkileri	61
Tablo 7.2. Katalizör Türü ve Miktarının Etkileri	71
Tablo 7.3. Reaksiyon Süresinin Etkileri	77
Tablo 7.4. Biyodizel Yakıtlarının Donma Noktalarının (°C) Reaksiyon Süresiyle Değişimi	100

1. GİRİŞ

Ekonomik ve toplumsal kalkınmanın en önemli girdilerinden olan enerji, üzerinde yaşadığımız dünyada yaşantımızın vazgeçilmez bir parçasını oluşturmakta ve yaşam için gerekli tüm ihtiyaçlar enerji aracılığı ile sunulabilmektedir. Enerji tüketimi, nüfus artışına, teknolojik gelişmelere ve yaşam standardına bağlı olarak büyük bir hızla artmaktadır. Üretim sürecinin gerçekleştirilmesi ve yaşamın çağdaş koşullarda sürdürülmesi enerjiye bağlıdır. Tüm sektörlerin doğrudan ve dolaylı yollardan enerji talepleri olup, bu taleplerin aksamadan karşılanması çok önemlidir.

Dünya enerji ihtiyacının büyük bir kısmının karşılandığı konvansiyonel enerji kaynakları (%40 petrol, %25 doğal gaz, %26 kömür) hızla tükenmekte ve insanlık için çok kısa sayılabilecek bir zaman dilimi içerisinde de biteceği tahmin edilmektedir (Bayram 2001). Yapılan en son değerlendirmelere göre; petrolün 41, doğal gazın 62, kömürün ise 230 yıl rezerv kullanım süresi bulunmaktadır (Karaosmanoğlu 2003).

1973'te yaşanan Ortadoğu Savaşı'ndan önce dünya ülkeleri sanayileşmelerini ucuz ve bol enerji kaynağı olan kömür ve petrole dayandırmışlardır; fakat savaşın ardından yaşanan petrol krizi, kömür ve petrol rezervlerinin tükenmekte olduğu gerçeği, araştırmaları alternatif yakıtlara yöneltse de 1980 yılında petrol fiyatlarının düşmesiyle bu ilgi tekrar azalmıştır. Ancak 1990'larda artan çevre problemleri ve gelişen çevre bilinci yenilenebilir ve çevre dostu olan alternatif enerji kaynaklarının tekrar önem kazanmasını sağlamıştır (Tağıl 2000).

Ölümlerle sonuçlanan olaylar, hava kirliliğinin en yoğun durumlarıdır. Hava içindeki kirleticilerin sınırları belirlenen limitleri aştığında kanser gibi önemli ve tehlikeli

hastalıklara yol açmaktadırlar. Hava kirliliği; insanlar, bitkiler, hayvanlar ve maddeler üzerinde zarar verebilen ya da rahat yaşama biçimi ve yapıyı aşırı derecede etkileyen kum, toz, uçan kül, kurum, is, duman, gaz, buhar gibi bileşenlerin miktar, karakteristik ve süre olarak çevre atmosferindeki varlığı olarak tanımlanmaktadır (Corbitt 1990). Fosil yakıtlar; üretimleri ve kullanımları sırasında çevreye yaydıkları önemli miktarlardaki CO₂, SO₂ ve NO_x gibi zararlı ve toksik gazlar nedeniyle hem çevreye ve insan sağlığına zarar vermekte hem de global olarak tehlikeli gelişmelere neden olabilecek küresel iklim değişikliklerine yol açmaktadır. İnsan faaliyetleri içinde enerji kullanımının küresel ısınmadaki payı %60'dır. Bu durumun; buzulların erimesi, okyanusların yükselmesi, sel baskınları ve çölleşme gibi ciddi sonuçlar doğuracak iklim değişikliklerine yol açmasından endişe edilmektedir (Anonim 5). Her yıl insan kaynaklı net 3,2 milyar ton karbon atmosfere atılmaktadır. Burada en büyük pay enerji üretimi için fosil yakıt kullanımı ve sanayi üretimine aittir. 1850 – 1998 yılları arasında atmosferdeki CO₂ içeriğinde 176 Gt karbonluk bir fazlalık meydana gelerek konsantrasyonu 285 ppm'den 366 ppm'ye yükselmiştir (Anonim 6). En son bilgisayar modellemeleri ile küresel sıcaklıkların bu yüzyılın ortalarında 2-5 °C artabileceği tahmin edilmektedir. Küresel ısınma deniz seviyesinin yükselmesine ve yağış miktarlarının değişmesine neden olabilecektir (Schneider 1992). Nitekim iklim değişikliği ve kuraklaşmanın etkisi ile son on yılda yıllık yağış ortalamalarının %30 kadar azalarak hidroelektrik üretimini kısıtlar hale gelmiştir (Duygu 2004).

Hava kirliliği ilk bakışta çevresel boyut yönünden önem taşısa da sağlık, ekonomik vb. diğer boyutları da beraberinde taşımaktadır. Atmosferdeki asidik bileşenler; yapılar ve malzemeler üzerinde zararlı etkiler oluşturmaktadır. Bu asidik kirleticilerin en önemlileri kükürt dioksittir (SO₂). Yanma sonucu yakıtta bulunan kükürtten kaynaklanan SO₂, havadaki nemle birlikte sülfürik asit (H₂SO₄) oluşturur. Sülfürik asit metal malzemelerde, saçaklar, oluklar vb. yapı elemanlarında korozyona neden olmaktadır. Havadaki kirleticilerin diğer bir etkisi de kauçuk-plastik esaslı malzemelerde görülmektedir. Ozondan kaynaklanan bu etki, kullanılan özel bileşimlerle giderilmeye çalışılmakla birlikte, taşıt lastikleri, telefon hatları, elektrik hatları gibi kauçuk esaslı malzemenin kullanıldığı yerlerde malzemelerin kullanım ömürlerini azaltmaktadır. Tarihi eserler ve yapılardaki yüzey kaplamaları da aynı

şekilde havadaki kirleticilerden zarar görmekte ve bunların önlenmesi için özel kimyasal maddeler içeren malzemeler kullanılmaktadır. Gerek bu zararların önlenmesi için geliştirilen teknolojiler, kullanılan kimyasallar, yapılan periyodik kontroller, kullanılan ölçüm ve değerlendirme cihazları, gerekse her şeye rağmen oluşmuş ve oluşan etkiler, maddi yönden büyük bir yük getirmektedir. Bu da ürünlerin ve hizmetlerin maliyetlerinin artmasına neden olmaktadır. Dolayısıyla maliyet analizlerine çevrenin getirmiş olduğu bir katkı eklenmiş olmaktadır. Artık toplanan vergiler de bile “Çevre Vergisi” adı altında buna rastlamak mümkündür (Karel 1994).

Ayrıca, uluslararası finans sektörü raporunda; 20. asırdaki iklimsel afetlerin 1 kat/10 yıl hızla artarak sıklaştığını belirtip 1987-2002 dönemindeki 1 trilyon \$ olan zararın 2012’de 2,5 trilyon \$ olacağı açıklanmıştır. Bu gelişmelerin sigorta sektörünü çökerteceği gibi sosyo-ekonomik kaosa götüreceği belirtilerek, sera gazları emisyonlarının azaltılması için gerekli önlemlerin alınmasının önemi ifade edilmiştir (Sniffen 2002).

Konvansiyonel enerji kaynaklarının yakılmasıyla açığa çıkan gaz ve toz şeklindeki kirleticiler canlılar üzerinde önemli etkilerde bulunmaktadır. Havadaki bileşenlerinin dengesi bozularak havanın sağlık üzerinde zararlı hale gelmesi potansiyel bir tehlike oluşturmaktadır. Havadaki bu dengenin bozulması, hava kirliliği ile gerçekleşebilecek bir ortam bulur. Nitekim bunun örnekleri yaşanmıştır. 1952 Aralık ayında Londra’da yaşanan hava kirliliği sonucu bir çok insan hayatını kaybetmiş ve bu nedenle yeni bir yapılanmaya gidilmiştir. 1948 yılında Donora ve 1920 yılında Meuse Valley de bunlara örnek olarak verilebilir (Faith and Arthur 1972).

Nüfusun artması, yaşam standardının ve sanayinin gelişmesi ile birlikte motorlu taşıt kullanımı da artmakta ve dolayısıyla taşıt egzozundan kaynaklanan kirlilik de son yıllardaki en önemli problemlerden birini oluşturmaktadır. Nitekim; atmosferdeki toplam CO₂ emisyonununun %93, HC’nin %57, NO_x’in %39 ve SO₂’nin %1’i taşıt kaynaklıdır.

Dünya enerji ihtiyacının karşılanmasında %40 ile en büyük paya sahip olan petrolün büyük bir kısmı içten yanmalı motorlarda kullanılmaktadır. Dünya otomotiv sanayileşmesinin artması petrol ürünlerine olan talebi de hızla artırmaktadır. Buna karşılık petrol rezervlerinin sınırlı olması, dünyanın belirli bölgelerinde toplanması ve petrol krizleri motorlu taşıtlar için yeni enerji kaynaklarının araştırılması ihtiyacını ortaya çıkarmıştır (Ciniviz ve diğ. 2001). Petrol türevi yakıtlar içinde en çok kullanılan ise motorindir. Örneğin; Türkiye'nin 1999 yılında motorin tüketimi toplam benzin tüketiminin 2,78 katı iken, bu oran 2002'de 5,85 katına yükselmiştir (Anonim 13). Ayrıca dizel yakıtının bir ülkenin sanayisindeki yeri de yadsınamaz bir gerçektir.

Günümüz termik motor teknolojisinin de petrole bağımlı olarak gelişmesi, mevcut motor teknolojisinde fazla bir değişiklik yapmadan, dizel yakıtına alternatif olacak yeni yakıtların araştırılarak ortaya konmasını zorunlu hale getirmiştir. Bu konuda, özellikle ülkemizde de olduğu gibi, tarımsal potansiyeli yüksek olan ülkelerde bitkisel yağlar ön plana çıkmaktadır (Ulusoy 2000).

Dizel motorun mucidi olan Rudolph Diesel'in 1900 Paris Sergisi'nde motorlarından birini yer fıstığı yağı ile çalıştırdığını göz önüne alırsak, alternatif dizel motor yakıtı tarihinin dizel motorunun tarihi kadar eski olduğunu görürüz. Bu tarihten itibaren dönem dönem dizel motor yakıtı olarak pek çok bitkisel ve hayvansal yağlarla deneyler yapılmıştır.

Sanayileşme ve nüfus artışına paralel olarak enerji ihtiyacının da hızla artış gösterecek olması ve çevre konusunda gittikçe sınırlayıcı olan kanunlar karşısında önümüzdeki zaman diliminde alternatif enerji kaynaklarına olacak talebin ve bunlar üzerindeki araştırmaların da giderek artacağı bir gerçektir. Ülkeler kendi ekonomik, çevresel, doğal ve sosyal özelliklerine bağlı olarak çeşitli yenilenebilir enerji kaynakları üzerinde (güneş, rüzgar, su, gel-git, dalga, biyokütle v.b.) yoğunlaşmaktadırlar. Nitekim; 2000 yılı itibari ile dünyadaki toplam enerji üretiminin %13,8'i yenilenebilir enerji kaynaklarından sağlanmaktadır. Bu oran AB ülkelerinde daha fazladır ve zamanla artması teşvik edilmektedir. AB ülkelerinde

1990'da %17,7 olan bu oran 2000 yılında %18,1 seviyesine ulaşmıştır (Büyükmihçı 2003).

Yenilenebilir enerji kaynakları içinde en büyük teknik potansiyele biyokütle sahiptir. Ana bileşenleri karbo-hidrat bileşikleri olan bitkisel ve hayvansal kökenli tüm maddeler “Biyokütle Enerji Kaynağı”, bu kaynaklardan üretilen enerji ise “Biyokütle Enerjisi” olarak tanımlanmaktadır. Bitkisel biyokütle, yeşil bitkilerin güneş enerjisini fotosentez yoluyla doğrudan kimyasal enerjiye dönüştürerek depolaması sonucu oluşturmaktadır. Fotosentez ile enerji içeriği yaklaşık olarak $3 \cdot 10^{21}$ j/yıl olan organik madde oluşturmaktadır. Bu değer dünya enerji tüketiminin 10 katı enerjiye karşılık gelmektedir (Özçimen ve diğ. 2000). K, H ve O molekülleri arasındaki bağlar solunum, yanma ya da bozunmayla kırıldığı zaman depolanan enerji açığa çıkar.

Dünya enerji tüketiminin %14'lük bir kısmı biyokütleden sağlanmakta; fakat bu oran gelişmekte olan ülkelerde %43'lere ulaşmaktadır. Bu yüzyılın ortalarında dünya nüfusunun yaklaşık %90'ının gelişmekte olan ülkelerde yaşayacağı varsayılırsa, yenilenebilir enerji kaynakları içerisinde biyokütle enerjisi önemli bir yer tutacaktır (Anonim 17, Jones 1989). Biyokütle içerisinde de en büyük paya biyodizel sahiptir. Biyodizel, çekirdeklerinde yağ içeren bitkilerin, bu yağların çıkartılıp, çeşitli yöntemlerle işlenmesi sonucu elde edilen, alternatif bir dizel motor yakıtıdır. Çevre dostu yeni ve yenilenebilir bir enerji kaynağı olan biyodizel, özellikle gelişmekte olan ülkeler için uygulama alanı en geniş olan enerji kaynağıdır. Ülkemiz coğrafi yapısı nedeniyle tarımsal üretimde miktar ve ürün çeşitliliği bakımından büyük bir potansiyele sahiptir

Bu çalışmada, hammadde olarak kullanılan ayçiçek, kanola, pamuk, soya, fındık ve mısır yağlarından; asit ve baz katalizörler eşliğinde, transesterifikasyon yöntemiyle laboratuvar ortamında metil ester, etil ester, izo propil ester ve bütil ester üretilip, bunların kinematik viskozite, yoğunluk, donma noktası, toplam ve serbest gliserol gibi fiziksel ve kimyasal yakıt özelliklerinin gerek birbirleriyle ve gerekse motorinle karşılaştırılması ele alınmıştır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Bitkisel yağların alternatif dizel motor yakıtı olarak kullanımının dizel motor kullanımıyla başladığı, 1900 yılından itibaren 30'dan fazla bitkisel yağın uygunluğunun araştırıldığı, bu bitkisel yağlardan kısa vadede olumlu sonuçlar alınsa da test süreleri uzatıldığında ortaya çıkan ciddi motor problemlerini ortadan kaldırmak ya da azaltabilmek için yağların çeşitli kimyasal işlemlere tabi tutulduğu ve elde edilen biyodizel yakıtlarıyla dizel motorların kısa ve uzun sürelerde çalıştırıldığı, performans, yakıt tüketimi ve egzoz emisyonları bakımından değerlendirildiği pek çok araştırmanın olduğu görülmüştür. Biyodizel üretiminde çok büyük bir sıklıkla alkol olarak metanol ve katalizör olarak ise bir baz katalizör (genellikle sodyum hidroksit) kullanılmış, bunlar haricindeki alkol ve katalizörlerin kullanıldığı çalışma sayısı çok kısıtlı olmuştur.

Walton (1938), bitkisel yağlar ile öncü bir çalışma rapor etmiştir. Soya yağı, palmye yağı ve pamuk yağı ile yapılan kararlı hal testlerinde kullanılan bütün yağlar karbon birikintisi oluşturmuş ve dökülme noktası (pour point) problemleri göstermiştir. Palmye yağı bakırı ve pirinci önemli oranda paslandırmıştır. Yaşanan zorluklar nedeniyle Walton, trigliseritleri parçalamayı ve sonuçta ortaya çıkan yağ asitlerini yakıt olarak kullanmayı önermiştir. Bu biyodizel için ilk kavram olması bakımından önemlidir.

İkinci Dünya Savaşı sırasında Seddon (1942), farklı birkaç çeşit yağ ile Perkins P6 dizel motorunu başarıyla çalıştırmıştır. Bu araştırma normal çalışma şartları altında bitkisel yağların dizel motorunu çalıştırabileceğini göstermiştir. Bununla birlikte, bitkisel yağların güvenilir bir dizel yakıt alternatifi olarak kullanılabilmesi için çok daha fazla çalışmanın yapılması gerektiği ifade edilmiştir.

Martinez de Vedia (1944), %20 ve %40'lık dizel/keten yağı karışımları ile testler yapmıştır. Motorun karışımlarla çalıştırılması sonunda yağlama yağının özelliğini kaybettiği belirtilmiştir. Sonuç olarak, keten yağı karışımlarının ticari anlamda geniş ölçekli kullanımının araçlarda problem çıkartabileceği sonucuna varılmıştır.

Bruwer ve arkadaşları (1980), yenilenebilir enerji kaynağı olarak ayçiçek yağını kullandılar. Traktörler %100 ayçiçek yağı ile çalıştırıldığında, 1000 saatlik çalışmanın ardından %8'lik bir güç kaybı meydana gelmiş, bu güç kaybı enjektörler ve yakıt pompası değiştirilerek düzeltilmiştir. 1300 saat sonunda ise motordaki karbon birikintisinin dizel yakıtına eşdeğer olduğu; fakat enjektör uçlarında aşırı bir karbon birikintisi olduğu görülmüştür. Bunun sonucunda yanmamış yakıt yağlama yağına karışmaya başlamış bu da sekmanların yapışmasına sebebiyet vermiştir.

Schoedder (1981), Almanya'da kolza yağını kullandı. Kısa süreli motor testleri, dizel yakıtıyla karşılaştırıldığında, kolza yağının benzer enerji çıkışına sahip olduğunu göstermiştir. İlk uzun süreli motor testlerinde 100 saatten sonra pistonlarda, supaplarda ve enjektörlerde kurumlanma nedeniyle motor çalışmasında problemler oluşmuştur.

Alternatif yakıt kaynağı olarak kullanım için en uygun olanı bulabilmek amacıyla Georing ve Ark (1981), 11 bitkisel yağın karakteristik özelliklerini belirlemişlerdir. Yüksek setan sayısı, düşük viskozite ve düşük donma noktası gibi arzu edilen yakıt özelliklerinin değerlendirilmesi sonucunda; mısır, susam, pamuk ve soya yağının bu özelliklerin en iyi kombinasyonuna sahip olduğu belirtilmiştir.

Yarbrough ve arkadaşları (1981), ham ayçiçek yağı kullanıldığında olumsuz olan sonuçların yağlar rafine edildiğinde tatmin edici olduğunu bulmuşlardır. Bitkisel yağlar dizel yakıtı ile karıştırılsa da motor arızalarını engellemek için yağların yapışkan maddelerden ve mumlardan arındırılması gerektiği ifade edilmiştir.

Ayçiçek yağının uzun süreli kullanımının direk ve endirek enjeksiyonlu dizel motorlar üzerindeki etkilerini görebilmek amacıyla Van der Walt ve Hugo (1981),

araştırmalar yapmışlardır. Endirek enjeksiyonlu dizel motorlar yapışkanlığı alınmış ve filtre edilmiş ayçiçek yağı ile herhangi bir ters etki oluşturmadan 2000 saatten fazla çalıştırılmıştır. Buna karşılık direk enjeksiyonlu dizel motorlar %20 ayçiçek yağı - %80 dizel yakıtı karışımıyla 400 saatlik çalışmayı dahi tamamlayamadılar. Güç kaybına enjektörlerin tıkanması, yanma odasında kurumlaşma ve sekmanların yapışması neden olmuştur. Yağlama yağı analizi de yüksek oranda piston, silindir ve yatak aşınması olduğunu göstermiştir.

Worgetter (1981), kolza yağı kullanımının etkilerini 43 kW'lık bir traktörde test etmiştir. %50'lik karışımla 1000 saat için başlanan çalışma yaklaşık 400 saat sonra olumsuz motor şartlarından dolayı iptal edilmiştir. Yakıt olarak kolza yağının kullanımı, ciddi motor arızalarına neden olabilecek enjektör uçlarında ve pistonlarda ağır karbon birikintileriyle sonuçlandı. Motor incelendiğinde, oluşan güç kaybına enjektörden ziyade pistonlardaki aşır karbon birikintilerinin sebep olduğu tespit edilmiştir.

Reid ve arkadaşları (1982), 14 bitkisel yağın kimyasal ve fiziksel özelliklerini değerlendiren geniş çaplı bir çalışma yapmışlardır. Bu enjeksiyon çalışmaları, yağların dizel yakıtından çok farklı davrandığını açığa çıkarmıştır. Bu farklılık bitkisel yağların yüksek viskozitesine bağlanmıştır. Motor testleri, motordaki karbon birikintilerinin yağ yanmadan önce ısıtıldığında azaldığını göstermiştir. Ayrıca, karbon birikintisi seviyelerinin benzer viskozitelere sahip yağlar için farklı olduğu ve bunun yağ yapısının da önemli bir faktör olduğuna işaret ettiği ifade edilmiştir.

Engler ve arkadaşları (1983), çalışmalarında ham ayçiçek ve pamuk yağı kullandığında motor performans testlerinin kötü sonuçlar verdiğini bulmuşlardır. İşlenmiş bitkisel yağlar kullanıldığında motor testleri dizel yakıtı oranla biraz daha iyi sonuç vermiştir. Bununla birlikte, bu yağların yalnızca kısa süreli olarak kullanılabilceğine işaret eden karbon birikintileri ve yağlama yağında bozulma belirtilerinin oluştuğu belirtilmiştir.

German ve arkadaşları (1985), bitkisel yağların uzun süreli kullanımlarının etkilerini görebilmek amacıyla 1300 saatlik bir çalışma yaptılar. İ motor parçalarındaki

karbon birikintileri %50 ayçiçek yağı karışımı için %25'lik karışımdan daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Tüm motor testlerinde, motor dizel yakıtı ile çalıştırıldığında görüldüğü kadar fazla karbon oluşumu gözlenmiştir. Bu çalışmanın sonuçları hiçbir bitkisel yağ-dizel yakıt karışımının motor ömrünü kısaltmadan dizel yakıtı yerine sürekli olarak kullanılamayacağını göstermiştir.

%75 ham soya yağı - %25 dizel yakıtı karışımıyla uzun süreli bir performans testi gerçekleştiren Schlautman ve arkadaşları (1985), motordan sabit bir güç çıkışı elde edilemeyinceye kadar yakıt karışımını direk enjeksiyonlu bir motorda 159 saat süreyle yakmışlardır. 90 saat sonunda yağlama yağının viskozitesi %670 arttığı rapor edilmiştir.

Yukarıda anlatılan çalışmalardan da anlaşılacağı üzere, alternatif yakıt olarak bitkisel yağların ve bitkisel yağ/dizel yakıt karışımlarının kullanımının direk ve indirek püskürtmeli dizel motorlarının her ikisi için de uygun olmadığı anlaşılmış ve yaşanan güçlüklerin en büyük nedeni olan yüksek viskozite, düşük uçuculuk ve kötü soğuk akış özellikleri gibi problemlerin kimyasal işlemler sonucu azaltılması gerektiği belirtilmiştir.

Formo (1954), bitkisel yağların metil alkol transesterifikasyonunda katalizör olarak aynı miktarda asit ve baz katalizör kullandığında reaksiyon baz katalizör için 4000 kat daha hızlı gerçekleşmiştir.

Gauglitz ve Lehman (1963), transesterifikasyon oranını n-hegzanole kadar bir çok alkol için ölçmüşlerdir. Reaksiyonlarında katalizör olarak sodyum metoksit (NaOCH_3) kullandılar. Aynı reaksiyon sıcaklığında, daha uzun zincirli alkollerin daha fazla reaksiyon zamanına ihtiyaç duyduğunu gözlemlediler. Alkole bir metilen (CH_2) grubunun eklenmesi reaksiyon süresini ikiye katladı. Dallanmış bir zincirin eklenmesi ise iki metilen grupluk artışa eş değerdirdi.

Ford ve arkadaşları (1982), ham pamuk yağı ve pamuk yağı metil esterlerini birbirleriyle ve dizel yakıtıyla çeşitli oranlarda karıştırarak yaptıkları çalışmada, uzun ve kısa süreli performans ve emisyon testinde petrol kökenli dizel yakıtına benzer

sonuçlar elde etmişlerdir. Bununla birlikte, yağ ve esterlerin yakıt olarak kullanılması halinde karbon birikintileri, aşıntı ve yakıt sisteminde çeşitli problemlerin ortaya çıktığı belirtilmektedir. Yakıt sistemi yağlara göre düzenlenmediği taktirde veya yağların ısıtılmaması durumunda motorlarda pratik olarak kullanılamayacağı aynı zamanda bitkisel yağların esterleşmesiyle birikinti probleminin ortadan kaldırılamayacağı ve ticari olarak kullanımdan önce birikinti probleminin ortadan kaldırılması gerektiğini belirtmişlerdir.

Nye ve arkadaşları (1983), kullanılmış kııartma yağından ester yakıtları ürettikleri reaksiyonlarda asit ve baz katalizörleri karşılaştırdılar. 25 C'deki en yüksek ester dönüşümü asit katalizör kullanımıyla %81 ile 1-bütil ester olmuştur. Metil ester baz katalizör ile %74, etil ester ise asit katalizör ile %72 dönüşüm oranıyla elde edilmiştir.

Mittelbach ve arkadaşları (1983), kolza yağı metil esterini uzun süreli motor testleriyle denediler. Tam yükte biyodizel kullanıldığında, motor performansı %1,6-3,3 artmış ve ısıl verim dizel yakıtı ile %33-34 iken, metil ester için %33,5-33,9 olmuştur. Deneylerden sonra motor üzerinde yapılan incelemelerde görülen birikintilerin, yağlama yağına karışan ester yakıtın, yağın dolaşımı sırasında ısı ve oksijenin etkisiyle polimerleşmesi sonucunda oluştuğu ortaya çıkmıştır. Bu problemlerin yanmanın iyileştirilmesi, polimerleşmeyi önleyici katkı maddelerinin ilavesi ve hammadde olarak yapısında daha az doymamış yağ asidi içeren bitkisel yağların kullanılması ile giderilebileceği sonucuna varılmıştır.

Kolza yağının metanol ile transesterifikasyonu üzerinde araştırmalar yapan Nye ve Southwell (1984), % 1 sodyum hidroksit (NaOH) ya da potasyum hidroksit (KOH) kullanıldığında 6:1'lik molar oranın en iyi ester dönüşümünü sağladığını tespit etmişlerdir. Bununla birlikte, Sprules ve Price (1950), yağın serbest yağ asidi (S.Y.A.) içeriği belirli bir miktarı aştığında asit katalizör ve 15:1'e kadar yüksek molar oranlar kullandılar.

Wagner ve arkadaşları (1984),  soya yağı esterini (metil, etil ve btil ester) araştırdılar. Bitkisel yağ esterlerinin performansı dizel yakıtına oranla büyük farklılık

göstermedi. Motor gücü hemen hemen dizel yakıtıyla aynı olmuştur; fakat özgül yakıt tüketiminin, düşük enerji içeriğinden dolayı, biraz daha yüksek olduğu görülmüştür. Yağlama yağı analiz edildiğinde, motor aşınma oranının düşük olduğu tespit edilmiş ancak yağlama yağı bir miktar incelmıştır. Motor içindeki karbon birikintileri normal seviyede olmasına rağmen emme supaplarında birikinti oluştuğu belirtilmiştir.

Freedman ve arkadaşları (1984), bitkisel yağlardan esterlere dönüşüm oranı ve ester ürünlerinin kalitesini etkileyen değişkenleri irdeleyebilmek için yer fıstığı, soya ve ayçiçek yağlarını metil, etil ve bütil alkol kullanarak asit ve baz katalizörler varlığında ve çeşitli sıcaklıklarda esterlerine dönüştürdüler. Yağlar 6:1 molar oranda metil alkol ve %0,5 NaOCH₃ ile reaksiyona sokulduğunda 1 saat içinde %93-98'lik dönüşümler elde edilmiştir. Molar alkol oranı teorik değer olan 3:1'e düşürüldüğünde dönüşüm oranı maksimum %82 olabilmektedir. Ayrıca 3:1'lik reaksiyonda, ester ürünündeki tri, di, ve monogliseritler dönüşümün tam olmadığına göstergesi olarak 6:1'lik reaksiyona oranla yükselmiştir. 6:1'den daha büyük alkol oranları dönüşüm yüzdesini artırmadığı gibi ester ve gliserolün ayrışmasını zorlaştırmış ve reaksiyon sonunda fazla alkolü esterden uzaklaştırmak gerektiğinden işleme ekstra maliyet yüklemiştir.

Yapılan bu çalışmada, 6:1 molar metanol ve %0,5 NaOCH₃ ile, reaksiyon başladıktan bir dakika sonra soya ve ayçiçek yağları ile yaklaşık %80'lik dönüşüm elde edilmiş; fakat fıstık ve pamuk yağları ile bir dakika sonunda dönüşüm %55 civarında olmuştur. Bununla birlikte, bir saat sonunda dört yağ için de metil esterlerine dönüşüm oranları %93-98 arasındaydı.

Farklı alkollerin etkilerini görebilmek amacıyla ise, ayçiçek yağı, %0,5 NaOCH₃ ile 6:1 ve 3:1 molar oranlarda metanol, etanol ve bütanol ile bu alkollerin kaynama sıcaklıklarının birkaç derece altındaki sıcaklıklarda reaksiyona sokulmuş ve bu iki alkol oranının her ikisinde de, daha yüksek reaksiyon sıcaklığından dolayı, reaksiyon başlangıcında bütanol (114 °C) ile metanol (60 °C) ve etanole oranla (75°C) daha yüksek dönüşümler oluşmuştur. Bir saat sonunda her üç alkol için de ester dönüşüm oranları %96-98 arasında bulunmuştur.

3:1 molar oranlı reaksiyonda bir saat sonunda, bütil ester dönüşümü %88 iken metil ester dönüşümü %82 ve etil ester dönüşümü ise %81 olmuştur. Oda sıcaklığındaki

alkol-yağ solüsyonuna katalizör eklendiğinde, reaksiyon egzotermik olduğundan, sıcaklık 32,6°C'ye yükselmiş ve reaksiyon boyunca 32 ±1 °C'de kalmıştır.

Soya yağının metanolizinde ise (6:1 metanol ve %1 NaOCH₃) 0,1 saat sonra 60°C, 45°C ve 32°C'lik sıcaklıklarda ester dönüşümü sırasıyla %94, %87 ve %64 olarak gerçekleşmiştir. Bu sonuç sıcaklığın ester dönüşümü üzerindeki önemini ortaya çıkarmıştır. Bununla birlikte, bir saat sonunda esterleşme oranı 60°C ve 45°C'ler için benzerdi ve 32°C için yalnızca biraz daha düşüktü.

6:1 molar alkol oranında %0,5 NaOCH₃ ve %1 NaOH eşit etkinlik göstermiş; fakat 3:1 molar oranında, metoksit katalizör 60 dakikalık tüm reaksiyon boyunca hidroksitten bariz olarak daha üstün olmuştur.

Katalizör olarak %1 H₂SO₄ (sülfürik asit) kullanıldığında ise, 6:1 molar metanol-soya oranı ile 3 saat ve 20:1'lik oran ile 18 saat tatmin edici sonuçlar vermedi. Bununla birlikte, 30:1'lik oran yüksek metil ester dönüşümüyle sonuçlanmıştır. Metanole ilave olarak, yine 30:1 oranında bütanol ve etanol de kullanıldı. Her reaksiyon kullanılan alkolün kaynama sıcaklığının birkaç derece altında gerçekleştirildi. Yüksek ester dönüşümü elde etmek için gerekli olan reaksiyon süresi bütanol için 3, etanol için 22 ve metanol için 69 saat olarak belirlendi. Dönüşüm zamanını etkileyen parametre alkol türünden çok reaksiyon sıcaklığıydı. Her üç alkol de 65°C'de reaksiyona sokulduğunda, 69 saat sonundaki ester dönüşümleri benzerdi.

Işığigür ve arkadaşları (1994), Türkiye'de yetiştirilen safran yağından metil ester ürettikleri çalışmalarında, KOH ve NaOH'ı değişik yüzdelerde kullanmışlardır. Çalışmalarının sonucunda transesterifikasyon için katalizör olarak KOH'ın NaOH'a göre daha üstün olduğu ifade edilmiş ve %1 KOH'ın en uygun oran olduğu belirtilmiştir.

Ahn ve arkadaşları'nın (1995), NaOH, KOH ve CH₃ONa'yı karşılaştırdıkları çalışmalarında, CH₃ONa, başlıca sodyum tuzları olmak üzere, atık olarak iyileştirilmesi gereken yan ürünlerin oluşmasına neden olmuştur. Ayrıca, bu katalizör için yüksek kaliteli yağ gerekli olduğu, KOH kullanılan reaksiyonun sonunda, karışım fosforik asit ile saflaştırılabileceği ve bunun da gübre olarak kullanılabilen potasyum fosfat oluşturduğu ve bunun KOH için ekstra bir avantaj olduğu ifade edilmiştir.

Lee ve arkadaşları (1995), biyodizelin kristalizasyon sıcaklığını düşürmek için dallanmış zincirli alkoller kullandılar. Bu dallanmış zincirli alkoller ile kabul edilebilir dönüşümler elde edebilmek için 66:1 molar oran ve %1 sodyum alkosit reaksiyonda kullanıldı. Domuz ve sığır iç yağları hariç (40°C) diğer reaksiyonlar oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Soya yağı metil esterine oranla aynı yağın izo-propil esteri 7-11°C, 2-bütül esteri ise 12-14°C daha düşük sıcaklıklarda kristalize olmuşlardır.

Dallanmış alkollerin esterleri, kristalizasyon başlangıç sıcaklığını (T_{co}) düz zincirli metil ve etil alkole oranla önemli oranda düşürdüler. Bunu daha iyi görebilmek amacıyla soya yağı esterinin propil kısmı, dallanmış zincirli izomeri olan izo-propil ile değiştirildiğinde T_{co} 5,5°C kadar azaldı. Soya yağı izo-propil esterinin T_{co} değeri -6°C, bulutlanma noktası (cloud point) -9°C, soya yağı 2-bütül esterinin T_{co} değeri -9°C, bulutlanma noktası ise -12°C olmuştur.

Çalışmada izo-bütül (2-metil propil) alkolün, izo-propil alkolden daha yüksek T_{co} sıcaklığına sahip olduğu görüldü. Üstelik izo-bütül alkol daha pahalı olduğundan reaksiyonlarda tercih edilmedi.

Yüksek oranda dallanmış tetr-bütül ve neo-pentil alkoller ile üretilen esterler, 2-bütül esterden daha yüksek T_{co} sıcaklığına sahiptiler, bu alkollerin esterlerini üretmek için gerçekleştirilen reaksiyonlar düşük dönüşüm oranlarıyla sonuçlandılar ve elde edilen üründe eksik reaksiyon ürünleri olan mono ve digliseritlerden önemli miktarlarda bulunmaktaydı.

2-bütül esterlerin hazırlanmasının izo-propil esterlere oranla daha fazla monogliseritle sonuçlandığı ifade edilmiş, bu katı parçacıkların oda sıcaklığında 2-bütül esterden uzaklaştırıldıktan sonra dahi arda kalan parçacıkların bulutlanma noktasının ölçümünü engellediği; fakat dökülme noktası ölçümünü zorlaştırmadığı rapor edilmiştir.

Deneylerde, ester üretimi için hammadde olarak palmitik asit (C16:0) içeriği düşük olan %6,7 doymuşluğa sahip soya yağı kullanıldığında, reaksiyonda kullanılan alkol türü fark etmeksizin, üretilen biyodizelin T_{co} değeri %14,5 doymuşluğa sahip normal soya yağına oranla düştü. Eğer düşük palmitik asitli soya yağı ve dallanmış zincirli alkoller kullanılırsa T_{co} değerinin dizel yakıtıninkine yaklaşacağı ve hatta daha da

düşebileceği belirtildi. Örneğin; düşük palmitik asitli soya yağından üretilen bütül esterinin dökülme noktası -24°C idi.

Dallanmış zincirli alkollerle yapılan tüm bu deneylerin sonunda, ester üretiminde dallanmış zincirli alkoller kullanmanın, biyodizelin soğuk iklimlerde kullanımını geliştirmek için uygun bir yol olsa da, bu alkollerin metanole oranla yüksek fiyatları ve büyük moleküler ağırlıklarından dolayı ekstra maliyet yüklediği ifade edildi. Nitekim, soya yağı izo-propil esteri aynı yağın metil esterine oranla litre başına 5 sent daha fazlaya mal olmaktaydı. Diğer dallanmış zincirli alkoller izo-propanolden daha pahalı olduklarından ekonomik olarak uygun olmadıkları, ayrıca bu alkoller kullanıldığında transesterifikasyonun daha düşük ester dönüşümüyle sonuçlandığı ve elde edilen üründe izo-propanol kullanılan reaksiyonunkinden daha fazla mono ve digliserit bulunduğu rapor edildi.

Peterson ve arkadaşları (1996), Idaho Üniversitesi'nde etil ester üretim prosesinin optimizasyonu üzerinde çalıştılar. Çalışmalarında, etil alkol de yenilenebilir bir madde olduğundan, biyodizel üretiminde etil alkol kullanmanın yenilenebilirlik ve çevrecilik bakımından daha doğru olduğu; fakat etil ester üretmenin metil ester üretmek kadar basit bir işlem olmadığı ve çok daha hassas şartlar gerektirdiği belirtilmiştir. NaOH, etil alkol içinde yeterince çözünemediğinden, etil ester üretmek için uygun bir katalizör değildir ve transesterifikasyon sırasında istenmeyen jel ve emülsiyon oluşumuna yol açma eğilimindedir. Bu nedenlerden dolayı Peterson ve ekibi reaksiyonlarında katalizör olarak KOH kullanmıştır. Reaksiyonlar oda sıcaklığında 6 saat süreyle gerçekleştirilmiştir.

Deneyleerde gliserol ayrışması gerçekleşikten sonra reaksiyon kabı 40 dakika süreyle tekrar karıştırılmış, ilk 20 dakikanın sonunda reaksiyonda kullanılan yağın hacminin %15'i kadar su ilave edilmiş ve 20 dakika daha karıştırmaya devam edilmiştir. Karışım gece boyunca dinlendirilmiş ve dinlendirme süresi ne kadar uzun olursa yıkama işleminin o kadar kolay olacağı ifade edilmiştir. Su eklerken gliserol ve ester fazlarının tekrar karıştırılması, kirleticilerin ve eksik reaksiyon ürünlerinin toplanması ve esterden uzaklaştırılmasını sağlamaktadır. Böylece yıkama işlemi daha kolay ilerler.

Çalışma raporunda etil alkol %1 kadar su içerirse, bunun gliserolün reaksiyon karışımından ayrılmasını engelleyerek, dönüşüm reaksiyonunun kapsamını azaltabileceği ve hatta bazı durumlarda durdurabileceği ifade edilmiştir. Ester ürününü su ile yıkamanın birleşik gliserol üzerinde çok küçük bir etkisi olduğu; fakat esterdeki serbest gliserol miktarını önemli ölçüde azalttığı belirtilmektedir. Düşük kaliteli ürünler kullanıldığında oluşan esterde daha fazla miktarlarda mono-, di- ve trigliserit bulunacak ve bu nedenle sabit bir emülsiyon oluşmadan daha az suyu tolere edebilecektir. Su ekmeden önce ester ve gliserolün karıştırılması birleşik gliserolü azaltıyor ve hatta bir miktar mono-, di- ve/veya trigliserit de bu sayede gliserol tarafından uzaklaştırılıyor.

Krawczyk (1996), biyodizel maliyeti ile ilgili, hammadde maliyeti ve transesterifikasyon işleminin maliyeti olmak üzere, iki husus olduğunu ve hammaddenin toplam maliyetin %60-75'ini oluşturduğunu belirtmiştir. Koncar (1996), ise biyodizel maliyeti açısından ester dönüşümünün %99,7'nin altına düşmemesi gerektiğini ifade etmiştir.

Boocock ve arkadaşları (1996, 1998), soya yağı metil esteri hazırlarken yardımcı çözücü olarak tetrahidrofuran eklediler. Bu soya yağı/metanol çift fazlı sistemini tek fazlı sisteme dönüştürdü. Reaktantlar arasındaki kütle transferinin iyileşmesi sonucu transesterifikasyon hızla gerçekleşti ve 15 dakika içinde %95'lik bir dönüşüm sağlandı.

Zang ve Gerpen (1996), soya yağı metil ve izo-propil esterlerini dizel yakıtıyla %20, %50 ve %70 oranlarında karıştırarak elde ettikleri yakıt karışımlarının dizel motorda yanma analizini gerçekleştirmiş, emisyon ve yanma karakteristiklerini karşılaştırmışlardır.

Metil soya esterinin setan sayısı 59,0 iken izo-propil esterinin setan sayısı 52,6'ydı. Metil esterin kütle bazda %10,99'lük oksijen içeriğine karşı izo-propil ester %10,0 oksijen içeriyordu. İzo-propil esterin yoğunluğu metil estere oranla daha düşüktü. Çalışma sonucunda, ester yakıtlarının dönüşüm verimlerinin (termal verim) hemen hemen eşit olduğu görülmüştür. İzo-propil ester karışımları, aynı ester

konsantrasyonu için, metil esterlere oranla, toplam partikül emisyonu ve katı karbon emisyonunda en büyük azalmayı sağlamasına karşın NO_x emisyonunu artırmışlardır. Araştırma raporunda, gerek %20 ve gerekse %50 karışım seviyelerinde maksimum yanma basınçlarının izo-propil ester için metil estere oranla biraz daha büyük olduğu ve karışımın içindeki ester yüzdesi arttıkça da farkın biraz daha arttığı belirtildi. Maksimum yanma basıncının elde edildiği krank açısı izo-propil ester için %20'lik karışımda üst ölü noktadan (Ü.Ö.N.) sonra 7° iken, %50 seviyesi için Ü.Ö.N.'dan sonra 5° oldu. Metil ester karışım oranları için neredeyse sabit kalmıştır.

%20'lik karışımlar ve dizel yakıtının tutuşma gecikmeleri arasındaki en büyük farkın 1° ile metil esterde, %50'lik karışımlar için ise 1,75° ile izo-propil esterde olduğu görüldü. Kontrolsüz yanma fazında yanan yakıt miktarı karışım seviyesi %20'den %50'ye çıktığında, metil ester için azalırken izo-propil ester için arttı. Bu şaşırtıcı bir durumdu. Kontrolsüz yanma fazında dizel yakıtının %13,3'ü yanarken, %50 izo-propil ester karışımının birinci teste %15,5'i, ikinci teste %18,0'i ve üçüncü teste ise %19,2'sinin yandığı tespit edildi. En erken yanma üçüncü teste Ü.Ö.N.'dan 38° önce gerçekleşti. Bu durum yakıt enjektörlerinden kaynaklanan sızıntıya bağlandı ve enjektörler incelendiğinde, enjektör uçlarında karbon birikintilerinin oluştuğu ve bunun enjektör iğnesinin sızdırmazlığını azalttığı görüldü. Bu problem ise izo-propil ester, eksik transesterifikasyon ürünü olan monogliserit içeriğinin hacimsel bazda %5,2 olmasına bağlandı.

Etil ve metil esterlerin gerek üretilmeleri ve gerekse motorda kullanıldıklarındaki etkilerini karşılaştırmak için Peterson (1994), kanola, kolza, soya ve sığır iç yağlarının metil ve etil esterlerini üreterek motor üzerinde kısa süreli testlerini gerçekleştirmiştir. Tüm reaksiyonlar 2 saat sürmüş ve metil alkol için 6:1 molar oran ve %1,1 KOH, etil alkol için ise 5,5:1 molar oran ve %1,3 KOH kullanılmıştır.

Yapılan bu reaksiyonlarda gliserol-ester faz ayrımı gerçekleştikten sonra yağ hacminin %5,5'i kadar su eklendi ve karışım 5 dakika süreyle karıştırıldı. Tekrar gliserol ayrışımı gerçekleşip dinlendirme kabının dibine çöktükten sonra akıtıldı ve kalan ester fazı, yağ hacminin %28'i kadar su ve 1 litre su için 1 gram tannik asitten oluşan solüsyon ile hafifçe çalkalandı. Bu işlem ester fazı açık bir renk alıncaya kadar devam etti ve son olarak %28 oranında su ile yıkandı. Dönüşüm oranı metil

esterler için ortalama olarak %97,5, etil esterler için ise %94,3 oldu. Etil esterlerin viskoziteleri metil esterlere oranla biraz daha fazlaydı.

Üretilen ester yakıtlarının ölçümleri sonucunda, iki ester türünün de ısıl içeriklerinin neredeyse eşit olduğu görülmüştür. Metil esterler etil esterlere oranla bir miktar daha fazla güç ve tork üretmiş, yakıt tüketimi iki ester türü için de hemen hemen aynı olmuştur. Çalışmada, etil esterlerin metil esterlerden daha üstün olduğu özellikler; önemli oranda düşük duman opaklığı (yoğunluğu), düşük egzoz gazı sıcaklıkları ve düşük bulutlanma ve dökülme noktaları olarak belirtilmiştir.

Lineer regresyon ile yalnızca gliserol içeriği temelinde bir ilişki olmasa da, toplam gliserol içeriği daha fazla olan etil esterler kullanıldığında enjektör tıkanıklığı daha fazla olmuştur. Biyodizel yakıtlarının molekül ağırlığı azaldıkça ürettikleri tork ve gücün de azaldığı görülmüştür. Enjektör tıkanıklığı ve toplam gliserol arasındaki R^2 değeri 0,01'den az iken, molekül ağırlığı için 0,61 ve viskozite için ise 0,68 olarak hesaplanmıştır.

Canakci ve Gerpen (1999 a), asit katalizör kullanılan transesterifikasyon reaksiyonunu etkileyen parametreleri ve etkilerini gözlemlemek için soya yağından farklı alkollerle, farklı katalizör yüzdeleriyle, farklı reaksiyon sıcaklıklarında ve sürelerinde biyodizel yakıtları ürettiler.

%3 H_2SO_4 ile 60 °C'deki 48 saatlik reaksiyonda, molar metanol oranı 3,3:1'den 30:1'e yükseltildiğinde ester dönüşümü de %76'dan %98,4'e çıktı. Esterin yoğunluğu ise molar orandaki artışla azaldı. Bunun muhtemel nedeni esterdeki trigliserit kalıntılarının azalmasıydı.

6:1 molar metanol, %3 H_2SO_4 ile 48 saatlik transesterifikasyonda, reaksiyon sıcaklıkları 25 °C, 45 °C ve 60 °C olarak alındığında ester dönüşümünün artan sıcaklıkla neredeyse lineer olarak arttığı görüldü. Esterleşme oranları 25 °C için %8,3, 45 °C için %57,2 ve 60 °C için %87,8 oldu. Sıcaklık arttıkça yoğunluk azaldı.

Çalışmada katalizör miktarının etkisini görebilmek için reaksiyonlar %1, %3 ve %5 oranlarında H_2SO_4 ile gerçekleştirilmiş ve katalizör miktarı %1'den %5'e çıkartıldığında dönüşüm oranının da %72,7'den %95'e çıktığı saptanmıştır.

Reaksiyon süresinin etkisini tespit edebilmek için ise; %3 H_2SO_4 , 6:1 molar oranda metanol ve 60 °C'deki reaksiyonun süresi 48 saatten 96 saate çıkartılmış ve bunun sonucunda ester dönüşümü de %87,8'den %95,1'e çıkmıştır. Bu sonucun, asit

katalizör kullanıldığında yüksek ester dönüşümü elde edebilmek için uzun reaksiyon sürelerine gerek olduğunun bir göstergesi olduğu ifade edilmiştir.

Çalışmalarında, farklı alkol türlerinin etkisini görmek için ise %3 H₂SO₄ ile 6:1 molar oranda 48 saatlik reaksiyonda metanol, etanol, 2-propanol ve 1-bütanol kullanmışlardır. Reaksiyon sıcaklıkları metanol için 60 °C, 1-bütanol için 110 °C, etanol ve 2-propanol için ise 75 °C olarak alınmıştır. En yüksek ester dönüşümü etanol ile gerçekleştiği belirtilmiştir. Ester dönüşüm oranları etanol için %95,8, 2-propanol için %92,9, 1-bütanol için %92,1 ve metanol için %87,8 oldu. Metil esterlere oranla diğer uzun zincirli alkoller için dönüşümlerin yüksek olması, bu alkollerin kaynama noktaları yüksek olduğundan, daha yüksek reaksiyon sıcaklıklarının kullanılabilmesine bağlanmıştır.

Wu ve arkadaşları (1998), enzim katalizör kullandıkları transesterifikasyon reaksiyonlarıyla sığır iç yağından izo-propil ester ve sığır iç yağı ile atık restaurant yağından etil ester üreterek soğuk akış özelliklerini test etmişlerdir. Ester yakıtları dizel yakıtıyla hacimsel olarak %20 ve %80 oranlarında karıştırıldı ve motor performansları değerlendirildi. Sığır iç yağı izo-propil esteri (T_{co}=10,6 °C) etil esterinden (T_{co}=17,8 °C) daha iyi soğuk akış özellikleri göstermiştir. İzo-propil ester-dizel yakıt karışımları dizel yakıtına benzer fiziksel özellikler ve soğuk akış özellikleri gösterdiler. Motor performansları da dizel yakıtıninkine benzerdi.

Darnako ve Cheryan (2000), palmye yağından metil ester ürettikleri transesterifikasyon işleminin kinetiği üzerinde çalışmışlardır. Araştırmalarında, 50 °C'de 6:1 molar oranda metanol ve %1 KOH kullanılan 90 dakikalık transesterifikasyon reaksiyonunun ilerleyişini incelediler. Reaksiyonun ilk aşamalarında metil ester oluşumunun hızlı olduğu; fakat daha sonra azalarak, yaklaşık 60 dakika içerisinde dengeye ulaştığı görülmüştür. Metil ester konsantrasyonundaki artışı, trigliserit (TG) moleküllerinden salındıklarından, gliserol konsantrasyonundaki artış izledi. Bununla birlikte, gliserol oluşum oranı her zaman ester oluşumu ile orantılı değildi. Bu digliserit (DG) ve monogliserit (MG) gibi orta reaksiyon ürünlerinden kaynaklanmaktadır. Reaksiyon ilerledikçe TG konsantrasyonu azaldı ve 60 dakika sonra yalnızca %0,54 oldu. En yüksek DG ve MG konsantrasyonları ilk dakika içinde gözlemlendi. Daha sonra seviyeleri azaldı ve

60 dakika sonra dengeye ulaştı. Diğer sıcaklıklardaki veriler de benzer sonuçlar verdiler.

Palmiye yağının oda sıcaklığında yarı katı olması nedeniyle kullanılan minimum reaksiyon sıcaklığı 50 °C'ydı. Sıcaklığın transesterifikasyon kinetiği üzerindeki etkilerini görebilmek amacıyla, reaksiyon sıcaklığını 50 °C'den 65 °C'ye, 5'er °C'lik artışlarla yükseltmişlerdir. Tüm reaksiyonlar 6:1 molar oranda metanol ve %1 KOH ile gerçekleştirildi. Sıcaklığın transesterifikasyon reaksiyonu üzerinde küçük; fakat fark edilebilir bir etkisinin olduğu ifade edildi. 50 °C'de reaksiyonun ilk 4 dakikasında TG'den metil estere dönüşüm %73 iken, bu oran 65 °C'lik reaksiyon için %82 oldu. Bununla birlikte, 90 dakika sonunda dönüşüm test edilen dört sıcaklık değeri için de hemen hemen eşitti.

Deneylerde, transesterifikasyon sıcaklığı 50 °C'den 65 °C'ye çıkartıldığında, reaksiyon oran sabiti (k) de arttı ve büyüklük sırası $k_{MG} > k_{DG} > k_{TG}$ olarak hesaplandı. Sözü edilen sıcaklık artışı gerçekleştirildiğinde, dönüşüm oran sabiti TG'den DG'ye $0,018 \text{ (wt \%} \cdot \text{min)}^{-1}$ 'den $0,048 \text{ (wt \%} \cdot \text{min)}^{-1}$ 'e, DG'den MG'ye $0,036 \text{ (wt \%} \cdot \text{min)}^{-1}$ 'den $0,098 \text{ (wt \%} \cdot \text{min)}^{-1}$ 'e, MG'den GL'ye $0,112 \text{ (wt \%} \cdot \text{min)}^{-1}$ 'den $0,191 \text{ (wt \%} \cdot \text{min)}^{-1}$ 'e çıktı. Bu reaksiyonların aktivasyon enerjileri TG-DG için 14,7 kcal/mol, DG-MG için 14,2 kcal/mol ve MG-GL için 6,4 kcal/mol olarak hesaplandı. Katalizör miktarının ester dönüşümü üzerindeki etkilerini gözlemleyebilmek için 60 °C sıcaklık ve 6:1 molar orandaki transesterifikasyon reaksiyonlarında katalizör miktarları %0,5-0,8-1-1,2 olarak seçildi. %0,5 KOH konsantrasyonunda, metil ester üretiminde, diğer katalizör miktarlarına göre, bir geri kalma görüldü; fakat 6 dakika sonra reaksiyon oranında hızlı bir artış oldu. Bu oran 30 dakika sonunda azaldı. Reaksiyon oranındaki bu değişimler, reaksiyon başlangıcında metanol fazındaki yağ miktarı düşük olduğundan kütle transferinin sınırlandığı, reaksiyon ilerledikçe alkol fazındaki yağ miktarının da arttığı ve böylece daha yüksek reaksiyon oranlarının görüldüğü şeklinde açıklandı. %1 ve %1.2 KOH konsantrasyonları arasında hem reaksiyon oranları ve hem de 90 dakika sonundaki ester dönüşüm oranlarında büyük farklılıklar görülmemiştir.

Lang ve arkadaşları (2001), bitkisel yağ olarak kanola, kolza, keten ve ayçiçek yağları, katalizör olarak ise KOH ve/veya sodyum alkositler kullandıkları transesterifikasyon reaksiyonlarıyla metil, etil, 2-propil ve bütil esterler üretmişler ve

yakıt özelliklerini karşılaştırmışlardır. Biyodizel yakıtlarının yoğunlukları dizelinkinden %2-7 daha fazlaydı ve metil-2-propil>etil>bütül ester sırasıyla azaldı. Aynı bitkisel yağdan elde edilen farklı esterler içinde en uçucu olan metil esterlerdi ve uçuculuk alkil grubu büyüdükçe azaldı. Bununla birlikte, biyodizellerin uçuculukları dizel yakıtına oranla önemli oranda düşüktü.

Yapılan ölçümler sonucunda, bütül esterlerin -6 ~ -10 °C arasındaki bulutlanma ve -13 ~ -16 °C arasındaki dökülme noktalarıyla yazlık dizel yakıtına (bulutlanma noktası -8 °C, dökülme noktası -15 °C) benzer soğuk akış özellikleri gösterdikleri saptanmıştır.

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

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

Canakci ve Gerpen (2001 a), yüksek serbest yağ asidi (SYA) içeren yağlardan biyodizel yakıtı ürettikleri çalışmalarında, katalizör olarak farklı miktarlarda H₂SO₄ kullanarak etanol ve metanolü karşılaştırmışlardır. Her iki alkol için de reaksiyon süresi 1 saat, molar oran 9:1, katalizör miktarı ise %5, %15 ve %25 olarak alınmıştır. %20 SYA içeren yağ için etanol kullanıldığında yağın son asit değeri (3 mg KOH/g) metanole oranla (0,54 mg KOH/g) daha fazla olmasına rağmen, etanolün reaksiyon oranı daha hızlıydı. Katalizör eklendikten 1 dakika sonra asit değeri 41,33 mg

KOH/g'dan 3,35 mg KOH/g'a düşerken bu değer metanol için 14,45 mg KOH/g olarak gerçekleşti. Bu muhtemelen daha yüksek reaksiyon sıcaklığından ya da etanolün ester ve yağ içindeki çözünürlüğünün daha yüksek olmasından kaynaklanmaktaydı. Bununla birlikte, SYA içeriği %40'a çıkartıldığında, etanol için son asit değeri metanolünkünden daha düşüktü. Ayrıca testlerden alınan numuneler buzdolabında depolanırken, etanol kullanılan numuneler donmazken metanol kullanılanların donduğu belirtildi.

Tomasevic ve Siler-Marinkovic (2003), ısıtılmış ve rafine edilmiş ayçiçek yağı ile kullanılmış kızartma yağlarından metil ester ürettikleri çalışmalarında, yağ kalitesi, molar alkol oranları ve farklı katalizör türleri ile yüzdelerin ester dönüşüm oranı ve özellikleri üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Tüm reaksiyonlar 25 °C'de 30 dakika süreyle gerçekleştirilmiştir. Alkol oranının etkisini görebilmek için, %1 KOH kullanılan reaksiyonlarda, 4,5:1, 6:1, 9:1 molar oranlar kullanılmıştır. Saf ayçiçek yağı için 4,5:1'lik oran dahi tatmin edici sonuçlar vermiş; fakat kullanılmış kızartma yağından metil ester üretebilmek için bu oranın uygun olmadığı ifade edilmiştir. 6:1 molar oran ile de kabul edilebilir sonuçlar alınmış, 9:1'lik oranın ester dönüşümü ve kalitesi üzerinde, 6:1'lik orana göre, önemli bir artış sağlamadığı ifade edilmiştir. Molar oranın, üretilen metil esterlerin asit, peroksit, sabunlaşma ve iodin değerleri üzerinde etkisi olmamıştır. Esterlerin bu özellikleri, reaksiyonda kullanılan yağın türüne (rafine, ham, kullanılmış kızartma yağı) bağlıdır. Ayrıca transesterifikasyon reaksiyonu, elde edilen esterlerin yağ asidi yapısındaki değişiklikleri etkilemediği belirtilmiştir.

Yapılan bu çalışmada, katalizör türünün ve yüzdesinin etkilerini görebilmek için ise 6:1 molar oran kullanılan reaksiyonlarda %0,5-1-1,5 NaOH ve KOH kullanılmıştır. Rafine yağ için %1'lik NaOH ve KOH katalizörlerinin her ikisi de olumlu sonuçlar vermişlerdir. Bununla birlikte, kullanılmış kızartma yağının transesterifikasyonunda kullanılan katalizör türünün önemli bir etkisi olduğu görülmüştür. %1 KOH en iyi ester dönüşümleri ve viskozitelerini vermiştir. Aynı zamanda, artan katalizör miktarının bir sonucu olarak ortaya çıkan sabun oluşumundan da kaçınılmıştır. 6:1'lik oran ve %1 KOH miktarından daha fazla oranda alkol ve katalizör kullanılması, ester dönüşümü ve kalitesine ekstra bir katkı sağlamamıştır.

Kullanılmış kızartma yağının kalitesinin, eğer optimum reaksiyon şartları kullanılırsa, üretilen metil esterlerin kalitesi üzerinde temel bir etkisi olmadığı görülmüştür. Örneğin; asit değerleri 3,92 mg KOH/g ve 4,91 mg KOH/g olan kullanılmış kızartma yağlarından metil ester dönüşümleri ve elde edilen esterlerin özelliklerinin birbirlerine oldukça yakın olduğu belirtilmiştir.

Wang (2003), soya yağı ve atık yağdan izo-propil ester üretmiş ve bu esterlerin dizel motordaki performansını araştırmıştır. Çalışmasında, 6:1, 10:1 ve 20:1 molar oranlarında izo-propanol, katalizör olarak ise farklı miktarlarda metal sodyum kullandı. Tüm reaksiyonlar 70-86 °C'de sekiz saat devam etti. Gliserol-biyodizel ayrışması gerçekleşmedi ve ayrışma işlemini kolaylaştırmak için ılık su (60 °C) ilave edilmesi gerekti. Potasyum izo-propoksit de sodyum izo-propoksit gibi bir metal alkosit olmasına rağmen transesterifikasyon işlemi farklı bir reaksiyon oranına ve reaktiviteye sahipti. Yakıt kalitesinde ester üretmek için kullanılan potasyum metali miktarı %1,34'dü. 20:1 molar izo-propanol oranı ve %1 metalik sodyum, yakıt kalitesinde biyodizel kullanmak için yeterli bulundu. Palmitik asitten (C 16:0) üretilen izo-propil esterinin donma noktası 13 °C iken metil esterinki 30 °C, stearik asitten (C 18:0) üretilen izo-propil esterinin donma noktası 28 °C iken metil esterinki 39,1 °C idi. İzo-propil esterinin soğuk akış özellikleri iyi olmasına rağmen, izo-propil alkolün molekül ağırlığı (60,09) metil alkolden (32,04) daha fazla olduğundan kütle bazda daha fazla izo-propil alkol gerekmekte, ayrıca bu durum bir mol trigliserit için daha fazla alkol gereksinimi ile birleşince izo-propil alkol üretiminin maliyeti artmaktadır. Atık yağın %8,2 olan SYA içeriği 20:1 metanol ve %5 H₂SO₄ kullanılan ön iyileştirme reaksiyonuyla %0,86'ya düşürüldü. Transesterifikasyonda 20:1 metanol ve %1,34 potasyum kullanıldı. Ön iyileştirme reaksiyonunda alkol olarak izo-propanol ve etanol kullanıldığında, bu alkoller metanol kadar reaktif olmadığından, SYA içeriği baz katalizör kullanabilmek için gerekli olan %1 seviyesine düşürülemedi. İzo-propil esterlerin motor üzerindeki etkisi metil esterden çok farklı değildi. Dizel yakıtına oranla izo-propil ester emisyonunda CO, HC ve duman yoğunluğu daha düşüktü. NO_x değerleri dizel yakıtıyla karşılaştırıldığında soya yağı izo-propil esteri için biraz daha yüksek, atık yağ için ise biraz düşüktü. İzo-propil esterler içindeki düşük oksijen içeriğinin NO_x emisyonlarının azaltılmasında etkisi olduğu sonucuna varıldı.

Knothe (2004), yağlayıcılık biyodizel standartlarında spesifikasyon olarak belirtilmese de, etil ester yakıtların yağlayıcılığının metil esterlere oranla daha iyi olduğunu ifade etti. Etil esterlerin viskozitesi metil esterlerinkinden daha yüksekti. Bununla birlikte, yakıtın viskozitesi üzerindeki asıl etkinin alkolden çok yağ asitleri olduğu ifade edildi.

İzo-propil alkol gibi dallanmış alkoller kullanılarak üretilen ester yakıtlarının setan sayıları, setan sayısı zincir uzunluğu ile arttığı ve dallanma ile azaldığından, düz zincirli alkolle üretilenlere oranla biraz daha düşüktü.

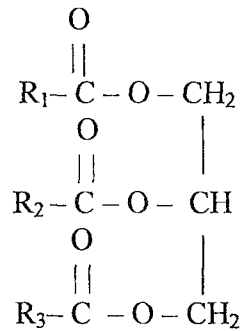
Yukarıda yapılan literatür taramasında da görüldüğü gibi, biyodizel üretiminde metanol haricindeki alkollerin kullanıldığı araştırmaların sayısı oldukça sınırlıdır. Bu gerek diğer alkollerin, metanole oranla, daha pahalı olmalarına ve gerekse reaktiviteleri daha düşük olduğundan transesterifikasyonun zorlaşması ve reaksiyon süresinin uzamasına bağlanabilir. Yapılan bu çalışmada literatürdeki bu boşluğu doldurmak esas alınmıştır.

3. BİTKİSEL YAĞLARIN ÖZELLİKLERİ

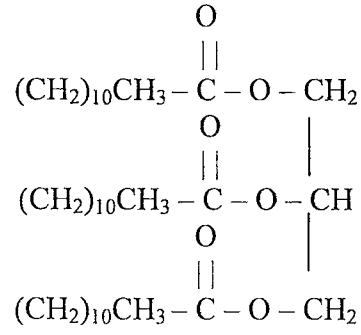
3.1. Bitkisel Yağların Kimyasal Yapısı

Biyodizelin ne olduğunu tam manasıyla anlayabilmek için, biyodizel bitkisel yağlardan (ayrıca hayvansal ve atık kızartma yağlarından da) üretildiğine göre, ilk önce bu yağların temel kimyasal özelliklerini hatırlamak faydalı olacaktır.

Bitkisel yağların temel kimyasal bileşeni, gliserol ile ester bağlarıyla birleşmiş üç yağ asidinden meydana gelen, trigliseritlerdir. Bunlar yapılarında önemli miktarda (kütlesel bazda yaklaşık %10) oksijen içerirler. Bitkisel yağlar %90-98 oranında trigliseritlerden ve az miktarda di- ve monogliseritlerden meydana gelirler (Srivastava and Prasad 1999). Şekil 3.1'de trigiserit molekülünü kimyasal yapısı, Şekil 3.2'de ise buna bir örnek görülmektedir.

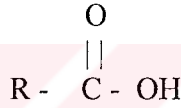


Şekil 3.1. Trigliserit.



Şekil 3.2. Trilaurin.

Şekil 3.1'deki R₁, R₂, R₃; trigliseridin yağ asidi moleküllerini gösterir. Yağ asitleri uzun hidrokarbon zincirleridir ve zincir sonunda bir karboksil grubu (COOH) vardır. Serbest durumda iken yağ asitleri Şekil 3.3'de gösterilen konfigürasyona sahiptir.



Şekil 3.3. Tipik Bir Yağ Asidinin Kimyasal Yapısı.

Yağ asitleri, karbon zincir uzunlukları ve çift bağların sayısı bakımından farklılıklar göstermektedirler. Asitler doymuş (yalnız tek bağ içeren) ya da doymamış (bir ya da daha fazla sayıda çift bağ içeren) olabilirler. Doymuş bir yağ kimyasal olarak hidrojen eklenemez. Doymamış bir yağ ise her bir doymamışlık derecesi için hidrojen eklenebilir (Graboski and McCormick 1998). Yağ asitleri iki rakamla ifade edilirler. Birincisi yağ asidi zincirindeki karbon atomunun sayısını, ikincisi ise çift bağların sayısını gösterir. Örneğin; C 18:2 (linoleik asit) ile yağ asidinin on sekiz karbon atomundan oluştuğu ve iki adet çift bağa sahip olduğu anlatılmaktadır. Tablo 3.1'de trigliseritlerde yaygın olarak bulunan yağ asitleri görülmektedir.

Tablo 3.1. Yağ Asitlerinin Kimyasal Yapısı.

YAĞ ASIDI	YAPISI
Laurik (12:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$
Mirstik (14:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$
Palmitik (16:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$
Stearik (18:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$
Oleik (18:1)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Linoleik (18:2)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Linolenik (18:3)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Arakhidik (20:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$
Behenik (22:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$
Erukik (22:1)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$

Trigliserit ve ondan türetilen biyodizelin özellikleri, trigliserit molekülünde bulunan her bir yağ asidinin miktarına bağlıdır. Her trigliseritte, farklı yağ asitleri farklı miktarlarda bulunmaktadır. Bu farklılıklar yakıt özelliklerini büyük ölçüde etkilemektedir (Georing et al. 1981, Canakci and Gerpen 2001 a). Aşağıda bu duruma bazı örnekler verilmektedir.

Setan sayısı zincir uzunluğu ile artar, çift bağların sayısı ve çift bağlar ile karbonil grupları zincirin merkezine doğru hareket ettiğinde azalır. Ayrıca yağ asidi zincir uzunluğu arttıkça viskozite de artar. Zincir uzunluğunun artması, soğuk akış özelliklerini kötüleştirir. Doymuşluk arttıkça setan sayısı da artmaktadır. Bununla birlikte, doymuş yağ asitleri, doymamışlara oranla daha kötü soğuk akış özellikleri gösterirler; yani, daha yüksek sıcaklıklarda bulutlanırlar (bulutlanma noktası, BN) ve donarlar (dökülme noktası, DN). Örneğin; stearik asit (C18:0) 70 °C'de katılaştırken, oleik asit (C18:1) 16 °C'de katılaştır. Aralarındaki tek fark oleik asidin yapısında tek çift bağın bulunmasıdır. Diğer yandan, asitlerin kaynama noktaları karbon zincir uzunluğuna bağlıdır; fakat yağ asidinin doymamışlık derecesinden bağımsız olduğu söylenebilir (Graboski and McCormick 1998).

Düşük doymuşluk oranına sahip olan yağ asitlerinin oksidasyona karşı direnci, doymuşlara oranla, daha azdır. Oksidasyon sonucu yakıt özellikleri değişmekte, örneğin; setan sayısı artmaktadır. Bunun sonucunda ise oksitlenmiş yakıt, oksitlenmemiş yakıtla oranla, yaklaşık 1° (krank mili açısı) önce yanmaya başlamakta ve NO_x emisyonu yükselmektedir (Canakci and Gerpen 1999 b).

Yukarıda anlatılan özelliklere ilave olarak, yağ asidinin zincir uzunluğu ve yoğunluk arttıkça; pompanın sıkıştırdığı yakıt içinde basınç dalgalarının ilerleyiş hızını gösteren ses iletim hızı ve yakıtın bu basınç dalgalarını kendi içinde sönümlemesini ifade eden bulk elastisite modülü de artar yani yakıtın sıkıştırılabilirliği azalır. Bunların sonucunda, yüksek oranda doymuşluğa sahip olan yakıt kullanıldığında, yakıt hattı içinde basınç daha çabuk yükselmekte ve kritik basınç olarak adlandırılan enjektör iğnesi kalkma basıncına erken ulaşarak enjeksiyon başlangıcı öne kaymaktadır (Canakci and Gerpen 2001 b).

3.2. Bitkisel Yağların Fiziksel-Kimyasal Yakıt Özellikleri

Bu çalışmada kullanılan bitkisel yağların (findık yağı hariç) yakıt özellikleri Tablo 3.2'de gösterilmektedir. Bitkisel yağların kinematik viskoziteleri 38°C'de 30-40 mm²/s arasında değişmektedir. Bu yüksek viskozite değerleri, büyük moleküler kütlelerinden ve kimyasal yapılarından kaynaklanmaktadır. Bitkisel yağların molekül ağırlıkları dizel yakıtının üç katından daha fazladır. Bitkisel yağların parlama noktası yaklaşık 200 °C'dir. Isıl değerleri, dizel yakıtına oranla (yaklaşık 45 Mj/kg), daha düşüktür (39-40 Mj/kg). Bunun nedeni kimyasal yapılarında oksijen bulunmasıdır. Setan sayıları 33-42 arasındadır. Iodin değerleri, doymamışlığa bağlı olarak, 0-200 arasındadır.

Tablo 3.2. Bitkisel Yağların Özellikleri (Georing et al. 1981, Ali and et al. 1985).

Bitkisel Yağ	Viskozite(mm ² /s)	Setan Sayısı	Alt Isıl Değer (Mj/kg)	B.N. (°C)	D.N. (°C)	Parlama Noktası (°C)	Yoğunluk (kg/cm ³)
Ayçiçek	33,9	37,1	39,6	7,2	-15	274	0,9161
Soya	32,6	37,9	39,6	-3,9	-12,2	254	0,9138
Mısır	34,9	37,6	39,5	-1,1	-40,0	277	0,9095
Pamuk	33,5	41,8	39,5	1,7	-15,0	234	0,9148
Kanola	37,0	37,6	39,7	-3,9	-31,7	246	0,9115

BÖLÜM 4. BİTKİSEL YAĞLARIN YAKIT ÖZELLİKLERİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ

Bölüm 2'den de hatırlanacağı üzere, bitkisel yağlar dizel motor yakıtı olarak kullanıldıklarında kısa vadede olumlu sonuçlar verse de test süreleri uzatıldığında aşağıda belirtilen motor problemlerine neden olmaktadır: a) Enjektör uçlarının tıkanması sonucu yakıt atomizasyonunun uygun bir şekilde olmaması ve hatta tıkanıklığın ilerleyen aşamalarında enjeksiyonu engellemesi, b) Yanma odasının karbon kurumları ile kaplanması, c) Kötü atomizasyon nedeni ile yanmayan yakıtın kartere inerek yağlama yağını bozması ve sekmanların silindirlere yapışması, d) Bitkisel yağların, yüksek basınç ve sıcaklıktaki ısıl polimerizasyonu ve depolama sırasındaki oksidasyonu sonucu tortu oluşmasıdır. Bu tortular tam olarak yanmazlar ve yağlama yağının kalınlaşıp jelleşmesine neden olurlar. Ayrıca günümüz modern dizel motorları direk püskürtmeli yanma odasına sahip olduklarından yakıt kalitesine ve atomizasyona karşı daha hassastırlar. Bu nedenle problemler daha ciddi ve daha hızlı bir şekilde ortaya çıkmaktadır (Clark et al. 1984, Perkins and Peterson 1991, Vellguth 1983). Bu motor problemlerinin en büyük nedenleri; bitkisel yağların yüksek viskoziteleri, düşük uçuculukları ve kötü soğuk akış özellikleri olarak açıklanmaktadır (Clark et al. 1984). Yüksek viskozite enjeksiyon işlemi engellemekte ve kötü atomizasyona neden olmaktadır. Bununla birlikte, yakıtın hava ile yetersiz bir şekilde karışması eksik yanmaya yol açmakta, silindir içinde kurum oluşmasına ve enjektörlerin tıkanmasına sebep olmaktadır. Bitkisel yağların alternatif dizel motor yakıtı olarak kullanılabilmesi için kabul edilemeyecek kadar yüksek olan viskozitelerinin dizel yakıtına yaklaştırılması ve uçuculuklarının da iyileştirilmesi gerekmektedir. Bitkisel yağların bu problemleri dört kimyasal yöntemle iyileştirilmektedir. Bu yöntemler; inceltme, mikroemülsifikasyon, piroliz (termal kraking) ve transesterifikasyondur.

4.1. İnceltme

Bitkisel yağların inceltmesi dizel yakıtı, çözücü ya da etanol gibi maddelerle gerçekleştirilebilir. Ayçiçek yağı dizel yakıtı ile hacimsel bazda 1:3 oranında karıştırılarak inceltmiş ve motor testleri gerçekleştirilmiştir. Bu karışımın viskozitesi 40 °C'de 4,88 mm²/s dir. Testler sonucunda, bu karışımın ciddi enjektör tıkanıklığı ve sekman sıkışması nedeniyle, direk enjeksiyonlu dizel motorlarında uzun süreli kullanım için uygun olmadığı sonucuna varılmıştır (Ziejewski et al. 1983). Srivastava and Prasad (1999), soya yağının, %48 parafin ve %52 naftenden oluşan çözücü içinde 1:1 oranında inceltmesiyle viskozitesinin 5,12 mm²/s olduğunu ve bu karışımın emme supaplarının eteklerinde yoğun bir karbon birikintisi oluşturduğu ayrıca üst sekmanda aşınmaya neden olduğunu ifade etmektedirler.

4. 2. Mikroemülsifikasyon

Bitkisel yağların yüksek viskozite problemini çözmek için, mikroemülsiyonlar metanol, etanol ve 1-bütanol gibi çözücülerle gerçekleştirilmektedir. Mikroemülsiyonlar, alkol içeriklerinden dolayı, dizel yakıtından daha düşük ısı değere sahiptirler; fakat alkollerin gizli buharlaşma ısıları yüksek olduğundan yanma odasını soğuturlar ve enjektör tıkanıklığını azaltırlar (Ma and Hanna 1999, Srivastava and Prasad 1999).

Soya yağı ve etanolden oluşan iyonik ve iyonik olmayan mikroemülsiyonların kısa süreli performansları, düşük setan sayıları ve enerji içeriklerine rağmen neredeyse dizel yakıtı kadar iyi olmuştur (Georing et al.1982).

%53 ayçiçek yağı, %13,3 etanol ve %33,4 1-bütanol'den oluşan emülsiyonun setan sayısı 25, kül içeriği %0,01'den daha az ve 40 °C'deki viskozitesi 6,31 mm²/s idi. Bu karışımın 200 saatlik testinde, performansta herhangi bir bozulma olmamış; fakat enjektör iğnesinin yapışması, aşırı karbon birikintisi, eksik yanma ve yağlama yağının viskozitesinde artış gibi problemler rapor edilmiştir (Ziejewski 1984).

%50 dizel yakıtı, %25 soya yağı, %5 etanol ve %20 1-bütanol kullanılarak hazırlanan emülsiyon Motor Üreticileri Birliği'nin (EMA) 200 saatlik testini geçtiği; fakat enjektör uçlarında, emme subaplarında ve silindir duvarlarının üst kısımlarında karbon birikintisine neden olduğu rapor edilmiştir (Georing and Fry 1984).

4. 3. Piroliz (Termal Kraking)

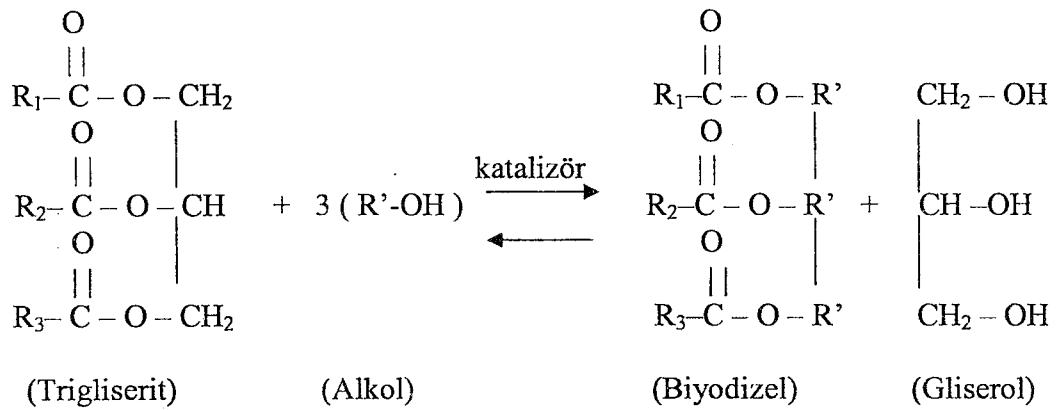
Sonntag (1979), pirolizi oksijensiz bir ortamda ısı enerjisi uygulanarak bir maddenin başka bir maddeye dönüştürülmesi olarak tanımlamaktadır. Kimyasal bağlar kırılarak daha küçük moleküller elde edilir. Bitkisel yağların ilk pirolizi, petrol sentezlemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Pek çok araştırmacı yakıt olarak uygun ürünler elde etmek amacıyla bitkisel yağların pirolizi üzerinde çalışmışlardır. Bu çalışmalar sıcaklığın elde edilen ürün üzerindeki etkisini, petrol türevi dizel yakıtındaki benzer parafinler ve olefinler elde etmek için katalizör kullanımını ve termal bozunma ürünlerinin karakterizasyonunu kapsamaktadır (Srivastava and Prasad 1999).

Trigliseritlerin ısıl bozunması alkan, alken, alkadien, aromatik ve karboksilik asitleri içeren bileşik sınıflarını üretir. Pirolitik kimyayı karakterize etmek, reaksiyon yollarının ve reaksiyonlardan elde edilen ürünlerin çokluğundan dolayı zordur. Pirolize edilmiş bitkisel yağın sıvı kısımları, dizel yakıtınıninkine yaklaşabilmektedir. Örneğin; soya yağı pirolize edildiğinde elde edilen yakıtın %79 karbon ve %11,8 hidrojen içerdiği, setan sayısının 37,9 dan 40,3 e yükseldiği ve viskozitesinin ise 10,2 mm²/s ye düştüğü ifade edilmiştir (Bagby 1987, Schwab et al. 1988).

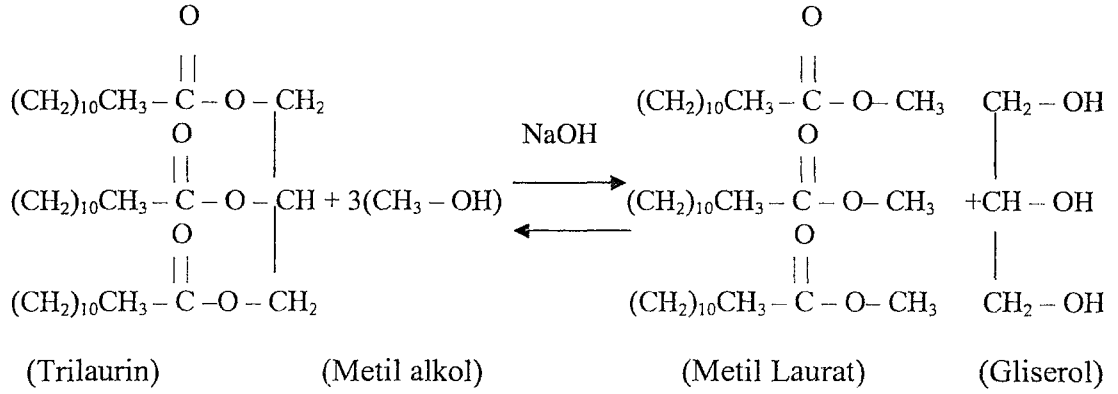
Piroliz için gerekli olan cihazlar oldukça pahalıdır. Ayrıca, piroliz ürünleri kimyasal olarak petrol türevi benzin ve dizel yakıtına benzerken, termal işlem sırasında oksijenin uzaklaşması oksijenli bir yakıt kullanmanın çevresel faydalarını ortadan kaldırır. Bazı düşük değerli maddeler ve hatta bazen dizel yakıtından daha fazla benzin üretilmektedir (Ma and Hanna 1999). Pirolize edilmiş bitkisel yağlar kabul edilebilir miktarlarda sülfür, su ve tortu içeriğine sahiptirler; fakat kül ve karbon kalıntısı miktarları ile dökülme noktaları kabul edilemez değerlerdedir. Bu nedenle pirolize edilmiş bitkisel yağların motor testleri kısa süreli testlerle sınırlıdır.

4. 4. Transesterifikasyon (Alkoliz, Ester Değişimi)

Transesterifikasyon; bitkisel ve hayvansal yağları oluşturan trigliseritleri parçalayarak yani içindeki gliserolü alarak, kullanılan alkoldeki alkil radikali ile yer değiştiren bir ester dönüşüm işlemidir. Kısacası gliserol esaslı triesterler alkil esaslı monoesterlere dönüştürülür. Transesterifikasyon ile trigliseritler alkil monoesterlere dönüştürüldüğünde moleküler ağırlık üçte bir oranında ve büyük bir problem olan yüksek viskozite ise yaklaşık sekiz kat kadar azalır. Ayrıca uçuculuk da bir miktar iyileşir. Stokiyometrik (teorik) bir transesterifikasyonda bir mol yağ için üç mol alkol kullanılır ve bunun sonucunda üç mol ester ve yan ürün olan bir mol gliserol elde edilir. Reaksiyonu hızlandırmak ve ester dönüşümünü artırmak için bir katalizör kullanılır. Reaksiyondan sonra ürünler ester, gliserol, artık alkol ve katalizör ve tri-, di- ve monogliseritlerin karışımıdır. Esterlerde mono- ve digliserit gibi kirleticiler olduğundan saf ester elde etmek kolay değildir. Monogliseritler, ester karışımında bulanıklaşmaya yol açar. Bu kirleticiler esterin soğuk akış özelliklerini kötüleştirirler. Alkil monoesterlerinin (biyodizel) üretiminde kullanılan en yaygın yöntem transesterifikasyondur. Şekil 4.1'de teorik bir transesterifikasyon işlemi ve Şekil 4.2'de ise buna bir örnek görülmektedir.

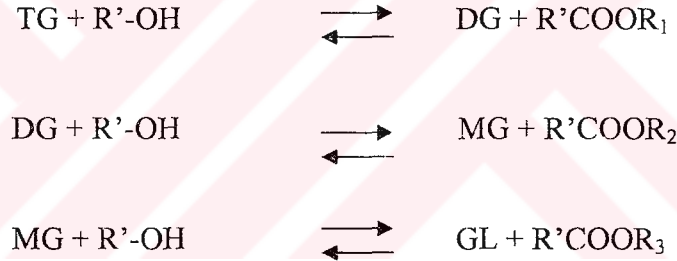


Şekil 4.1. Stokiyometrik Bir Transesterifikasyon İşlemi.



Şekil 4.2. Transesterifikasyon İşlemine Bir Örnek.

Şekil 4.1.'de görülen transesterifikasyon işleminin genel ifadesidir. Bununla birlikte, transesterifikasyon birkaç ardışık ve tersinir reaksiyondan oluşur. Trigliserit, adım adım digliserit, monogliserit ve son olarak gliserole dönüşür. Her reaksiyon adımında bir mol ester açığa çıkar.



Teorik bir transesterifikasyonda 3:1'lik molar oran yeterli olmasına karşın, transesterifikasyon tersinir bir denge reaksiyonu olduğundan, reaksiyonu ürünler tarafına ilerletebilmek için ya teoride olandan daha fazla alkol kullanmak ya da ürünlerden birini reaksiyon karışımından uzaklaştırmak gerekir. Bu nedenle reaksiyonlarda 3:1'den daha büyük molar oranda alkol kullanılır. %100 fazla alkol (6:1) kullanıldığında reaksiyon oranı ve ester dönüşümü en üst seviyededir. Bununla birlikte, alkol oranını belirli bir değerden daha fazla artırmak ester dönüşümünü geliştirmedeği gibi gliserolün ayrışmasını engeller. Ayrıca reaksiyon sonunda artık alkolü reaksiyon ortamından uzaklaştırmak gerektiğinden sisteme ekstra maliyet yükler (Canakci and Gerpen 1999a).

BÖLÜM 5. BİTKİSEL YAĞDAN BİYODİZELE

5.1. Biyodizel Nedir?

Biyodizel, dizel motorlarında kullanım için, bitkisel ya da hayvansal yağlar gibi yenilenebilir hammaddelerden türetilen yağ asitlerinin alkil mono esterleri olarak tanımlanır. “Biyo” eki bu yakıtın biyolojik kökenli olduğunu, “dizel” kelimesi ise dizel motorlar için kullanıldığını göstermektedir.

Walton'un, dizel motorda bitkisel yağları kullanmasıyla ortaya çıkan problemler karşısında trigliseritleri parçalayıp ortaya çıkan yağ asitlerini yakıt olarak kullanmayı önermesiyle biyodizel kavramı ortaya çıkmıştır (Graboski ve McCormick 1998).

5. 2. Biyodizel Üretiminde Kullanılan Alkoller

Biyodizel üretmek amacıyla transesterifikasyon işleminde monohidrik bir alkol kullanılır. Bu alkoller arasında düşük maliyeti ve fiziksel-kimyasal avantajlarından dolayı (polar ve en kısa zincirli alkol) en sık tercih edileni metanoldür. Trigliseritlerle hızlı bir şekilde reaksiyona girebilir ve katalizör metanol içinde kolayca çözünebilir.

Kullanılan alkol çeşidi, hem transesterifikasyon reaksiyonunu ve hem de elde edilen biyodizel yakıtının özelliklerini etkilediğinden, oldukça önemlidir. Çünkü, üretilen biyodizel yapısında kullanılan alkolün bağlarını da içerir. Örneğin; aynı yağdan üretilen biyodizellerin uçuculukları alkil grubu büyüdükçe azalır. Yoğunluklar metil~2-propil>etil>bütil ester sırasıyla düşer. Etil alkolün ve özellikle dallanmış zincirli alkollerin asiditesi düşük olduğundan katalizör ile, gerçek aktif katalizör olan, alkosit anyonunu oluşturmak için gerçekleştirdikleri reaksiyonun reaktivitesi

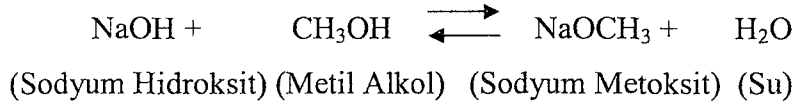
düşük olmaktadır. Bunun sonucunda transesterifikasyonda 66:1 gibi çok yüksek molar oranlar kullanmak gerektiği gibi hem ester dönmüşümü düşük olmakta ve hem de elde edilen ester içinde, reaksiyonun tam olmadığını gösteren, mono- ve digliserit gibi kirleticilerden önemli miktarda bulunmaktadır. Bununla birlikte, transesterifikasyonda izo-propil alkol gibi dallanmış zincirli alkoller kullanıldığında soğuk akış özellikleri oldukça iyileşir. Çünkü kristalizasyon, moleküllerin düz zincir şeklinde dizilmesini gerektirir. Uzun ve düz zincirli esterlerin arasına dallanmış yapılar eklendiğinde kristalizasyon sıcaklığı düşer. Yüksek oranda doymuşluğa sahip hayvansal yağlar dallanmış zincirli alkollerle reaksiyona sokulduğunda elde edilen esterlerin kristalizasyon başlangıç sıcaklıkları (T_{co}) bitkisel yağlardan üretilen metil esterlerinkine benzerdir (Lee ve arkadaşları 1995, Korus ve arkadaşları 1993, Lang ve arkadaşları 2001).

5. 3. Biyodizel Üretiminde Kullanılan Katalizörler

Transesterifikasyonda katalizör olarak baz (NaOH, KOH, alkali metal alkositleri), asit (H_2SO_4 , HCl) ya da enzim (biyolojik) katalizör kullanılabilir. Asit ve enzim katalizörler, baz katalizörlere oranla çok daha yavaştır. Baz katalizör kullanıldığında oda sıcaklığı yeterli iken asit katalizör durumunda reaksiyon kabına ısı uygulamak gerekir. Baz katalizör için kütleli olarak reaksiyona sokulan yağın %0,1-1'i yeterli iken bu oran asit katalizör için %3-5'e çıkar (Ma ve Hanna 1999). Ayrıca, asit katalizör kullanıldığında kullanılması gereken alkol miktarı da artar. Örneğin; baz katalizör ile 6:1 lik oranında elde edilen ester dönüşümünü aynı süre içinde asit katalizör ile elde etmek için 30:1 lik bir oran gerekli olabilir (Freedman ve arkadaşları 1984). Gerek yukarıda anlatılan bu olumsuz özellikler ve gerekse baz katalizörler asit katalizörlere oranla daha az korozyif olduğundan pek çok ticari transesterifikasyon baz katalizörler ile gerçekleştirilir. Alkol oranında olduğu gibi katalizör miktarını da belirli bir seviyeden daha fazla artırmak ester dönüşümünü yükseltmediği gibi reaksiyon maliyetini artırır.

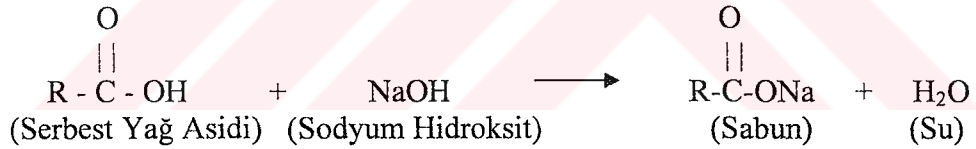
Baz katalizör olarak genellikle KOH ve NaOH kullanılsa da, alkali metal alkositleri ($NaOCH_3$ gibi) en etkili katalizörlerdir. Çünkü; NaOH, KOH ya da benzer katalizörler alkolle karıştırıldığında, gerçek aktif katalizör türü olan alkosit grubu oluşurken az da olsa su oluşmakta ve bu ise transesterifikasyonda sabun oluşumuna

yol açmaktadır. Örneğin, aynı reaksiyon şartlarında, %1 NaOH ile elde edilen ester dönüşüm oranı %0,5 NaOCH₃ ile elde edilmektedir. Şekil 5.1.'de NaOH ve CH₃OH'ın tepkimeye girmesiyle NaOCH₃ ile birlikte su oluşumu görülmektedir.



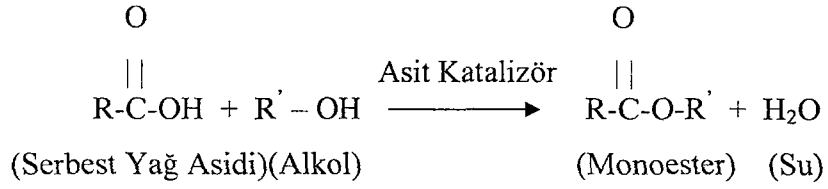
Şekil 5.1. Alkosit Anyonu ve Su Oluşumu.

Baz katalizörlerin tüm bu avantajlarının yanında eğer gliseritin serbest yağ asidi (SYA) içeriği %0,5'in (asit değeri karşılığı 1 mgKOH/g) üzerinde ise baz katalizör kullanılmamalıdır. Çünkü; SYA'lar baz katalizör ile reaksiyona girdiğinde, katalizörü tüketip ester dönüşümünü azaltan ve ester, gliserol ve yıkama suyunun ayrışmasını engelleyen sabun oluşumuna neden olurlar. Ayrıca oluşan sabunlar viskoziteyi artırır ve jel oluşumuna yol açar (Nye ve Southwell 1984, Ma ve arkadaşları 1998, Canakci ve Gerpen 1999a). Şekil 5.2'de sabun oluşum reaksiyonu görülmektedir.



Şekil 5.2. Sabun Oluşum Reaksiyonu.

Kullanılan yağın SYA seviyesi %0,5'i geçerse, SYA'lara karşı çok daha toleranslı olan asit katalizörler kullanılmalıdır. Asit katalizörler, trigliseritleri biyodizele dönüştürmek için pratik sayılamayacak kadar yavaştır; fakat SYA'ları estere dönüştürmek için pratik sayılabilecek kadar hızlıdır (Canakci ve Gerpen 2001). Böylece asit katalizörler kullanılarak bu yağların SYA seviyesi %0,5'in altına indirilebilir. Bu, bir ester değişimi değil esterleştirme reaksiyonudur. Bu reaksiyonda (ön iyileştirme), SYA'lar bir alkol ve asit katalizör ile tepkimeye sokularak monoesterlere dönüştürülür. Bu reaksiyon şekil 5.3'de görülebilir.



Şekil 5.3. Ön İyileştirme Reaksiyonu.

Ön iyileştirme için ana engel su oluşumudur. Şekil 5.3'de de görüldüğü gibi, SYA'lar alkol ile reaksiyona girdiklerinde ester ile birlikte su oluşur. Suyun transesterifikasyon üzerindeki olumsuz özelliklerinden daha önce bahsedilmişti. Suyun etkisini daha belirgin bir şekilde ortaya çıkartabilmek için bitkisel yağa su eklenerek deneyler yapılmış, %3 H₂SO₄ kullanılan reaksiyonda, %0,1 kadar küçük bir su ilavesinin dahi esterleşmeyi düşürdüğü tespit edilmiştir. Bununla birlikte, baz katalizörler suya karşı daha toleranslıdır (Canakci ve Gerpen 1999a).

5.4. Biyodizelin Yakıt Özellikleri, Bitkisel Yağlar ve Dizel Yakıtıyla Karşılaştırılması

Trigliserit, transesterifikasyon reaksiyonu ile, biyodizele dönüştürüldüğünde setan sayısı ve ısı değeri kayda değer bir değişiklik olmadan, çok büyük bir problem olan yüksek viskozite dizel yakıtıninkine yaklaşırken (yaklaşık olarak iki katı) uçuculukları da bir miktar iyileşir. Biyodizel ana yakıt karakteristikleri bakımından petrol türevi dizel yakıtına (D-2, motorin) oldukça benzerdir. Aralarındaki en büyük fark biyodizelin kütle bazda yaklaşık %10-11'lik oksijen içeriğidir. Bu, biyodizelin ısı değerini dizel yakıtıninkine oranla %10 civarında düşürür. Bu nedenle biyodizel kullanımı durumunda, aynı çıkış gücünü alabilmek için daha fazla yakıt harcamak gerekmektedir. Biyodizel aromatik değildir, dizel yakıtı ise bu hidrokarbon bileşiğinden önemli miktarda içerir (Graboski ve McCormick 1998).

5. 5. Avrupa Birliği ve A.B.D.'de Kullanılan Biyodizel Standartları

Biyodizel, petrol türevi dizel yakıtına alternatif olduğundan bu ikisi arasında karşılaştırma yapabilmek için ilk önce Avrupa ve A.B.D.'de kullanılan dizel yakıt standartlarını hatırlamak gerekebilir. Tablo 5.1'de Amerikan ve Tablo 5.2'de

Avrupa dizel yakıt standardı görülmektedir. Tablo 5.3’de ise bu standartlarda belirtilen özelliklerin ne ifade ettiği, niçin belirtildiği (istendiği) sunulmaktadır.

Tablo 5.1. Avrupa Dizel Yakıt Standardı (EN 590:1993).

Özellik	Birim	Limit	Test Metodu
Alevlenme Noktası	°C	55,0 min	ISO 2719
Karbon Kalıntısı (%10)	Kütleli %	0,30 max	ISO 10370
Kül	Kütleli %	0,01 max	EN 26245
Su	mg/kg	200 max	ASTM D 1744
Partikül Madde	mg/kg	24 max	DIN 51419
Bakır Korozyonu (50 °C’de 3 saat)	-	No 1 max	ISO 2160
Oksitlenme Kararlılığı	g/m ³	25 max	ASTM D 2274
Kükürt	Kütleli %	0,20	EN 24260/ISO 8754
Yoğunluk	kg/m ³	820 min-860 max	ASTM D 4052
Viskozite (40 °C)	mm ² /s	2,00 min-4,50 max	ISO 3104
Setan Sayısı	-	49 min	ISO 5165

Bu standardda önümüzdeki yıllara yönelik eklemeler ve düzeltmeler getirilmiştir. Örneğin; kükürt için, 1996 hedefi max %0,05 (500ppm), 2000 hedefi 350 ppm, 2005 hedefi 50 ppm ve 2009 hedefi ise 10 ppm olarak konulmuştur. Setan sayısı 2000 yılı için 51’e yükseltilmiştir.

Tablo 5.2. Amerika Dizel Yakıt Standardı (ASTM D 975).

Özellik	Birim	Limit	Test Metodu
Alevlenme Noktası	°C	52,0 min	ASTM D 93
Su ve Tortu	Hacimsel %	0,05 max	ASTM D 2709 ASTM D 1796
Viskozite (40 °C)	mm ² /s	1,9 min-4,1 max	ASTM D 445
Kül	Kütleli %	0,01 max	ASTM D 482
Kükürt	Kütleli %	0,05 max	ASTM D 2622
Bakır Korozyonu (50 °C’de 3 saat)	-	No 3 max	ASTM D 130
Setan Sayısı	-	40 min	ASTM D 613
Aromatiklik	Hacimsel %	35	ASTM D 1319
Karbon Kalıntısı (%10)	Kütleli %	0,35 max	ASTM D 524

Tablo 5.3. Standartlarda Belirtilen Özelliklerin Etkime Alanları

Özellik	Özelliğin Performans Üzerindeki Etkisi	Etkileme Süresi
Parlama Noktası	Taşıma ve kullanımda güvenlik. Motor performansıyla direk ilişkili değil	-
Su ve Tortu	Yakıt filtrelerini ve enjektörleri etkiler	Uzun sürede
Uçuculuk	İlk hareketi kolaylaştırır, dumanı azaltır	Hemen
Viskozite	Yakıt sprey atomizasyonunu ve yakıt sisteminin yağlanması etkiler	Hemen ve uzun sürede
Kül	Yakıt enjeksiyon sistemine zarar verebilir ve yanma odasının kurumlanmasına yol açabilir	Uzun sürede
Kükürt	Partikül emisyonunu, silindir aşınmasını ve kurumlanmayı etkiler	Partikül: Hemen Aşınma: Uzun sürede
Bakır Korozyonu	Motorun metal parçalarına korozif etkiye potansiyelini gösterir	Uzun sürede
Setan Sayısı	Tutuşma kalitesinin bir ölçümüdür. Soğukta ilk hareketi, yanmayı ve emisyonları etkiler	Hemen
Bulutlanma Noktası	Yakıt soğutulduğunda ilk kristal bulutlarının görüldüğü noktadır. Düşük sıcaklıkta kullanılabilirliği etkiler	Hemen
Dökülme Noktası	Yakıtın artık pompalanamadığı sıcaklık değeridir. Düşük sıcaklıkta kullanılabilirliği etkiler	Hemen
Karbon Kalıntısı	Yakıtın tıkanma özelliğini ölçer. Motor kurumlanmalarıyla ilişkili olabilir	Uzun Sürede
Isıl Değer	Yakıt ekonomisini etkiler	Hemen
Yoğunluk	Isıl değeri etkiler	Hemen
Stabilite	Kullanım ve/veya depolama anında çözünmeyen parçacıklar oluşturma potansiyelini gösterir.	Uzun Sürede
Yağlayıcılık	Yakıt pompası ve enjektör aşınmasını etkiler	Uzun Sürede

Biyodizelin, tüm dizel motorlu sistemlerde uzun süreler boyunca sorunsuz bir şekilde kullanılabilmesi için yakıt kalitesinde olmalı yani standartlara uyması gerekmektedir. Çünkü, yeni nesil dizel yakıt püskürtme sistemi olan common rail yakıt kalitesine karşı son derece hassastır. Aşağıda Tablo 5.4 ve Tablo 5.5’de Avrupa ve Amerika’da uygulanan biyodizel standartları görülmektedir. Dizel yakıtında olduğu gibi biyodizelde de standartlarda Amerika ve Avrupa arasında bazı farklılıklar bulunmaktadır. Örneğin; Avrupa biyodizel standardında alkol içeriği mevcutken, Amerikan standardında ise eğer biyodizel yakıtında atık alkol varsa bunun zaten alevlenme noktasında kendisini göstereceği düşüncesiyle belirtilmemektedir.

Tablo 5.4. Avrupa Biyodizel Standardı (EN 14214).

Özellik	Birim	Limit	Test Metodu
Ester İçeriği	Kütlese %	96,5 min	Pr EN 14103
Yoğunluk (15 °C)	kg/m ³	860 min – 900 max	EN ISO 3675/EN ISO 12185
Viskozite (40 °C)	mm ² /s	3,5 min – 5,0 max	EN ISO 3104
Alevlenme Noktası	°C	101 min	ISO/CD 3679
Kükürt	mg/kg	10,0 max	NF T 60-71/DIN 51608
Karbon Kalıntısı (%10)	Kütlese %	0,3 max	EN ISO 10370
Setan Sayısı	-	51,0 min	EN ISO 5165
Sülfat Külü	Kütlese %	0,02 max	ISO 3987
Su	mg/kg	500 max	EN ISO 12937
Toplam Kirletici	mg/kg	24 max	EN 12662
Bakır Korozyonu (3 saat 50 °C)	-	Sınıf 1	EN ISO 2160
Oksitlenme Kararlılığı (110 °C)	Saat	6 min	Pr EN 14112
Asit Değeri	mg KOH/g	0,5 max	Pr EN 14104
İodin Değeri	-	120 max	Pr EN 14111
Linoleik asit alkil esteri	Kütlese %	12 max	Pr EN 14103
Doymamış (≥ 4 çift bağ) Alkil Esterleri	Kütlese %	1 max	-
Alkol İçeriği	Kütlese %	0,2 max	Pr EN 14110
Monoglisericid İçeriği	Kütlese %	0,8 max	Pr EN 14105
Diglisericid İçeriği	Kütlese %	0,2 max	Pr EN 14105
Triglisericid İçeriği	Kütlese %	0,2 max	Pr EN 14105
Serbest Gliserol	Kütlese %	0,02 max	Pr EN 14105/Pr EN14106
Toplam Gliserol	Kütlese %	0,25 max	Pr EN 14105
Bazik Metaller (Na+K)	mg/kg	5 max	Pr EN 14108/pr EN14109
Fosfor İçeriği	mg/kg	10 max	Pr EN 14107

Tablo 5.5. Amerika Biyodizel Standardı (ASTM D 6751-02).

Özellik	Birim	Limit	ASTM Metodu
Alevlenme Noktası	°C	130,0 min	D 93
Su ve Tortu	Hacimsel %	0,050 max	D 2709
Kinematik Viskozite (40 °C)	mm ² /s	1,9-6,0	D 445
Sülfat Külü	Kütlesel %	0,020 max	D 874
Kükürt	Kütlesel %	0,05 max	D 5453
Bakır Korozyonu	-	Sınıf 3 max	D 130
Setan Sayısı	-	47 min	D 613
Bulutlanma Noktası	°C	Bölgesel	D 2500
Karbon Kalıntısı (%100)	Kütlesel %	0,050 max	D 4530
Asitlilik	mg KOH/g	0,80 max	D 664
Serbest Gliserol	Kütlesel %	0,020 max	D 6584
Toplam Gliserol	Kütlesel %	0,240 max	D 6584
Fosfor Miktarı	Kütlesel %	0,001 max	D 4951
Distilasyon Sıcaklığı (%90)	°C	360 max	D 1160

5.6. Biyodizelin Petrol Türevi Dizel Yakıtına Üstünlükleri

Motorlu taşıt sayısının her geçen gün artmasına paralel olarak bu taşıtların egzoz emisyonundan kaynaklanan kirleticilerin toplam atmosfer kirliliğindeki payı da artmaktadır. Atmosferdeki kirletici emisyonlardan CO₂'nin %93, HC'nin %57, NO_x'in %39 ve SO₂'nin %1'i taşıt kaynaklıdır. Son 10 yıl içinde global ısınmadaki payı ise %20'nin altından %25'in üstüne çıkmıştır ve şu anda endüstriyel tesisler ve evlerden kaynaklanandan daha fazladır. Taşıt egzozunun asit kirliliğindeki payı atmosfere salınan toplam miktarın %75'i kadardır. Atmosferin bileşimindeki küçük farklılaşmalar bile büyük iklimsel değişimlere yol açabilir (Borat ve arkadaşları 1992). Bu nedenle son yıllarda alternatif yakıtlar üzerindeki çalışmalar daha temiz egzoz emisyonu üzerinde yoğunlaşmıştır.

Dizel motorlu taşıtların toplam taşıt miktarı içindeki yüzdesi hızlı bir şekilde artmaktadır. Ayrıca dizel motorlar endüstriyel alanda da geniş kullanım alanlarına sahiptirler. Bu nedenle dizel motor egzoz emisyonuna ayrıca dikkat edilmelidir.

Biyodizel çevre dostu bir alternatif yakıttır. Bir dizel motor biyodizel ile çalıştırıldığında oluşan egzoz emisyonlarında, motorine oranla, yaklaşık olarak, CO %20, HC %30, partikül madde (pm) %40, ve is emisyonu (duman opaklığı) % 50 azalmaktadır. CO₂ emisyonu hemen hemen değişmez. Ancak biyodizelin hammaddesi olan yağlı tohum bitkilerinin oluşurken fotosentez yoluyla atmosferden çektikleri CO₂ miktarı, yandıklarında saldıklarından çok daha fazladır ve böylece biyodizel atmosferdeki CO₂ içeriğini azaltarak küresel ısınmaya neden olmamış olur. NO_x emisyonu ise %15 kadar artmaktadır (Schmidt ve Gerpen 1996, Marshall 1993). Bununla birlikte, enjeksiyon başlangıç zamanının bir miktar geriye alınmasıyla bu problem de makul seviyelere indirilebilir (Monyem ve arkadaşları 2001).

Petrolün bir gün biteceği yani sonlu yakıt olduğu bir gerçektir. Biyodizel ise yenilenebilir bir alternatif yakıttır. Yani biyodizel üretiminde hammadde olarak kullanılan yağlar üretildiği sürece biyodizel üretimi devam edecektir. Bu gelecek yıllar için çok önemli bir parametredir.

Biyodizel, ana yakıt karakteristikleri bakımından motorine oldukça yakındır. Bu nedenle motorda herhangi bir modifikasyon gerektirmez. Günümüz içten yanmalı motor teknolojisi petrol türevi yakıtlara göre düzenlendiğinden bu durum biyodizel için diğer alternatif yakıtlara oranla, ekonomiklik ve pratiklik anlamında, önemli bir avantajdır.

Biyodizel, motorinden daha yüksek alevlenme noktasına sahiptir. Bu özellik biyodizeli kullanım-taşıma ve depolamada, motorine oranla, daha güvenli bir yakıt yapar.

Biyodizel bakterilerle ayrışarak doğada kolayca bozunur. 10 g/l'ye kadar herhangi bir olumsuz mikrobiyolojik etki görülmez. Suya bırakıldığında biyodizelin 28 günde %95'i, motorinin ise ancak %40'ı bozunabilmektedir. Biyodizel toksik değildir. Ağızdan alındığında öldürücü doz 17,4 g biyodizel/kg vücut ağırlığıdır. Bu değer

sofra tuzunun 10' da biridir. İnsanlar üzerinde yapılan elle temas testleri biyodizelin %4'lük sabun çözeltilisinden daha az toksik olduğunu göstermiştir (Karaosmanoğlu 2002).

Biyodizelin kütleli bazda yaklaşık %10'luk oksijen içeriği, yanma odasındaki yanma olayına katılan oksijen miktarını artırarak, motorine kıyasla, daha iyi bir yanma sağlar. Motorine yakın güç ve tork eğrileri elde edilir. Setan sayısı motorininkinden daha yüksek olduğundan tutuşma gecikmesi daha kısadır ve böylece motor daha az vuruntulu, daha sessiz çalışır. Ayrıca biyodizelin çok iyi bir yağlayıcılık özelliği vardır. Motorine %1'lik bir biyodizel ilavesi dahi motorinin yağlayıcılığını %65 geliştirebilir (Anonim 80). Bilindiği üzere asit yağmurlarını azaltabilmek amacıyla motorinin kükürt içeriği gittikçe azaltılmaktadır. Kükürt ise motorinin yağlayıcılığını iyileştiren bir bileşendir. Yani bunun sonucunda kükürt içeriği azaltıldıkça bununla birlikte ister istemez yakıtın yağlayıcılığı da azalacak ve bunun sonucunda ise yakıt pompalarının ömrü kısılacaktır. Bu durumda biyodizelin yağlayıcılık özelliğinin önemi daha dikkat çekici olarak ortaya çıkmaktadır.

5.7. Biyodizel Gelişimindeki Önemli Adımlar

1990 da ilk kez bir çiftçi kooperatifi Avusturya'da biyodizelin ticari anlamda üretimine başladı. Yıllık 500 ton yakıt üretiliyordu ve bu çiftçilerin kendi ihtiyaçlarında kullanılıyordu. Aynı yıl, pek çok testin başarıyla tamamlanması sonucu traktör üreticilerinin çok büyük bir çoğunluğu tarafından ürünlerinde biyodizel kullanımı için garanti verildi. Bu biyodizel için ticari olarak atılmış büyük bir adımdı. 1991 de Avusturya Standartları Enstitüsü, yüksek yakıt kalitesini sağlamak amacıyla, biyodizel için ilk yakıt standardını koydu. 1996 yılında Rouen / Fransa ve Lear / Almanya'da büyük endüstriyel ölçekli tesislerin kurulması ve dizel araç sektöründe öncü markalar olan Audi ve Volkswagen'in tüm modelleri için garanti vermesiyle biyodizel ticari başarısını kanıtladı. Aynı yıl, tüm büyük biyodizel üreticilerinin yer aldığı profesyonel bir organizasyon olan Avrupa Biyodizel Birliği kuruldu (Körbitz 1998).

Avrupa Birliği petrol türevi dizel yakıtı içerisine 2005 yılından itibaren %2 oranında biyodizel katma zorunluluğu getirdi. Bu oran, 2010 yılında %5,75'e çıkarılacak. 2020 yılından itibaren ise biyodizelin motorin içindeki payı %20 olacak. Ülkemizde de biyodizel üretimi yapmakta olan veya kısa zamanda üretime geçmeyi planlayan yedi firma vardır. Bu firmalardan, Flamingo ve Ezici İstanbul'da, Alternatif Yakıt Teknolojileri Bursa'da, Ege-bio Teknoloji İzmir'de, Cihan Enerji Adana'da, Alıcı Tarsus'ta, Emce Şanlıurfa'da faaliyet göstermektedir.

Avrupa'daki bu gelişmelere paralel olarak ülkemizde de biyodize ile ilgili gelişmeler olmaktadır. Örneğin; 20 Aralık 2003 tarih ve 25322 sayılı Resmi Gazete'de yayımlanan yasa ile ülkemizde biyodizelden vergi alınmamaktadır.

Bununla birlikte 16 Nisan 2005 tarihinde Konya'da yapılan Uluslararası Biyoyakıt ve Türkiye alıştayı'nda, Tarım Bakanımız son dönemde gittikçe artan petrole alternatif yenilenebilir enerji arayışları içersinde, evre ve sağlık kaygıları da göz önünde bulundurulduğunda, en çok gelecek vadedenin biyoyakıtlar olduğunu, AB'nin petrol gibi fosil yakıtlar bakımından kısıtlı kaynaklara sahip olması ve enerji bağımlılığının yüksek olması nedeniyle alternatif enerji çalışmalarında öncü olduğunu, bunlar içinde biyoyakıtların başlarda olduğunu ve AB'ye üyelik aşamasında olan ülkemizin de biyoyakıt konusundaki alışmaları AB ile birlikte sürdürmek zorunda olduğunu ifade etmiştir (Anonim 82).

6. MATERYAL ve METOT

6.1. Materyal

Biyodizel üretiminde hammadde olarak kullanılan bitkisel yağların ve kimyasalların (alkol ve katalizörlerin) özellikleri, direk olarak elde edilen yakıtın özelliklerini etkilediğinden bu özelliklerin tam anlamıyla gözden geçirilip özümsemesi kritik bir noktadır.

Bu araştırma kapsamında biyodizel üretiminde materyal olarak kullanılan bitkisel yağlar (ayçiçek, soya, kanola, mısır özü, pamuk ve fındık yağları), alkoller (metanol, etanol, izo propanol ve 1-bütanol), katalizörler (potasyum hidroksit, sodyum hidroksit ve sülfirik asit) ile yakıt özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan cihazlar Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Birimi'nin desteklediği 2003-79 ve 2004-24 no'lu projeler kapsamında alınmıştır. Biyodizel yakıtlarının üretimi ve yakıt özelliklerinin tespiti Kocaeli Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Makina Eğitimi Bölümü Yakıt Laboratuvarında yapılmıştır.

6.1.1. Araştırmada kullanılan bitkisel yağlar ve kimyasallar

6.1.1.1. Bitkisel yağlar

Araştırmada biyodizel üretiminde hammadde olarak ayçiçek, soya, kanola, mısırözü, fındık ve pamuk yağları kullanılmıştır. Literatür araştırması yapıldığında, Amerika'da yapılan biyodizel üretiminin çok büyük bir kısmında saf veya kullanılmış soya yağı, Avrupa ülkelerinde ise kolza yağı kullanıldığı görülmüştür. Ayçiçek; ülkemizde ekimi yapılan yağlı tohum bitkileri içinde ekim alanı ve üretim

bakımından ilk sırada bulunmaktadır. Bugün ülkemizde ekimi yapılan bitkisel yağların hemen hemen yarısından fazlası ayçiçeğinden elde edilmektedir (Anonim 83).

Bölüm 3’den de hatırlandığı üzere, biyodizel üretiminde hammadde olarak kullanılan bitkisel yağların temel yapı taşı trigliseritlerdir. Bitkisel yağlar yaklaşık olarak %98 oranında trigliseritlerden meydana gelmektedirler. Trigliseritler ise yağ asitlerinden oluşurlar. Yağ asitleri, karbon zincir uzunlukları ve çift bağların sayısı bakımından farklılıklar göstermektedirler. Trigliseritin ve dolayısıyla ondan türetilen biyodizelin özellikleri, trigliserit molekülünde bulunan her bir yağ asidinin miktarına bağlıdır. Her trigliseritte, farklı yağ asitleri farklı miktarlarda bulunmaktadır. Bu farklılıklar yakıt özelliklerini büyük ölçüde etkilemektedir. Dolayısıyla biyodizel üretiminde kullanılan yağların özelliklerinin ve yağ asidi dağılımlarının, direk olarak elde edilecek olan yakıtın özelliklerini etkileyeceklerinden, bilinmesi önemli bir noktadır. Tablo 3.2’de kullanılan bitkisel yağların viskozite, yoğunluk, setan sayısı, ısıl değer, bulutlanma ve akma noktası ile parlama noktaları verilmişti. Aşağıda Tablo 6.1’de ise bu bitkisel yağların yağ asidi dağılımları görülmektedir.

Tablo 6.1. Bitkisel Yağların Yağ Asidi Dağılımları (Georing 1982, Anonim 83).

Yağ Çeşidi	14:0 (%)	16:0 (%)	18:0 (%)	18:1 (%)	18:2 (%)	18:3 (%)
Ayçiçek Yağı	-	6,08	3,26	16,93	73,73	-
Soya Yağı	-	11,75	3,15	23,26	55,53	6,31
Kolza Yağı	-	3,49	0,85	64,40	22,30	8,23
Pamuk Yağı	-	28,33	0,89	13,27	57,51	-
Mısır Yağı	-	11,67	1,85	25,16	60,60	0,48
Fındık Yağı	-	3,06-10,0	2,67	71,0-91,0	21,42	-

Yukarıdaki yağların yanında fındık yağından da biyodizel yakıtı üretilmiştir. Literatür incelemesinde fındık yağı kullanılan çalışma sayısının diğer yağlara oranla çok daha az olduğu dikkat çekmektedir.

6.1.1.2. Kimyasallar (alkol ve katalizörler)

Yapılan bu çalışmada biyodizel üretiminde alkol olarak; metanol, etanol, izopropanol (2-propanol) ve 1-bütanol, baz katalizör olarak potasyum hidroksit, sodyum hidroksit ve asit katalizör olarak ise sülfürik asit kullanılmıştır. Tablo 6.2.'de kullanılan bu alkollerin bazı özellikleri görülmektedir.

Tablo 6.2. Araştırmada Kullanılan Alkollerin Özellikleri.

Alkol Türü	Metanol	Etanol	İzopropanol	1-Bütanol
Kimyasal Formül	CH ₄ O	C ₂ H ₆ O	C ₃ H ₈ O	C ₄ H ₁₀ O
Molekül Ağırlığı	32,04 g/mol	46,06 g/mol	60,10 g/mol	74,12 g/mol
Yoğunluk (g/cm ³) (21 °C'de)	0,792	0,805	0,786	0,810
Kaynama Noktası (°C)	65,0	78,5	82,4	118,0
Safılık (min, %)	99,7	96,0	99,5	99,0

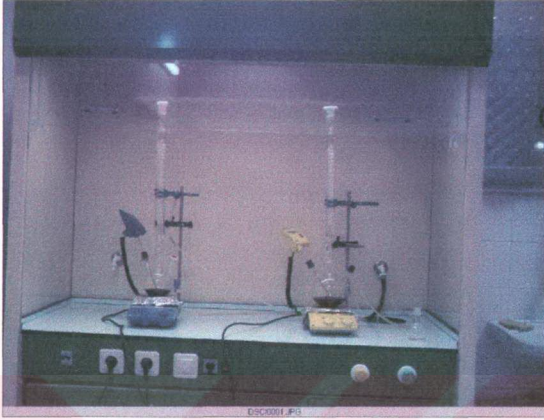
6.1.2. Araştırmada kullanılan cihazlar

* Manyetik karıştırıcı ısıtıcı

Bitkisel yağ alkil mono esterlerinin (biyodizel) üretiminde manyetik karıştırıcı olarak Şekil 6.1'de gösterilen cihazlar kullanılmıştır. Bu cihazların teknik özellikleri Tablo 6.3.'de verilmektedir.

Tablo 6.3. Manyetik Karıştırıcı Isıtıcıların Teknik Özellikleri.

Marka	IKA	Yellow Line
Model	RCT Basic	MST Basic
Termokupl Modeli	ETS-D4	TC-1
Hassasiyet (°C)	1	1
Sıcaklık Aralığı (°C)	-10 / 400	-10 / 400
Devir Sayısı (max, d/d)	1100	1250



Şekil 6.1. Manyetik karıştırıcı ısıtıcılar (IKA, Yellow Line).

* Viskozitemetre

Üretilen biyodizel yakıtlarının 40 °C'deki kinematik viskoziteleri Şekil 6.2.'de görülen viskozitemetre ile ölçülmüştür. Cihazın teknik özellikleri ise Tablo 6.4'de görülmektedir.



Şekil 6.2. Viskozitemetre.

Tablo 6.4. Viskozitemetre Teknik Özellikleri.

Marka	Selecta
Model	VB-1423
Sıcaklık Sensörü	Pt-100
Sıcaklık Aralığı (°C)	25-100
Hassasiyet (°C)	0,1
Ağırlık (kg)	8

* Yoğunluk Ölçer

Bitkisel yağ alkil mono esterlerinin yoğunlukları 21 °C'de Şekil 6.3.'deki yoğunluk ölçer ile ölçülmüştür. Teknik özellikleri ise Tablo 6.5'de verilmektedir.



Şekil 6.3. Yoğunluk Ölçer.

Tablo 6.5. Yoğunluk Ölçer Teknik Özellikleri.

Marka	Anton Paar
Model	DMA 35 N
Ölçüm Aralığı (g/cm³)	0-1,999
Hassasiyet (g/cm³)	0,001
Örnek Hacim (ml)	20
Örnek Sıcaklığı (°C)	0-100
Ağırlık (gr)	275

* Hassas Terazi

Araştırmada kapsamında yapılan bütün lmler Şekil 6.4.'de görülen hassas terazi ile yapılmıştır. Teknik zellikleri Tablo 6.6'da görüldüğü gibidir.



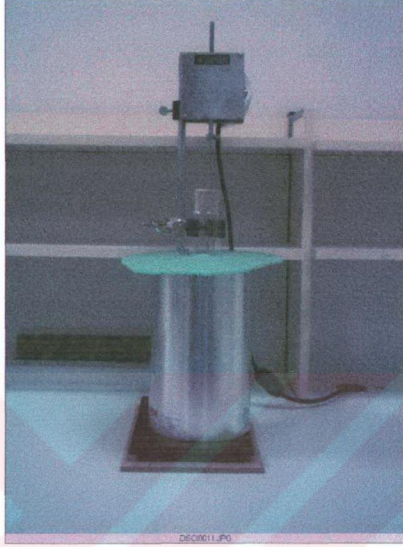
Şekil 6.4. Hassas Terazi.

Tablo 6.6. Hassas Terazi Teknik zellikleri.

Marka	Ohaus
Model	Explorer
Max. Kapasite (g)	410
Hassasiyet (g)	0,001

* Donma Noktası (Freezing Point) lm Cihazı

Üretilen ve yapılan testlerle standartları sağladığı görülen yakıtların donma noktaları Şekil 6.5.'de gösterilen ve ASTM D 1177 metoduna göre ölçüm yapan Koehler marka cihaz ile saptanmıştır. Cihazın teknik özellikleri ise Tablo 6.7'de gösterilmektedir.



Şekil 6.5. Donma Noktası Ölçüm Cihazı.

Tablo 6.7. Donma Noktası Ölçüm Cihazı Teknik Özellikleri.

Marka	Koehler
Model	K 29750
Soğutma Banyosu Hacmi (lt)	1,9
Dondurma Tüpü Hacmi (ml)	200
Hassasiyet (°C)	0,1

* Saf Su Cihazı

Biyodizel yakıtlarının yıkanmasında, toplam ve serbest gliserol değerlerinin ölçümünde kullanılan saf su, Şekil 6.6'daki saf su cihazı ile üretilmiştir. Teknik özellikleri ise Tablo 6.8'de verilmektedir.



Şekil 6.6. Saf Su Cihazı.

Tablo 6.8. Saf Su Cihazı Teknik Özellikleri.

Marka	Nüve
Model	NS 104
Damıtık Su Kapasitesi (lt/saat)	4
Su Basınç Göstergesi (kg/cm^2)	0-1,6
Kaynama Kazanı Hacmi (lt)	6
Ağırlık (kg)	25

* Buzdolabı

Üretilen biyodizel yakıtları Arçelik marka 3061 plus model buzdolabında 4-5 °C'de depolanmıştır.

6.1.3. Araştırmada kullanılan laboratuvar aletleri

- * Üç boyunlu reaksiyon kabı (500 ml, 1000 ml)
- * Kondenser
- * Ayırma hunisi (500 ml, 1000 ml)
- * Magnet (Balık)
- * Beher (1000 ml, 500 ml, 250 ml, 100 ml, 50 ml, 25 ml, 10 ml, 5 ml)
- * Erlen (250 ml, 100 ml)

- * Mezür (600 ml, 400 ml, 100 ml, 50 ml, 25 ml, 10 ml, 5 ml)
- * Balon joje (1000 ml)
- * Pipet
- * Puar
- * Titrasyon (25 ml)
- * Plastik saklama kabı (250 ml)
- * Cam huni
- * Spor (Üç ayaklı)
- * Maske
- * Gözlük

6.2. Metot

Araştırmanın ilk safhasında; yukarıda bahsedilen bitkisel yağlar ile, alkol ve katalizörlerden farklı reaksiyon parametreleri kullanılarak 101 adet deney yapılmış ve daha sonra ise bu deneylerde başarılı olan (yani gliserol faz ayrışması gerçekleşen) 74 tanesinin yakıt kalitesinde olup olmadığını belirlemek için standartlarda verilen yakıt özellikleri saptanmış ve olması gereken değerlerle karşılaştırılmıştır. Tablo 6.9'da testlerde kullanılan parametreler gösterilmektedir

Tablo 6.9. Testlerde Kullanılan Parametreler.

Bitkisel yağ	Metanol molar oran	Etanol molar oran	2-Propanol molar oran	1-Bütanol molar oran	KOH (%)	NaOH (%)	H ₂ SO ₄ (%)	Zaman (Saat)	Sıcaklık (°C)
Ayçiçek	3:1, 6:1	6:1, 9:1, 12:1, 15:1, 20:1,	6:1, 9:1, 12:1, 15:1, 30:1, 45:1, 60:1, 70:1	6:1, 9:1	0,5, 1, 1,5	0,5, 1, 1,5	3, 5	0,5-8, 24, 48	Oda Sıcaklığı, 75, 77, 110
Mısırözü	6:1, 9:1	-	-	-	1	-	-	0,5-8	Oda Sıcaklığı
Soya	6:1	-	-	-	1	-	-	0,5-8	Oda Sıcaklığı
Kanola	6:1	-	-	-	1	-	-	0,5-8	Oda Sıcaklığı
Fındık	6:1	-	-	-	1	-	-	0,5-8	Oda Sıcaklığı
Pamuk	6:1	-	-	-	1	-	-	0,5-8	Oda Sıcaklığı

Biyodizel ile ilgili literatür incelendiğinde; reaksiyonlarda alkol olarak çok büyük bir oranda metil alkol ve katalizör olarak ise bir baz katalizör (genellikle NaOH) kullanıldığı, farklı alkol ve katalizörlerin kullanıldığı çalışma sayısının oldukça kısıtlı olduğu görülmektedir. Bu açığı kapatabilmek amacıyla deneylerde ilk önce metil alkol için en iyi reaksiyon şartları saptanmış, diğer alkoller de aynı şartlarda reaksiyona sokulmuş, gerekli hallerde reaksiyon şartları (molar alkol oranı, katalizör çeşidi ve oranı, reaksiyon süresi ve sıcaklığı) bu alkoller için değiştirilmiştir.

6.2.1. Reaksiyona giren kimyasalların hesaplanması

Reaksiyonda kullanılan bitkisel yağların ve alkolün hesaplanması molar, katalizörün hesaplanması ise bitkisel yağın yüzdesi biçiminde kütleli olarak yapılmıştır. Bitkisel yağların mol ağırlıkları 885 g/mol olarak kabul edilmiştir. Aşağıda tablo 6.10.'de bu bitkisel yağların bazı özellikleri verilmektedir.

Tablo 6.10. Bitkisel Yağların Bazı Özellikleri.

Bitkisel Yağ Türü	Kinematik Viskozite (40 °C, mm ² /s) ASTM D 446-89a	Yoğunluk (21 °C, g/cm ³) ASTM D 941-88	Asit Değeri (mg KOH/g) AOCS Cd 3a-63
Ayçiçek	33,64	0,9195	0,19
Mısır özü	34,47	0,9209	0,25
Soya	32,14	0,9199	0,11
Fındık	35,92	0,9188	0,11
Kanola	37,84	0,9170	0,19
Pamuk	39,88	0,9200	0,11

Yukarıdaki tabloda da görüldüğü üzere, hiçbir yağın asit değeri 0,5 mg KOH/g sınırını aşmadığından ön iyileştirme reaksiyonuna gerek kalmadan transesterifikasyon reaksiyonuna başlanmıştır. Kimyasalların hesaplanması işlemine örnek olarak 6:1 molar oranda etanol ve katalizör olarak da %1 KOH kullanılan bir reaksiyon verilmektedir:

Örneğin; 177 gram bitkisel yağ alınsın. 177 gr yağ molar olarak, bu yağın mol ağırlığı 885 g/mol olduğundan, $177 / 885 = 0,2$ mol yapmaktadır. Alkol / yağ oranı olarak 6:1 seçildiğinden, reaksiyonda $0,2 * 6 = 1,2$ mol etanol kullanılacaktır.

Etanolün mol ağırlığı 46,06 g/mol dır. Yani 1,2 mol etanolün kütleli olarak karşılığı olan $1,2 * 46,06 = 55,272$ gram alkol gerekmektedir.

Reaksiyonda katalizör olarak %1 KOH kullanılıyordu; 177 gram yağ aldığımızı göre $177 / 100 = 1,77$ gram KOH alkol içersine katılır.

6.2.2. Proses gelişimi (Biyodizel üretimi)

Bitkisel yağlardan biyodizel üretimi transesterifikasyon (alkoliz, ester değişimi) ile gerçekleştirilmiştir. Biyodizel üretim aşamaları aşağıda adım adım anlatılmaktadır.

Deneylerden 73 tanesi oda sıcaklığında, 38 tanesi ise kullanılan alkolün kaynama sıcaklığının birkaç derece altındaki bir sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Reaksiyona sokulacak olan ve miktarları yukarıda anlatıldığı gibi hesaplanan yağ, alkol ve katalizörün ölçümü hassas terazi ile yapılmıştır. Baz katalizörler katı olduklarından, manyetik karıştırıcıda alkol içinde çözülmüşlerdir. Böylece alkolü anyonu oluşturulmuştur. Sülfürik asit katalizör ise sıvı olduğundan, pipet ile, hesaplanan miktar kadar, alkol içine damlatılmıştır.

Biyodizele dönüştürülecek olan bitkisel yağ, ölçümü yapıp Şekil 6.7'de görülen üç boyunlu reaksiyon kabı içine alındıktan sonra reaksiyon kabı manyetik karıştırıcı üzerine konulup kondenser ve prop bağlantıları yapılmıştır. Reaksiyon oda sıcaklığında ise herhangi bir ısı işlem uygulanmamış; fakat yüksek sıcaklıkta gerçekleşecekse, reaksiyon sıcaklıkları olarak, metil alkol için 60 °C, etil alkol için 75 °C, izo propil alkol için 77 °C ve 1-bütanol için 110 °C'ye seçilmiştir. Bununla birlikte, çok az miktarda dahi olsa, yağ içersinde bulunabilecek su reaksiyonları olumsuz yönde etkileyebileceğinden (Canakci ve Gerpen 1999, Lang ve arkadaşları 2001) yağ, suyun buharlaşması için, reaksiyondan önce bir saat süreyle 100 °C'nin

üzerine ısıtıldıktan sonra sıcaklık reaksiyon sıcaklığı olarak her alkol için yukarıda belirtilen değere getirilmiştir.

Transesterifikasyon reaksiyonu başladığında ilk önce iki fazlı bir sistem oluşmaktadır. Reaksiyon difüzyon kontrollüdür ve fazlar arasında kötü difüzyon yavaş bir reaksiyon oranına neden olur. Oluşan esterler reaktantlar için solvent olarak görev yaparlar ve böylece bir süre sonra tek fazlı bir sistem oluşur (Srivstava ve Prasad 1999). Buradan da anlaşılacağı gibi karıştırmanın etkisi özellikle reaksiyon oranının yavaş olduğu reaksiyonun başlangıç kısmında oldukça önemlidir. Bu nedenle yağ, reaksiyon oranını hızlandırabilmek için, alkol ve katalizör karışımı ilave edilirken 500 d/d'lık dönme hızına getirilmiştir.

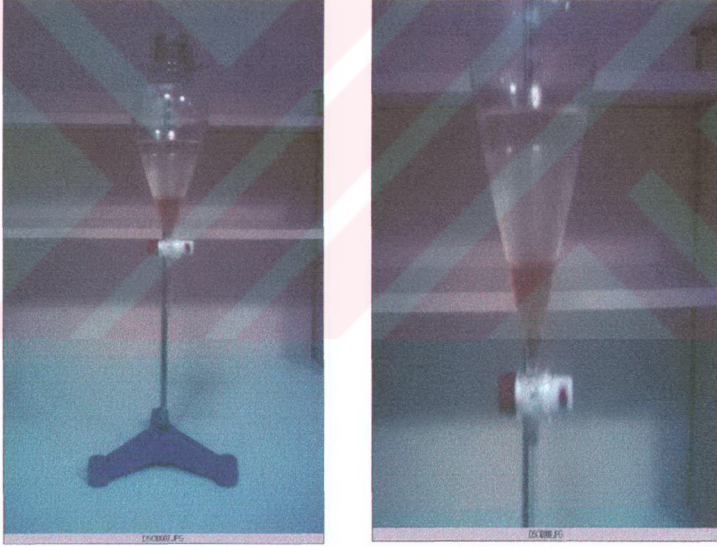
Alkol-katalizör karışımı, istenilen sıcaklığa getirilen ve 500 d/d'da dönmekte olan yağ içerisine, şekil 6.7.'de görüldüğü gibi, cam huni yardımı ile dökülmüş ve böylece reaksiyon başlamıştır. Reaksiyon kabının açık kalan ağzı tıpa ile kapatıldıktan sonra reaksiyon devri 1000 d/d'ya ayarlanmıştır.



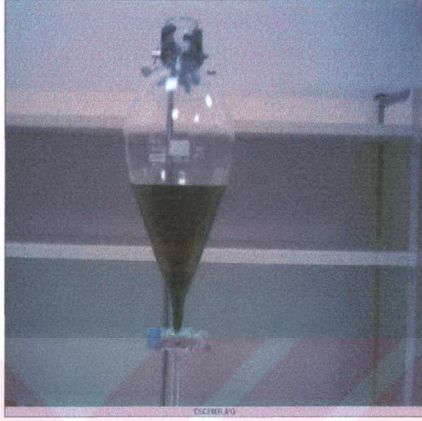
Şekil 6.7. Alkol-Katalizör Karışımının Yağa Katılarak Reaksiyonun Başlatılması.

İstenilen reaksiyon süresi bittikten sonra manyetik karıştırıcı kapatılmış ve karışım, ayırma hunisine alınmıştır. Kısa bir süre sonra ester-gliserol faz ayrışması gerçekleşmiş yani yoğunluğu esterden daha fazla olan gliserol ayırma hunisinin alt kısmında toplanmış, ester ise üstte kalmıştır (Şekil 6.8.). Gliserol çöküşünün tam olarak bitebilmesi için karışım bir gün süreyle dinlendirilmiştir.

Şekil 6.8.'de de görüldüğü gibi ester açık sarı, gliserol ise koyukahverengi-turuncu renktedir. Bununla birlikte reaksiyonda katalizör olarak asit katalizör kullanıldığında ester ve gliserolün siyahlaştığı gözlenmiştir (şekil 6.9.).

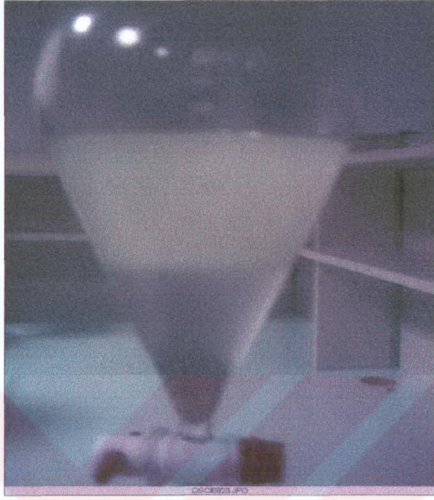


Şekil 6.8. Gliserol Faz Ayrışımının Gerçekleşmesi.



Şekil 6.9. Asit Katalizör Kullanıldığında Karışımın Siyahlaşması.

Gliserol çöküşü tamamlandıktan sonra gliserol, ayırma hunisi ile aktılmış yani biyodizelden ayrılmıştır. Böylece ayırma hunisinde sadece biyodizel kalmıştır. Ancak biyodizel içinde reaksiyondan kalan artık alkol ve katalizör kalıntıları, mono-, di- ve trigliseritler bulunduğundan, ayrıca kısmen sabun oluşumundan dolayı biyodizel bu haliyle kullanılamaz. Yakıt belirtilen bu kirleticilerden arındırmak için yıkanmalıdır. Bu nedenle, biyodizel içerisine üretilen ester yakıtının hacimsel olarak üçte biri kadar saf su konulmuş ve ayırma hunisi hafifçe birkaç kez çalkalanmıştır. Şekil 6.10.'da görüldüğü gibi, yoğunluk farkından dolayı yıkama suyu ayırma hunisinde dibе çökmüş, biyodizel üstte kalmıştır. Alt kısımdaki su ayırma hunisi ile biyodizelden ayrılmıştır. Yıkama işlemi araştırmanın ilk aşamalarında 3 defa tekrarlanırken daha sonra yıkama sayısı 4'e çıkartılmıştır. Yıkama işlemleri tamamlanan biyodizel yakıtı saklama kabına alınarak, yakıt özellikleri saptanuncaya kadar buzdolabında depolanmıştır.



Şekil 6.10. Yıkama Suyunun Dibe Çökmesi.

6.2.3. Üretilen biyodizelin yakıt özelliklerinin bulunması

Reaksiyonlarda kullanılan alkol ve katalizör tür ve oranlarının, reaksiyon süresi ve sıcaklığının biyodizel üzerindeki etkilerini belirleyebilmek amacıyla, üretilen yakıtların viskozite, yoğunluk, toplam ve serbest gliserol ve donma noktaları ilgili ASTM ve AOCS standartlarına göre tespit edilerek gerek birbirleriyle ve gerekse biyodizel standartlarıyla karşılaştırılmıştır.

Aşağıda bu özelliklerin belirlenmesindeki amaçlar ve kullanılan ASTM ve AOCS standartları belirtilmektedir.

* Kinematik viskozite (40 °C, mm²/s)

Viskozite bir sıvının akışa karşı gösterdiği dirençtir. Özellikle dizel motorlarının yakıt besleme ve püskürtme sistemlerinde önemli bir parametredir. Viskozite küçüldükçe borulardaki akış direnci azalır, ayrıca püskürtme ile oluşan yakıt demeti içindeki yakıt damlacık çapları küçülür, yanma iyileşir ve is (yanmamış karbon tanecikleri) miktarı da azalır. Viskozitenin çok düşük olması durumunda ise

püskürtme sistemindeki kaçaklar artacaktır (Safgönül ve arkadaşları 1995). Özellikle günümüz modern dizel yakıt püskürtme sistemi olan Common Rail için oldukça önemlidir. Zira ham bitkisel yağların dizel motorlarda direk olarak kullanılmamalarının en büyük nedeni viskozitelerinin çok yüksek olmasıdır. Araştırmada kapsamında üretilen biyodizel yakıtlarının kinematik viskozitelerinin ölçümünde ASTM D 446-89a test metodu kullanılmıştır.

Mutlak viskozite ölçümü zor olduğundan kinematik viskozite saptanır. Belirli bir hacimdeki sıvının yerçekimi etkisi ile belirli sıcaklıkta viskozitemetrenin kapilerinden akması için gereken zaman olarak kolayca ölçülür. Saniye einsinden akışın gerçekleştiği zaman ve viskozitemetre sabiti çarpılarak hesaplanır. Kapiler borunun temizliği oldukça önemlidir zira boru içindeki herhangi bir kalıntı kapiler borunun iç çapını daraltacağından hatalı ölçüme neden olur. Bu nedenle, ölçümler arasında kapiler boru temizlenmelidir.

Mutlak viskozite, kinematik viskozite ile sıvının kinematik viskozite ölçümünün yapıldığı sıcaklıktaki yoğunluğunun çarpımıdır.

* Yoğunluk (21 °C, g/cm³)

Yoğunluk, ilk yaklaşımla yakıtın yapısı ve tutuşma kabiliyeti için bir fikir verir. Moleküller içindeki hidrojen atomları sayısı arttıkça yoğunluk azalmaktadır. Ayrıca yoğunluk, yakıtın kalitesini değerlendirebilmek ve yakıtı karakterize etmek için diğer özelliklerle bağlantı kurmak amacıyla da kullanılan temel bir fiziksel özelliktir. Yoğunluk ölçümünde ASTM D 941-88 metodu kullanılmıştır.

* Toplam ve serbest gliserol (%)

Transesterifikasyon reaksiyonunun tamlığını gösterir. Üretilen biyodizel yakıtının içerisindeki serbest ve birleşik gliserolün ölçümüdür. Bu ölçümde AOCS Ca 14-56 test metodu kullanılmıştır. Eğer yakıtın toplam gliserol değeri standardı yakalarsa serbest gliserol ölçümü yapılır aksi halde ölçülmesine gerek yoktur. Toplam gliserol değerinden serbest gliserol çıkartıldığında birleşik gliserol değeri bulunur. "Birleşik" kelimesi, esterle birleşmiş halde bulunan gliserolü ifade eder. Önemli bir

parametredir. Eğer toplam ve serbest gliserolü standardı yakalamayan bir yakıt kullanılırsa enjektör uçları zamanla tıkanır ve ciddi motor problemleri oluşur.

*** Donma noktası (°C)**

Yakıtın soğuk akış özellikleri belirlenebilmesi bakımından oldukça önemli bir parametredir. Yakıt soğutulduğunda kristalizasyonun başladığı sıcaklık olarak tanımlanır. Zaman sıcaklık eğrisinde yakıt sıcaklığın sabit kaldığı yani eğrinin düzleştiği kısım olarak alınır.

Biyodizelin donma noktası ile ilgili yapılan çalışmalar incelendiğinde, biyodizel kullanımının önündeki en büyük engellerden birinin de yüksek donma noktaları olduğu görölmektedir. Araştırmada üretilen ester yakıtlarının donma noktasının tayininde ASTM D 1177-94 metodu kullanılmıştır.

7. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Yapılan bu deneysel çalışmada alkol türü ve oranı, katalizör türü ve miktarı, reaksiyon süresi ve reaksiyon sıcaklığı parametrelerinin biyodizelin yakıt özelliklerine etkisi incelenmiştir.

7.1. Alkol Türü ve Oranın Etkileri

Bu kısımda araştırma kapsamında reaksiyonlarda kullanılan alkol çeşitlerinin ve kullanım oranlarının; ürün eldesi, kinematik viskozite, yoğunluk, toplam ve serbest gliserol üzerindeki etkileri incelenmektedir. Tablo 7.1'de ayçiçek yağından, farklı alkol ve molar oranlar kullanıldığında elde edilen yakıtların özellikleri bir tablo üzerinde gösterilmektedir.

Tablo 7.1. Alkol Türü ve Oranın Etkileri.

Alkol Türü ve Oranı	Ürün Eldesi (%)	Kinematik Viskozite (mm^2/s , 40°C)	Yoğunluk (g/cm^3 , 21 °C)	Toplam Gliserol (%)	Serbest Gliserol (%)
Metanol (6:1)	98,9	4,49	0,8815	0,18	0,01
Metanol (3:1)	89,7	5,52	0,8877	1,28	-
2-propanol (6:1)	-	-	0,8998	-	-
2-propanol (9:1)	-	-	0,8965	-	-
2-propanol (12:1)	-	14,10	0,8965	-	-
2-propanol (15:1)	-	-	0,8907	-	-

Tablo 7.1. (Devam) Alkol Türü ve Oranının Etkileri.

Alkol Türü ve Oranı	Ürün Eldesi (%)	Kinematik Viskozite (mm ² /s, 40°C)	Yoğunluk (g/cm ³ , 21 °C)	Toplam Gliserol (%)	Serbest Gliserol (%)
2-propanol (30:1)	-	12,45	0,8937	-	-
2-propanol (45:1)	-	7,86	0,8782	-	-
2-propanol (60:1)	-	-	0,8767	-	-
2-propanol (70:1)	-	12,58	0,8931	-	-
2-propanol (6:1)	106,75	6,02	0,8801	0,62	-
2-propanol (9:1)	102,06	5,41	0,8732	0,51	-
1-bütanol (6:1)	123,84	4,90	0,8715	0,21	0,090
1-bütanol (9:1)	148,51	5,10	0,8708	0,17	0,018
Etanol (6:1)	-	-	0,9038	-	-
Etanol (9:1)	-	14,54	0,9062	2,31	-
Etanol (12:1)	-	10,94	0,8978	-	-
Etanol (15:1)	-	9,93	0,8940	-	-
Etanol (20:1)	-	9,02	0,8924	-	-

7.1.1. Alkol türü ve oranının ürün eldesi üzerindeki etkileri

Araştırmanın ilk safhasında ayçiçek, soya, kanola, pamuk, fındık ve mısır özü yağlarından alkol olarak metanol kullanılan transesterifikasyon reaksiyonlarıyla biyodizel yakıtları üretilmiş ve daha sonraki aşamada ise metanol ile Avrupa ve Amerika biyodizel standartlarına uymak koşulu ile en kısa sürede en yüksek ürün eldesinin sağlandığı ayçiçek yağı, metanol kullanılan reaksiyonlar ile aynı şartlarda diğer alkoller (etanol, 2-propanol ve 1-bütanol) ile reaksiyona sokulmuştur.

Sonraki kısımlarda tablo ve grafiklerle daha ayrıntılı olarak görülebileceği gibi, test edilen bu altı bitkisel yağ içerisinde ayçiçek yağından 6:1 molar oranda metanol ve %1 KOH kullanılan oda sıcaklığındaki bir saatlik reaksiyon ile yakıt kalitesinde

biyodizel üretilmiştir. Ayçiçek yağından daha yüksek miktarda ürün veren yağlar olmuşa da yapılan testlerde toplam ve serbest gliserol değerlerinin standartlar dahilinde olmadığı görülmüştür. Yukarıdaki şartlarda yapılan reaksiyonlarda yalnızca ayçiçek ve fındık yağları yakıt kalitesini yakalamış; fakat ayçiçek yağı kullanıldığında ürün eldesi (%98,87) fındık yağıninkine (%98,25) oranla daha fazla olduğundan diğer alkoller ayçiçek yağı ile tepkimeye sokulmuştur.

Etanol, metanol için yukarıda anlatılan aynı reaksiyon şartlarında reaksiyona sokulmuş ancak gliserol ayrışması gerçekleşmemiştir. Bunun üzerine sadece sıcaklık artırılmış, etanolün kaynama sıcaklığının birkaç derece altındaki bir değer olan, 75 °C'ye çıkartılmış fakat bu durumda da herhangi bir dönüşüm elde edilememiştir. Ayrırma hunisindeki karışıma su ilave edilince iki faz oluşmuş, alttaki faz akıtılıp üstteki fazın yoğunluğu ölçüldüğünde 0,9038 g/cm³ olduğu saptanmıştır.

75 °C'de katalizör oranı sabit tutulup etanol oranı 9:1'e çıkartıldığında da faz ayrışması olmamıştır. Su ilave edilip üstteki fazın ölçümleri yapıldığında tablo 7.1. de görüldüğü gibi, yoğunluğunun 0,9062 g/cm³, viskozitesinin 14,54 mm²/s ve toplam gliserol değerinin % 2,30 olduğu saptanmıştır. Bu sonuçlara göre elde edilen ürün hiçbir şekilde biyodizel yakıt kalitesinde olmayıp bitkisel yağ özelliklerine yakın değerler taşıdığı görülmüştür.

Etanol miktarı korunup, katalizör % 1,5 ve reaksiyon süresi ise iki saate çıkartıldığında da herhangi olumlu bir değişiklik gerçekleşmemiştir. Yoğunluk 0,9017 g/cm³ ve viskozite ise 10,76 mm²/s olmuştur.

Etanol ile gliserol faz ayrışımı elde edebilme arayışları çerçevesinde, % 1,5 KOH ve 75 °C'lik reaksiyon şartı değiştirilmeden, ilk önce dört saatlik reaksiyonda etanol oranı 12:1, beş saatlik reaksiyonda 15:1 ve on iki saatlik reaksiyonda 20:1'e çıkartıldığında dahi bir değişiklik olmamış; yoğunluk ve viskoziteler sırasıyla birinci durum için 0,8978 g/cm³ – 10,9438 mm²/s, ikinci durum için 0,8940 g/cm³ – 9,9270 mm²/s ve üçüncü durum için ise 0,8924 g/cm³ - 9,0243 mm²/s olarak gerçekleşmiştir (Tablo 7.1.). Hiçbir durumda da biyodizel elde edilememekle birlikte, etanol miktarı

ve reaksiyon süreleri uzatıldığında yoğunluk ve viskozite değerlerinin doğru orantılı olarak azaldığı dikkat çekmektedir.

Etanol ile asit katalizörün etkileşimini görebilmek için; 6:1 molar oran ve %3 H₂SO₄ kullanılmış, literatür çalışması kısmından da hatırlanabileceği gibi, asit katalizör durumunda yüksek sıcaklık ve uzun reaksiyon süreleri gerektiğinden oda sıcaklığı ve baz katalizör için başarı elde edilemeyen süreler sülfürik asit katalizör için denenmemiştir. 75 °C'de reaksiyon süresi 24 saat olarak seçilmiş, ürün elde edilememiş ve yoğunlukta (0,8777 g/cm³) baz katalizöre oranla önemli bir değişiklik olmamakla birlikte viskozite (5,1971 mm²/s) dikkat çekici bir şekilde düşmüştür. Alkol ve katalizör miktarı ile reaksiyon sıcaklığı değiştirilmeden reaksiyon süresi 48 saate yükseltilmiş, gliserol faz ayrışması olmamış ancak yoğunluk 0,8319 g/cm³ ve viskozite ise 4,5468 mm²/s ile azalmaya devam etmiştir.

Yukarda da anlaşıldığı gibi, alkol olarak etanol kullanıldığında gerek baz ve gerekse asit katalizör için; molar alkol oranları, katalizör miktarları ve reaksiyon süre ve sıcaklıkları artırıldığında hiçbir durumda biyodizel yakıtı elde edilememiştir. Bunun en büyük nedeni deneylerde kullanılan etanolün saflığının %96 ile oldukça düşük bir değerde olmasıdır. Nitekim etanol ile ilgili literatürden bu alkol ile biyodizel üretmenin metanole oranla daha zor olduğu (Peterson et al 1996, Lang et al 2001) görülmektedir. Etanol ile dönüşüm elde edebilmek için alkolün saflığının yüksek (%99 civarında) olması gerektiği ve su içeriğinin ise oldukça düşük olması gerektiği görülmüştür. Ancak yüksek saflıkta etanol üretmek, metanole oranla, çok daha zor ve pahalıdır.

İzo propil (2-propanol) alkol ile ilk önce metanol ile başarılı olunan 6:1 molar oran, %1 KOH ve oda sıcaklığı şartları denenmiş ancak başarı elde edilememiştir. Zaten dallanmış zincirli alkollerin asiditeleri düşük olduğundan katalizör ile bitkisel yağ ile reaksiyona girecek aktif tür olan, alkosit anyonunu oluşturmasının zor ve uzun sürede olduğu bilinmektedir (Lee et al 1995, Lang et al 2001). Bu nedenle deneyler sırasında baz katalizörü 2-propanol içinde çözebilmek için ısı uygulanmıştır. Bu işlem için metanolde herhangi bir ısıl işleme gerek görülmemiştir.

Aynı reaksiyon şartlarında sıcaklık 77 °C'ye çıkartılmış, herhangi bir ayrışma gerçekleşmemiş sadece yoğunluk 0,8998 g/cm³'den 0,8977 g/cm³'e gerilemiştir. Tablo 7.1'de de görüldüğü gibi, molar alkol oranı 9:1 ve 12:1 olarak seçildiğinde de bir değişiklik olmamış yoğunluklar sırasıyla 0,8795 ve 0,8965 g/cm³ olarak ölçülmüş, her iki durum içinde viskozite çok yüksek bir değer olan 14 mm²/s olmuştur.

Tablo 7.1'de gösterildiği gibi; 77 °C reaksiyon sıcaklığı, iki saat reaksiyon süresi ve %1,5 KOH kullanılarak, molar izo propil alkol oranı 15:1, 30:1, 45:1 ve 60:1 olarak değiştirilmiş. Hiçbir durumda yakıt elde edilememiş, yoğunluklar ise sırasıyla 0,8907 g/cm³, 0,8937 g/cm³, 0,8782 g/cm³ ve 0,8767 g/cm³ olarak tespit edilmiştir.

%1,5'lik katalizör miktarı ve reaksiyon sıcaklık değeri değiştirilmeden alkol oranı 70:1'e çıkartılıp reaksiyon süresi ilk önce 5 saat olarak alınmış, bu sürede gliserol faz ayrışması görülmemesi üzerine 8, 12, 24 ve 48 saatlik reaksiyonlar yapılmış ancak olumlu bir gelişme görülmemiştir. İki günlük reaksiyon süresinin dahi uygun olmaması üzerine bu alkol ile baz katalizör kullanımından vazgeçilmiş ve asit katalizör (H₂SO₄) kullanılan deneyler yapılmıştır:

6:1 oran, % 3 H₂SO₄, 77 °C'deki 24 saatlik reaksiyonda gliserol ayrışması olmamış, bunun üzerine aynı şartlarda reaksiyon süresi kırk sekiz saate çıkartıldığında faz ayrışması elde edilebilmiştir. Yıkama adımları sırasında suyun esterden ayrışmasının metil alkole oranla çok daha uzun olduğu görülmüştür. Yani bu alkolün su tutma özelliği, literatürde de söylendiği gibi (Lang ve arkadaşları 2001), metil alkolden çok daha fazladır. Reaksiyon için 44,285 gr ayçiçek yağı kullanılmış, yıkama işlemlerinden sonra 49,267 gr ürün elde edildiği görülmüştür. Yukarıda da bahsedildiği gibi, yakıt içerisinden yıkama işleminden kalan suyun ve reaksiyondan kalan artık alkolün uzaklaştırılabilmesi için yakıt 110 °C'de bir saat süreyle ısıtılmış, bu işlem sırasında yakıt içindeki kalıntıların kaynadıkları görülmüştür. Bir saatlik kaynatma sonunda yapılan ölçümde yakıt ağırlığının 47,239 gr'a düştüğü saptanmıştır. Bu durumda dahi elde edilen ürün miktarı reaksiyona sokulan yağ miktarından fazladır. Yani ürün eldesi % 106,67 olarak gerçekleşmiştir.

Metil alkol ile yapılan hiçbir denemede reaksiyona sokulan yağdan daha fazla miktarda biyodizel yakıtı (metil ester) elde edilmemiştir. Ancak izo propil alkol kullanıldığında ürün eldesinin %100'ün üzerine çıkması şu şekilde açıklanabilir: Elde edilen biyodizel yakıtı kimyasal yapısı içerisinde kullanılan alkol bağlarını da içermektedir. Nitekim ayçiçek yağı ile izo propil alkolün reaksiyonu ile oluşan yakıt, ayçiçek yağı izo propil esteri olarak isimlendirilmektedir. Yani oluşan yakıt yapısında alkil grubu olarak izo propil içermektedir. Metil radikalinin mol ağırlığı 15 gr, izo propil radikalinin mol ağırlığı 43 gr ve bütül radikalinin mol ağırlığı ise 57 gr'dir. Sonuç olarak, yakıtın metil ile izo propil ester olması durumunda yalnızca bir moldeki fark 28 gr olacaktır. Dolayısıyla alkil grubu metilden daha büyük olan alkollerin kullanılmasıyla ürün eldesinin %100'ün üzerine çıkması makul bir sonuçtur.

Diğer reaksiyon şartları sabit tutulup, H_2SO_4 miktarı %5 ve izo propil alkol miktarı 9:1'e çıkartıldığında da gliserol ayrışması olmuştur. Bu deneyde, reaksiyona sokulan 177 gr ayçiçek yağına karşılık elde edilen ürün ilk önce 198,9 gr olmuş; fakat yine artık alkol ve suyu bertaraf edebilmek için $110\text{ }^{\circ}C$ 'deki bir saatlik ısıtmanın ardından bu değer 180,6 gr'ye düşmüştür. Yani sonuç olarak ürün eldesi bu şartlarda %102,06 olarak gerçekleşmiştir.

1-bütanol de, etanol ve 2-propanol gibi, ilk önce metil alkol ile yakıt elde edilebilen en kısa sürede yani 6:1 molar oranda, %1 KOH ile oda sıcaklığında bir saat süreyle reaksiyona sokulmuş ancak diğer iki alkole benzer olarak herhangi olumlu bir sonuç alınamamıştır. Katalizörü 1-bütanol içinde çözebilmek için de kabın ısıtılması gerekmiştir. Bu durum, alkolün reaktivitesinin de 2-propanol gibi düşük olduğunu göstermektedir. Yapılan literatür incelemesinde 1-bütanolün, 2-propanolden daha zayıf bir alkol olduğu görülmüştür (Lee ve arkadaşları 1995). Bu nedenle, 2-propanol ile başarısız olunan yani biyodizel elde edilemeyen bazı katalizör içeren reaksiyonlar bu alkol için denenmemiş, bu ilk deneyden sonra asit katalizör içeren reaksiyonlar kullanılmıştır.

%3 H_2SO_4 , 6:1 alkol ve $110\text{ }^{\circ}C$ 'lik 24 saat süren reaksiyonda faz ayrışması olmamıştır. Bunun üzerine reaksiyon süresi 48 saate çıkartılmış ve yakıt üretilmiştir. 1-bütanol kullanıldığında da, 2-propanolde olduğu gibi su tutma probleminin olduğu

görülmektedir. Bu problem 1-bütanol için daha yoğun bir şekilde ortaya çıkmaktadır. Reaksiyona sokulan 221,25 gr ayçiçek yağına karşılık, gliserol ayrıştırılıp yıkama prosedürü gerçekleştirildikten sonra 284,9 gr ürün elde edilmiştir. Reaksiyon fazlası alkol ve yıkama işleminden kalan suyu yakıttan uzaklaştırmak için ürün 125 °C'de bir saat süreyle ısıtılmıştır. Bu işlem sonunda yapılan ölçümde ürünün ağırlığı 274 g'ye düşmüştür. Bu durumda ayçiçek yağından biyodizel yakıtına (ayçiçek bütül esteri) ürün eldesinin %123,8 olarak gerçekleştiği görülmektedir (Tablo 7.1.).

Asit katalizör miktarı %5 ve alkol oranı 9:1'e çıkartılmış, aynı işlem adımları gerçekleştirildikten sonra bu şartlarda ürün eldesi %148,5 olarak hesaplanmıştır. Kullanılan alkol miktarı arttığı için elde edilen ürünün de artması doğal bir sonuçtur. 2-propanol ile karşılaştırıldığında aynı molar alkol oranında ürün eldesinin 1-bütanol için daha fazla olduğu görülmektedir. Daha önce de açıklandığı gibi bütül radikalinin mol ağırlığı izo propil radikale göre 14 g daha fazladır. Bu durumda bütül içeren biyodizelin izopropil içerenden daha ağır olması beklenen bir sonuçtur.

Alkol oranının ürün eldesi üzerindeki etkisini görebilmek için ise, biyodizel üretiminde yaygın bir şekilde kullanılmakta olan 6:1 molar oranda metanol ve %1 KOH kullanılan oda sıcaklığındaki bir saatlik reaksiyon ile, Avrupa ve Amerika biyodizel standartlarına uyup, en yüksek dönüşümü veren ayçiçek yağı, aynı katalizör miktarında stokiometrik oran olan 3:1 oranda metanol ile reaksiyona sokulmuştur. Bunun yanı sıra test edilen altı bitkisel yağ arasında 6:1 metanol ve %1 KOH ile en düşük ürün miktarını veren mısır özü yağı, katalizör miktarı değiştirilmeden, 9:1 molar oranda metanol ile reaksiyona tabi tutulmuştur.

Beklenildiği gibi; 6:1 metanol ile %98,9'luk bir ürün eldesi veren ayçiçek yağı, 3:1 molar oranda metanol ile tepkimeye sokulduğunda bu oran %89,7'ye düşmüştür.

%97,7 ile 6:1 metanol için en düşük ürün eldesini veren mısır özü yağının 9:1'lik molar metanol kullanılan transesterifikasyonda biyodizel eldesi %99,6'ya yükselmiştir.

Tüm bu sonuçlardan da anlaşılacağı üzere, metil alkol kullanılması durumunda teorik alkol miktarı oran 3:1 ile çok düşük ürün eldeleri sağlanabilmektedir. Molar oran 6:1 ile 9:1 arasında ise yalnızca %1.93'lük bir artış görülmektedir. Buradan metanol ile 6:1 lik alkol oranının en uygun alkol oranı olduğu sonucuna varılabilir.

Etanol ile saflığı yeterli düzeyde olmadığından hiçbir deneyde yakıt üretilmemiştir. 2-propanol ve 1-bütanol, metanole göre çok daha zor alkollerdir. Bu alkoller kullanıldığında oda sıcaklığı yeterli olmamaktadır. Çünkü bu alkollerin reaktiviteleri oldukça düşüktür. Ayrıca su tutma eğilimleri olduğundan ekstra bir işlem olarak bu suyun ve reaksiyona giremeyen alkol fazlasının yakıttan uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu ise zaman ve maliyetin artması anlamına gelmektedir.

Sonuç olarak biyodizel yakıtı üretmek amacıyla transesterifikasyon işleminde kullanılacak en uygun alkol metanoldür, ayrıca metanol üretilmesi kolay ve ucuz bir alkoldür.

7.1.2. Alkol türü ve oranının kinematik viskozite üzerindeki etkileri

Önceki kısımlardan hatırlanacağı gibi viskozite, özellikle yeni nesil dizel motorlar için çok daha önemli bir parametredir. Avrupa ve Amerika biyodizel standartlarına göre viskozite değerleri sırasıyla 3,5-5,0 mm²/s ve 1,9-6,0 mm²/s olmalıdır.

Metanol ile oda sıcaklığında 6:1 molar oranda bir saatlik reaksiyon ile biyodizel üretilmişti. Bu biyodizel yakıtının viskozitesi 4,49 mm²/s idi. Molar alkol oranı 3:1'e düşürüldüğünde viskozite 5,52 mm²/s'ye yükselmiştir (Tablo 7.1.). Bu olası bir sonuçtur. Çünkü alkol miktarı düştüğünden reaksiyon kötülemiş ve ürün viskozitesi artmıştır. Bu değer Avrupa biyodizel standardını aşmaktadır.

Molar oran 6:1'den 9:1'e yükseltildiğinde ise mısır yağı metil esterinin viskozitesinin 4,62 mm²/s'den 4,39 mm²/s'ye düştüğü tespit edilmiştir.

Etil alkol ile ayçiçek yağından biyodizel dönüşümü elde edilemediğinden viskozite değerleri çok yüksek çıkmıştır. Viskozite değerleri 14,54 mm²/s ile 9,02 mm²/s arasında değişmiştir. Bu viskozite değerlerinden de bitkisel yağdan yakıt dönüşümün tamamlanmadığı anlaşılmaktadır. Asit katalizör kullanıldığında etanolün viskozite üzerindeki etkisi baz katalizöre oranla oldukça iyi olmuştur (5,20 ve 4,55 mm²/s).

Ayçiçek yağı 2-propanol ile baz katalizör kullanılarak reaksiyona sokulduğunda gliserol faz ayrışması gerçekleşmemiş; fakat alkol oranı arttıkça viskozite değerinde düşme görülmüştür. Tablo 7.1'de de görülebileceği üzere, viskozite 12:1 oran için 14,10 mm²/s, 30:1 için 12,45 mm²/s, 45:1 için 7,8584 mm²/s, 60:1 oran için ise 7,71 mm²/s olarak gerçekleşmiştir.

2-propanol kullanılarak ayçiçek yağından üretilen biyodizel yakıtlarının viskoziteleri ise 6:1 molar oranda 6,02 mm²/s ve 9:1 molar oranda 5,41 mm²/s olmuştur. Her iki molar oran Amerikan standardına uyup Avrupa standardında verilen sınırı aşmaktadır.

1-bütanol, 6:1 oranda kullanıldığında üretilen biyodizel yakıtının viskozitesi 4,90 mm²/s, 9:1 oran durumunda ise 5,09 mm²/s olmuştur. Bu sonuçlardan her iki molar metanol oranında da elde edilen yakıtın biyodizel standartlarını sağladığı görülmektedir.

7.1.3. Alkol türü ve oranının yoğunluk üzerindeki etkileri

Avrupa biyodizel standardına göre biyodizel yakıtının yoğunluğu 0,86-0,90 g/cm³ arasında olmalıdır. Petrol türevi dizel yakıtının (D-2, motorin) yoğunluğu ise 0,82-0,86 g/cm³ bandındadır. Biyodizelin yoğunluğu motorine oranla daha fazla olduğundan enjektörden püskürtülen yakıt hacmi göz önüne alındığında daha fazla kütleli yakıt dağıtımı olmaktadır.

6:1'lik metanol ile bir saatlik transesterifikasyonda üretilen ayçiçeği yağı orjinli biyodizelin yoğunluğu 0,8815 g/cm³ iken bu oran 3:1'e indirildiğinde yoğunluk

0,8877 g/cm³'e yükselmiştir (Tablo 7.1.). Mısır yağı metil esterinin yoğunluğu 6:1 oranda 0,8812 g/cm³, 9:1 oranda ise 0,8814 g/cm³ olmuştur.

2-propanol ile katalizör olarak KOH kullanılıp faz ayrışımı elde edilemeyen reaksiyonlarda yoğunluk en yüksek 0,8998 g/cm³ en düşük olarak ise 0,8767 g/cm³ olmuştur. Yakıt elde edilen reaksiyonlarda 6:1 oranda 0,8801 g/cm³ olan yoğunluk 9:1 oranda 0,8732 g/cm³ olarak gerçekleşmiştir.

6:1 oranda 1-bütanol kullanılan reaksiyon sonucunda oluşan biyodizel yakıtının yoğunluğu 0,8715 g/cm³ iken, molar oran 9:1'e çıkartıldığında 0,8708 g/cm³'e düşmüştür.

Genel olarak bu sonuçlardan anlaşılacağı gibi; molar oran düşürüldüğünde yoğunlukta görülen artış eğilimi, alkol oranı artırıldığında görülen düşüş eğiliminden daha fazla olmaktadır.

7.1.4. Alkol türü ve oranının toplam ve serbest gliserol üzerindeki etkileri

Toplam ve serbest gliserol değerleri, transesterifikasyon reaksiyonunun tamlığını göstermektedir. Max. toplam gliserol, Amerikan biyodizel standardında göre %0,24, Avrupa standardına göre ise %0,25 olmalıdır. Max. serbest gliserol her iki standartta da %0,02'dir. Yıkama suyunun sıcaklığı ve yıkama adedinin özellikle biyodizel içerisindeki serbest gliserol değeri üzerinde etkili olduğu literatürde kaydedilmiştir. (Peterson 1994).

6:1 oranda metanol kullanılarak ayçiçek yağından üretilen biyodizelin toplam gliserol değeri %0,1761 serbest gliserol değeri ise %0,0207 olmuştur. Ester 4. kez olarak bir kez daha yıkandığında serbest gliserol %0,01'e inmiştir. Yani üretilen bu yakıt, standartlar dahilinde, yakıt kalitesindedir. Metanol oranı teorik oran olan 3:1'e indirildiğinde toplam gliserolün %1,28 olarak saptanması üzerine serbest gliserol ölçümü yapılmamıştır (Tablo 7.1.). Bu oran ile üretilen biyodizelin, yakıt kalitesinde olmadığı sonucuna varılmıştır.

Mısır özü yağından 6:1'lik metanol ile üretilen biyodizelin toplam gliserolü %0,2585 iken; molar oran 9:1'e çıkartıldığında %0,176'ya düşmüş, serbest gliserol değeri ise %0,047 olmuştur.

Tüm bu sonuçlar bize alkol oranının toplam ve serbest gliserol değerlerine etkileyen önemli bir parametre olduğunu göstermektedir. Yapılan bu çalışmada, stokiyometrik molar oran olan 3:1 ile standart değerlerini yakalayan yakıt kalitesinde biyodizel üretilmemiştir.

7.2. Katalizör Türü ve Miktarının Etkileri

Bu kısımda transesterifikasyon reaksiyonunu hızlandırmak için kullanılan baz (KOH ve NaOH) ve asit (H_2SO_4) katalizörlerin ve kullanım miktarlarının; ürün eldesi, kinematik viskozite, yoğunluk, toplam ve serbest gliserol üzerindeki etkileri incelenmektedir.

Aşağıda ayrıntılı olarak anlatılmakta olan, katalizör türü ve miktarı değiştikçe ürün eldesinde ve yakıt özelliklerinde görülen değişimler Tablo 7.2'de bir arada görülmektedir.

Tablo 7.2. Katalizör Türü ve Miktarının Etkileri.

Katalizör Türü ve Miktarı	Ürün Eldesi (%)	Kinematik Viskozite ($mm^2/s, 40^\circ C$)	Yoğunluk ($g/cm^3, 21^\circ C$)	Toplam Gliserol (%)	Serbest Gliserol (%)
KOH (%0,5)	92,6	5,20	0,8876	1,07	-
KOH (%1)	98,9	4,49	0,8815	0,18	0,01
KOH (%1,5)	98,4	4,08	0,8815	0,07	0,01
NaOH (%0,5)	97,4	4,78	0,8854	0,69	-
NaOH (%1)	97,9	4,22	0,8837	0,31	-
NaOH (%1,5)	-	-	-	-	-

7.2.1. Katalizör türü ve miktarının ürün eldesi üzerindeki etkileri

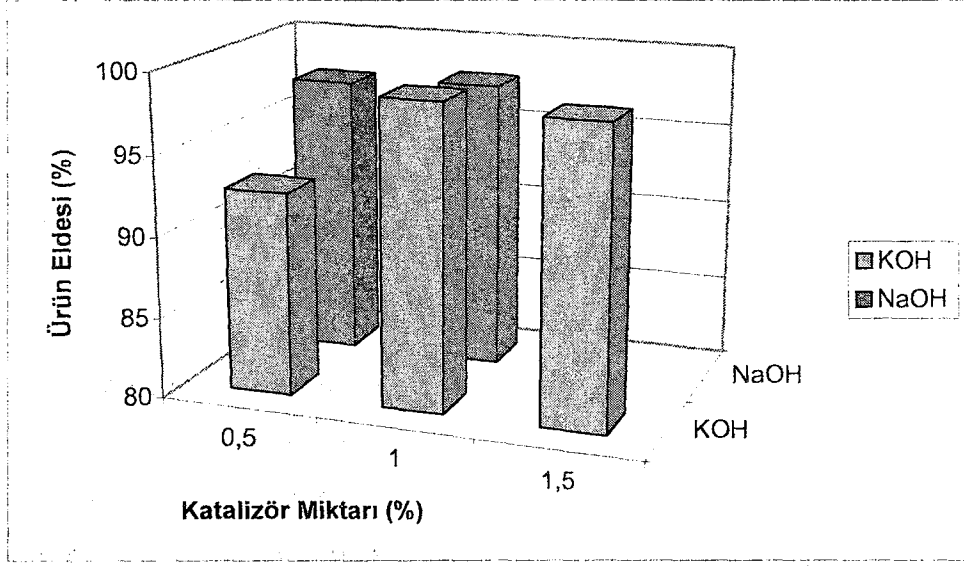
Biyodizel üretiminde reaksiyonları hızlandırmak ve elde edilen ürünün yakıt özelliklerini iyileştirmek amacıyla katalizör kullanılmaktadır. Yapılan literatür incelemesinde, transesterifikasyonda çok büyük bir sıklıkla baz katalizör kullanıldığı; bununla birlikte asit katalizör kullanılan çalışma sayısının oldukça sınırlı olduğu görülmektedir.

Bu araştırmada baz katalizörlerin ve kullanım miktarlarının etkilerini görebilmek amacıyla, 6:1 molar oranda metanol kullanılan oda sıcaklığındaki bir saatlik reaksiyonlarda, KOH ve NaOH %0,5-1 ve 1,5 oranlarında kullanılmıştır. Asit katalizör olarak ise H₂SO₄, etanol ile 75 °C, 2-propanol ile 77 °C ve 1-bütanol ile 110 °C'de 48 saat süreyle %3 ve %5 oranlarında reaksiyona sokulmuştur. Bütün reaksiyonlarda hammadde olarak ayçiçek yağı kullanılmıştır.

%0,5 KOH kullanıldığında %92,6 olan biyodizel eldesi, katalizör miktarı %1'e çıkartıldığında %98,9'a yükselmekte ve %1,5 olduğunda ise %98,4 olarak gerçekleşmektedir.

Baz katalizör olarak NaOH seçildiğinde ise, ilk dikkat çeken bu katalizörün metanol içerisinde çözünmesi için geçen sürenin KOH'a göre daha fazla olduğudur. NaOH miktarı %0,5 iken ayçiçek yağından biyodizel eldesi %97,4, %1 iken ise %97,9 olmaktadır. Katalizör %1,5'e çıkartıldığında ise jelleşme meydana gelmiş ve yakıt elde edilememiştir.

KOH miktarı %0,5'den %1'e çıkartıldığında ürün eldesi %6,29 artmış; fakat %1,5'e yükseltildiğinde %0,5 azalmıştır. Bu azalma reaksiyondaki fazla katalizörün sabunlaşmaya yol açmasına bağlanabilir. Nitekim %1,5 KOH kullanılarak üretilen biyodizelin yıkanması sırasında köpüklenme meydana gelmiş ve bu ise yıkama işlemini zorlaştırmıştır. %0,5 ile %1 NaOH arasında ise ürün eldesi yalnızca %0,55 artmıştır. Bu miktar daha da artırıldığında NaOH fazlası yakıtın jelleşmesine neden olmuştur. Kullanılan baz katalizör türü ve miktarının ürün eldesi üzerindeki etkisi şekil 7.1'de gösterilmektedir.



Şekil 7.1. Katalizör Türü ve Miktarının Ürün Eldesi Üzerindeki Etkisi

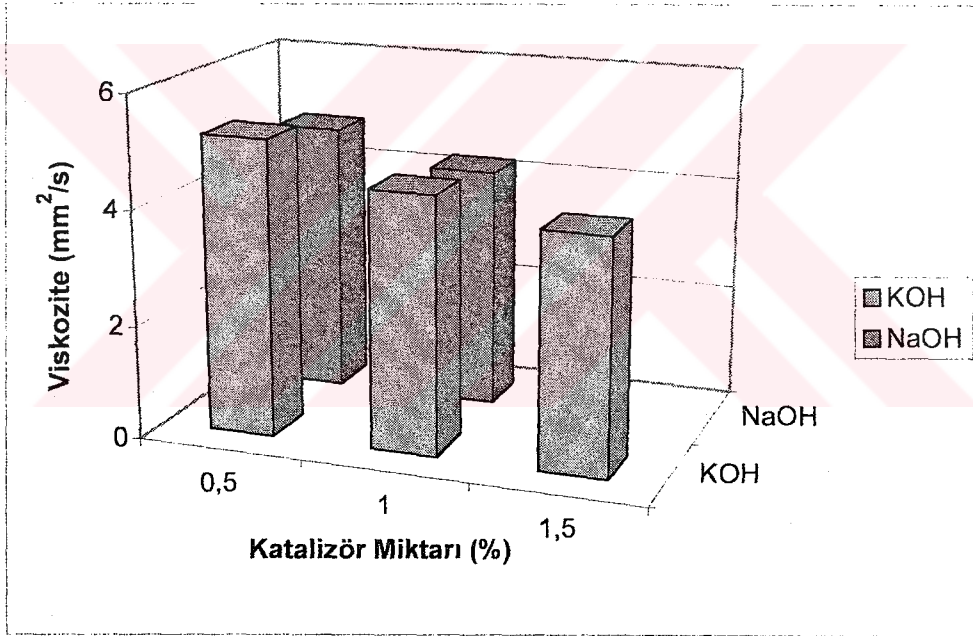
Bu baz katalizörler; etanol, 2-propanol ve 1-bütanol ile kullanıldıklarında yüksek sıcaklıklarda kırk sekiz saatlik reaksiyonlarda dahi herhangi bir gliserol faz ayrışımı elde edilememiştir. Bununla birlikte, 2-propanol ve 1-bütanolün asit katalizör olarak sülfürik asit kullanılan transesterifikasyonu sonucu biyodizel yakıtı elde edilebilmiştir. Asit katalizör kullanıldığında ilk dikkat çeken husus, reaksiyon başlangıcından bir süre sonra karışımın siyahlaşmasıdır.

2-propanol ile %3 H_2SO_4 kullanıldığında, %106,75 olarak gerçekleşen biyodizel eldesi, miktar %5'e çıkartıldığında %102,06'ya düşmüştür. 1-bütanol ile ise katalizör miktarı %3 ve %5 olarak seçildiğinde ürün eldeleri sırasıyla %123,84 ve %148,51 olarak gerçekleşmiştir.

7.2.2. Katalizör türü ve miktarının kinematik viskozite üzerindeki etkileri

Transesterifikasyonda kullanılan katalizör miktarının elde edilen yakıtın viskozitesi üzerinde gerçekten dikkat çekici bir etkisi olduğu deney sonuçlarıyla ortaya çıkmaktadır.

Ayçiçek yağından üretilen biyodizel yakıtlarının viskoziteleri, tablo 7.2’de de görülebileceği gibi, %0,5 KOH ile 5,1970 mm²/s, %1 KOH ile 4,49 mm²/s ve %1,5 KOH ile ise 4,0823 mm²/s olmaktadır. Üretilen biyodizelin viskozitesi NaOH katalizör için ise %0,5’lik reaksiyon sonucu 4,7792 mm²/s, %1’lik reaksiyon sonucu 4,2219 mm²/s olarak ölçülmüştür. %1,5 NaOH kullanıldığında jelleşme olduğu için viskozite değeri alınmamıştır. Bu sonuçlardan da görülebileceği gibi, viskozite değeri katalizör miktarındaki artışla doğru orantılı olarak düşmektedir. NaOH %0,5 oranında kullanıldığında dahi standartlarda verilen değer yakalanmış; fakat KOH %0,5 olarak alındığında üretilen yakıtın viskozitesi Avrupa Standardına uymamıştır. Katalizör türü ve miktarına bağlı olarak viskozitenin değişimi şekil 7.2’de görülebilir.



Şekil 7.2. Katalizör Türü ve Miktarının Viskozite Üzerindeki Etkisi.

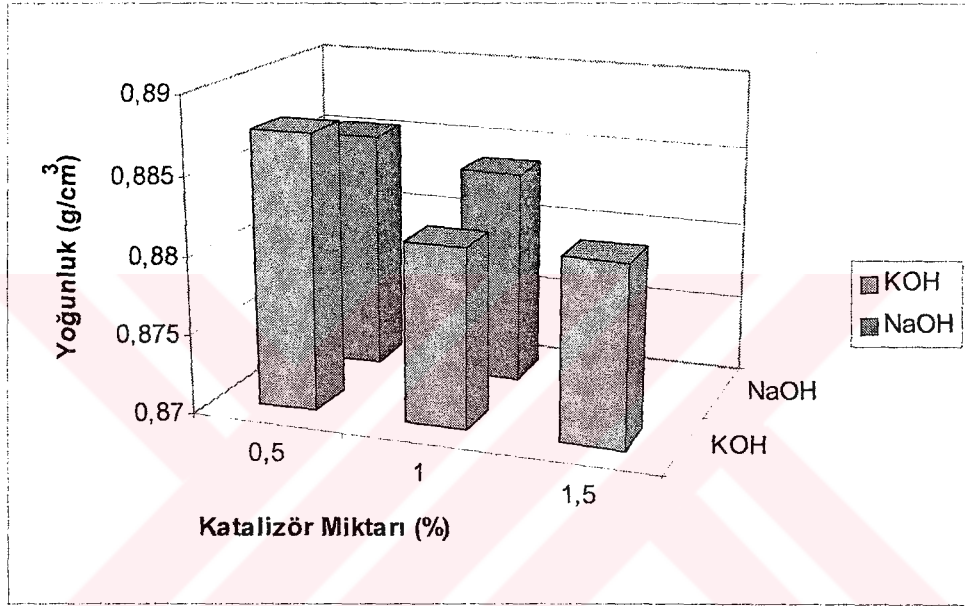
7.2.3. Katalizör türü ve miktarının yoğunluk üzerindeki etkileri

Ayçiçek yağından biyodizel üretiminde KOH miktarı %0,5’den %1’e çıkarıldığında yoğunluk 0,8876 g/cm³’den 0,8815 g/cm³’e düşmüş; fakat %1,5’e çıkartıldığında %1 durumundaki değerde herhangi bir değişiklik olmamıştır.

NaOH ise %0,5 ve %1 oranlarında kullanıldığında elde edilen biyodizel yakıtlarının yoğunlukları sırasıyla 0,8854 g/cm³ ve 0,8837 g/cm³ olmuştur (Şekil 7.3.).

Asit katalizör kullanıldığında ise; 2-propanol ile H_2SO_4 miktarı %3'den %5'e çıkartıldığında yoğunluk $0,8801 \text{ g/cm}^3$ 'den $0,8732 \text{ g/cm}^3$ 'e, 1-bütanol ile $0,8715 \text{ g/cm}^3$ 'den $0,8708 \text{ g/cm}^3$ 'e düşmüştür.

Bu sonuçlardan da anlaşılacağı gibi, kullanılan katalizör miktarı artırıldığında yoğunluk da viskozite gibi azalmakta; ancak %1 KOH ile %1,5 KOH arasında viskozite düşmeye devam etmesine rağmen yoğunluk değişmemektedir.



Şekil 7.3. Katalizör Türü ve Miktarının Yoğunluk Üzerindeki Etkisi.

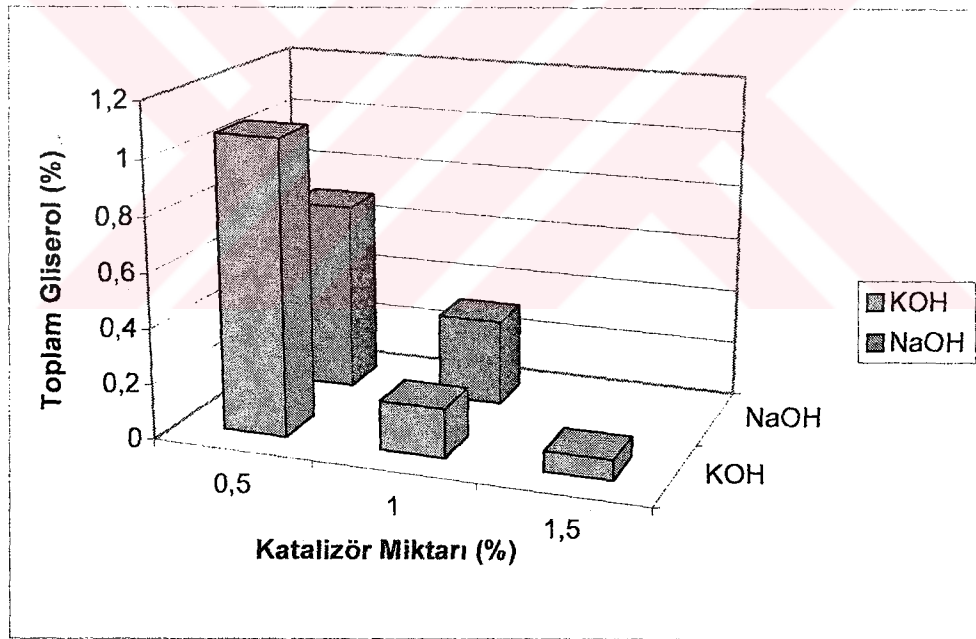
7.2.4. Katalizör türü ve miktarının toplam ve serbest gliserol üzerindeki etkileri

6:1 metanol kullanılan oda sıcaklığındaki bir saatlik reaksiyonda baz katalizör olarak KOH %0,5-1-1,5 miktarında kullanıldığında üretilen biyodizel yakıtlarının toplam gliserol sırasıyla %1,07, %0,1761 ve %0,0725 olmuş, NaOH %0,5'den %1'e çıkartıldığında ise toplam gliserol %0,6932'den %0,3107'ye düşmüştür (Şekil 7.4.). Yani NaOH ile her iki konsantrasyon durumunda da standartlar yakalanamamıştır. Bu transesterifikasyon reaksiyonunun tam olmadığını göstermektedir. Toplam gliserol sınırı aşıldığı için, NaOH kullanılarak üretilen yakıtların serbest gliserol değeri ölçülmemiştir.

Serbest gliserolün %1 KOH için %0,0103 ve %1,5 KOH için ise %0,0127 olduğu belirlenmiştir.

H₂SO₄ kullanıldığında ise, 2-propanol ile, katalizör miktarı %3'den %5'e çıkartıldığında %0,6165'den %0,5113; 1-bütanol ile %0,2069'dan %0,1739'a gerilemiştir. Alkol olarak izo propil alkol kullanıldığında her iki katalizör yüzdesinde de %0,24 sınırı aşılmış; fakat 1-bütanol ile her iki miktarda da bu değer altında kalmıştır. %3 H₂SO₄ durumunda serbest gliserol %0,09 olurken miktar %5'e çıkartıldığında %0,018'e düşmüştür.

Asit ve baz katalizörün her ikisi içinde, reaksiyondaki katalizör yüzdesi arttıkça toplam gliserol değeri düşmektedir. Serbest gliserolde de bir miktar azalma olmakta ancak toplam gliseroldeki kadar büyük olmamaktadır.



Şekil 7.4. Katalizör Türü ve Miktarının Toplam Gliserol Üzerindeki Etkisi.

7.3. Reaksiyon Süresinin Etkileri

Biyodizel birim fiyatını etkileyen önemli parametrelerden bir tanesi de transesterifikasyon ile elde edilen dönüşüm oranıdır. Bu nedenle yüksek ürün eldesi dikkat edilmesi gereken bir konudur.

Reaksiyon süresinin ürün eldesi, viskozite, yoğunluk, toplam ve serbest gliserol ile donma noktası üzerindeki etkisini görebilmek için ayçiçek, soya, mısır özü, fındık, kanola ve pamuk yağlarının tamamı 6:1 metanol, %1 KOH ve oda sıcaklığı şartlarında otuz dakikadan sekiz saate kadar değişen sürelerde reaksiyona sokulmuştur. Yapılan testler sonucunda elde edilen değerler Tablo 7.3'de verilmiştir.

Tablo 7.3. Reaksiyon Süresinin Etkileri.

Yağ Türü	Reaksiyon Süresi	Ürün Eldesi (%)	Kinematik Viskozite (mm ² /s, 40°C)	Yoğunluk (g/cm ³ , 21°C)	Toplam Gliserol (%)	Serbest Gliserol (%)
Ayçiçek	0,5	98,0	4,72	0,8833	0,37	-
Ayçiçek	1	99,1	4,49	0,8815	0,18	0,02
Ayçiçek	2	99,1	4,62	0,8823	0,16	0,006
Ayçiçek	3	98,9	4,50	0,8821	0,10	0,01
Ayçiçek	4	99,5	4,18	0,8816	0,09	0,004
Ayçiçek	5	99,3	4,34	0,8816	0,06	0,01
Ayçiçek	6	98,8	5,20	0,8819	0,04	0,02
Ayçiçek	7	99,2	4,29	0,8814	0,03	0,02
Ayçiçek	8	99,9	4,43	0,8802	0,10	0,01
Mısırózü	0,5	96,8	4,75	0,8828	0,39	-
Mısırózü	1	97,7	4,62	0,8812	0,26	-
Mısırózü	2	99,9	4,32	0,8811	0,08	0,008
Mısırózü	3	99,1	4,42	0,8811	0,07	0,004
Mısırózü	4	98,7	4,46	0,8810	0,04	0,01
Mısırózü	5	99,6	4,38	0,8807	0,05	0,01
Mısırózü	6	98,0	4,36	0,8814	0,02	0,01

Tablo 7.3. (Devam) Reaksiyon Süresinin Etkileri.

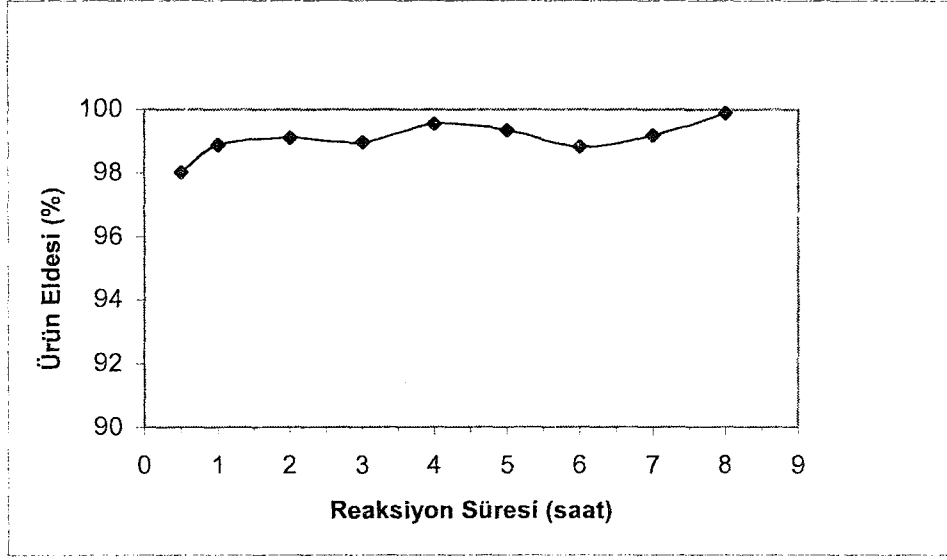
Yağ Türü	Reaksiyon Süresi	Ürün Eldesi (%)	Kinematik Viskozite (mm ² /s, 40°C)	Yoğunluk (g/cm ³ , 21°C)	Toplam Gliserol (%)	Serbest Gliserol (%)
Mısırözü	7	98,7	4,42	0,8811	0,07	0,03
Mısırözü	8	99,1	4,53	0,8805	0,02	0,01
Soya	0,5	99,5	4,28	0,8829	0,44	-
Soya	1	98,9	4,38	0,8826	0,13	0,08
Soya	2	99,7	4,44	0,8823	0,12	0,07
Soya	3	99,7	4,44	0,8822	0,11	0,04
Soya	4	99,4	4,25	0,8820	0,04	0,03
Soya	5	99,5	4,09	0,8816	0,07	0,002
Soya	6	99,9	4,10	0,8814	0,07	0,01
Soya	7	98,6	4,20	0,8813	0,04	0,02
Soya	8	99,1	4,07	0,8810	0,05	0,01
Kanola	0,5	99,5	4,65	0,8802	0,43	-
Kanola	1	98,7	4,76	0,8811	0,12	0,09
Kanola	2	99,5	4,84	0,8792	0,97	0,05
Kanola	3	99,0	4,70	0,8796	0,10	0,03
Kanola	4	99,9	4,71	0,8794	0,08	0,02
Kanola	5	99,7	4,47	0,8787	0,03	0,02
Kanola	6	98,8	5,05	0,8794	0,07	0,02
Kanola	7	98,7	4,31	0,8790	0,06	0,02
Kanola	8	98,7	4,77	0,8795	0,09	0,01
Fındık	0,5	98,3	4,46	0,8822	0,39	-
Fındık	1	98,2	4,32	0,8813	0,25	0,01
Fındık	2	99,5	4,58	0,8807	0,10	0,02
Fındık	3	99,8	4,34	0,8804	0,07	0,04
Fındık	4	99,6	4,50	0,8802	0,12	0,03
Fındık	5	99,6	4,45	0,8804	0,03	0,01
Fındık	6	98,3	4,27	0,8802	0,04	0,01
Fındık	7	99,0	4,41	0,8800	0,02	0,006

Tablo 7.3. (Devam) Reaksiyon Süresinin Etkileri.

Yağ Türü	Reaksiyon Süresi	Ürün Eldesi (%)	Kinematik Viskozite (mm ² /s, 40°C)	Yoğunluk (g/cm ³ , 21°C)	Toplam Gliserol (%)	Serbest Gliserol (%)
Fındık	8	99,2	4,30	0,8808	0,006	0,0002
Pamuk	0,5	95,37	5,06	0,8827	0,41	-
Pamuk	1	99,3	4,12	0,8813	0,36	-
Pamuk	2	98,0	4,66	0,8804	0,12	0,05
Pamuk	3	99,2	4,53	0,8810	0,05	0,02
Pamuk	4	98,1	4,54	0,8800	0,08	0,04
Pamuk	5	98,7	4,38	0,8797	0,06	0,02
Pamuk	6	98,5	4,22	0,8798	0,03	0,01
Pamuk	7	98,5	4,50	0,8798	0,09	0,02
Pamuk	8	99,5	4,26	0,8785	0,05	0,02

7.3.1. Reaksiyon süresinin ürün eldesi üzerindeki etkileri

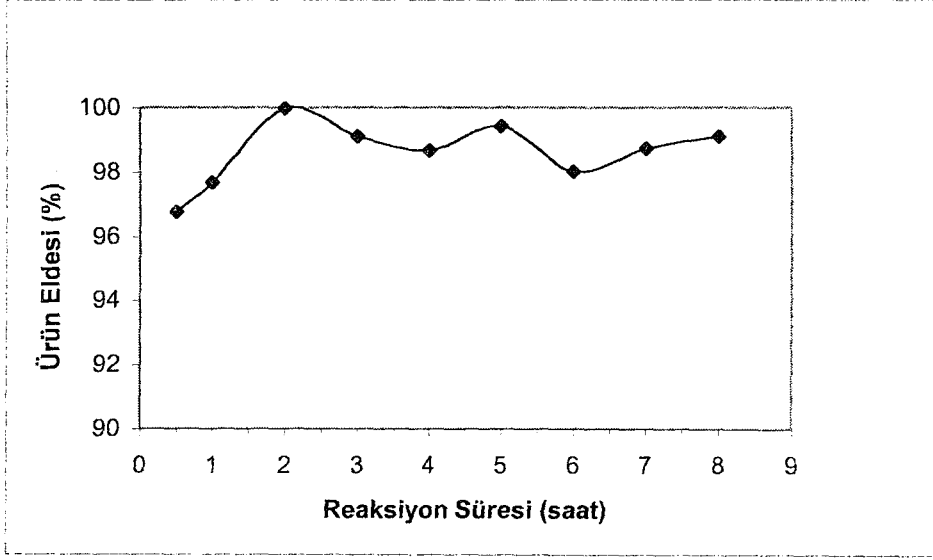
Ayçiçek yağının 6:1 metanol, %1 KOH ile oda sıcaklığındaki yarım saatlik reaksiyonuyla %98,01 olan yağdan biyodizele ürün eldesi süre bir saate çıkartıldığında %98,87'e sekiz saate çıkartıldığında ise %99,87'ye yükselmiştir. Yani birinci durumda %0,86 olan fark ikinci durumda %1 olmaktadır. Ayçiçek yağından biyodizel eldesinin reaksiyon süresiyle değişimi şekil 7.5'de görülmektedir. Şekilden de anlaşılacağı gibi, ayçiçek yağından yakıt dönüşüm reaksiyon süresiyle önemli bir değişim göstermemektedir. Ürün eldesini %1 artırmak için reaksiyon süresini yedi saat artırmak gerekmektedir.



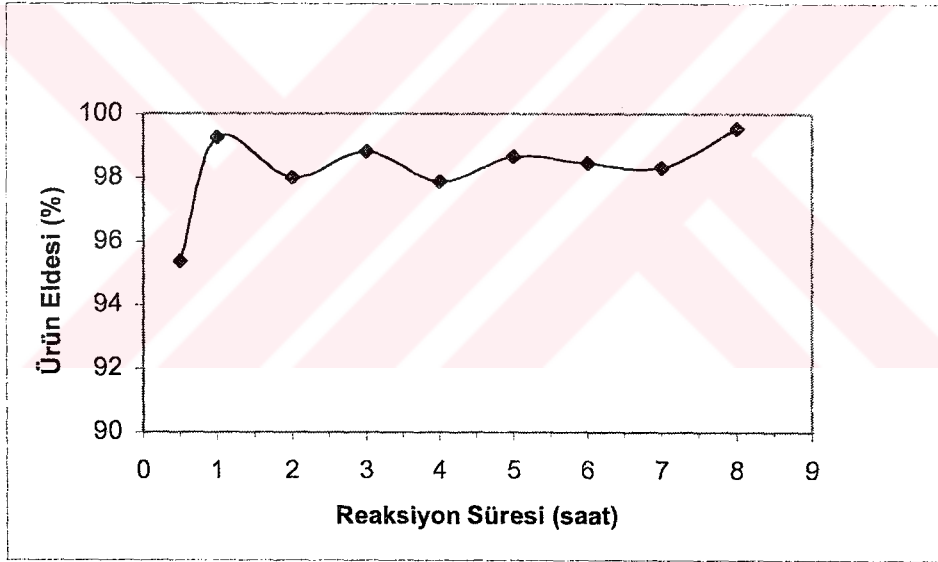
Şekil 7.5. Ayçiçek Yağından Ürün Eldesinin Reaksiyon Süresiyle Değişimi.

Mısır özü yağından biyodizel eldesi yarım saatlik reaksiyonda %96,75, bir saatlik reaksiyonda %97,68, iki saatlik reaksiyonda %99,97 olmuştur. Bu reaksiyon süresinin üzerindeki sürelerde dönüşüm fazla değişmemiş ve sekiz saat sonunda %99,10 dönüşüm elde edilmiştir (Şekil 7.6.).

Pamuk yağının ürün dönüşümü yarım saat sonunda diğer tüm yağlar içinde en düşük değer olarak %95,36 olmuştur. Bir saatlik reaksiyonda yaklaşık %5 artarak %99,27 olmuş ve bu sürenin üzerinde önemli bir değişiklik görülmemiştir. Sekiz saat sonunda %99,5 olarak gerçekleşmiştir (Şekil 7.7.).

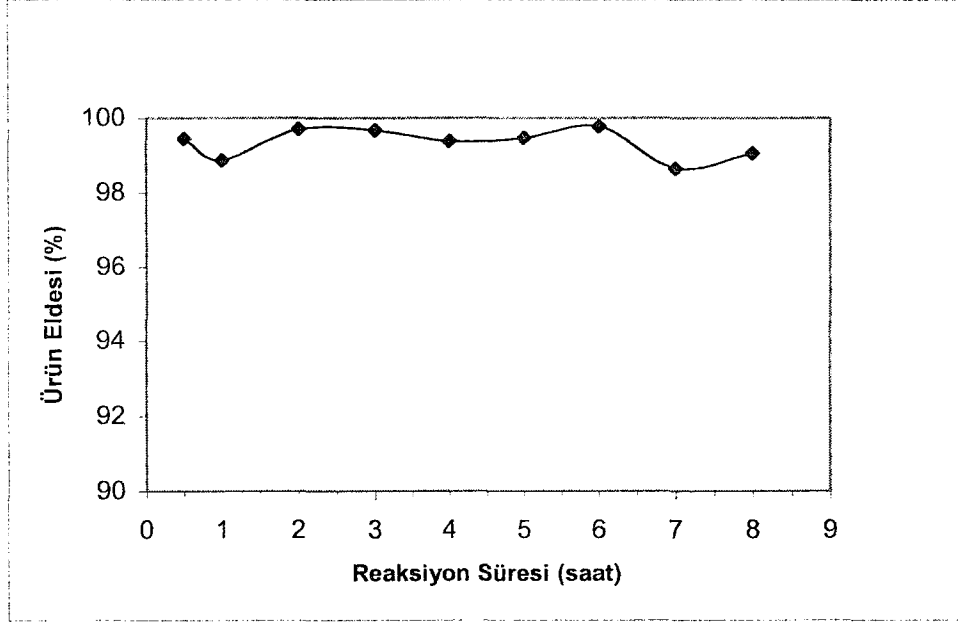


Şekil 7.6. Mısırzü Yağından Ürün Eldesinin Reaksiyon Süresiyle Değişimi.



Şekil 7.7. Pamuk Yağından Ürün Eldesinin Reaksiyon Süresiyle Değişimi.

Şekil 7.8'de görüldüğü gibi, hammadde olarak soya yağı kullanıldığında yarım saatlik reaksiyon ile bile %99 üzerinde dönüşüm elde edilebilmiştir. Ürün eldesinin reaksiyon süresiyle neredeyse sabit kaldığı söylenebilir. En yüksek yakıt eldesi ile en düşük arasındaki fark %1,14 olmuştur.

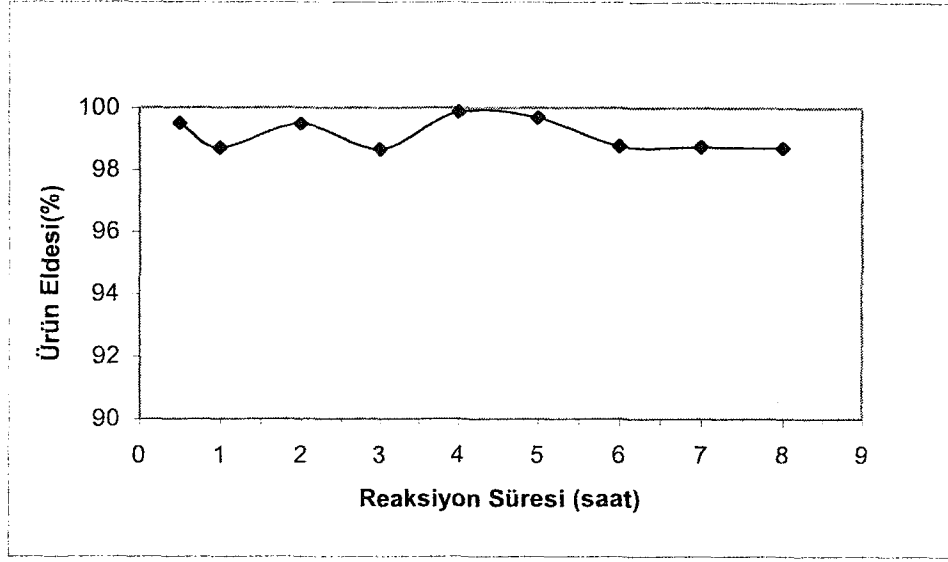


Şekil 7.8. Soya Yağından Ürün Eldesinin Reaksiyon Süresiyle Değişimi.

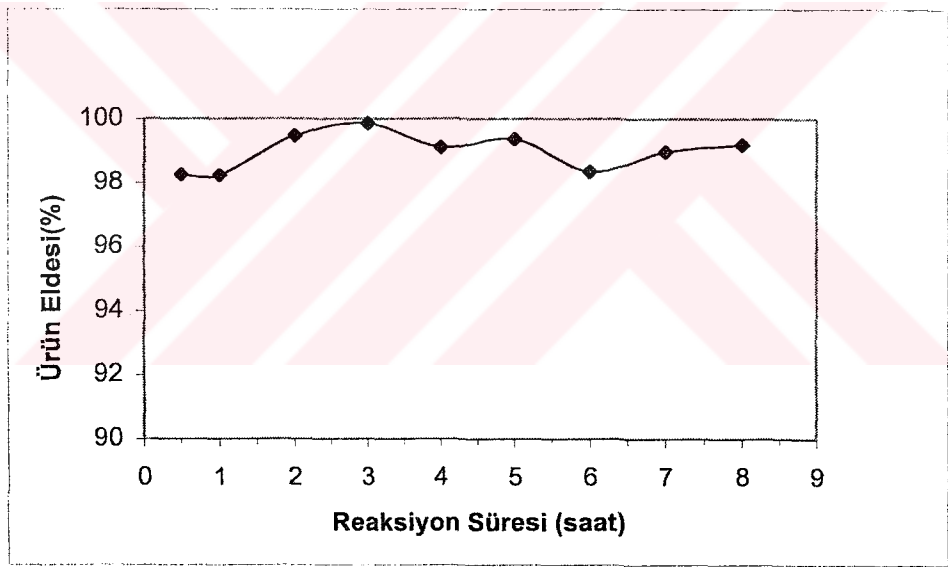
Avrupa ülkelerinde biyodizel üretiminde hammadde olarak çok büyük bir sıklıkla kanola (kolza) yağı kullanılmaktadır. Kanola yağı kullanımı durumunda ise, soya yağında olduğu gibi, biyodizel eldesi reaksiyon süresiyle önemli bir değişiklik göstermemiş, hatta altı, yedi ve sekiz saatlik reaksiyonlarda nerdeyse sabit kalmıştır. En yüksek dönüşüm dört saatlik reaksiyonda %99,86, en düşük dönüşüm ise %98,66 ile üç saatlik reaksiyonda gerçekleşmiştir. Bir saatlik reaksiyonun yakıt eldesi ile sekiz saatliğinki aynıdır (Şekil 7.9.).

Şekil 7.10'da gösterildiği gibi, fındık yağı için yarım saatlik reaksiyon sonucu ile (%98,26) bir saatlik reaksiyon sonucu (%98,25) hemen hemen aynıdır. Yağdan yakıt dönüşüm iki ve üç saatlik reaksiyonlarda bir miktar yükselmiş ve üç saat sonunda %99,86 olarak gerçekleşmiştir. Sekiz saatlik reaksiyon ile elde edilen dönüşüm oranı yarım ve bir saatlerdeki gibi %99,2 olmuştur.

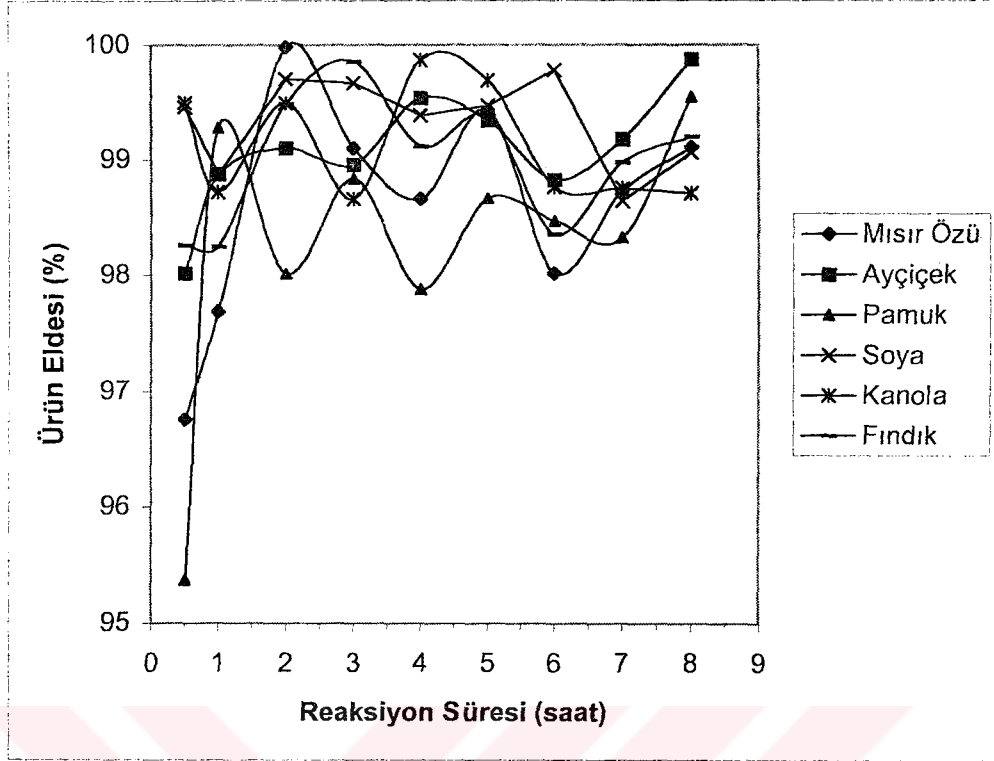
Şekil 7.11'de ise reaksiyon süresine bağlı olarak tüm bitkisel yağlardan biyodizel eldesindeki değişim bir grafik üzerinde görülebilir.



Şekil 7.9. Kanola Yağından Ürün Eldesinin Reaksiyon Süresiyle Değişimi.



Şekil 7.10. Fındık Yağından Ürün Eldesinin Reaksiyon Süresiyle Değişimi.



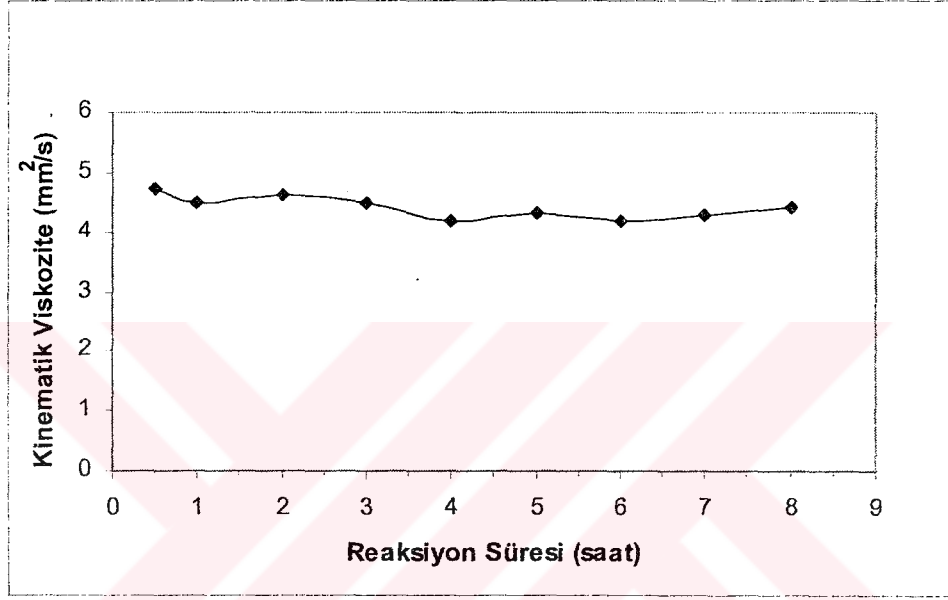
Şekil 7.11. Bitkisel Yağlardan Ürün Eldelerinin Reaksiyon Süresiyle Değişimi.

Şekilden de anlaşılacağı gibi soya haricinde tüm yağlardan biyodizel eldesi yarım saatlik reaksiyonda düşük çıkmış, reaksiyon süresi bir saate çıktığında yükselmiş ve diğer sürelerde kayda değer bir değişiklik görülmemiştir. Yakıt eldesi dikkate alındığında, bitkisel yağdan elde edilen biyodizel miktarını artırmak için reaksiyon süresini bir saatin üzerine çıkarmak ürün yüzdesini fazla etkilememektedir.

7.3.2. Reaksiyon süresinin kinematik viskozite üzerindeki etkileri

Üretilen biyodizelin viskozitesi, atomizasyon kalitesini ve enjektörden çıkan yakıt damlacığının çapını belirleyecektir. Bu ise direk olarak yanma performansına ve uzun vadede motor ömrüne etki etmektedir. Zaten transesterifikasyon işleminin amacı da trigliseritlerin, direk olarak kullanılamamalarına yol açan, yüksek viskozitelerini makul değerlere çekebilmektir. 6:1 metanol, %1 KOH ile oda sıcaklığındaki reaksiyonlarla üretilen biyodizel yakıtlarının viskozitelerinin reaksiyon sürelerine göre aldıkları değerler Tablo 7.3'de gösterilmektedir.

Ayçiçek yağından elde edilen biyodizelin (BDAY) viskozitesi yarım saatlik reaksiyonla elde edildiğinde 4,72 mm²/s olarak saptanmıştır. Reaksiyon süresi bir saat olduğunda viskozite 4,49 mm²/s'ye düşmüş ve diğer tüm reaksiyonlarda neredeyse sabit kalmış ve sekiz saat için 4,43 mm²/s olarak gerçekleşmiştir. En büyük fark dahi 0,44 mm²/s'yi geçmemekte ve yarım saatlik reaksiyonla dahi standardı yakalamaktadır (Şekil 7.12).

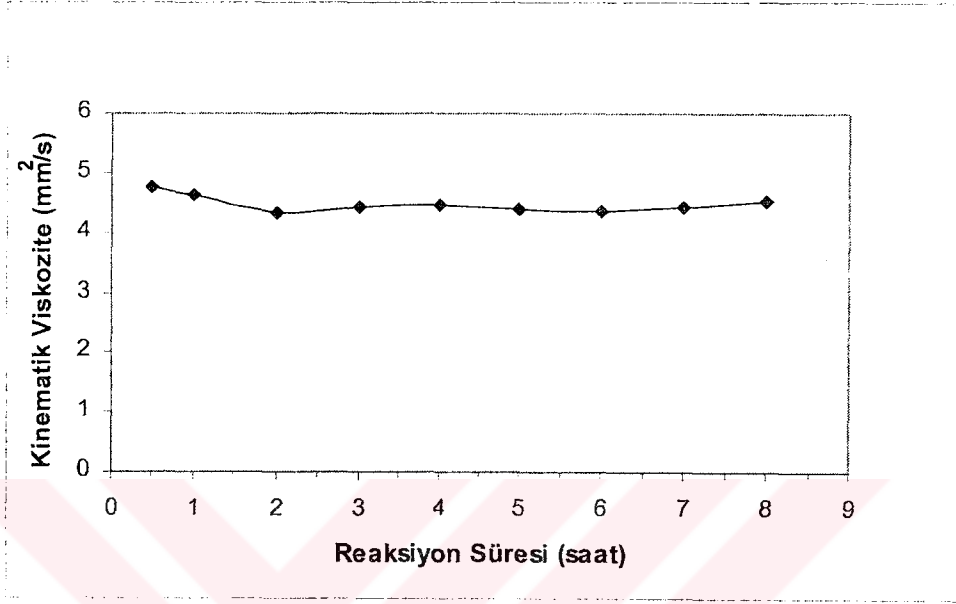


Şekil 7.12. BDAY Viskozitesinin Reaksiyon Süresiyle Değişimi.

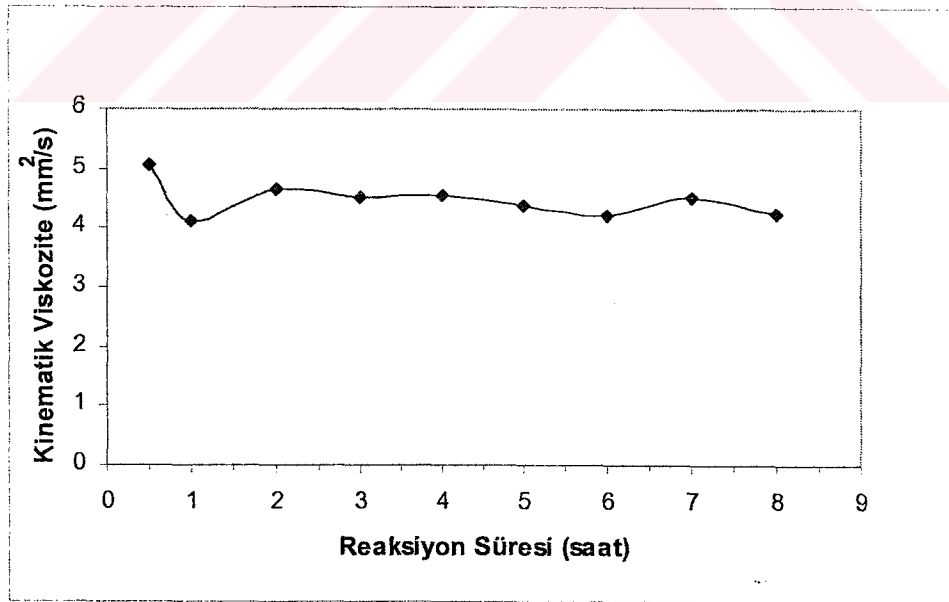
Şekil 7.13'de de görüldüğü gibi, mısırözü yağı kökenli biyodizelin (BDMY) viskozitesi en yüksek değerini 4,75 mm²/s ile yarım saatlik transesterifikasyon sonucu almıştır. Bir ve iki saatlik reaksiyonlarla düşmüş daha sonra ise bir miktar artmıştır. Sekiz saatlik reaksiyonla üretilen yakıtın viskozitesi iki saatlik reaksiyon ile üretilenden 0,22 mm²/s daha fazladır.

Ürün eldesinden de hatırlanacağı üzere, pamuk yağının alkol ile reaksiyona girmesi diğer yağlara göre biraz daha geç gerçekleşmekte ve yarım saatlik reaksiyonlar içerisinde en düşük yakıt eldesi pamuk yağı için gerçekleşmekteydi. Bu sonuçla tutarlı bir şekilde yarım saat süren reaksiyon ile üretilen tüm yakıtlar içerisinde en yüksek viskozite değeri 5,06 mm²/s ile pamuk yağı biyodizeli (BDPY) için ölçülmüştür. Bu değer Amerikan biyodizel standardına uymakla birlikte Avrupa

standartında verilen sınırı aşmaktadır. Reaksiyon bir saate çıktığında viskozite 4,11 mm^2/s 'ye düşmüş ve bundan sonraki hiçbir sürede bu değerin altına inmemiştir (Şekil 7.14).



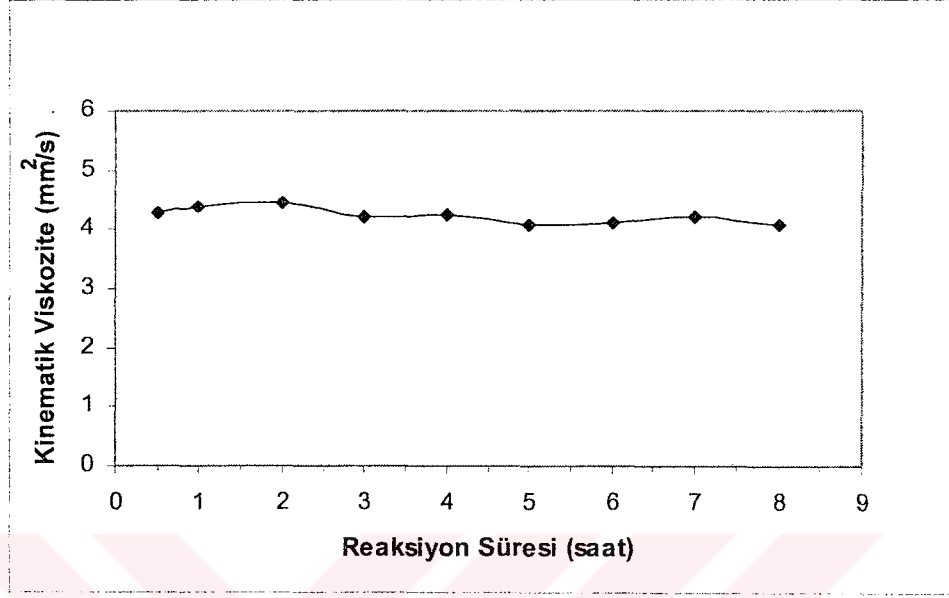
Şekil 7.13. BDMY Viskozitesinin Reaksiyon Süresiyle Değişimi.



Şekil 7.14. BDPY Viskozitesinin Reaksiyon Süresiyle Değişimi.

Biyodizel yakıtı soya yağından üretildiğinde (BDSY), viskozite yarım saatlik reaksiyon ile 4,28 mm^2/s olmuş, bundan sonraki iki reaksiyonda artma eğilimi

göstermiş; fakat daha sonra düşerek sekiz saat sonunda 4,06 mm²/s ile en düşük değerini almıştır.

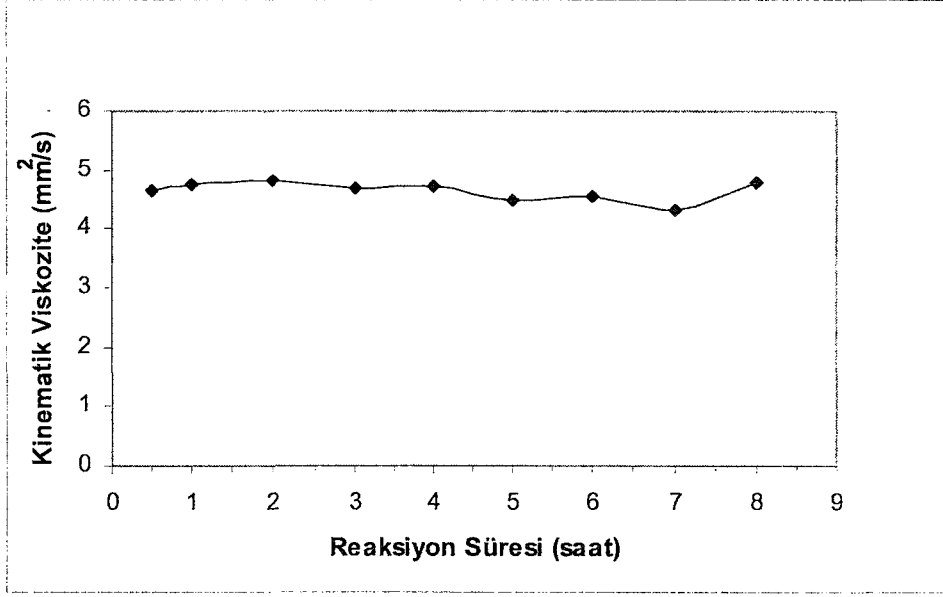


Şekil 7.15. BDSY Viskozitesinin Reaksiyon Süresiyle Değişimi

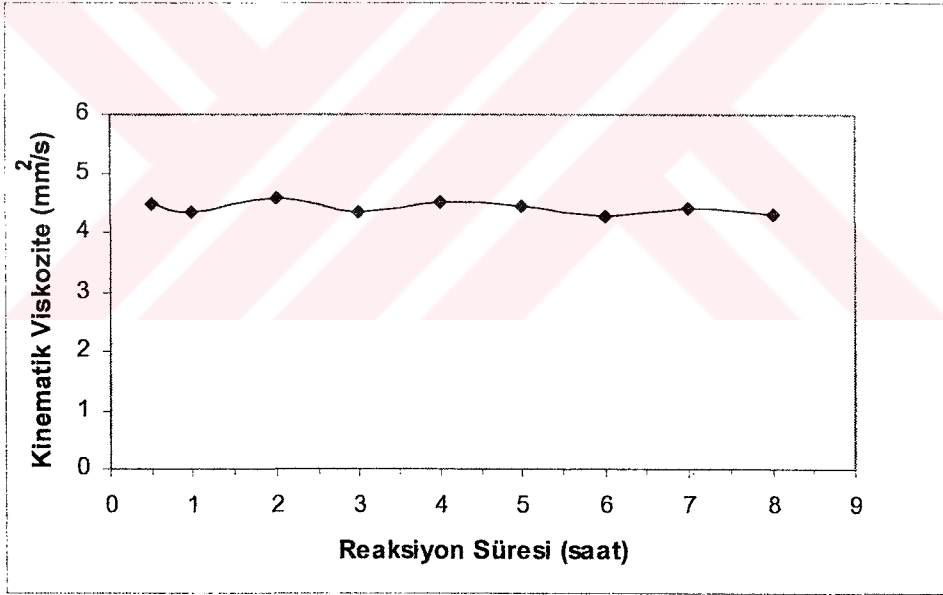
Kanola yağı biyodizelinin (BDKY) viskozitesi ise yarım saat sonunda 4,65 mm²/s iken reaksiyon süresi bir saate çıkartıldığında viskozite bir miktar artarak 4,75 mm²/s olmuştur. Daha sonraki değerlerde genel olarak azalma eğilimi göstermiş; fakat sekiz saatlik reaksiyon sonucunda yeniden artarak 4,77 mm²/s değerini almıştır (Şekil 7.16.).

Şekil 7.17'den de anlaşılacağı gibi, fındık yağından üretilen yakıtın (BDFY) viskozite değerleri reaksiyon süresi ile neredeyse sabit kalmıştır. Yarım saatlik reaksiyon ile sekiz saatlik reaksiyon ürünlerinin viskozite değerleri arasındaki fark yalnızca 0,16 mm²/s olarak belirlenmiştir.

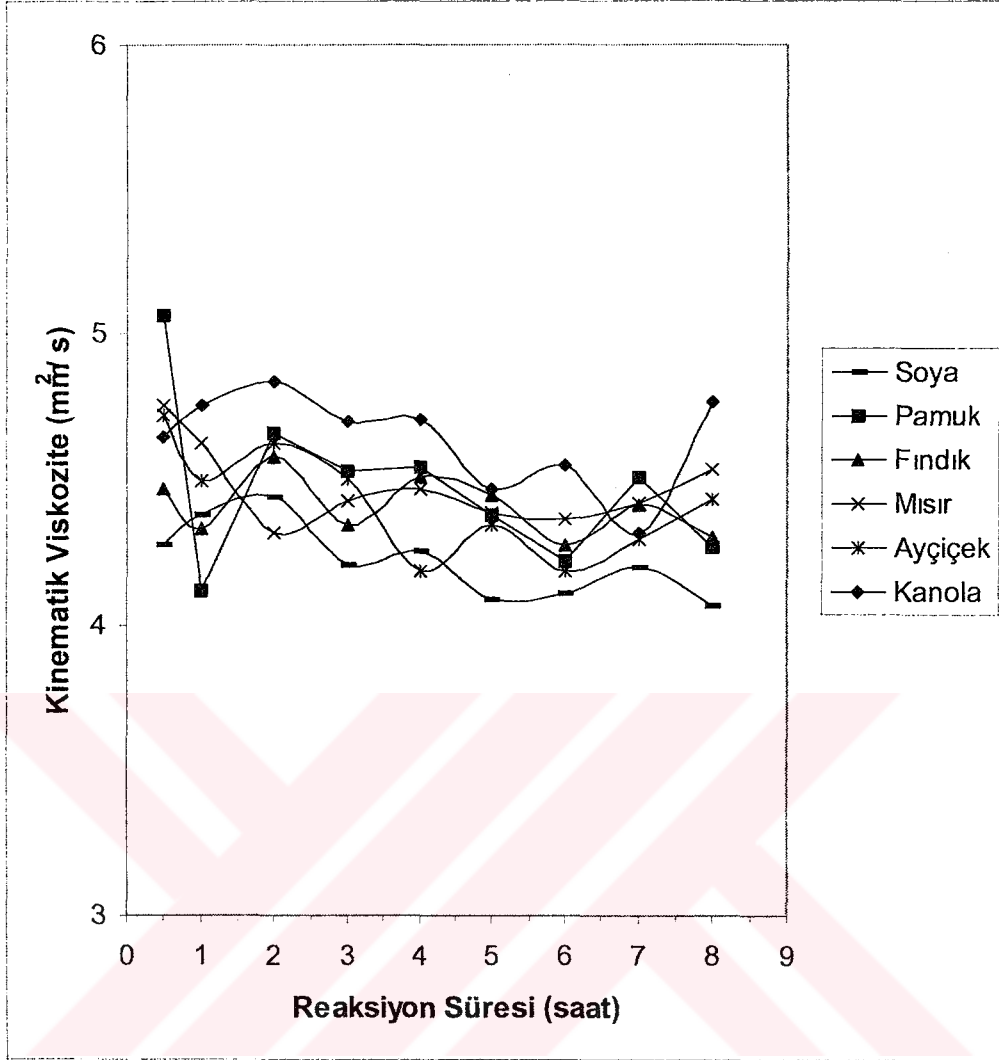
Şekil 7.18 de ise yukarıda sözü edilen altı farklı bitkisel yağdan üretilen biyodizel yakıtlarının viskozite değerlerinin reaksiyon süresine bağlı olarak değişmesi bir grafik üzerinde toplanmıştır.



Şekil 7.16. BDKY Viskozitesinin Reaksiyon Süresiyle Değişimi.



Şekil 7.17. BDFY Viskozitesinin Reaksiyon Süresiyle Değişimi.



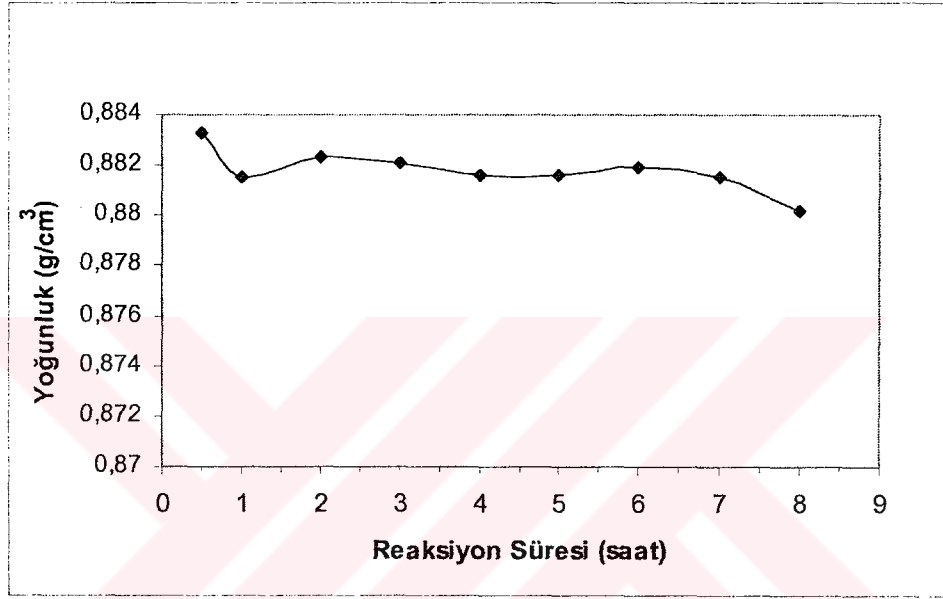
Şekil 7.18. Farklı Biyodizellerin Viskozitelerinin Reaksiyon Süresiyle Değişimi.

7.3.3. Reaksiyon süresinin yoğunluk üzerindeki etkileri

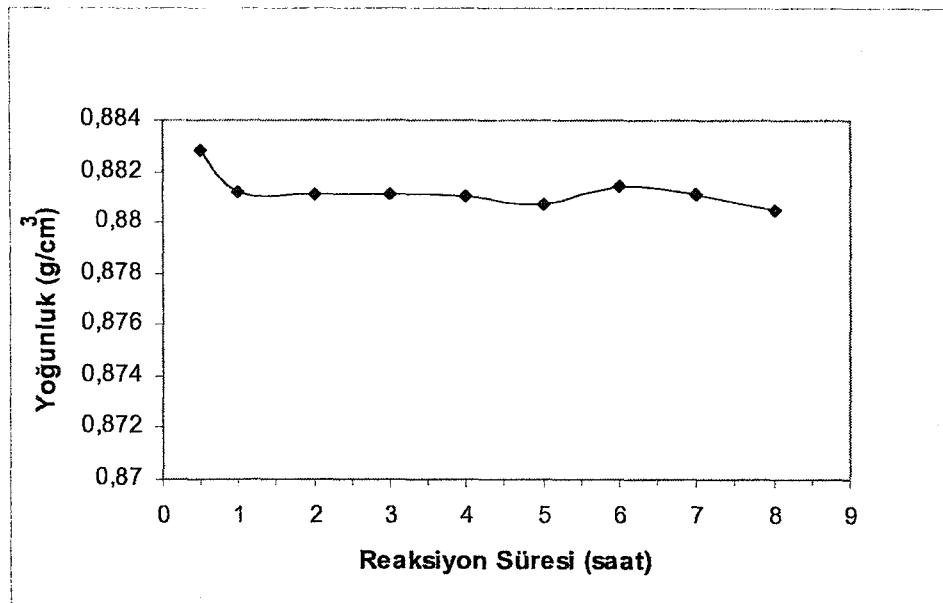
Yakıtın yoğunluk değeri, enjektörden çıkan yakıt demetinin tekrar parçalanması üzerinde etkili olmaktadır. Aynı zamanda, yakıt yoğunluğu arttıkça yanma odasına hacimsel bazda daha fazla yakıt gönderilmektedir. Tablo 7.3'ten de anlaşılacağı gibi; biyodizel yoğunluğu, $0,86 \text{ g/cm}^3$ olan motorin yoğunluğundan daha fazladır.

BDAY'nin yoğunluk değeri en yüksek değerini $0,8833 \text{ g/cm}^3$ ile yarım saatlik reaksiyon sonunda almış, bu sürenin üzerindeki reaksiyonlarda ise iki saatlik reaksiyon haricinde süreyle doğru orantılı olarak azalmıştır. En düşük değer sekiz saatlik reaksiyon sonunda $0,8802 \text{ g/cm}^3$ olmuştur (Şekil 7.19).

Şekil 7.20’de görüldüğü üzere, yarım saatlik transesterifikasyon ile üretilen BDMY’nin yoğunluğu $0,8828 \text{ g/cm}^3$ ’dür. Reaksiyon süresi bir saate çıkartıldığında ise yoğunluk $0,8812 \text{ g/cm}^3$ ’e gerilemiştir. Bu değerden sonra nerdeyse sabit kalmış, altı saatlik reaksiyon sonucunda bir miktarda artsa da daha sonra tekrar azalarak sekiz saat sonunda $0,8805 \text{ g/cm}^3$ ile en düşük değerini almıştır.

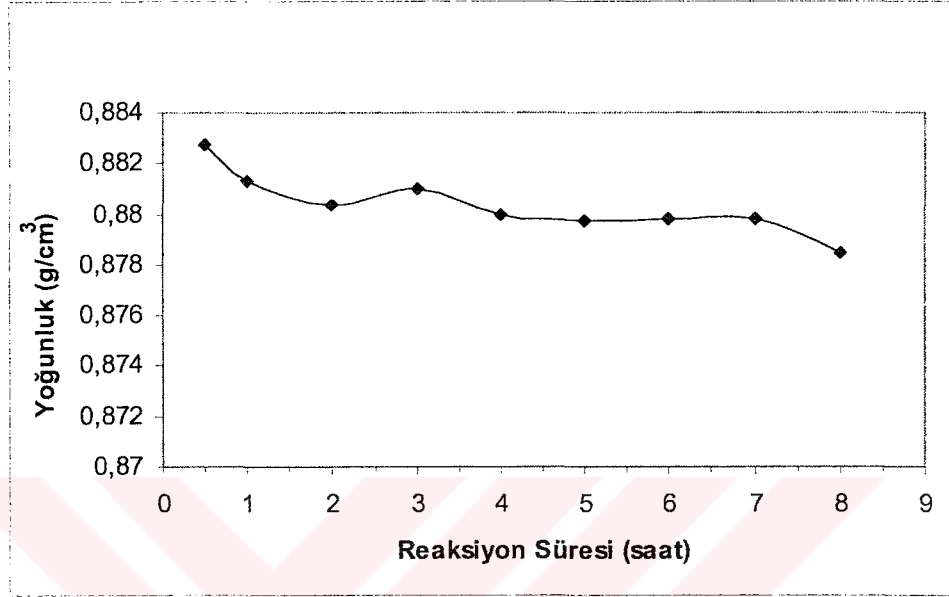


Şekil 7.19. BDAY Yoğunluğunun Reaksiyon Süresiyle Değişimi.



Şekil 7.20. BDMY Yoğunluğunun Reaksiyon Süresiyle Değişimi.

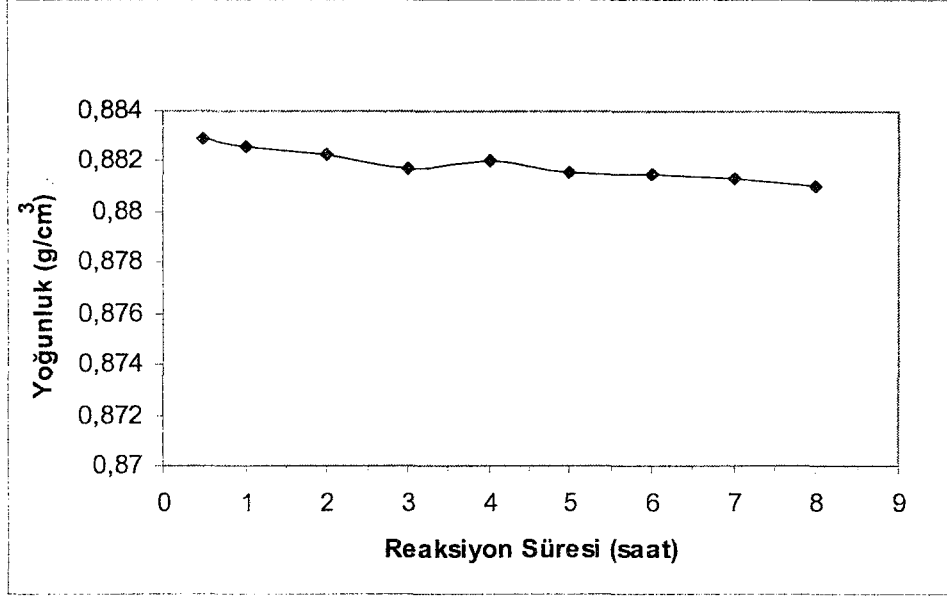
BDPY yoğunluk değeri reaksiyon süresi arttıkça azalmıştır. İstisna olarak iki saat sonunda $0,8804 \text{ g/cm}^3$ olan yoğunluğun, reaksiyon üç saate çıkartıldığında $0,8810 \text{ g/cm}^3$ 'e yükselmiş olmasıdır (Şekil 7.21).



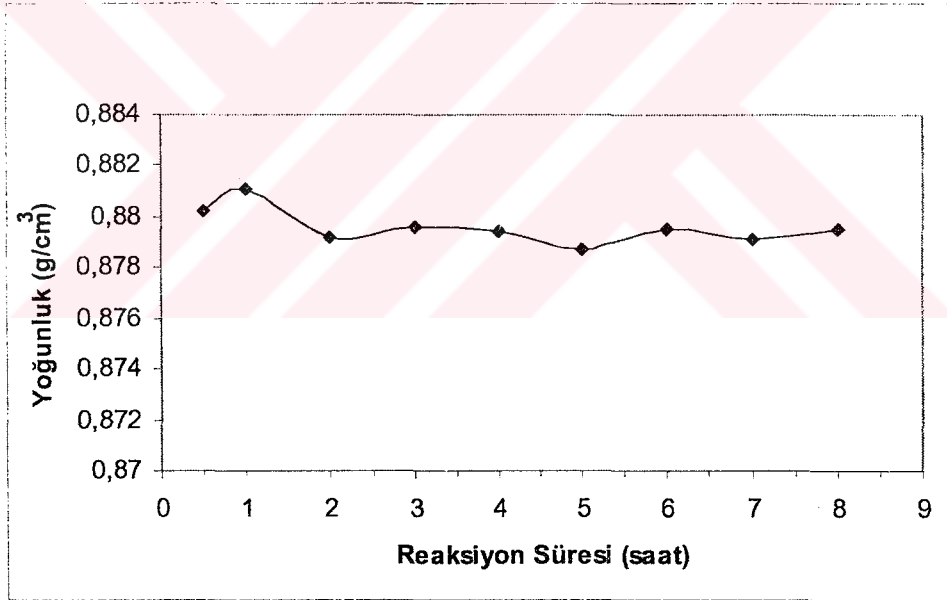
Şekil 7.21. BDPY Yoğunluğunun Reaksiyon Süresiyle Değişimi.

Üretilen tüm biyodizel yakıtları içersinde yoğunluk değerinin transesterifikasyon süresiyle düşüşü en belirgin olarak BDSY'de görülmektedir (Şekil 7.22). Yoğunluk hemen hemen lineer olarak azalmış ve sekiz saatlik reaksiyon sonucunda minimum olmuştur.

Şekil 7.23'de görüldüğü gibi; BDKY için yarım saatlik reaksiyon ile $0,8802 \text{ g/cm}^3$ olarak ölçülen yoğunluk, süre bir saate çıktığında $0,8811 \text{ g/cm}^3$ 'e yükselmiştir. İki saat sonunda ise $0,8792 \text{ g/cm}^3$ ile önemli bir düşüş göstermiş; fakat bundan sonra dalgalanmıştır. Sekiz saat sonunda elde edilen yakıt ile üç saat sonunda elde edilen yakıtın yoğunluğu yaklaşık olarak aynıdır.

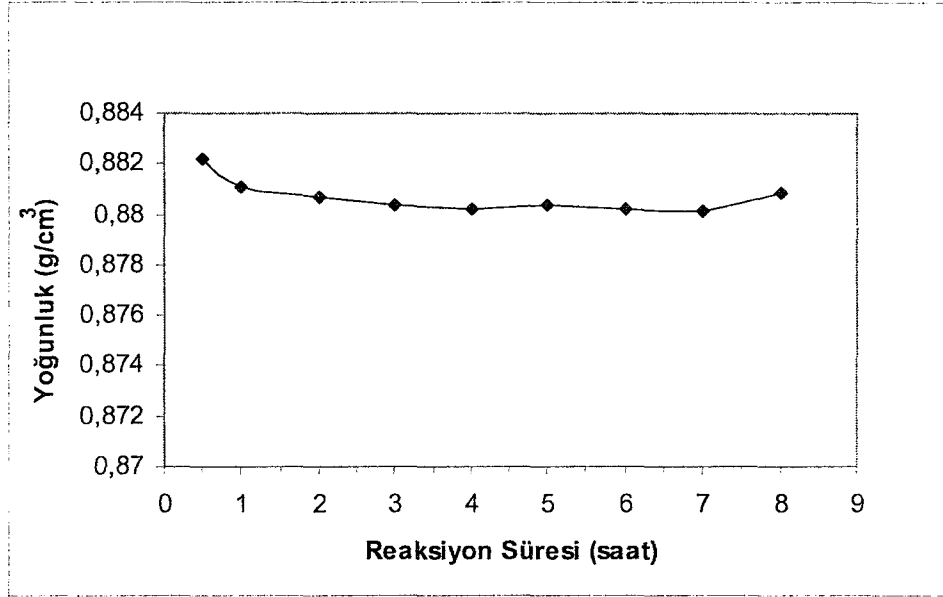


Şekil 7.22. BDSY Yoğunluğunun Reaksiyon Süresiyle Değişimi.



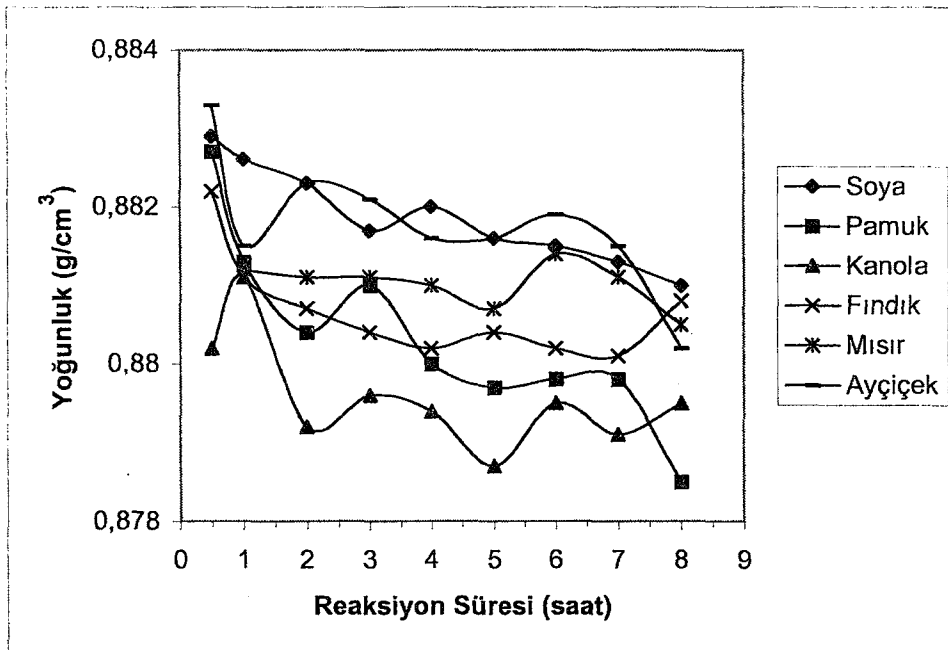
Şekil 7.23. BDKY Yoğunluğunun Reaksiyon Süresiyle Değişimi.

BDFY'nin yoğunluğu yarım saat süren transesterifikasyon ile üretildiğinde 0,8822 g/cm³ olmuş, bundan sonra ise süre artırdıkça azalmıştır. Bununla birlikte sekiz saatlik reaksiyon sonunda beklenmedik bir şekilde artarak 0,8808 g/cm³ ile en yüksek üçüncü değerini almıştır (Şekil 7.24).



Şekil 7.24. BDFY Yoğunluğunun Reaksiyon Süresiyle Değişimi.

Şekil 7.25’de, altı farklı bitkisel yağdan üretilen biyodizel yakıtlarının yoğunluk değişimi bir arada gösterilmektedir. Şekilden de anlaşılacağı gibi, en yüksek yoğunluk ayçiçek, en düşük yoğunluk ise kanola kökenli yakıtlarda ölçülmüştür. Reaksiyon süresi yedi saatten sekiz saate çıkartıldığında sadece fındık ve kanola yağlarından üretilen biyodizel yakıtlarının yoğunluğu artmıştır.

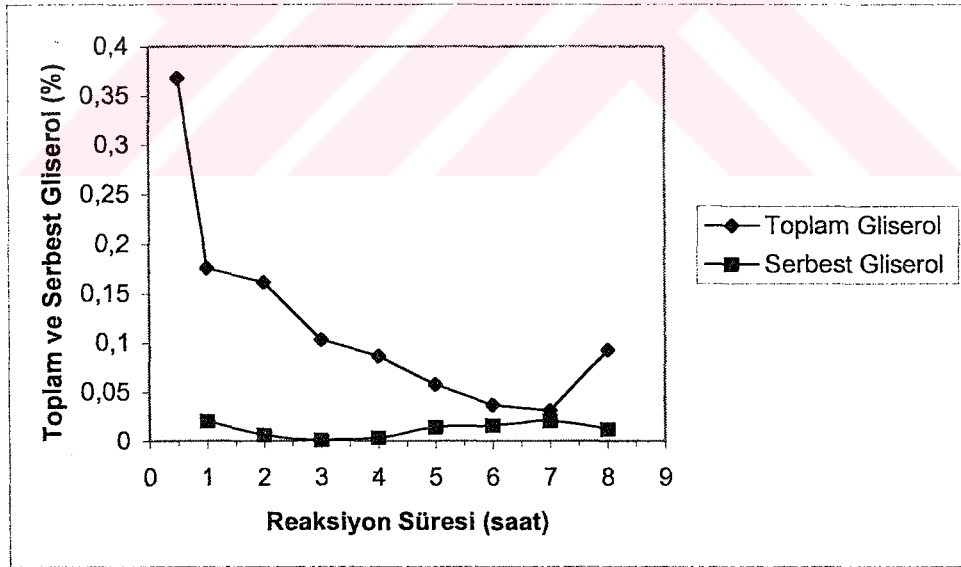


Şekil 7.25. Farklı Biyodizellerin Yoğunluklarının Reaksiyon Süresiyle Değişimi.

7.3.4. Reaksiyon süresinin toplam ve serbest gliserol üzerindeki etkileri

Bu kısımda, transesterifikasyon reaksiyonunun tamlığını gösteren toplam (TG) ve serbest (SG) gliserol değerlerinin reaksiyona süresine bağlı olarak nasıl değişim gösterdikleri her bir biyodizel yakıtı için ayrı ayrı verilecektir. Bu değerler aynı zamanda tablo 7.3’de de gösterilmektedir.

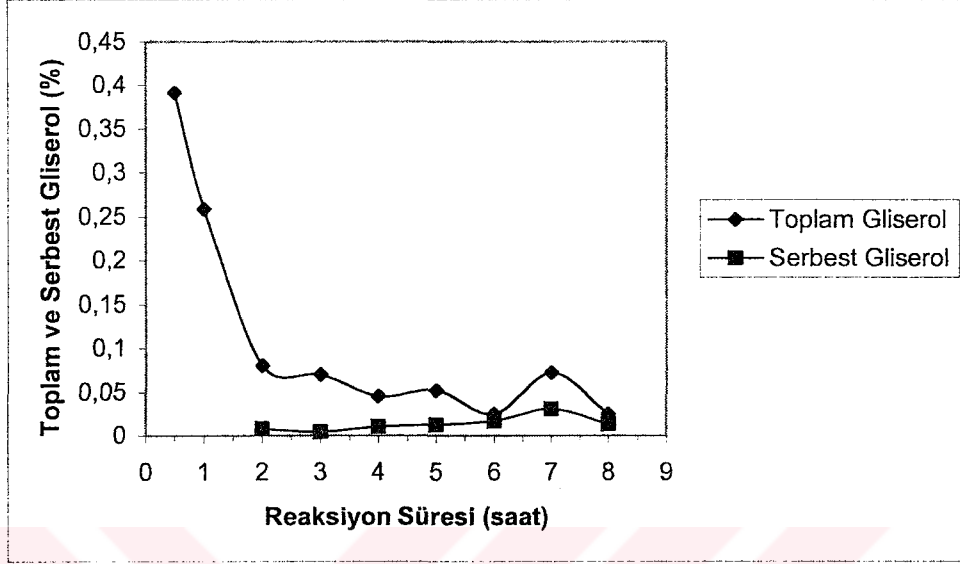
BDAY, toplam gliserol değeri yarım saat süren reaksiyon sonunda %0,3685 olmuş yani standartlarda verilen sınır değerlerini aşmıştır. Bu nedenle bu yakıtın serbest gliserol değeri ölçülmemiş, toplam gliserol değeriyle yakıt kalitesinde olmadığı anlaşılmıştır. Yarım saatten sonra reaksiyon süresi artırıldığında toplam gliserol değeri düşmüş yalnızca sekiz saatlik reaksiyonda kısmen artmıştır. Bilindiği gibi transesterifikasyon tersinir bir mekanizmaya sahiptir. Bu artış bununla açıklanabilir. Serbest gliserol reaksiyon süresiyle dalgalanma göstermiş; fakat hiçbir durumda %0,02 sınırını aşmamıştır (Şekil 7.27).



Şekil 7.26. BDAY TG ve SG Değerlerinin Reaksiyon Süresiyle Değişimi.

BDMY toplam gliserol değeri yarım ve bir saatlik reaksiyonların her ikisi içinde yüksek çıkarak standart değerini aşmıştır. Bu yarım saatlik reaksiyon için beklenen bir sonuç olsa da bir saatlik reaksiyon için şaşırtıcıdır. Serbest gliserol ise bütün reaksiyon sürelerinde yakıt standardını yakalamıştır. Yedi saatlik reaksiyon sonunda

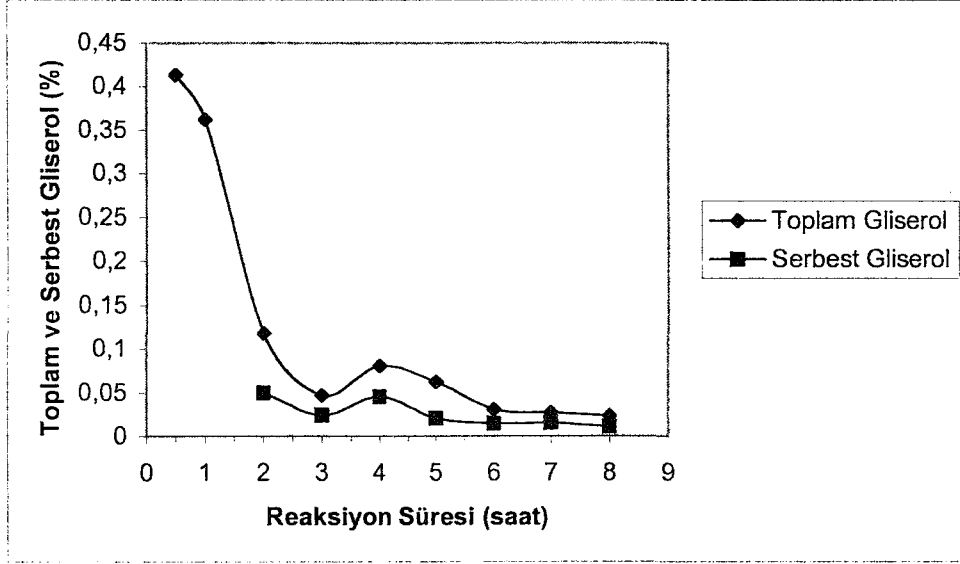
toplam ve serbest gliserol değerlerinin birlikte yükselmeleri dikkat çekicidir (Şekil 7.27).



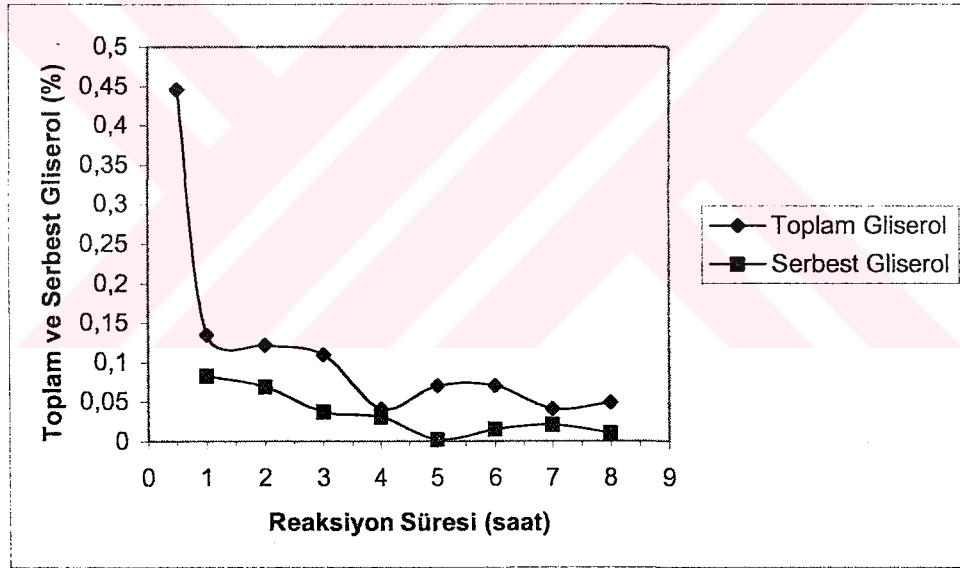
Şekil 7.27. BDMY TG ve SG Değerlerinin Reaksiyon Süresiyle Değişimi.

BDPY yakıtının toplam gliserol değeri, şekil 7.28’de de görüldüğü gibi, yarım ve bir saatlik reaksiyonlarla standardı yakalayamamıştır. Dikkat çekici olan bu iki süre arasındaki toplam gliserol farkının oldukça düşük olmasıdır (%0,05). Serbest gliseroldeki değişim toplam gliserol ile uyum göstermektedir. Toplam gliserol sınırı aşılmassa da iki ve dört saatlik reaksiyonlarda serbest gliserol yüksek çıkmaktadır.

Şekil 7.29’da görüldüğü üzere, yarım saatlik reaksiyon ile elde edilen BDSY’nin toplam gliserolü standardın çok üzerindedir. Bununla birlikte reaksiyon süresi bir saat olunca toplam gliserol %0,1346’ya düşmüş ve bundan sonra tüm reaksiyonlarda sınır değer aşılmamıştır. Serbest gliserol incelendiğinde ise ancak beşinci saatte yakıt kalitesinin yakalandığı anlaşılmaktadır. Dört saatlik reaksiyon ile üretilen yakıtın toplam ve serbest gliserol değerlerinin nerdeyse eşit olması dikkat çekicidir.



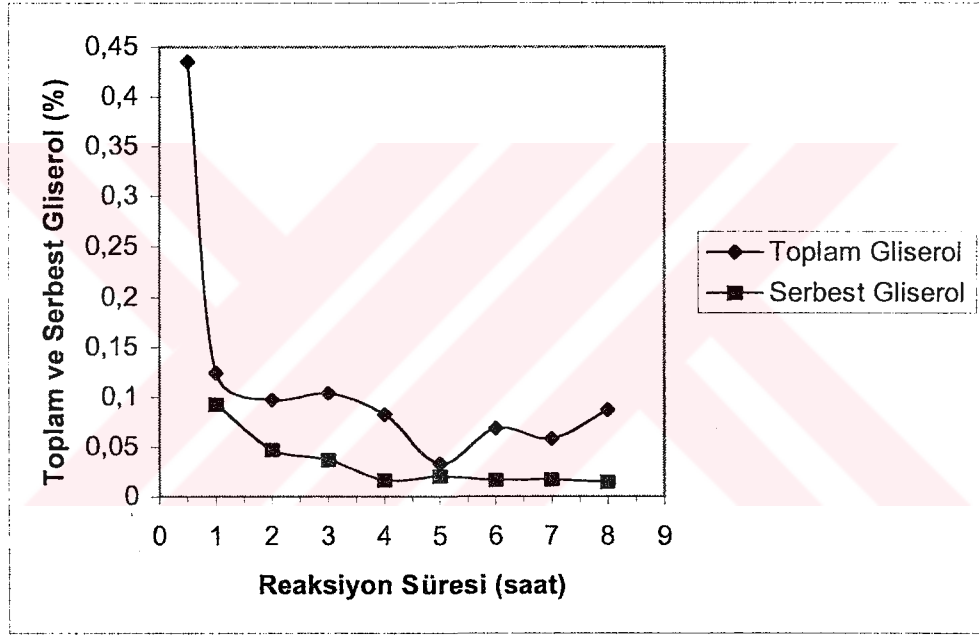
Şekil 7.28. BDPY TG ve SG Değerlerinin Reaksiyon Süresiyle Değişimi



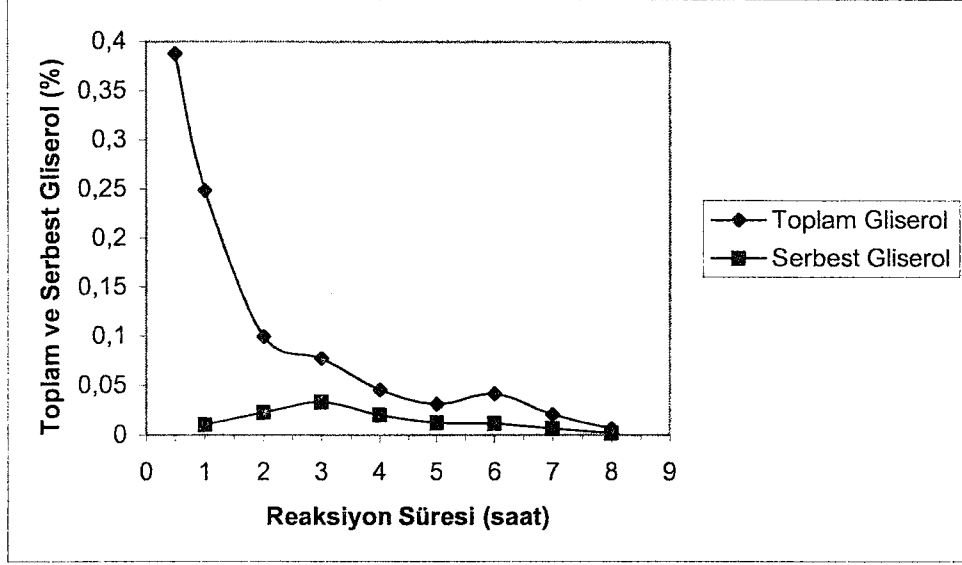
Şekil 7.29. BDSY TG ve SG Değerlerinin Reaksiyon Süresiyle Değişimi.

BDKY yakıtlarının toplam gliserol değeri sadece yarım saat sonunda %0,4355 ile sınır değerini aşmıştır. Grafik incelendiğinde toplam gliserolün, beş saatlik reaksiyona kadar düştüğü; ancak bu andan itibaren artma eğiliminde olduğu görülmektedir. Serbest gliserol ise ancak dördüncü saatte %0,02 değerinin altına düşebilmiş ve daha sonra bu sınır aşılmamıştır (Şekil 7.30).

BDFY'nin toplam gliserol değeri yarım saat sonunda %0,3876 olarak tespit edilmiştir. Bir saatlik reaksiyon sonucunda da, diğer yağlarda görülen kadar büyük bir düşüş gerçekleşmemiştir. %0,2485 ile Amerika biyodizel standardında verilen değer aşılmış ancak Avrupa standardı gerçekleştirilmiştir. Bununla birlikte transesterifikasyon süresi arttıkça toplam gliserol azalmıştır. En düşük değerlerine yedi ve sekiz saatler sonunda ulaşmıştır. Serbest gliserol incelendiğinde ise yalnızca üç saatlik reaksiyon ile sınır değerin aşıldığı görülmektedir. Toplam gliserol ile uyumlu bir şekilde, serbest gliserol de yedi ve sekiz saat sonunda çok küçük değerlere inmiştir (Şekil 7.31).

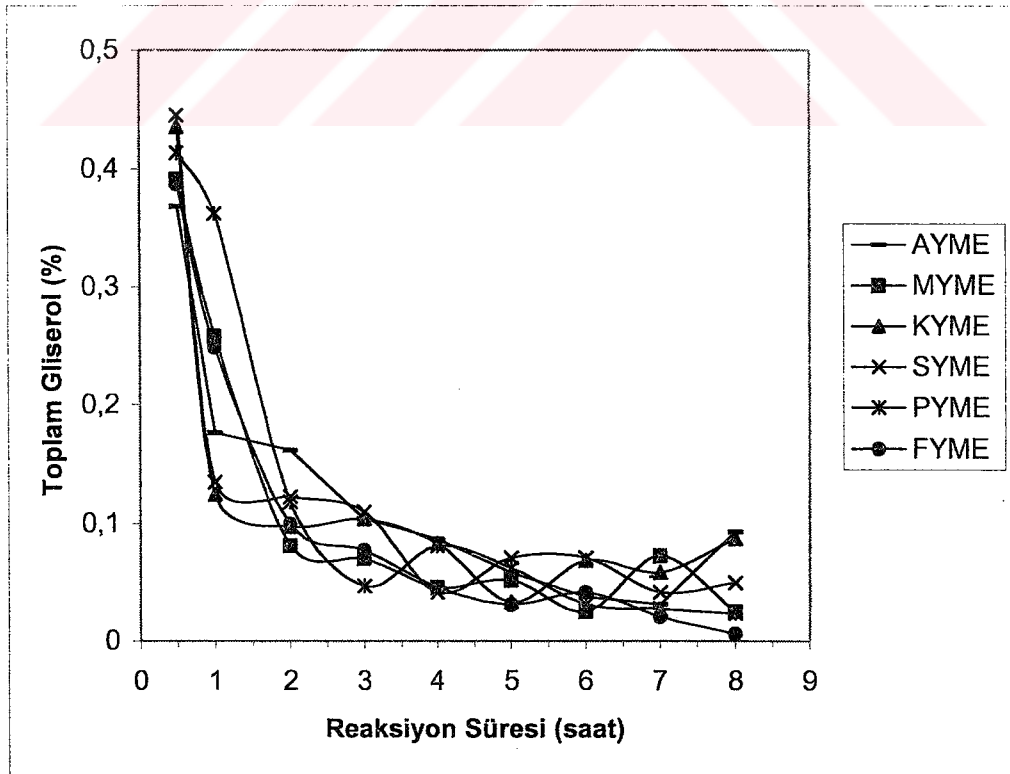


Şekil 7.30. BDKY TG ve SG Değerlerinin Reaksiyon Süresiyle Değişimi.

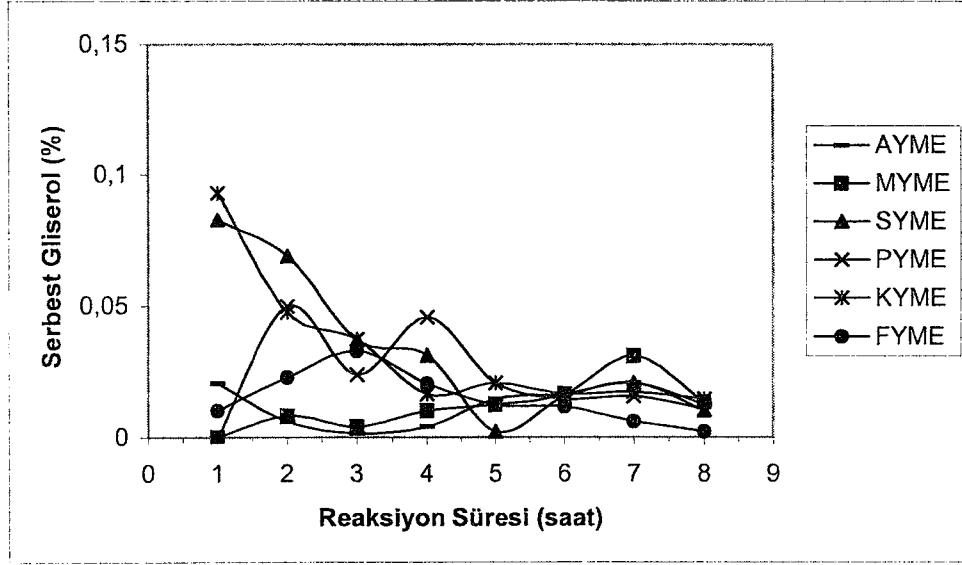


Şekil 7.31. BDFY TG ve SG Değerlerinin Reaksiyon Süresiyle Değişimi.

Yukarıda birbirinden bağımsız olarak anlatılan biyodizel yakıtlarının toplam ve serbest gliserol değerlerinin reaksiyon süresine bağlı olarak değişimleri Şekil 7.32. ve Şekil 7.33’de bir grafik üzerinde toplu olarak görülebilir.



Şekil 7.32. Farklı Biyodizellerin TG Değerlerinin Reaksiyon Süresiyle Değişimi.



Şekil 7.33. Farklı Biyodizellerin SG Değerlerinin Reaksiyon Süresiyle Değişimi.

Bu sonuçlardan da anlaşılacağı üzere, hiçbir biyodizel yakıtının toplam gliserol değeri yarım saatlik transesterifikasyon ile standardı yakalayamamıştır. Bir saat sonunda ayçiçek ve fındık yağlarından üretilen biyodizeller, sınırın altında kalmıştır. Pamuk ve mısır özü yağları ise bir saatlik reaksiyonla dahi standartlara uyan yakıtı dönüştürülemedi. Serbest gliserol değerleri ise reaksiyon süresiyle dalgalanma gösterse de genellikle bir saat sonunda standardı yakalamıştır.

7.3.4. Reaksiyon süresinin donma noktası üzerindeki etkileri

Literatür incelendiğinde biyodizel yakıtlarının soğuk sıcaklık akış özelliklerinin, motorine oranla, çok daha kötü olduğu görülmektedir. Bu biyodizelin ticari manada geniş ölçekli olarak kullanımının önündeki en büyük engellerden biridir.

Nitekim üretilen yakıtların donma noktalarının özellikle kış kullanımı için kabul edilemeyecek kadar yüksek olduğu saptanmıştır. Bu sıcaklık değerlerine kışın çok çabuk ulaşılabilecektir. Bunun sonucunda ise yakıt kristalleşmeye başlayacak, filtreyi tıkayacak ve bir süre sonra pompalanamayacaktır.

Özellikle pamuk yağından üretilen biyodizellerin donma noktaları 5 °C civarındadır. Bu çok yüksek bir değerdir. Pamuk yağından üretilen yakıtların buzdolabında depolanırken tamamıyla katı halde oldukları gözlemlenmiştir. Biyodizelin donma

noktası üzerinde üretildiği yağın önemli bir etkisi vardır. Pamuk yağının doymuş yağ asidi içeriği diğer yağlara oranla daha fazladır. Bu nedenle pamuk yağından elde edilen biyodizel yakıtlarının yüksek donma noktalarına sahip olmaları doğal bir sonuçtur. Tablo 7.4’de araştırmada üretilen biyodizel yakıtlarının donma noktalarının reaksiyon süresine bağlı olarak değişimleri görülmektedir.

Tabloda görülen yakıtlar haricinde, ayçiçek yağından 1-bütanol ve H₂SO₄ katalizör ile kırk sekiz saatlik reaksiyon sonucunda üretilen yakıtın donma noktası 1,0 °C olarak tespit edilmiştir.

Ayçiçek yağından 2-propanol kullanılarak üretilen yakıtların toplam gliserol değerlerinin %0,25 değerini geçmesi nedeniyle donma noktası ölçümleri yapılmamıştır; çünkü bu değerleriyle yakıt kalitesinde olmadıkları anlaşılmaktadır. Bununla birlikte, 2-propanol ile üretilen biyodizel yakıtlarının soğuk akış özelliklerinin diğer düz zincirli alkoller oranla çok daha iyi olduğunu belirten çalışmalar bulunmaktadır (Lee 1995, Wang 2003).

Tablo 7.4. Biyodizel Yakıtlarının Donma Noktalarının (°C) Reaksiyon Süresiyle Değişimi.

Reaksiyon Süresi (Saat)	1	2	3	4	5	6	7	8
BDAY	-0,6	0,8	1,2	1,0	1,5	1,2	1,2	1,0
BDMY	-	1,1	0,8	1,0	1,0	0,6	-	0,9
BDKY	-	-	-	-0,2	0,9	0,8	0,1	0,1
BDFY	1,0	0,6	-	-	0,9	1,0	0,9	1,0
BDSY	-	-	-	-	1,5	1,5	1,5	0,7
BDPY	-	-	5,2	-	5,0	5,0	5,0	5,5

8. ÖNERİLER

Dünya petrol ihtiyacı her geçen gün artmakta; fakat petrol rezervi ise hızla azalmaktadır. Türkiye'nin de içinde bulunduğu pek çok ülke ihtiyaç duyduğu petrole ithal etmektedir. Bununla birlikte, petrol türevi yakıtların yanması sonucunda oluşan zararlı egzoz gazlarının neden olduğu çevre kirliliği artık çok ciddi boyutlara ulaşmıştır. Bu nedenlerden dolayı geleneksel yakıtlara alternatif olabilecek yeni, yenilenebilir ve çevreci yakıtlar üzerinde çok yoğun araştırmalar yapılmaktadır.

Dizel motorlarda kullanım için bitkisel ve hayvansal yağlardan üretilen tarımsal kökenli bir alternatif yakıt olan biyodizel, bu yakıtlar içerisinde en çok ilgi çekenlerden bir tanesi olmuştur. Biyodizelin diğer alternatif yakıtlara göre üstünlükleri; motorda herhangi bir değişiklik gerektirmemesi ve üretiminin kolay olmasıdır.

Yapılan deneylerde; biyodizel üretiminde gerek pratiklik ve gerekse maliyet bakımından en uygun alkolün metanol olduğu görülmüştür. 6:1 molar oranda metanolün kullanıldığı %1 KOH ile hızlandırılan oda sıcaklığındaki bir saatlik transesterifikasyon ile yakıt kalitesinde biyodizel üretilmiştir. Ayrıca ürün eldesi de oldukça iyi olmuştur. Molar oran 3:1'e düşürüldüğünde hem bitkisel yağdan yakıt eldesi düşmüş hem de biyodizel standardı yakalanamamıştır. 9:1 oranda ise, ürün

eldesi ve yakıt özellikleri bir miktar iyileşmiş, ancak 6:1'lik oran ile gerekli şartlar sağlandığından metanol için bu yüksek molar orana gerek olmadığı anlaşılmıştır.

Baz katalizörler (KOH ve NaOH) %0,5 miktarında kullanıldığında ürün eldesi büyük oranda azalmış ve yakıt özellikleri önemli ölçüde kötüleşmiştir. %1 KOH yakıt standardını yakalamış; fakat aynı miktarda NaOH'nin başarısız olduğu saptanmıştır. KOH miktarı %1,5'e çıkarıldığında, yakıt eldesi ve ürün özelliklerinin %1 katalizör durumuna göre önemli ölçüde değişmediği anlaşılmıştır. %1,5 NaOH kullanıldığında ise jelleşme olmuş ve yakıt elde edilememiştir. Bunların sonucunda; KOH'un NaOH'e göre daha üstün olduğu ve biyodizel üretiminde %1'lik KOH kullanımının uygun olacağı saptanmıştır.

Etanol, 2-propanol ve 1-bütanol baz katalizör ile kullanıldığında, yüksek sıcaklıktaki 48 saatlik reaksiyonlarda dahi başarılı olunamamıştır. Bu alkoller ile asit katalizör kullanılan yüksek sıcaklıkta en az 48 saat süren reaksiyona ihtiyaç olduğu görülmüştür. Araştırmada kullanılan %96 saflıktaki etanol ile bu süre dahi yeterli olmamıştır. Bu durum, yukarıdaki alkollerin reaktivitelerinin düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca bu alkoller kullanıldığında az miktarda da olsa yağda bulunabilecek suyun reaksiyon ortamından uzaklaştırılması gerekmektedir.

2-propanol ve 1-bütanolün yıkama suyunu tutma eğiliminde oldukları görülmüştür. Bu nedenle yıkama işleminin sonucunda ayrıca artık su ve alkolün yakıttan uzaklaştırılması gerekmiştir. Bu ekstra maliyet ve zaman kaybı demektir.

Metanol kullanılarak üretilen biyodizel yakıtının oda sıcaklığındaki su ile 4 kere yıkanması yeterli olmuştur. Diğer alkoller kullanıldığında ise yüksek sıcaklıktaki (60 °C) suyun daha uygun olacağı anlaşılmıştır.

Araştırmada ham madde olarak kullanılan 6 bitkisel yağın tamamıyla biyodizel standartlarında yakıt üretilmiştir. Bu bitkisel yağların hepsi ülkemizde yetiştirilebilir özelliktedir. Ülkemiz petrol kaynaklarına sahip olmayabilir; fakat biyodizel üretiminde hammadde olarak kullanılan bitkisel yağların yetiştirilmesine uygun topraklara sahiptir.

Avrupa Birliği'nin biyodizel kullanımını zorunlu hale getirmesi, bu oranı giderek arttıracak olması bu alternatif yakıtın pazarını önemli ölçüde arttıracaktır. Ülkemizin bir tarım ülkesi olduğu dikkate alındığında gerekli kaynaklar kullanılarak Türkiye'nin Avrupa biyodizel üretim üssü olması için gerekli yatırımlar ivedilikle gerçekleştirilmelidir.

Biyodizel üzerindeki araştırmalar, gerek üretim sırasındaki işlemlerle ve gerekse üretildikten sonra katkı maddesi kullanımıyla yakıtın soğuk akış özelliklerinin iyileştirilmesi ve maliyetinin düşürülmesi üzerinde yoğunlaştırılmalıdır. Biyodizel maliyetinin aşağıya çekilebilmesi için ise hammadde olarak atık yağ kullanılmalıdır. Avrupa'da ve ABD'de restaurantlardan çıkan kızartma yağları ile hayvansal yağlar toplanmakta ve başlıca hayvan yemi katkısı olarak kullanılmaktadır. Ancak deli dana hastalığı nedeniyle, bu yağların hayvan yemi yapımında kullanımı yasaklanmıştır. Böylece bu atıkların pazarı ortadan kalkmış olup, çevre kirliliğine neden olur hale gelmiştir. Biyodizel kullanımında atık yağların kullanılmasıyla hem bu problem ortadan kaldırılmış olacak hem de biyodizel maliyeti düşürülebilecektir.

KAYNAKLAR

1. BAYRAM, A., 2001. Yenilenebilir Bir Enerji Kaynağı Olarak Pirina Üretimi, Özellikleri, Değerlendirilmesi. Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu, 106-112, İzmir
2. KARAOSMANOĞLU, F., 2003. Sürdürülebilir Enerji, Yenilenebilir Enerji Kaynakları ve Türkiye. Akasya 2. Ulusal Gençlik Zirvesi 25-27 Nisan 2003, İstanbul.
3. TAĞIL, Ş., 2000. Sinop ve Çevresinde Rüzgar Enerjisi Potansiyeli. Türkiye 8. Enerji Kongresi, 135-148.
4. CORBITT, R., 1990. Standart Handbook of Environmental Engineering. McGraw-Hill Inc.
5. ANONİM, www.cevreorman.gov.tr, Sera Etkisi ve Küresel Isınma
6. ANONİM, İklim Değişikliği Koordinasyon Kurulu Arazi Kullanımı, Arazi Kullanımı Değişikliği ve Ormancılık Alt Çalışma Grubu Raporu, T.C. Orman Bakanlığı, Ankara, 2001.
7. SCHNEIDER, S.H., 1992. Global Climate Change, The Energy Environment Connection. Washington Island Press, New York.
8. DUYGU, E., 2004. Türkiye, Sürdürülebilir Kalkınma ve Sosyoekonomik, Eko-Ekolojik Enerji Kaynağı, Biyokütle. 5. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu 26-28 Mayıs 2004, 429-438, İstanbul
9. KAREL, A., 1994. Yanmadan Kaynaklanan Hava Kirliliği ve Etkileri. Mühendis ve Makine Dergisi, cilt:35, sayı: 413, sayfa: 26-32.
10. SNIFFEN, J., 2002. Financial Sector, Governments and Business Must Act on Climate Change or Face the Consequences. UNEP News Release, 2002/72.
11. FAITH, W.L., ARTHUR, A.A, 1972. Air Pollution. Wiley-Interscience.
12. CİNİVİZ, M., SALMAN, M.S., ÇARMAN, K., 2001. Dizel Motorlarında Dizel Yakıtı + LPG Kullanımının Performans ve Emisyona Etkisi. Selçuk-Teknik Online Dergisi. ISSN 1302-6178, Volume: 2, Number: 1-2001.
13. ANONİM, www.tupras.com.tr
14. ULUSOY, Y., 2000. Kullanılmış Ayçiçek Yağı Metil Esterinin Alternatif Yakıt Olarak Kullanım Olanağı. 3. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu 15-17 Kasım 2000, İstanbul.
15. BÜYÜKMIHÇI, M.K., 2003. Yenilenebilir Enerji Kaynakları – Avrupa Birliği Ülkelerindeki Uygulamalar. YEKS 3-4 Ekim 2003, Kayseri.
16. ÖZÇİMEN, D., KARDAŞLAR, D., ÇULCUOĞLU, E., KARAOSMANOĞLU, F., 2000. Biyomotorin Nedir? 3. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu 15-17 Kasım 2000, İstanbul.
17. ANONİM, Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi, "Enerji raporu" 25, 1998.

18. JONES, M.R., 1989. Biomass for Energy (General). Biomass Handbook. Pp. 97-107.
19. Walton, J., 1938. Gas & Oil Power. Pp:167, July 1938.
20. SEDDON, R.H., 1942. Vegetable Oils In Commercial Vehicles. Gas and Oil Power, August, 136-146.
21. DE VEDIA, M., 1944. Diesel Power and Diesel Transportation. Pp:1298, December 1944.
22. BRUWER, J.J., BOSHOFF, B.D., HUGO, F.J.C., DUPLESIS, L.M., HAWKINS, C., VANDERWALT, A.N., ENGELBERT, A., 1981. The Utilization of Sunflower Seed Oil as Renewable Fuel Diesel Engines. In Agricultural Energy, Vol. 2, Biomass Energy/Crop Production, 4-81.
23. SCHOEDDER, C., 1981. Rapeseed Oil as an Alternative Fuel for Agriculture. Beyond the Energy Crisis-Opportunity and Challenge, Vol: 3, Third International Conference on Energy Use Management, Berlin (West).
24. GEORING, C.E., SCHWAB, A.W., DAUGHTERY, M.J., PRYDE, E.H., HEAKIN, A.J., 1981. Fuel Properties of Eleven Vegetable Oils. ASAE Paper Number 81-3579.
25. YARBROUGH, C.M., LEPORI, W.A., ENGLER, C.R., 1981. Compression Ignition Performance Using Sunflower Seed Oil. ASAE Paper Number 81-3576.
26. VANDER WALT, A.N., HUGO, F.J., 1981. Diesel Engine Tests with Sunflower Oil as an Alternative Fuel. Beyond the Energy Crisis-Opportunity and Challenge, Vol: 3, Third International Conference on Energy Use Management, Berlin (West).
27. WORGETTER, M., 1981. Results of a Long Term Engine Test Based on Rapeseed Oil Fuel. Beyond the Energy Crisis-Opportunity and Challenge, Vol: 3, Third International Conference on Energy Use Management, Berlin (West).
28. REID, J.F., HANSEN, A.C., GEORING, C.E., 1982. Quantifying Diesel Injector Coking with Computer Vision. Transactions of the ASAE 32 (5): 1503-1506.
29. ENGLER, C.R., JOHNSON, L.A., LEPORI, W.A., YARBROUGH, C.M., 1983. Effects of Processing and Chemical Characteristics of Plant Oils on Performance of an Indirect-Injection Diesel Engine. JAOCS 60 (8), 1592-1596.
30. GERMAN, T.J., KAUFMANN, K.R., PRATT, G.L., DERRY, J., 1985. Field Evaluation of Sunflower Oil/Diesel Fuel Blends in Diesel Engines. ASAE Paper Number 85-3078.
31. SCHLAUTMAN, N.J., SCHINSTOCK, J.L., HANNA, M.A., 1986. Unrefined Expelled Soybean Oil Performance in a Diesel Engine. Transactions of the ASAE 29 (1), 70-73.
32. FORMO, M.W., 1954. Ester Reactions of Fatty Materials. JAOCS 31 (11), 548-559.
33. GAUGLITZ, E.J., LEHMAN, L.W., 1963. The Preparation of Alkyl Esters from Highly Unsaturated Triglycerides. JAOCS 40(5), 197-198.

34. FORD, E.F., BLUMBERG, P.N., STAPH, H.E., STAUDT, J.J., 1982. Evaluation of Cottonseed Oils as Diesel Fuel. SAE Paper No: 820317.
35. NYE, M.J., WILLIAMSON, T.W., DESHPANDE, S., SCHRADER, J.H., SNIVELY, W.H., YURKEWICH, T.P., FRENCH, C.L., 1983. Conversion of Used Frying Oil to Diesel Fuel by Transesterification: Preliminary Tests. JAOCS 60 (8), 1598-1601.
36. MITTELBACH, M., WORGETTER, M., PERNKOPF, J., JUNEK, H., 1983. Diesel Fuel Derived from Vegetable Oils, Preparation and Use of Rape Oil Methyl Ester. Energy Agric. 2(1983), 369.
37. NYE, M.J., SOUTHWELL, P.H., 1984. Conversion of Rapeseed Oil to Esters for Use as Diesel. In Proc. Fifth Canadian Bioenergy Res. and Develop. Seminar, 487-490.
38. SPRULES, F.J., PRICE, D., 1950. Production of Fatty Esters. US Patent 2, 366-494.
39. WAGNER, L.E., CLARK, S.J., SCHROCK, M.D., 1984. Effects of Soybean Oil Esters on the Performance, Lubrication Oil, and Water of Diesel Engines. SAE Paper No: 841385.
40. FREEDMAN, B., PRYDE, E.H., MOUNTS, T.L., 1984. Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils. JAOCS 61 (10), 1638-1643.
41. ISIGIGUR, A., KARAOSMANOGLU, F., AKSOY, A., 1994. Methyl Ester from Safflower Seed Oil of Turkish Origin as a Biofuel for Diesel Engines. App.Biochem. Rioteciwl. 45146:103-112.
42. AHN, E., KONCAR, M., MITTELBACH, M., MAN, R. 1995. A Low-Waste Process for the Production of Biodiesel. Sep.Sci.Tech.30:2021-2033
43. LEE, I., JOHNSON, L.A., HAMMOND, E.G., 1995. Use of Branched-Chain Esters to Reduce the Crystallization Temperature of Biodiesel. JAOCS 72 (10), 1155-1160.
44. PETERSON, C., MOLLER, G., HAWS, R., ZHANG, X., THOMPSON, J., PREECE, D., 1996. Optimization of a Batch Type Ethyl Ester Process. Final Report for the US Department of Agriculture, Cooperative State Research Service, Cooperative Arrangement No:93, 1-8627.
45. KRAWCYZK, T., 1996. Biodiesel-Alternative Fuel Makes Inroads but Hurdles Remain. INFORM 7, 801-829.
46. KONCAR, M., 1996. Criteria for the Development and Selection of Low Cost and High Quality Technologies for Biodiesel Proceedings. Second European Motor Biofuels Forum, Joanneum Research, Graz, Austria.
47. BOOCOCK, D.G.B., KONAR, S.K., SIDI, H., 1996. Phase Diagrams for Oil/Methanol/Ether Mixtures. JAOCS 73 (10): 1247-1251.
48. ZANG, Y., GERPEN, J.V., 1996. Combustion Analysis of Esters of Soybean Oil in a Diesel Engine. SAE Paper No: 960765.

49. PETERSON, C., 1994. Production and Testing of Ethyl and Methyl Esters. University of Idaho, www.biodiesel.org/resources/reportsdatabase/gen/19941201_gen-005.pdf
50. CANAKCI, M., GERPEN, J.V., 1999. Biodiesel Production Via Acid Catalysis. Transactions of the ASAE. 42 (5):1203-1210.
51. WU, W., FOGLIA, T.A., MARMER, W.N., DUNN, R.O., GEORING, C.E., BRIGGS, T.E., 1998. Low-Temperature Property and Engine Performance Evaluation of Ethyl and Isopropyl Esters of Tallow and Grease. Journal of AOCS 75 (9).
52. DARNAKO, D., CHERYAN, M., 2000. Kinetics of Palm Oil Transesterification in a Batch Reactor. JAOCS 73(12): 1263-1267.
53. LANG, X., DALAI, A.K., BAKHSHI, N.N., REANEY, M.J., HERTZ, P.B., 2001. Preparation and Characterization of Bio-diesels from Various Bio-oils. Bioresource Technology 80 (2001): 53-62.
54. CANAKCI, M., GERPEN, J.V., 2001. Biodiesel Production from Oils and Fats with High Free Fatty Acids. Transactions of the ASAE. 44(6): 1429-1436.
55. TOMASEVIC, A.V., SILER-MARINKOVIC, S.S., 2003. Methanolysis of Used Frying Oil. Fuel Processing Technology. 81(2003): 1-6.
56. WANG, S.P., 2003. The Production of Isopropyl Esters and Their Effects on a Diesel Engine. Master Thesis, Mechanical Engineering, Iowa State University, Ames, Iowa.
57. KNOTHE, G., 2004. Dependence of Biodiesel Fuel Properties on the Structure of Fatty Acid Alkyl Esters. Fuel Processing Technology, 01887.
58. SRIVASTAVA, A., PRASAD, R., 1999. Triglycerides-Based Diesel Fuels. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 111-133.
59. GRABOSKI, M.S., McCORMICK, R.L., 1998. Combustion of Fat and Vegetable Oil Derived Fuels in a Diesel Engines. Prog.Energy Combust.Sci.Vol.24, 125-164.
60. CANAKCI, M., GERPEN, J.V., 1999b. Accelerated Oxidation Process in Biodiesel. Trans.ASAE 42(6):1565-1572.
61. CANAKCI, M., GERPEN, J.V., 2001b. The Performance and Emissions of a Diesel Engine Fueled with Biodiesel from Yellow Grease and Soybean Oil. ASAE 01-6050.
62. ALI, Y., HANNA, M.A., CUPPETT, S.L., 1995. Fuel Properties of Tallow and Soybean Oil Esters. JAOCS, 72(12), 1557-1564.
63. CLARK, S.J., WAGNER, L., SCHROCK, M.D., PIANNER, P.G., 1984. Methyl and Ethyl Soybean Esters as Renewable Fuels for Diesel Engines. JAOCS, 61(10), 1632-1638.
64. PERKINS, L.A., PETERSON, C.L., 1991. Durability Testing of Transesterified Winter Rape Oil as Fuel in Small-Bore, Multi-Cylinder, DI, CI Engines. SAE Paper No:91-1764.

65. VELLGUTH, G., 1983. Performance of Vegetable Oils and Their Mono Esters as Fuels for Diesel Engines. SAE Paper No: 83-1358.
66. ZIEJEWSKI, M., KAUFMAN, K.R., PRATT, G.L., 1983. Vegetable Oil as Diesel Fuel. Seminar II, Northern Regional Research Center, Perioa-Illionis
67. MA, F., HANNA, M.A., 1999. Biodisel Production: a Review. Biosource Technology 70, 1-15.
68. GEORING, C.E., CAMPPION, R.N., SCHWAB, A.W., PRYDE, E.H., 1982. Vegetable Oil Fuels, Proceedings of the International Conference on Plant and Vegetable Oils as Fuels, Fargo-North Dakota, American Society of Agricultural Engineers, 279-286.
69. ZIEJEWSKI, M. KAUFMAN, K.R., SCHWAB, A.W., PRYDE, E.H., 1984. Diesel Engine Evaluation of a Nonionic Sunflower Oil-Aqueous Ethanol Microemulsion. JAOCS, 61, 1620-1626.
70. GEORING, C.E., FRY, B., 1984. Engine Durability Screening Test of a Diesel Oil/Soy Oil/Alcohol Microemulsion Fuel. JAOCS, 61, 1627-1632.
71. SONNTAG, N.O.V., 1979. Reactions of Fats and Fatty Acids. Bailey's Industrial Oil and Fat Products, vol 1, 4th edition, 99.
72. BAGBY, M.O., 1987. Vegetable Oils as Diesel Fuel: Opportunities for Development. International Winter Meeting of the ASAE, Chicago.
73. SCHWAB, A.W., DYKSTRA, G.J., SELKE, E., SORENSON, S.C., PRYDE E.H., 1988. Diesel Fuel From Thermal Decomposition of Soybean Oil. JAOCS, 65, 1781-1785.
74. KORUS, R.A., HOFFMAN, D.S., BAM, N., PETERSON, C.L., DROWN, D.C., 1993. Transesterification Process and Manufacture of Ethyl Ester from Rape Seed Oil. Proceedings of the First Biomass Conference of the Americas, Burlington, 815-826.
75. NYE, M.J., SOUTHWELL, P.H., 1984. Conversion of Rapeseed Oil to Esters for Use as a Diesel Fuel. Fifth Canadian Bioenergy R&D Seminar, Elsevier Applied Science, 487-490.
76. BORAT, O., BALCI, M., SÜRMEŒEN, A., 1992. Hava Kirlenmesi ve Kontrol Tekniği. Teknik Eğitim Vakfı Yayınları-3.
77. SCHMIDT, K., GERPEN, J. V., 1996. The Effect of Biodiesel Fuel Composition on Diesel Combustion and Emissions. SAE Paper No: 961086, Warrandele.
78. MARSHALL, W. F., 1993. Effects of Methyl Esters of Tallow and Grease on Exhaust Emissions and Performance of a Cummins L 10 Engine. Report Prepared for the Fats and Proteins Research Foundation by the National Institute for Petroleum and Energy Research (NIPER), Report No: B 08861.
79. KARAOSMANOğLU, F., 2002. Türkiye İçin evre Dostu-Yenilenebilir Bir Yakıt Adayı: Biyomotorin. Ekojenerasyon Dünyası-Kojenerasyon Dergisi, ICCI zel Sayısı, 50-56, İstanbul.

80. ANONİM, www.journeytoforever.org (10.04.2005)

81. KÖRBİTZ, W., 1999. Biodiesel Production in Europe and North America, an Encouraging Prospect. *Renewable Energy* 16, 1078-1083.

82. ANONİM, www.tarim.gov.tr (25.05.2005)

83. ANONİM, www.orduyag.com.tr (01.03.2005)



ÖZGEÇMİŞ

Hüseyin ŞANLI 1980 yılında İzmit'te doğdu. İlk ve orta eğitimini Gölcük İlköğretim Okulu'nda, lise eğitimini ise Gölcük Barbaros Hayrettin Lisesi'nde tamamladı. 2001 yılında Kocaeli Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Otomotiv Öğretmenliği Bölümü'nde lisans eğitimini tamamladı.

Halen Kocaeli Üniversitesi Yeniköy Meslek Yüksekokulu'nda Öğretim Görevlisi olarak çalışmakta ve Benzinli Motor Teknolojisi, Dizel Motor Teknolojisi ve Alternatif Yakıtlar ve Motorlar derslerini vermektedir.

26-28 Mayıs 2004 tarihleri arasında İstanbul Teknik Üniversitesi'nde düzenlenen V. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu'na "Atık Kızartma ve Hayvansal Yağların Biyodizel Üretiminde Kullanımı", 8-9 Eylül 2004 tarihleri arasında Gazi Üniversitesi'nde düzenlenen 8. Uluslararası Yanma Sempozyumu'na "Biyodizel Egzoz Emisyonundaki NOx Artışının Nedenleri Üzerine Bir Değerlendirme" başlıklı bildirileri ile katılmıştır.

2005 yılında Journal of Naval Science and Engineering adlı dergide "An Assessment about the Reasons of NOx Rise in Biodiesel's Exhaust Emissions" başlıklı makalesi yayımlanmıştır.