

**PAMUK YAĞINDAN BİYODİZEL  
ÜRETİMİNİN OPTİMİZASYONU**

**Ahmet Fırat KARABULUT**

**Yüksek Lisans Tezi  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı  
Prof. Dr. Sinan YAPICI  
2008  
Her hakkı saklıdır**

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**PAMUK YAĞINDAN BİYODİZEL ÜRETİMİNİN  
OPTİMİZASYONU**

**Ahmet Fırat KARABULUT**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**ERZURUM  
2008**

**Her hakkı saklıdır**

Prof. Dr. Sinan YAPICI danışmanlığında, Ahmet Fırat KARABULUT tarafından hazırlanan bu çalışma 02/07/2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Sinan YAPICI

İmza :

Üye : Prof. Dr. M. Muhtar KOCAKERİM

İmza :

Üye : Prof. Dr. Ahmet YARTAŞI

İmza :

Üye : Doç. Dr. Mehmet ÇOPUR

İmza :

Üye : Yrd. Doç. Dr. Hakan TEMUR

İmza :

### Yukarıdaki Sonucu Onaylarım

  
Prof. Dr. Mehmet ERTUGRUL  
Enstitü Müdürü

Enstitü Müdürü

## ÖZET

Y. Lisans Tezi

### PAMUK YAĞINDAN BİYODİZEL ÜRETİMİNİN OPTİMİZASYONU

Ahmet Fırat KARABULUT

Atatürk Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Sinan YAPICI  
Ortak Danışman: Doç. Dr. Ömer ŞAHİN

Günümüzde, benzin ve dizel yakıtlarına alternatif yakıtlar olarak etanol ve biyodizel önerilmektedir. Tarımsal arazisi çok olan Türkiye’de biyodizel öncelikli seçimdir. Ülkemizde biyodizel üretimi kırsal kesim ekonomisinin ilerlemesini, sanayisinin gelişmesini ve işsizlik oranının düşmesini sağlayacaktır.

Bu çalışmada, Güneydoğu Anadolu Bölgesi’nde pamuğun işlenmesiyle yan ürün olarak elde edilen pamuk yağından biyodizel üretim şartları; sıcaklık, katalizör miktarı, alkol oranı, katalizör çeşitleri, reaksiyon süresi gibi parametrelere göre incelendi. Optimum şartlar; reaksiyon sıcaklığı 60°C, katalizör miktarı %0,8, yağ-alkol oranı 1/4, katalizör çeşitleri NaOH ve KOH, reaksiyon süresi 2 saat olarak belirlendi. Reaksiyonun ilerleyişi viskozite ve iletkenlik değerleri ölçülerek belirlendi. Ayrıca elde edilen biyodizelin termo-gravimetrik davranışı TG-DTA cihazında incelendi.

**2008, 82 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Pamuk yağı, metanol, transesterifikasyon, termal bozunma, viskozite ölçümü.

## **ABSTRACT**

Master Thesis

**OPTIMIZATION OF BIODIESEL PRODUCTION FROM COTTONSEED OIL**

Ahmet Fırat KARABULUT

Atatürk University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Sinan YAPICI  
Co-Supervisor: Doç. Dr. Ömer ŞAHİN

Nowadays, ethanol and biodiesel are suggested as alternative fuels to gasoline and diesel fuel. Biodiesel is the primary choice in Turkey which has lots of agricultural lands. Biodiesel production will conduce to improve the economy of rural areas, develop the industry and reduce the unemployment in our country.

In this study, conditions of biodiesel production from cottonseed oil, which is obtained as by-product with processing of cotton in Southeast Anatolia, according to parameters of temperature, amount of catalyst, alcohol ratio, catalysts types, reaction time were examined. Optimum conditions were determined as 60°C reaction temperature, %0.8 amount of catalyst, 1/4 ratio oil-alcohol, catalyst types as NaOH and KOH, reaction time 2 hours. The progress of reaction was determined by measuring the values of viscosity and conductivity. Besides, thermo-gravimetric behaviour of biodiesel obtained was examined in TG-DTA device.

**2008, 82 pages**

**Keywords :** Cottonseed oil, methanol, transesterification, thermal cracking, measuring of viscosity.

## TEŞEKKÜR

Öncelikle lisans döneminde ve yüksek lisans ders aşamasında büyük faydasını gördüğüm ve danışmanlığında yüksek lisans eğitimimi tamamladığım Sayın Prof. Dr. Sinan YAPICI'ya, tez çalışmalarımı Harran Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde yapmama vesile olan Sayın Doç. Dr. Osman Nuri ŞARA'ya, deneysel çalışmalar ve tez hazırlığı aşamasında bütün imkanlarını seferber eden ve tez çalışmalarımı yakinen ilgilenen eş danışmanım Sayın Doç. Dr. Ömer ŞAHİN'e, bu süreçte beni yalnız bırakmayan ve yardımlarını esirgemeyen Sayın Yrd. Doç. Dr. Mustafa ÖZDEMİR, Sayın Yrd. Doç. Dr. Halil DEMİR, sevgili arkadaşlarım Mehmet Sait İZGİ, Özkan DURMUŞ, Eyüp Sabri CENNETKUŞU, Orhan BAYTAR ve Gökhan KEVEN'e teşekkürlerimi borç bilirim.

Beni bugünlerime getiren her türlü desteklerini her an hissettiğim sevgili babam ve anneme, destekleri için canım kardeşlerim ve tez yazımındaki büyük yardımları için sevgili nişanlıma, yine yardımları için sevgili kuzenim Uğur KARABULUT'a teşekkürlerimi sunar, bu çalışmayı sevgili aileme ithaf ederim.

Ahmet Fırat KARABULUT

Mayıs 2008

## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	ix
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
1.1 Çalışmanın Amacı ve Kapsamı.....	1
1.2. Fosil Yakıt Kaynakları.....	2
1.2.1 Sıvılaştırılmış petrol gazı (LPG).....	6
1.2.2. Doğalgaz.....	8
1.3. Yenilenebilir Enerji Kaynakları.....	10
1.3.1. Hidrolik enerji.....	11
1.3.2. Güneş enerjisi.....	11
1.3.3. Rüzgar enerjisi.....	13
1.3.4. Jeotermal enerji.....	15
1.3.5. Hidrojen enerjisi.....	16
1.3.6. Biyokütle (Biomass) enerjisi.....	18
1.4. Biyodizel.....	19
1.5. Bitkisel Yağların Yakıt Özelliklerinin Uygunlaştırılması.....	25
1.5.1. Seyreltme yöntemi.....	27
1.5.2. Mikroemülsiyonlar.....	28
1.5.3. Termal Kraking.....	28
1.5.4. Transesterifikasyon.....	29
1.5. Termal Analiz Kinetiği.....	33
<b>2. KAYNAK ÖZETLERİ.....</b>	<b>38</b>
<b>3. MATERYAL ve YÖNTEM.....</b>	<b>47</b>
3.1. Materyallerin Temini ve Hazırlanması.....	47
3.2. Deneylede Kullanılan Cihazlar.....	47

3.3. Transesterifikasyon Reaksiyonunun Optimizasyonu ile İlgili Deneyleer.....	47
3.3.1. Reaksiyon süresinin optimizasyonu.....	48
3.3.2. Reaksiyon sıcaklığının optimizasyonu.....	49
3.3.3. Yağ/alkol oranının optimizasyonu.....	49
3.3.4. Katalizör türleri ve miktarlarının optimizasyonu.....	49
3.4. Viskozite Ölçümüyle Transesterifikasyon Reaksiyonunun Yürüyüşünün Takip Edilmesi.....	50
3.5. İletkenlik Ölçümüyle Transesterifikasyon Reaksiyonunun Yürüyüşünün Takip Edilmesi.....	51
3.6. Biyodizel Numunelerinin Termal Analizleri.....	52
<b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....</b>	<b>54</b>
4.1. Pamuk Yağından Biyodizel Üretiminde Optimum Şartların Belirlenmesi....	54
4.2. Biyodizel Üretiminde Transesterifikasyon Yürüyüşünün Takip Edilmesi....	58
4.3. Pamuk Yağıyla Üretilen Biyodizelin Termal Davranışı.....	63
<b>5. SONUÇ.....</b>	<b>75</b>
KAYNAKLAR .....	77



## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

A	Arrhenius sabiti
$\alpha$	dönüşüm oranı
B20	%20 biyodizel %80 motorin karışımı
C16	16 karbonlu hidrokarbon zinciri
HC	hidrokarbon
Kj	kilojoule
kWh	kilowatt-saat
MW	megawatt (milyonwatt)
NO <sub>x</sub>	azot oksitler

### **Kısaltmalar**

ASTM	Amerikan standardı (Amerikan Society for Testing and Materials)
DIN	Alman normu (German Institute of Standards)
FCV	Yakıt hücreli araçlar (Fuel Cell Vehicles)
KEP	Kilogram eşdeğer petrol
MON	Motor oktan sayısı (Motor Octane Number)
MTEP	Milyon ton eşdeğer petrol
PEM	Proton değişim membranı (Proton Exchange Membrane)
RON	Araştırma oktan sayısı (Resource Octane Number)
TG-DTA	Termogravimetrik analiz - Diferansiyel termal analiz

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Fosil yakıtların oluşumu, biyolojik yanma, teknik yanma ve emisyonlar...	4
Şekil 1.2. Dünyada kıtalara göre rüzgar enerjisi kurulu güç miktarının değişimi.....	14
Şekil 1.3. Biyokütle enerjisi teknolojisinin temel özellikleri.....	19
Şekil 1.4. Bitkisel yağların yakıt özelliklerini iyileştirme yöntemleri.....	27
Şekil 1.5. Karbon zincirlerinin termal kraking yöntemi ile parçalanması.....	29
Şekil 1.6. Yağ-alkol transesterifikasyon reaksiyonu.....	31
Şekil 1.7. Ön iyileştirme reaksiyonu.....	32
Şekil 2.1. Sürekli bir transesterifikasyon reaktörü.....	39
Şekil 2.2. Alkolle trigliseridlerin alkali katalizörlü transesterifikasyonunun mekanizması.....	41
Şekil 3.1. Transesterifikasyon reaksiyonun gerçekleştirildiği sistem.....	48
Şekil 3.2. Yağ ve alkol arasındaki transesterifikasyon reaksiyonun yürüyüşünün takip edildiği viskozite ölçüm sistemi.....	50
Şekil 3.3. Yağ ve alkol arasındaki transesterifikasyon reaksiyonun yürüyüşünün takip edildiği iletkenlik ölçüm sistemi.....	52
Şekil 3.4. TG-DTA sistemi.....	53
Şekil 4.1. Reaksiyon süresinin reaksiyon verimi üzerine etkisi.....	55
Şekil 4.2. Verimin reaksiyon ortamında bulunan alkol miktarı ile değişimi.....	55
Şekil 4.3. Farklı katalizör miktarlarının transesterifikasyon reaksiyon verimine etkisi.....	56
Şekil 4.4. Farklı sıcaklıklarının transesterifikasyon reaksiyonunun verimine etkisi...	57
Şekil 4.5. Biodizel üretim yürüyüşünün farklı katalizör miktarları için zamanla değişimi.....	59
Şekil 4.6. Yağ ve alkol arasındaki transesterifikasyon reaksiyon davranışının viskozite ve iletkenliğe bağlı olarak zamanla değişimi.....	61
Şekil 4.7. Yağ ve alkol arasındaki transesterifikasyon reaksiyon davranışının viskoziteye bağlı olarak zamanla değişimi.....	61
Şekil 4.8. Farklı katalizörler varlığında viskoziteye bağlı olarak transesterifikasyon reaksiyonunun zamanla değişimi.....	62

Şekil 4.9. NaOH katalizörü varlığında elde edilen biodizelin termal davranışı.....	64
Şekil 4.10. NaOH katalizörü varlığında üretilen biodizelin termal bozunma kinetiğinin Coats-Redfern metoduna göre değerlendirilmesi.....	66
Şekil 4.11. Eş dönüşüm metoduna göre NaOH katalizörü ile üretilen biyodizelin aktivasyon enerjisinin dönüşümle değişimi (I. Bölge).....	67
Şekil 4.12. Eş dönüşüm metoduna göre NaOH katalizörü ile üretilen biodizelin aktivasyon enerjisinin dönüşümle değişimi (II. Bölge).....	68
Şekil 4.13. KOH katalizörü varlığında elde edilen biodizelin termal davranışı.....	69
Şekil 4.14. KOH katalizörü varlığında üretilen biodizelin termal bozunma kinetiğinin Coats-Redfern metoduna göre değerlendirilmesi.....	70
Şekil 4.15. Eş dönüşüm metoduna göre KOH katalizörü ile üretilen biodizelin aktivasyon enerjisinin dönüşümle değişimi.....	71
Şekil 4.16. %0,36 LiOH varlığında üretilen biyodizelin termal davranışı.....	72
Şekil 4.17. %0,73 LiOH varlığında üretilen biyodizelin termal davranışı.....	73
Şekil 4.18. %0,5'lik üç farklı katalizör ve %1,5 NaOH varlığında üretilen numunelerin termal olarak kıyaslanması.....	74

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Türkiye dahil bazı ülkelerdeki kişi başına enerji tüketimleri.....	5
Çizelge 1.2. Sıvılaştırılmış petrol gazlarının özellikleri.....	7
Çizelge 1.3. LPG ve benzin özellikleri.....	7
Çizelge 1.4. Doğalgazın fiziksel ve kimyasal özellikleri .....	9
Çizelge 1.5. Türkiye’de bölgelere göre güneş enerjisi potansiyeli.....	13
Çizelge 1.6. Dünyadaki rüzgar enerjisi kurulu güç miktarı.....	14
Çizelge 1.7. Türkiye’de kurulu rüzgar enerji santralleri.....	15
Çizelge 1.8. Bitkisel yağların kimyasal içerikleri.....	25
Çizelge 1.9. Pamuk yağının yağ asitleri içeriği.....	25
Çizelge 1.10. Dizel motorlarda bitkisel yağların kullanımında karşılaşılabilecek bilinen problemler, muhtemel sebepler ve olası çözümler.....	26
Çizelge 1.11. Kinetik modeller için $f(\alpha)$ ve $g(\alpha)$ ifadelerinin listesi.....	36

## 1. GİRİŞ

### 1.1. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

İnsanoğlu, tarihi boyunca gereksinim duyduğu enerjiyi fosil yakıtlardan temin ederken günümüzde yenilenebilir alternatif kaynaklara yönelme söz konusudur. Bunun temel sebeplerinden biri fosil kökenli yakıtların giderek artan kullanımından ötürü bu yakıtların emisyonlarının tabiatın tolere edemeyeceği seviyelere ulaşmasıdır. Bir diğer etken ise bu kullanım oranıyla hızlı bir şekilde tükenen fosil yakıtların yakın bir gelecekte bitecek olmasıdır. Fosil yakıtı emisyonlarından olan CO<sub>x</sub> ve NO<sub>x</sub> sera gazları olarak bilinmekte, güneş ışınlarının yeryüzünden yansıyor dünyayı terk etmesine engel olmakta ve bunun sonucu olarak da küresel ısınmaya sebep olmaktadır. Küresel ısınmanın uzun vadedeki etkileri göz önüne alındığında, bunların hiç de hafife alınmayacak sonuçlar meydana getireceği bilinmektedir. Emisyon gazlarından olan SO<sub>x</sub> gazları ise atmosferde su buharıyla birleşip asit formunda yağmur olarak yeryüzüne geri dönmekte ve biyolojik yaşama zarar vermektedir. Yeraltı kaynaklarının yakın çevresinde kirliliğe sebep olan maddelerin yayılması nedeniyle de, biyodizel yakıtı çevre kirliliğine sebep olan maddeleri ve kanserojen maddeleri azaltma potansiyeline sahiptir (Krawczyk 1996). Bu şartlar göz önüne alındığında yenilenebilir enerji kaynaklarının ehemmiyeti ortaya çıkmaktadır.

Artan petrol fiyatları ve diğer etkenlerin sonucu olarak dünyada benzin ve motorine alternatif olarak kullanılacak yakıtlar için çalışmalar sürdürölmektedir. Alternatif motor yakıtlarının kullanımı konusunda bölgesel avantajlar göz önünde bulundurularak ölkeden ölkeye değişen yaklaşımlar görölmektedir. Örneğin benzinli araçlarda alternatif yakıt için Brezilya gibi ölkelerde etanol geniş bir kullanım alanı bulmuşken, Avrupa ölkelerinde LPG kullanımı daha yaygın olarak görölmektedir. Alternatif yakıt kullanımında belirleyici olan faktörler yakıtın üretimi, dağıtımı, son tüketiciye ulaştırılması ve fiyatıdır. Tüketici tarafından yakıtın geniş kullanım seviyelerine ulaşması için fiyatının mevcut petrol kökenli yakıtlara göre makul olması gerekir. Ölkemiz tarım potansiyelinin büyüklüğu ve petrol ihtiyacımızın çok büyük bir kısmının

ithalatla karşılandığı, dolayısıyla ülke ekonomisi üzerinde çok büyük bir külfet olduğu düşünülürse yenilenebilir enerji kaynaklarından olan biyodizel üretimi çok önemli bir konum teşkil edecektir. İthalat yükünü azaltmakla kalmayıp ülke insanı için ciddi bir istihdam oluşturacak, bölgesel kalkındırma projelerinde önemli rol oynayacaktır.

Yukarıda belirtilen sebeplerden ötürü büyük öneme sahip olan biyodizel üretiminin, Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nde GAP projesinin hayata geçirilmesi ve sulama sıkıntısının kısmen de olsa giderilmesi ile bolca ekimi yapılan pamuğun yan ürünü olan pamuk çiğiti yağından üretilebilmesi amaçlı bu çalışma reaksiyon verimi ve maliyet göz önünde tutularak optimum şartların belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir. Pamuk yağının tek kullanım alanı yemeklik yağdır. Bu da yüksek donma noktasından dolayı makul bir seçim değildir ve dolayısıyla evlerde tercih edilmemektedir. Dolayısıyla pamuk yağının kullanım alanı mevcut değildir. Bu yüzden pamuk yağının değerlendirilmesi açısından da pamuk yağından biyodizel üretimi ayrı bir önem arz etmektedir.

Bu çalışmada ise pamuk yağından biyodizel üretiminin optimum şartları yağ/alkol oranına, sıcaklığa, katalizör türü ve miktarına ve reaksiyon süresine bağlı olarak incelenmesi planlanmıştır. Yağ ve alkol arasındaki transesterifikasyon reaksiyonu için optimum şartlar belirlendikten sonra transesterifikasyon reaksiyonunun yürüyüşü takip edilecek ve reaksiyonun mekanizması anlaşılmaya çalışılacaktır. Ayrıca elde edilen ürünlerin termal analizleri yapılarak biyodizel ürününün yapısı hakkında bilgi edinmeye çalışılacaktır.

## **1.2. Fosil Yakıt Kaynakları**

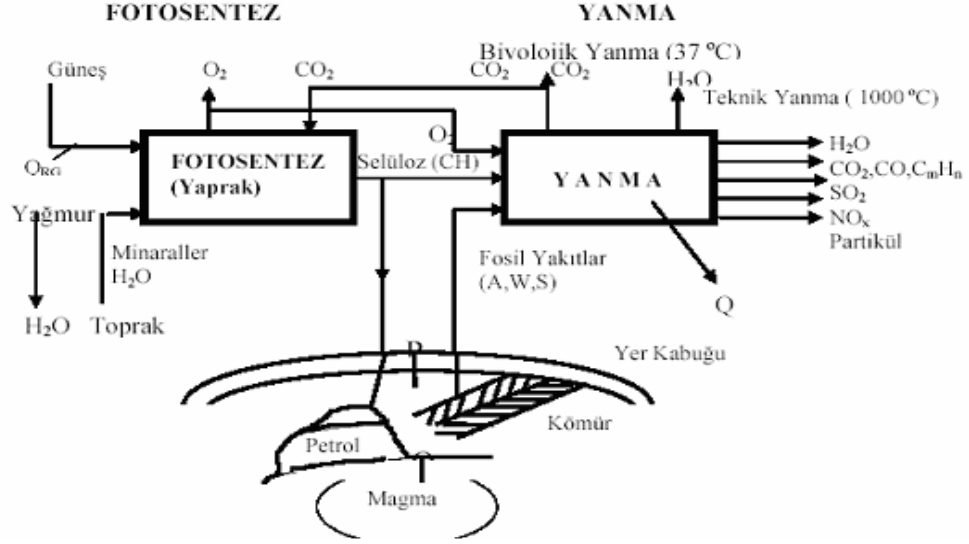
Fosil yakıtlar denildiğinde temel olarak petrol, kömür ve doğalgaz aklımıza gelir. Dünyadaki toplam fosil enerji kaynaklarının %75'lik kısmını kömür rezervleri oluştururken geri kalan kısmını ise petrol ve doğalgaz oluşturmaktadır. Kömür rezervlerinin büyük bir kısmı Orta Avrupa'da, petrol rezervinin büyük kısmı ise Ortadoğu ülkelerinde bulunmaktadır. Orta Asya ülkelerinin büyük kısmında ise petrol

ve doğalgaz rezervlerinin bulunduğu bilinmektedir. Dünya kömür rezervi toplam 1 041 milyar ton, petrol rezervi 135,4 milyar ton, doğalgaz rezervi ise 124 trilyon m<sup>3</sup> olduğu tahmin edilmektedir (Yeşil 1995). Ülkemiz üretilebilir petrol rezervi 43,7 milyon ton, doğalgaz rezervi ise 8,9 milyar m<sup>3</sup>'tür. Ülkemiz taş kömürü rezervi 1,1 milyar ton, linyit rezervi ise 8,4 milyar ton civarındadır (Kural 1998). Ülkemizde şu andaki üretim seviyesi ile ilave rezerv tespiti olmaması halinde petrol için 14 yıl, doğalgaz için ise 16 yıl üretim yapılabilecektir. Dünyadaki motorlu taşıtların hızlı artışı sonucu, bu araçlarda kullanılan petrol türevleri yakıtlara olan talepte hızlı bir artış vardır. Diğer taraftan dünya petrol rezervleri de her bölgeye eşit olarak yayılmamış olup, rezervlerin büyük çoğunluğu Ortadoğu ülkelerindedir (Nicols 1994).

Dünyamızda son çeyrek yüzyılda yaşanan enerji kökenli sorunlar ile 30–40 yıldır, genelde bölgesel boyutta yaşanan yoğun çevresel sorunların (ekolojik denge) tam olarak kavranabilmesi için; dünyanın, atmosferin, fosil yakıtların oluşum ve gelişim süreçlerinin kısaca ele alınması, konunun evrensel boyutta anlaşılması bakımından yararlı olacaktır. Güneşteki bir patlama sonucu bir alev topu biçiminde güneşten kopan dünya, güneş sisteminde yerini almış ve böylelikle dünyanın soğuma ve gelişme süreci başlamıştır. Bu soğuma sürecinde çeşitli reaksiyonlarla açığa çıkan tozlar ve gazlar (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, vb.), ilk ham atmosferi oluşturmuştur. Atmosferdeki tozların yere inmesi ile yer kabuğu, H<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub>'nin reaksiyonu ile oluşan suyun yere inmesi ile denizler oluşmuştur. Yarı işlenmiş atmosferde depolanmış CO<sub>2</sub>'in yeryüzüne çekilerek devasa orman ve canlılar biçimine dönüşümü (karbon çağı), Şekil 1.1'de verildiği biçimde fotosentez süreci ile olmuştur.

Şekil 1.1'de görüldüğü gibi atmosferdeki CO<sub>2</sub>'nin yer yüzüne selüloz (odun) biçiminde çekilmesi, atmosferden emilen CO<sub>2</sub>'nin yerden sağlanan su ve mineraller ile yaprakta (orman, yeşil kuşak) güneş ışınma enerjisi (QRG) altında fotosentezi ile olmuştur. Fotosentez ile oluşan devasa canlı ve bitkiler, yüzeysel taşlama olayları ile (jeolojik, atmosferik, vb.) çukurlara (denizlere) taşınmış, üzerleri toprak ile örtülerek yüksek basınç (p) ve ısı magma tabakası (QM) altında milyonlarca yıl süren karbonizasyon süreci ile fosil yakıtlara dönüşmüştür. Fotosentez, yanma ürünü CO<sub>2</sub>'i selüloza

(hidrokarbonlar, karbonhidratlar) dönüştüren ve  $O_2$  veren ( $O_2$ ,  $C_mH_n$  kaynağı,  $CO_2$  kuyusu) bir süreçtir ve doğal dengenin sürekliliğini sağlar. Yanma ise fotosentez ürünleri ( $C_mH_n$ ,  $O_2$ ) ile beslenir. Biyolojik, sosyal ve ekonomik yaşamın sürekliliği için gerekli olan ısı enerjisini ( $Q$ ) üretir, yanma atıkları olarak tanımlanan emisyonları yayar.



**Şekil 1.1.** Fosil yakıtların oluşumu, biyolojik yanma, teknik yanma ve emisyonlar

Biyolojik yanma, karbonhidrat (besin) girdili, biyolojik yaşamın sürekliliği için gerekli ısıyı sağlayan düşük sıcaklık yanmasıdır. Biyolojik yanma sonucu oluşan maddeler fotosentez tarafından işlenebilen türdendir. ( $CO_2$ ,  $H_2O$ ) faydalı emisyonlardır. Sosyo-ekonomik yaşamda kas enerjisinin, dolayısı ile biyolojik yanmanın etken olduğu sanayi devrimi öncesi dünyamızda, günümüz anlamında bir çevre sorunu söz konusu olmamıştır. Teknik yanma, fosil yakıt girdili, sosyo-ekonomik yaşamın çok hızlı artan enerji gereksiniminin karşılanmasını sağlayan  $1000^\circ C$  üzerinde gerçekleşen yüksek sıcaklık yanmasıdır. Yakıt ve yanma özellikleri nedeni ile teknik yanmada,  $CO_2$  ve  $H_2O$  dışında, fotosentez süreci tarafından özümlemeyen ve çevreye zarar veren genelde gaz ( $CO$ ,  $C_mH_n$ ,  $SO_2$ ,  $NO_x$  vb.) ve partikül (toz, is, kurum vb.) biçimde olan emisyonlar yayılır ve bu günümüz çevre sorunlarının temel nedenidir. Sanayi devriminden sonra, fosil yakıt kullanımındaki hızlı artış ile bir yandan atmosfere verilen  $CO_2$  aşırı biçimde artmış, diğer yandan ormanların azalması, toprak erozyonu vb. nedenlerle yer



kabuğunun fotosentez yeteneği giderek azalmıştır. Çizelge 1.1'de enerji tüketimleri gösterilmiştir.

**Çizelge 1.1.** Türkiye dahil bazı ülkelerdeki enerji tüketimleri (TMMOB 2006)

Ülkeler	Nüfus (Milyon)	Toplam Enerji Tüketimi (MTEP)	Kişi Başı Enerji Tüketimi (KEP)
ABD	285.9	2281.4	7.979
Almanya	82.3	351.4	4.264
Arjantin	37.5	57.6	1.536
Avustralya	19.5	115.6	5.939
Birleşik Krallık	58.8	235.2	4.000
Brezilya	172.4	185.1	1.074
Fransa	60.9	265.6	4.360
Hindistan	1032.4	531.5	0.515
İsrail	6.4	21.2	3.332
İsveç	8.9	51.1	5.736
İtalya	57.9	172.0	2.969
Japonya	127.2	520.7	4.093
Kanada	31.1	248.2	7.985
Meksika	99.1	152.3	1.536
Rusya	144.8	621.4	4.293
Yunanistan	11.0	28.7	2.619
Türkiye	68.6	72.5	1.056

KEP kilogram petrol eşdeğeri, MTEP milyon ton petrol eşdeğeri. Kişi başına enerji tüketimi açısından yeterli gelişmişlik seviyesine uyan ülkemizde, enerji tüketimi ile ilgili rakamların gelişmiş ülkelerin gerisinde olduğu gözlenmektedir (TMMOB 2006).

Fakat dünya enerji tüketimi her ne kadar gelişmişliğin bir ölçüsü de olsa o nispette atmosferdeki CO<sub>2</sub> konsantrasyonu giderek artmaktadır. Bu artış, CO<sub>2</sub>'in sera etkisi ile atmosfer sıcaklığının artması ve bunun sonucu kutuplardaki buzulların erimesi ve denizlerin yükselmesi ile bir doğal felaketin oluşabileceği endişesini ciddi biçimde gündeme getirmektedir. Şekil 1.1'de de şematize edildiği gibi uyumlu ve dengeli

fotosentez/yanma süreçleri ile O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O geri kazanımları ve döngüleri sağlanarak dünyanın doğal dengesi korunur. Bu dengenin korunmasında tekniğine uygun yakma ve bilinçli enerji kullanımı önemli bir rol oynamaktadır.

### **1.2.1 Sıvılaştırılmış petrol gazı (LPG)**

Sıvılaştırılmış petrol gazı (Liquefied Petroleum Gas - LPG) petrolün damıtılması ve parçalanması esnasında elde edilen ve sonradan basınç altında sıvılaştırılan başlıca propan, bütan ve izomerleri gibi hidrokarbonlar veya bunların karışımıdır. LPG, genellikle doğal gazdan veya ham petrolün kuyulardan çıkarılması ve rafinerilerde tasfiye edilmesi sırasında ham petrolden ayrıştırılarak elde edilen ve kolayca sıvılaştırılabilen propan ve bütan gazlarının, basınç altında sıvılaştırılmış halidir. LPG kokusuz olduğundan, kaza ve sızıntı durumlarında gazın hissedilebilmesi için, tüketiciye ulaştırılmadan önce, yasal bir zorunluluk olarak kokulandırılmakta, kokulandırıcı olarak yeterli miktarlarda organik kükürt bileşikler eklenmektedir. Çizelge 1.2’de sıvılaştırılmış petrol gazlarının bazı özellikleri verilmiştir.

LPG’nin bazı özellikleri ile benzinin özellikleri Çizelge 1.3’de karşılaştırılmıştır. Ticari propan yüksek uçuculuğun, ticari bütan ise daha düşük uçuculuğun gerekli olduğu alanlarda kullanılmaktadır. LPG’deki propan oranı ülkeden ülkeye %100 ile %50 arasında değişmektedir. Ülkemizde taşıtlarda ve evlerde kullanılmakta olan LPG %50 bütan ve %50 propandan oluşan karışımdır (Maclean and Lave 2003). Araçlarda benzin yerine LPG kullanıldığında eksoz emisyonlarında iyileşmeler görülmektedir. Benzine nazaran sahip olduğu düşük C/H oranı sebebiyle CO<sub>2</sub> emisyonlarında düşmeler gözlemlenmiş, CO ve HC emisyonlarında önemli ölçüde azalmalar tespit edilmiştir (www.selimcetinkaya.tripod.com).

LPG’nin oktan sayısı yüksek olduğundan gaz fazında hava ile daha uniform karışması sonucu, iyi bir yanma gerçekleşmekte ve bunun sonucu olarak benzin ve dizel yakıtına göre eksoz çıktısı daha temiz olmaktadır. Motor yağı seyreltisi olmadığından motor yağı daha uzun süre kullanılabilir. Benzine göre dezavantajı, yüksek basınç deposuna

ihtiyaç göstermesidir.

**Çizelge 1.2.** Sıvılaştırılmış petrol gazlarının özellikleri (Acaroğlu 2003)

ÖZELLİKLER	TİCARİ PROPAN	TİCARİ BÜTAN
İlk Kaynama Noktası	-46	-9
Sıvı Fazın Özgül Isısı (kJ/kg°C)	1366	1276
Bir Litre LPG'nin (sıvı fazdaki) buhar hacmi (m <sup>3</sup> )	0,271	0,235
Hava-gaz Karışımında Patlama Sınırları (havada) hacimce buhar yüzdesi		
a) Alt	2,15	1,55
b) Üst	9,60	9,60
Kaynama Noktasındaki Buharlaştırma Isısı (kJ/kg)	430	388
Alev Sıcaklığı (°C)	1980	2008
Tutuşma Sıcaklığı (°C)	493 – 549	482 – 538
Kükürt Miktarı (mg/kg)	185	140
Oktan Sayısı	111	103
Alt Isıl Değeri (kJ/kg)	46100	45460

**Çizelge 1.3.** LPG ve benzin özellikleri (Seiffert and Walzer 1994)

		Benzin	LPG Propan %20-%100
Hacimsel Isıl Değer	MJ/dm <sup>3</sup>	33	23,5 - 25,6
Stokiyometrik Hava/Yakıt Oranı	kg <sub>hava</sub> /kg <sub>yakıt</sub>	14	15,6
Karışımın Isıl Değeri	kJ/m <sup>3</sup>	2990	2756 – 2792
Kaynama Noktası	°C	30 - 190	- 42
Buhar Basıncı (38°C)	Bar	0,7	8- 13
RON		99	101 - 111
MON		89	97

Bununla beraber taşıt ağırlığının artması, bunun yanı sıra gaz formunda düşük molekül ağırlıklı yakıtın içeri verilmesi bunun da volumetrik verimi düşürmesi, dolayısıyla da motor gücünün düşmesi gibi etkenler sayılabilir (Poulton 1994).

### 1.2.2. Doğalgaz

Doğalgaz; metan ( $\text{CH}_4$ ), etan ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), propan ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) gibi hafif moleküler ağırlıklı hidrokarbonlardan oluşan bir karışımdır. Yeraltında yalnız başına veya petrol ile birlikte bulunabilir. Petrol gibi doğal gaz da kayaçların mikroskobik gözeneklerinde bulunur ve kayaç içerisinden akararak üretim kuyularına ulaşır. Doğal gaz, yüzeyde ayrıştırılarak içerisinde bulunan ağır hidrokarbonlar (bütan, pentan, vb) uzaklaştırılır. Doğal gaz, evlerimizde kullandığımız en temiz fosil yakıttır. Doğal gazın yanması durumunda karbondioksit, su buharı ve azot oksitler oluşur ([www.atlas.cc.itu.edu.tr](http://www.atlas.cc.itu.edu.tr)). Düşük emisyonlar nedeniyle, benzin ve motorine alternatif yakıt olarak doğalgazın yaygınlaşması özellikle son senelerde dikkat çekmektedir. Doğalgazın birçok ülkede zengin kaynaklarının olması, diğer birçok ülkede ise boru hatları ile yaygınlaştırılmasına rağmen taşıtlarda yakıt olarak kullanılması, diğer uygulamalarına göre biraz yavaş kalmıştır. Son yıllarda ise gerek doğalgazın yaygınlaşması, gerekse ekonomik ve çevresel faktörlerin tercihi, taşıtlarda doğalgaz kullanımını bir alternatif olarak gündeme getirmiştir.

Doğalgaz buji ateşlemeli motorlarda yakıt olarak kullanıldığında oktan sayısının ve ısı değeri benzin ve alkollere göre yüksek olması sebepleriyle üstünlük sağlar. Doğalgaz benzine oranla daha yüksek hava fazlalık katsayısı değerlerinde tutuşma olanağına sahip olduğu için motor fakir karışımla çalıştırılabilir. Böylelikle yakıt ekonomisi ve eksoz gazları emisyonu açısından da yarar sağlanmış olur ([www.fortunecity.com](http://www.fortunecity.com)). Çizelge 1.4'te doğalgazın bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmiştir.

Ancak benzine oranla birim kütle sinin sahip olduğu enerji yoğunluğu daha fazla olduğu halde, stokiometrik oranlardaki karışım enerji yoğunluğu benzine oranla daha düşüktür. Bu nedenle aynı motordan alınacak güç, doğalgaz kullanıldığında

düşmektedir. Ayrıca yanma hızının da düşük olması, ısı verim açısından olumsuz etkiler oluşturmaktadır.

**Çizelge 1.4.** Doğalgazın fiziksel ve kimyasal özellikleri (Acaroğlu 2003).

	<b>Doğalgaz</b>
C/H oranı	0.25
Moleküler kütle	16.04
Özgül kütle (kg/dm <sup>3</sup> ) Gaz	0.78 x 10 <sup>-3</sup>
Isıl değeri (kJ/kg)	50800
Stokiyometrik karışım h/y (hacimsel)	9.53
Buharlaştırma ısısı (kJ/kg)	509
Tutuşma sınırları % hacimsel	5-15.4
Hava fazlalık katsayısı ( $\lambda$ )	0.59-2.0
Adyabatik alev sıcaklığı (°C)	1954
Kaynama noktası (°C)	-161.3
Kendi kendine tutuşma sıcaklığı (°C)	632
Oktan sayısı ROS (Araştırma oktan sayısı)	130

Doğalgazın korozif özellikleri olmamakla birlikte dünyada değişik bölgelerde elde edilen doğalgaz içerisinde nem olabilmekte, bu da motorda aşındırıcı bir etki göstermektedir. İçten yanmalı motorlarda, yakıt olarak doğalgazın kullanılması durumunda yanma sonu sıcaklığında düşme olmasıyla NO<sub>x</sub> emisyonlarında azalma sağlayacaktır. Bunun yanında doğalgazın kullanımı, motorlu taşıtların gürültü düzeyinin azalmasını sağlayacaktır. Doğalgazın depolanması, buharlaştırılması ve karbürasyonu farklı bir şekilde düzenlenmelidir. Ayrıca sıvı yakıtı gaz haline getirmek, basıncını düşürmek ve motora uygun şartlarda vermek için özel ekipmanlara ihtiyaç vardır (Acaroğlu 2003).

Metan gazının C/H oranı benzin ya da dizel yakıtınınkinden daha düşük olmasından

dolayı CO<sub>2</sub> emisyonlarında azalma, daha iyi bir yanma ve yanma sonu sıcaklıklarında azalma meydana geldiği için CO ve HC emisyonlarında azalma görülmektedir. Bununla birlikte sıkıştırma oranının yüksek olması durumlarında ve düşük alev hızı sebebiyle NO<sub>x</sub> emisyonlarında artış görülebilir (Poulton 1994; www.atlas.cc.itu.edu.tr).

### **1.3. Yenilenebilir Enerji Kaynakları**

Dünyada artan nüfusa bağlı olarak, enerji ihtiyacı her yıl artmaktadır. Buna karşılık fosil yakıt rezervleri ise hızla azalmaktadır. Yapılan hesaplamalara göre en geç 2030–2050 yılları arasında petrol, kömür, doğal gaz rezervleri tükenme aşamasına gelecek ve ihtiyacı karşılayamayacaktır (Erdoğan 2003).

Fosil yakıtların kullanımı dünya ortalama sıcaklığını 500 bin yılın en yüksek seviyesine ulaştırmıştır. Bu durum son yıllarda yoğun hava kirliliğine, sel, fırtına ve doğal afetlerin hızla artmasına sebep olmaktadır. Sıcaklığın yükselmesi ile deniz seviyesinde bulunan birçok adada yerleşim alanları, buzulların erimesi ve su seviyesinin yükselmesinden dolayı tehdit altındadır. Önlem alınmaması durumunda yakın gelecekte, deniz kenarlarındaki birçok şehir sular altında kalacaktır. Yakın gelecekte alternatif enerji kaynaklarına geçilmemesi durumunda birçok bitki ve hayvan soyu tükenecektir. Bu durumda doğal denge bozulacak ve yaşam şartları ağırlaşacaktır (www.fatih.edu.tr).

Egzoz gazlarındaki kurşun nedeniyle doğan zihinsel özürlü çocuk sayısı hızla artmaktadır (aku.edu.tr). Asit yağmurları nedeniyle birçok doğal ekosistem tamamen ölmüş, doğadaki gıda ve madde zinciri ile ağır metaller insan vücuduna besinlerle girmeye başlamıştır. Bu olumsuz yönlerden dolayı alternatif enerji kaynakları çok önem kazanmaktadır. Alternatif enerji kaynaklarına geçilmesiyle, daha değişik dünya görüşü hayatımıza girecektir. Sınırsız ve sorumsuz harcanan enerji tüketiminin yerini bilinçli, çevreye saygılı ve ihtiyacı karşılamaya yönelik enerji tüketimi alacaktır. Böyle bir ortamda refah düzeyini, en fazla enerji tüketen yerine, enerjiyi en verimli kullanan belirleyecektir. Fosil yakıtları bitmeden temiz enerji dediğimiz alternatif enerji kaynaklarına yönelmek son çare olacaktır (Erdoğan 2003).

Yenilenebilir enerji kaynakları;

- Hidrolik (Su) Enerjisi
- Güneş Enerjisi
- Rüzgar Enerjisi
- Jeotermal Enerji
- Biyokütle (Biomass) Enerjisi
- Hidrojen Enerjisi

olmak üzere 6 grupta incelenir. Biyodizel ayrı bir başlıkta geniş bir şekilde ele alınacaktır.

### **1.3.1. Hidrolik enerji**

Akan suyun gücü önce hidrolik türbinlerle mekanik enerjiye, sonra da jeneratörlerle elektrik enerjisine dönüştürülmektedir. Elde edilecek güç, net düşü yüksekliği ile akım debisinin çarpımına bağlıdır. Hidroelektrik güç, halen elektrik enerjisi üretmedeki en etkili kaynaktır. Modern türbinlerle mevcut enerjinin %90'ına kadar olan kısmı elektrik enerjisine dönüştürülebilmektedir. Bu oran, en iyi fosil yakıt tesislerinde %50'ler düzeyindedir (Yüksek and Kaygusuz 2005). Hidrolik kaynaklar fosil ve nükleer kaynaklara oranla daha yaygın olarak dağıtılmış durumdadır ve bu tür kaynaklara sahip olmayan ülkeler için enerji bağımsızlığı sağlamaktadır. Tüm dünyada önemli bir enerji olan hidroelektrik enerjinin öneminin, özellikle gelişmekte olan ülkelerde daha da artacağı tahmin edilmektedir. Her ne kadar büyük baraj yatırımları bazı riskleri taşıyorsa da küçük hidroelektrik projeleri konusunda tüm dünyada tüketilmemiş önemli bir potansiyel mevcuttur (Kaygusuz 2004).

### **1.3.2. Güneş enerjisi**

Güneş enerjisi eskiden beri bilinen ve tarihin değişik zamanlarında yararlanılması için

çaba gösterilen enerji türlerinden biridir. Işık ve ısı kaynağıdır (Wieder 1982).

Güneş enerjisi, bilinen en eski birincil enerji kaynağıdır ve bütün enerji kaynakları güneş enerjisinden türemiştir. Temizdir, yenilenebilir ve dünyanın her tarafında yeterince vardır. Güneş'ten yeryüzüne 8 dakikada gelen enerji, tüm dünyada kullanılan enerji miktarına karşılık gelir. Güneş enerjisi kesikli ve değişken, günlük ve mevsimlik değişimler gösterir. Diğer kaynaklarla karşılaştırıldığında güneş enerjisinin yoğunluğu düşüktür. Güneş enerjisi fotosentetik ve fotokimyasal olayları başlatmak için gereken özelliklere sahiptir. Yarı iletkenlerde, fotoelektrik ve termoelektrik etkileri kullanılarak güneş enerjisini doğrudan elektrik enerjisine çevirmek mümkündür. Güneş enerjisinden yararlanabilmek için ilk aşama, bu enerjinin depolanmasıdır. Toplama işlemi ısıl ve elektriksel yöntemle yapılmaktadır. Basit ve ucuz olmasından dolayı toplama yöntemi tercih edilir (Erdoğan 2003).

Türkiye, coğrafi konumu nedeniyle sahip olduğu güneş enerjisi potansiyeli açısından birçok ülkeye göre şanslı durumdadır. Devlet Meteoroloji İşleri Genel Müdürlüğünde (DMI) mevcut bulunan 1966–1982 yıllarında ölçülen güneşlenme süresi ve ısınım şiddeti verilerinden yararlanılarak EIE tarafından yapılan çalışmaya göre Türkiye'nin ortalama yıllık toplam güneşlenme süresi 2640 saat (günlük toplam 7,2 saat), ortalama yıllık toplam ısınım şiddeti  $1311 \text{ kWh/m}^2$  olduğu tespit edilmiştir. Bu verilerin değerlendirilmesi ile Türkiye bir yılda 26,4 milyon TEP termal, 8,8 milyon TEP elektrik enerjisi teknik potansiyeline sahip olduğu belirlenmiştir. Türkiye'nin en fazla güneş alan bölgesi Güney Doğu Anadolu Bölgesi olup, bunu Akdeniz Bölgesi izlemektedir. Ülkemiz gibi Akdeniz kuşağında yer alan ülkeler için en önemli doğal enerji kaynağı güneş enerjisidir. Ülkemiz güneş kuşağı adı verilen ve güneş enerjisince zengin bir bölgede yer almasına karşın güneş enerjisinden yeteri kadar faydalanmamaktadır. Ülkemizde ortalama yıllık toplam güneşlenme süresi 2640 saat, yıllık güneş enerjisi ısınım şiddeti  $1311 \text{ kWh/m}^2$  olarak belirlenmiştir (Ültanır 1998). Türkiye'de bölgelere göre güneş enerjisi potansiyelinin dağılımı Çizelge 1.5'te verilmiştir.



**Çizelge 1.5.** Türkiye’de bölgelere göre güneş enerjisi potansiyeli (Ültanır 1998).

BÖLGE	Işınım Enerjisi			Güneşlenme Süresi		
	Yıllık Ort. kWh/m <sup>2</sup> yıl	Maks. kWh/m <sup>2</sup> ay	Min. kWh/m <sup>2</sup> ay	Yıllık Ort. h/yıl	Maks. h/yıl	Min. h/yıl
Güney D. Anadolu	1491.2	188.1	49.6	3016	407	126
Diyarbakır	1447.6	200.8	51.1	2946	388	110
Akdeniz	1452.7	176.6	48.9	2923	360	101
Antalya	1378.2	180.0	44.2	3062	385	139
İç Anadolu	1432.6	176.6	42.2	2712	381	98
Ankara	1491.8	204.2	42.6	2661	380	80
Ege	1406.6	168.7	40.9	2726	371	96
İzmir	1229.9	163.5	37.5	2770	386	108
Doğu Anadolu	1398.4	182.8	48.6	2693	373	165
Erzurum	1298.8	167.9	48.1	2617	353	100
Marmara	1144.2	166.9	33.4	2528	351	87
İstanbul	1328.3	185.5	38.7	2369	357	76
Karadeniz	1086.3	141.7	34.0	1966	273	82
Trabzon	1008.6	144.3	35.5	1672	201	96

### 1.3.3. Rüzgar enerjisi

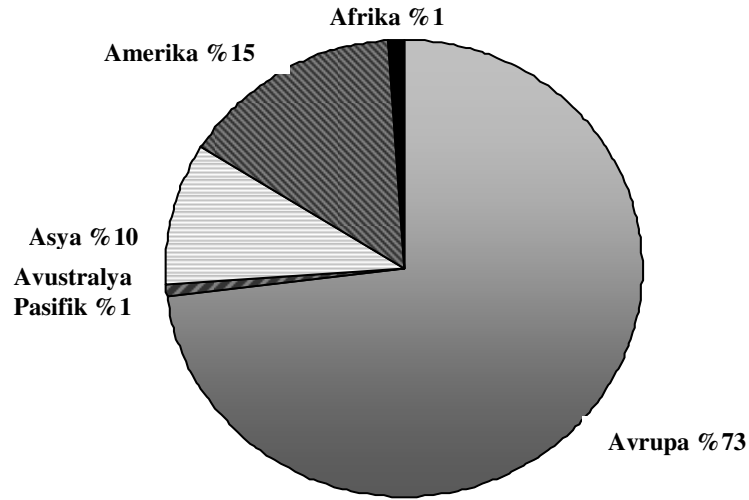
Rüzgar enerjisi yenilenebilir enerji kaynakları içinde en gelişmiş ve ticari açıdan en elverişli türdür. Bütünüyle doğa ile uyumlu, çevreye zarar vermeyen ve tükenme ihtimali olmayan enerji kaynağıdır. Sera gazı emisyonlarını önlemenin ötesinde rüzgar enerjisi civa, kükürt, kükürt dioksit ve azot oksit gibi zararlı fosil kirleticileri önler, hava ve suyun daha temiz olmasını sağlar. Uygun rüzgar alanlarında fosil yakıtlar ve nükleer enerji ile rekabet edebilir. Rüzgar teknolojisi ilerledikçe ve kullanım alanları genişledikçe maliyetleri düşmektedir. Bu enerji kaynağının bazı dezavantajları da vardır. Türbin için geniş yer gereklidir. Bu alanlar aynı zamanda tarım amaçlı olarak da kullanılabilir. Görsel ve estetik açısından olumsuz, gürültülü ve çok az da olsa kuş ölümlerine sebep olabilirler. Rüzgar enerjisi kaynağı doğal olsa da, rüzgarın tutularak enerjiye dönüştürülmesi için bir maliyet gerekir. Rüzgardan verimli enerji eldesi rüzgarın hızına, esme süresine, seçilecek bölgenin meteorolojik özelliklerine ve seçilecek türbin tasarımına bağlıdır. Uygun bölge seçimi, ölçümler sonucu yapılan

istatistiksel yöntemlerle hesaplanan kararlı rüzgâr rejimlerine göre yapılır. Rüzgarın sürekliliği, rüzgar hızı ve yön ölçümleri, tomografik yapı ve arazi pürüzlülüğü önemlidir (Erdoğan 2003).

Dünyada toplam rüzgar enerjisi kurulu güç miktarı hızlı bir şekilde artarak 1997 yılında 7 470 iken 2004 yılında 47 616.5 MW'a ulaşmıştır (Çizelge 1.6). Bu kapasitenin %73'ü Avrupa ülkelerinde, %15'i Amerika Kıtasında, %10'u Asya Kıtasında, %10'u Avustralya Pasifik ve %1'i Afrika Kıtasında bulunmaktadır (www.wwindea.org). Çizelge 1.6'da yıllara göre dünyadaki rüzgar enerjisi kurulu güç miktarı gösterilmiştir.

**Çizelge 1.6.** Dünyadaki rüzgar enerjisi kurulu güç miktarı.

Yıl	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004
Kurulu Güç (MW)	7 470	9 659	13 692	18 041	24 340	31 167	39 295	47 616



**Şekil 1.2.** Dünyada kıtalara göre rüzgar enerjisi kurulu güç miktarının dağılımı

Rüzgar enerjisi bakımından en zengin olan bölgelerimiz Ege, Marmara ve Doğu Akdeniz kıyılarıdır. Devlet Meteoroloji İşleri Genel Müdürlüğü'nün 113 istasyonunun

saatlik rüzgar kayıtlarını temel olarak EİE İdaresi Genel Müdürlüğü tarafından yapılan değerlendirme çalışmasına göre Türkiye'nin ortalama rüzgar hızı 2,5 m/sn, yıllık ortalama rüzgar gücü yoğunluğu 24 W/m<sup>2</sup>'dir. Yerleşim alanları dışında 10 m yükseklikteki rüzgar hızı yıllık ortalaması, Ege Bölgesi ve diğer kıyı alanlarında 4,5–5,6 m/sn, iç kesimlerde ise 3,4–4,6 m/s civarındadır.

Türkiye'de Çeşme-Germiyan'da güçleri 500 KW, Çeşme-Alaçatı'da güçleri 600 KW, Çanakkale-Bozcaada'da güçleri 600 KW ve İstanbul-Hadımköy'de güçleri 600 KW olmak üzere toplam 4 yerde rüzgar gücü santrali vardır (Ozgener 2002).

**Çizelge 1.7.** Türkiye'de kurulu rüzgar enerji santralleri

Santralin Yeri	Kuruluş Tarihi	Türbin Sayısı	Kurulu Gücü (MW)
İzmir-Cemse-Germiyan	1998	3	1.5
İzmir-Cemse-Alaçatı	1998	12	7.2
Çanakkale-Bozcaada	2000	17	10.2
İstanbul-Hadımköy	2003	2	1.2
Toplam		34	20.1

Türkiye'de, halen fizibilite raporları Enerji Piyasası Düzenleme Kurulu tarafından değerlendirilen rüzgar enerji santralleri ve kurulması planlanan güç 3.234.5 MW'tır. Kurulma izinleri değerlendirilen santral sayısı 105'tir. 4628 sayılı Enerji Piyasası Yasası ile birlikte başvuruların daha da artacağı düşünülmektedir (Akgun 2005).

#### 1.3.4. Jeotermal enerji

Yerkabuğunun çeşitli derinliklerinde birikmiş olan ısının oluşturduğu, sıcaklıkları atmosfer sıcaklığının üstünde olan sıcak su, buhar ve gazlar olarak tanımlanır. Jeotermal enerji, yerkabuğunun derinliklerinden gelen ısının doğal olarak yeraltındaki sulara aktarılması ve yeraltı sularının yeryüzüne çıkması ile oluşan enerji türüdür. Çevre dostudur, temizdir, suyun ısıtılması ve buharlaştırılması için fosil enerjiye gereksinimi yoktur. Yeraltı sularının, paslanmaya, çürümeye, kireçlenmeye neden olması ve içerdığı

Bor, H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> gibi maddeler nedeniyle uygulamada bazı teknolojik önlemlerin alınması gerekmektedir. Jeotermal kuyular CO<sub>2</sub> üretimi için kaynak olarak kullanılabilir. Kabuklaşma sorunu akışkana kimyasal inhibitör katılmasıyla çözülmüştür. Kullanılan jeotermal akışkanın çevreye zararlı etkisini azaltmak için yeraltına geri verme (reenjeksiyon) uygulaması geliştirilmiştir.

Dünyada jeotermal ısı kullanımı ve kaplıca uygulamalarındaki ilk 5 ülke Çin, Japonya, ABD, İzlanda ve Türkiye'dir. Türkiye'de keşfedilmiş olan 170 adet jeotermal alan ve alt sıcaklık sınırı 20°C kabul edilen toplam 1 000 dolayında sıcak ve mineralli su kaynağının varlığı ile ülkemiz Avrupa'da birinci sırayı almaktadır. Bilinen jeotermal alanların %95'i ısıtmaya ve kaplıca kullanımına, diğerleri de elektrik üretimine uygundur. Sadece doğal jeotermal kaynakların boşalımları değerlendirildiğinde potansiyel 600 MWt'dir. MTA verilerine göre Türkiye'nin ispatlanmış termal kapasitesi 3 173 MWt'dir. Muhtemel jeotermal potansiyelimiz ise 31 500 MWt'dir. Bu da Türkiye'deki konut sayısının %30'una karşılık gelmektedir.

Jeotermal enerjinin uygulandığı en önemli alanlardan biri de seracılıktır. Seralarda yetiştirilen ürünlerden beklenen en yüksek verimin elde edilebilmesi için, sıcaklığın düşük olduğu dönemlerde seraların ısıtılması gereklidir. Bulunulan yöre, yetiştirilen ürün çeşidi ve yapılan üretim şekline göre, klasik fosil yakıtlarla yapılan ısıtma uygulamalarında, ısıtma giderleri toplam üretim giderlerinin %60-70'ine ulaşmaktadır (Popovski 1990). Son yıllarda örtü altı yetiştiriciliğinde enerji tüketiminin azaltılmasına yönelik olarak yapılan araştırmalar; ısıtma amacıyla yeni ve yenilenebilir doğal enerji kaynaklarının kullanılmasına ve fosil yakıtların tüketildiği geleneksel ısıtma sistemlerine alternatif olarak, düşük maliyetli ve etkinliği yüksek ısıtma sistemlerinin geliştirilmesine yönlendirilmiştir (Başçetinçelik ve Öztürk 1996).

### **1.3.5. Hidrojen enerjisi**

Dünyanın sahip olduğu kömür, petrol ve doğalgaz gibi fosil yakıtların özellikle 20. yüzyılda yoğun bir şekilde kullanılması ile ozon tabakası delinmesi, asit yağmurları,

küresel ısınma gibi etkiler, dünyayı belki de geri dönüşü zor bir çevre kirliliği ile karşı karşıya bırakmıştır. Burada göz önünde tutulması gereken önemli bir başka konu da, fosil yakıtların belli bir rezerve sahip olması ve bu şekilde sorumsuzca kullanımı sürmesi halinde, gelecek yüzyılın ikinci yarısında bu yakıtlardan eser kalmayacağı gerçeğidir. Fosil yakıtların sınırlı kaynakları, fiyatlarının sürekli artması, insan ve çevreye olumsuz etkileri gibi nedenlerle, çalışmalar alternatif enerji kaynakları üzerine yoğunlaşmıştır. Bunların içerisinde hidrojen geleceğin yakıtı olarak kabul edilmektedir (Amendola *et al.* 2000; Ogston *et al.* 2000). Birkaç alternatif yakıt kaynağının arasında hidrojen enerjisi sıfır emisyonuyla önemli bir yer tutmaktadır. Hidrojen modern toplumlarda, sentetik kimya endüstrilerinde yaygın bir şekilde kullanılan önemli bir kimyasal materyaldir. Ayrıca kimyasal enerjisinin elektrik enerjisi, ısı ve suya çevrildiği PEM (Proton Değişim Membranı) yakıt pilleri için ideal bir anodik yakıttır. H<sub>2</sub>'nin oksijende yanmasının yan ürünü sadece su veya su buharıdır. Hidrokarbon yakıtlardan çevreye salınan zehirli emisyonlar ve kirler oluşmaz. Sadece, H<sub>2</sub> havada yandığı zaman çok az miktarda NO<sub>x</sub> gazı oluşur. Bu da kuru yakıt karışımının yanma sıcaklığının azaltılmasıyla en aza çekilebilir. H<sub>2</sub> gazının yakıt olarak kullanılmasındaki en büyük sıkıntı depolanmasındaki verim yetersizliğidir. H<sub>2</sub> yakıtlı araçlarda istenilen öncelikli teknik özellik, güvenli üretim, taşınma ve yeterli miktarda H<sub>2</sub> gazı depolayabilmedir.

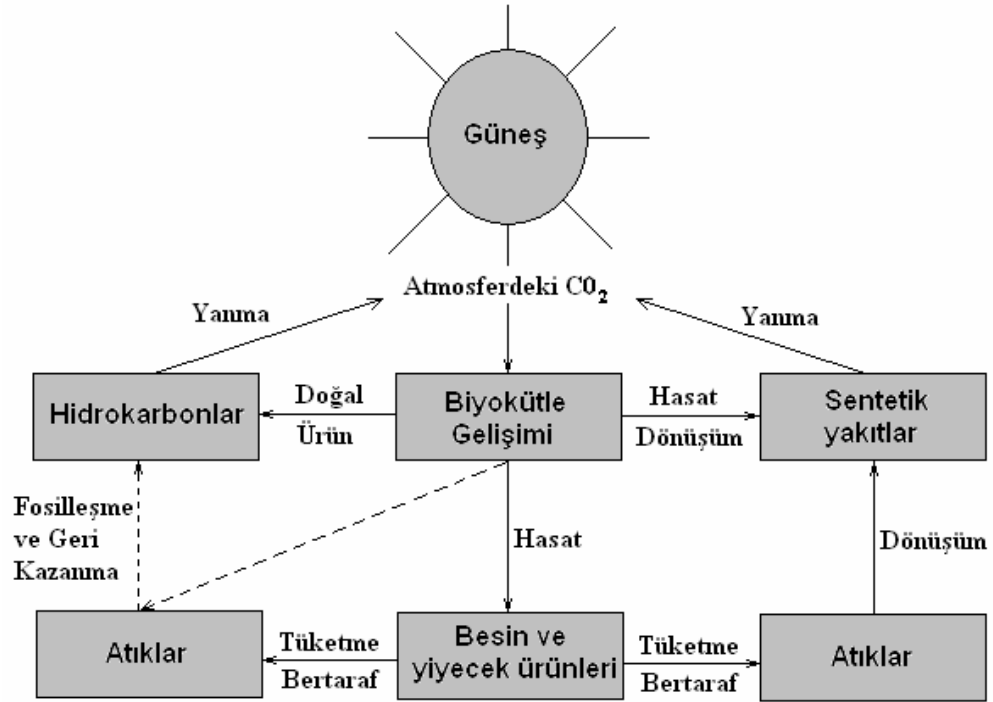
H<sub>2</sub> depolama yöntemlerinden bazıları H<sub>2</sub>'nin kompreslenmiş (Ogston *et al.* 2000; Billon *et al.* 2000) ya da sıvılaştırılmış (Billon *et al.* 1997) H<sub>2</sub> tanklarında, karbon nano tüplerinde (Billon 1997; Billon 2000) veya aktif karbon (Noh *et al.* 1987) üzerinde adsorbsiyonla, H<sub>2</sub> depolayan alaşımlarda (Sandrock 1997) ya da NaBH<sub>4</sub> (Schlesinger *et al.* 1953; Amendola *et al.* 2000), NaH (Di Pietro and Skolnik 2000), LiH (Mcclain *et al.* 2000) veya NaAlH<sub>4</sub> (Bogdanovic *et al.* 2000) gibi kimyasal hidritlerde depolamaktır. Bu metotlar arasında hidrojen depolayan alaşımların FCV'lerde (Fuel cell vehicle-yakıt hücreli araçlar) önemli bir rol oynadığı düşünülür. Ancak bu metot için alaşımın yapısından kaynaklanan ağırlığı (birim kütle başına çok az H<sub>2</sub> depolama), tekrar tekrar depolama ve kullanım esnasında alaşımın daha ince partiküllere dönüşmesi veya yapısının değişimi (deterioration), gibi birçok problemler vardır (Kojima *et al.* 2002).

### 1.3.6. Biyokütle (Biomass) enerjisi

Biyokütle enerjisi, uygun bitkilerin yetiştiriciliğine bağlı olduğu için yenilenebilir, çevre dostu ve yerli kaynak olarak değer kazanmaktadır. Bu enerji kaynağı klasik ve modern enerji kaynağı olarak iki grupta incelenir. Klasik biyokütle enerjisi, ormanlardan elde edilen odun, yakacak olarak kullanılan bitki ve hayvan artıklarından oluşur. Bitkisel ve hayvansal kökenli bütün maddeler Biyokütle enerji kaynağıdır. Bu kaynaklardan üretilen enerji biyokütle enerji adını alır. Modern biyokütle kaynakları; enerji ormancılığı ürünleri, orman ve ağaç endüstrisi artıkları, enerji tarımı ürünleri, kentsel atıklar, tarım kesiminin bitkisel ve hayvansal atıkları, tarımsal endüstri atıkları olarak sayılabilir. Biyokütle kütleler çeşitli biyokütle yakıt teknikleri ile işlenerek katı, sıvı ve gaz yakıtlara dönüştürülür. Biyokütle yakıt üretmek için piroliz, hidrogazifikasyon, hidrojenlendirme, parçalayıcı distilasyon, asit hidroliz tekniklerinden yararlanılmaktadır (Erdoğan 2003).

Kısaca biyokütle fosil olmayan karbonun enerji içeren formları şeklinde tanımlanır (Klas 1998). Biyokütlenin sanayileşmiş ülkelerdeki birincil enerji tüketim payı %3 civarında iken gelişmekte olan ülkelerde ise biyokütle enerjisinin kullanım payı %20–90 arasında değişmektedir (Olgun vd 1999). Odun (enerji ormanları, çeşitli ağaçlar), yağlı tohum bitkileri (kolza, ayçiçeği, soya v.b.), karbonhidrat bitkileri (patates, buğday, mısır, pancar, enginar, v.b.) elyaf bitkileri (keten, kenaf, kenevir, sorgum, miskantus, v.b.), protein bitkileri (bezelye, fasulye, buğday v.b.), bitkisel atıklar (dal, sap, saman, kök, kabuk, v.b.) hayvansal atıklar ile kentsel ve endüstriyel atıklar biyokütle enerjisi teknolojileri kapsamında değerlendirilmekte ve mevcut yakıtlara alternatif çok sayıda katı, sıvı ve gaz yakıtlarına ulaşılmaktadır. Dünyanın biyokütle üretimi 146 milyar ton/yıl olarak tahmin edilmektedir (www.ratical.com). Bitkisel biyokütle, yeşil bitkilerin güneş enerjisini fotosentez yoluyla doğrudan kimyasal enerjiye dönüştürerek depolanması sonucu oluşmaktadır. Fotosentez ile enerji içeriği yaklaşık olarak  $3.10^{21}$  J/yıl olan organik madde oluşmaktadır. Bu değer dünya enerji tüketiminin 10 katı enerjiye karşılık gelmektedir. Fotosentez yoluyla enerji kaynağı olan organik madde sentezlenirken tüm canlıların solunumu için gerekli oksijen de atmosfere verilir.

Üretilen organik maddelerin yakılması sonucu ortaya çıkan karbondioksit ise, daha önce bu maddelerin oluşması sırasında atmosferden alınmış olduğundan, biyokütleden enerji elde edilmesi sırasında çevre CO<sub>2</sub> salınımı açısından korunmuş olacaktır (www.youthforhab.org.tr).



Şekil 1.3. Biyokütle enerjisi teknolojisinin temel özellikleri

#### 1.4. Biyodizel

Biyo kelimesi biyolojik kökenli bir yakıt olduğunu, dizel ise dizel yakıtı yerine kullanılabileceğini gösterir. Biyodizel, biyolojik olarak bozunabilen ve toksik olmayan düşük emisyon profiline sahiptir ve çevreye faydalıdır (Krawczyk 1996).

Fiziksel ve kimyasal özellikleri bakımından petrol kökenli dizel yakıtıyla benzerlik göstermektedir. Bu benzerlikler sayesinde dizel motorlarında bir katkı maddesi gibi değil de asıl yakıt gibi kullanılabilmesi söz konusu olmuştur. Belirli oranlarda

biyodizel-petrodizel karışımı söz konusu olabildiği gibi biyodizelin karışım olmaksızın tek başına yakıt olarak kullanılmasında da bir mahsur yoktur. Saf olarak biyodizel kullanıldığında yakıt B100 olarak isimlendirilir, B20 ise %20 biyodizel, %80 petrol dizeli karışımı anlamına gelmektedir. Biyodizel ile petrol dizeli birbiri ile her oranda karıştırılabilirler.

Bitkisel yağlar dizel motorlarında kullanılamayacak kadar pahalıdır. Daha çok acil ihtiyaç duyulan durumlarda, petrolün bulunamadığı ya da yeterli olmadığı zamanlarda kullanılmaktadır. Bu durumda atık yağların kullanılması maliyet bakımından daha avantajlı olacaktır. Diğer yandan, atık yağlar ciddi çevre problemlerine neden olmaktadır. Lokantalar, hazır yemek sanayi, restoranlar, oteller, aş evleri, balık kızartma yerleri ve hastanelerin mutfaklarından çıkan bitkisel yağların lavaboya dökülmesi ile, dren sistemine sıvanır, kanalizasyon borusu içindeki atıkların yapışmasına ve zamanla borunun daralmasına neden olur. Kanalizasyona dökülen atık yağlar mıknaş gibi diğer atıkları tutarlar. Kanalizasyon sistemi zamanla kullanılmaz hale gelir ([www.cevreorman.com.tr](http://www.cevreorman.com.tr)). Bu yüzden atık yağların biyodizel üretiminde kullanılması maliyeti düşürmekle kalmaz, bunun yanında çevreye olan olumsuz etkisini de azaltmış olur. Bitkisel yağların kullanım sonunda fiziksel ve kimyasal özellikleri değişebilmektedir. Bu yüzden atık bitkisel yağların, kullanılmamış bitkisel yağlara göre özellikleri farklıdır. Örneğin kızartma anında, yağın sıcaklığının yükselmesiyle birlikte hidroliz, polimerizasyon, oksidasyon ve füzyon gibi birçok kimyasal reaksiyon meydana gelir. Bu reaksiyonlar sonucu yağın özellikleri değişir. Kızartma yağlarının kullanım anında ısıya maruz kalması, içine su karışması, trigliseritlerin hidroliz hızını, serbest yağ asidi miktarını ve viskoziteyi değiştirecektir. Yoğunluk, viskozite, sabunlaşma değeri ve serbest yağ asidi miktarı artar. Fakat iyodin değeri düşer. Viskozitenin artması kızartma sırasındaki polimerizasyondan kaynaklanır. Bu dezavantajın bertaraf edilmesi hususu, transesterifikasyon konusunda belirtilecektir.

Biyodizel gelecekte dizel yakıtının yerini alabilecek, yenilenebilir, toksin etkisi olmayan, doğada kolay bozunabilir bir yakıttır. Bunun yanı sıra biyodizelin, yakıt özellikleri bakımından dizel yakıtına göre birçok avantajı vardır. Biyodizel, dizel



yakıtına göre emisyonlar, setan sayısı, parlama noktası ve yağlayıcı özelliği bakımından daha üstündür. Biyodizelin setan sayısı petrol kökenli dizel yakıtına göre daha fazladır. Setan sayısı, dizel yakıtının enjektörden püskürtülmesi ile birlikte kendiliğinden tutuşabilirliğinin bir göstergesidir. Biyodizelin yapısında sülfür bulunmaz. Yakıtların içinde bulunan sülfür yanma sonucu havadaki nem ile birleşerek asit yağmurlarına sebep olur. Biyodizelin içinde sülfür bulunmaması çevreci bir yakıt olduğunu göstermektedir. Ayrıca kozmetik ve ilaç sanayi gibi birçok alanda kullanılan gliserin, biyodizel üretilirken yan ürün olarak elde edilir. Biyodizeli oluşturan C16-C18 metil esterleri kolayca ve hızla parçalanarak bozunur. Biyodizel suya bırakıldığında 28 günde %95'i bozulurken, dizel yakıtının sadece %40'ı bozulabilmektedir. Bu özelliği ile birlikte biyodizelin bozunabilme özelliği şekere benzemektedir (Karaosmanoğlu 2002).

Saf bitkisel yağların dizel motorlarında kullanımı ile ilgili çalışmalar dizel motorunun icadına kadar uzanmaktadır. Lakin bitkisel yağların yüksek viskoziteleri ile düşük uçuculuk gibi özelliklerinden dolayı dizel yakıtı ile karıştırılsalar bile motora zarar vermektedirler (Leung *et al.* 2006). Bu sorunu aşmak için uzun bitkisel yağ moleküllerini küçük moleküllere dönüştüren esterleştirme diye ifade edilen işlemler yapılmaktadır. Bu işlemler neticesinde biodizel olarak isimlendirilen dizel yakıtı üretilmektedir. Biyodizel ismi ilk olarak 1992 yılında Amerika Ulusal SoyDiesel Geliştirme Kuruluşu tarafından telaffuz edildi. Kimyasal olarak yenilenebilir yağ kaynağından türetilen uzun zincirli yağ asitleri mono alkol esterleri olarak tanımlanır. Bir başka deyişle biyodizel, bitkisel ya da hayvansal orjinli yağların bir katalizör eşliğinde kısa zincirli alkollerle reaksiyonu sonucunda açığa çıkan yakıt amaçlı üründür (Connemann and Fischer 2000). Biyodizel, dizel yakıtı ile her oranda tam olarak karışabilmekte böylelikle de dizel yakıtının kalitesini büyük oranda düzeltmektedir. Örneğin yanma sonucu oluşan çevreye zararlı gazların emisyon değeri düşerken yirmi bir gün içerisinde %99,6'ya varan oranlarda biyolojik olarak parçalanabilmektedir. Yapılan araştırmalar göstermiştir ki; bir litre petrol içme suyu kaynaklarına ulaştığında bir milyon litre içme suyunu kirletirken, biyodizelin suda yaşayan canlılara karşı zehirli bir etkisi yoktur. 1980'li yıllar ile birlikte özellikle Avrupa'nın çeşitli ülkelerinde küçük çapta da olsa biyodizel üretimine başlanmıştır. Başlangıçta biyodizel için belli bir norm

olmaması ve üretimin şimdiki tekniklere göre ilkel sayılabilecek şekilde yapılması sonucunda pek o kadar da kaliteli olmayan biyodizel üretilmiştir. Bu nedenden ötürü bu biyodizel kullanan bazı kamyon v.b trafik araçları bozulmuş ve yolda kalmıştır. Bu da biyodizelin o yıllarda kötü isim yapmasına neden olmuştur. Günümüzde yapılan araştırmalar, incelemeler ve deneyler sonucunda biyodizel için Almanya da DIN 51606 ve ABD’de soya bitkisinden elde edilen biyodizel için ASTM’nin normları oluşturulmuştur. Bu normlara uygun üretilmiş biyodizel güvenli bir şekilde kullanılmaktadır. Şu an itibariyle dünyamızda 21’i aşkın ülkede biyodizel üretimi söz konusudur. Almanya’da yıllık biyodizel üretimi 450 000 ton civarındadır ve hali hazırda %100 biyodizel içeren araç yakıtı 900’ü aşkın benzin istasyonunda kullanıcıların hizmetine sunulmuştur. Yapılan planlara göre 2005 yılında dizel ihtiyacının %2,2, 2020 yılında ise % 4’ü biyodizel ile karşılanacaktır. 1996 yılından itibaren piyasaya sürülen VW ve AUDI motorlu araçların hepsinde ve Mercedes kamyonlarında biyodizel kullanımı tamamıyla serbest bırakılmıştır. Taksi amaçlı kullanılan Mercedes otomobillerde kullanımı da serbesttir. Diğer Mercedes ve BMW 5 serisi için ek 300 DM’lık bir dönüşüme ihtiyaç vardır. Avusturya’da yıllık biyodizel üretimi 30 000 ton civarındadır. Avusturya’da devlet tarafından biyodizelin petrol kaynaklı dizel ile %2 oranında karıştırılması tavsiye edilmektedir. Ayrıca Avusturya’da ve Almanya’da biyodizel için fosil yakıt vergisi alınmamaktadır. Çek Cumhuriyeti’nde yıllık olarak biyodizel üç tane orta boy ve on üç tane küçük işletmede toplam 70 000 ton/yıl civarında üretim söz konusudur. Benzin istasyonlarında %30 Biyodizel + %70 Motorin karışımı Biyonafta adı ile daha ucuza satışa sunulmaktadır.

Fransa’da biyodizel üretimi 300 000 ton/yıl üzerindedir. Benzin istasyonlarında %5 Biyodizel + %95 Motorin karışımı kullanıcıların hizmetine sunulmuştur. Bu %5’lik kısım fosil yakıt vergisinden muafır. İtalya’da 1999 yılına kadar 125 000 ton/yıl vergiden muaf bir kota bulunmaktaydı. Şu anda biyodizel üretim kapasitesinin ancak %15’i değerlendiriliyor. Bu kotanın kalkmasıyla birlikte biyodizel üretiminin artacağı kesindir. Ayrıca İtalyan hükümetinin 100 000’den fazla nüfuslu belediyelerin kullandığı araçlarda alternatif enerji kaynaklı yakıtların kullanımı tavsiyesi bulunmaktadır. ABD’de özellikle soya bitkisinin yağından biyodizel üretimi söz konusudur. ASTM

kuruluşunun normlarına uygun biyodizel araçlarda yakıt olarak kullanılabilir. Yapılan planlara göre 2010 yılında enerji ihtiyacının %30'u alternatif enerji kaynaklarından karşılanacaktır. Belçika'da ise yıllık olarak Biyodizel üretimi 240 000 ton civarındadır. Danimarka'da 30 000 ton/yıl kapasiteli bir işletme ve İspanya'da ise 50 000 ton/yıl kapasiteli bir işletme plan halindedir. Ülkemizde ise petrol ihtiyacının sadece yüzde 9'u yerli kaynaklardan karşılanmaktadır. Planlama eksikliği nedeniyle yağlı tohum üretimimiz ülkemizin ihtiyacını karşılayamamaktadır. Bu nedenle biyodizelin, petrole olan bağımlılığımızı yakın ve orta vadede ortadan kaldıramayacağı tahmin edilmektedir. Ancak sahip olduğumuz imkanlarla, dünya ile paralel olarak, hatta onlardan daha ileri düzeyde adımlar atmak mümkündür. Hammaddenin ithal edilmesi halinde ise biyodizelde rekabet şansımızın olamayacağı açıktır. Bu nedenle yağlı tohum üretimin acilen disiplin altına alınması gerekmektedir. Enerji amaçlı tarım, ülkemiz tarım politikaları içinde yer aldığı ve çiftçi yönlendirmesi doğru yapıldığı takdirde GAP bölgesinden 2010 yılı itibarıyla 1,5 milyon ton/yıl biyodizel üretimini sağlamak için hammadde temin edilebilecektir. Bugün Türkiye'nin çeşitli bölgelerinde 25 şirketin biyodizel üretim kapasitesi bulunmaktadır. Bu şirketlerin biyodizel üretim kapasitesi son yıllardaki hızlı artışla yılda 450 bin tona ulaşarak Avrupa'da üçüncü sıraya yerleşmiştir ([www.izto.org.tr](http://www.izto.org.tr)).

Biyodizelin soğuk akış özellikleri dizel yakıtlarına oranla daha kötüdür ve soğuk havalarda ilk çalıştırma esnasında sorunlara neden olabilir. Bununla ötesinde, yüksek miktarda doymuş yağ asidi içeren biyodizeller, kış aylarında yakıt filtresinin ve yakıt hattı borularının tıkanmasına sebep olabilir (Kerschbaum and Rinke 2003). Biyodizelin diğer bir dezavantajı da oksitlenmeye karşı olan eğilimidir. Havayla temas eden biyodizel, özellikle yüksek sıcaklıklarda hızla oksitlenmeye başlar.

Avrupa Birliğinin 2003/30/EC Direktifi 2005 sonunda piyasaya arz edilen fosil yakıtlarına %2 oranında biyoyakıt konulması zorunluluğunu getirmiştir. Her yıl bu oranın; 2006 yılında %2,75, 2007 yılında %3,50, 2008 yılında %4,25, 2009 yılında %5,00, 2010 yılında %5,75 olması hedeflenmektedir. Bu yüzden, 2005 yılı verilerine göre yılda 12 milyon ton motorin kullanan Türkiye'nin 2005 yılı verilerine göre 240 bin

ton, 2006 yılı verilerine göre ise 330 bin ton biyodizeli ulaşımda kullanması gerekmektedir. 2010 yılına kadar ulaşımda kullanılan motorin miktarı değişmez ise 2010 yılında kullanılması gerekli biyodizel miktarı 690 bin ton olacaktır (www.cevreorman.com.tr). Yapılan açıklamalara göre, biyodizelin yasadışı yollardan akaryakıt piyasasına satıldığı belirlenmiştir. Yasadışı satışla birlikte alınamayan Özel Tüketim Vergisi (ÖTV) yüzünden, Türkiye yılda yaklaşık 400 milyon YTL vergi kaybına uğramaktadır (www.sabah.com.tr). Türkiye'de 2005 yılı sonunda 450 ile 878 bin ton arasında değişen miktarlarda biyodizel üretim kapasitesine ulaşılmıştır ve gelecek yıllarda bu üretimin artması istenmektedir. Ülkemizde biyodizel üretimi için herhangi bir engel yoktur. Fakat satılması için, Enerji Piyasası Düzenleme Kurulu 05.01.2006 tarih ve 630/26 sayılı kararı ile biyodizel üreticilerine “işleme lisansı” alma zorunluluğu getirmiştir (www.tarimsal.com). Bunun en büyük nedenleri arasında Türkiye'de üretilen biyodizellerin standartlara uymaması gösterilmektedir. Çünkü standartlara uymayan yakıt motor parçalarına, yakıt pompasına vb. parçalara zarar verecektir. Lisans koşulu ile birlikte, biyodizel üreticisi üretmiş olduğu yakıtı satamayacak, sadece lisans sahibi firmalara teslim edeceklerdir. Biyodizel dizel yakıtına kıyasla pahalı olmasına rağmen, vergiden muaf tutulduğu takdirde daha ucuz olacaktır. Ancak TBMM'de kabul edilen kanun ile biyodizele litre başında 0,6498 YTL Özel Tüketim Vergisi (ÖTV) getirilmesi biyodizelin maliyetini artıracaktır (www.referansgazetesi.com).

Petrol fiyatlarındaki artış, fosil yakıtın sınırlı kaynakları ve çevresel kaygılardan dolayı yağlardan biyodizel yakıtı elde etme konusu, ilgi odağı haline gelmiştir. Sürekli ve artan petrol kullanımı yerel hava kirliliğini ve CO<sub>2</sub>'in sebep olduğu küresel ısınma problemlerini artıracaktır (Shay 1993). Yeraltı kaynaklarının yakın çevresinde kirliliğe sebep olan maddelerin yayılması nedeniyle de, biyodizel yakıtı çevre kirliliğine sebep olan maddeleri ve kanserojen maddeleri azaltma potansiyeline sahiptir (Krawczyk 1996).

### 1.5. Bitkisel Yağların Yakıt Özelliklerinin Uygunlaştırılması

Pamuk yağı için asit değeri 0,07, fosfatit miktarı 8,00, ve peroksit değeri 64,8'dir. Asit değeri, 1g yağ örneğinin serbest yağ asitlerini nötrleştirmek için gerekli olan mg cinsinden KOH miktarıdır. Fosfatit (yapışkanlık) muhtevası fosfor miktarıyla belirlenir. Peroksit değeri, bir kilogram yağda bulunan toplam miliekivalent aktif oksijen eşdeğeridir. Ağırlıkça yağ asidi bileşimi ise Çizelge 1.8'de, pamuk yağının yağ asitleri içeriği ise Çizelge 1.9'da verilmiştir.

**Çizelge 1.8.** Bitkisel yağların kimyasal içerikleri (Goering *et al.* 1982a)

Zincir Uzunluğu/ Çift Bağ Sayısı	16:0	18:0	20:0	22:0	24:0	18:1	22:1	18:2	18:3
%Miktar	28.33	0.89	0.00	0.00	0.00	13.27	0.00	57.51	0.00

**Çizelge 1.9.** Pamuk yağının yağ asitleri içeriği (Kincs 1985)

Laurik	Miristik	Palmitik	Stearik	Oleik	Linoleik	Linolenik
0.1	0.7	20.1	2.6	19.2	55.2	0.6

Genel olarak bitkisel yağ ve/veya bitkisel yağ karışımlarının dizel motorlarda doğrudan veya karışım olarak kullanımının iyi sonuc vermediği ve elverişsiz olduğu sonucuna varılmıştır. Bu elverişsizliğin temel nedenleri; yüksek viskozite, asitli yapı, serbest yağ asidi içeriği, depolama ve yanma esnasında polimerizasyon ve oksidasyonun yol açtığı sakızlaşma da, karbon tortusu ve motor yağının yoğunlaşması gibi problemlerdir. Problemlerin muhtemel nedenleri ve olası çözümleri Çizelge 1.10'da gösterilmiştir.

Dizel motorun mucidi olan Rudolph Diesel'in 1990'deki Paris sergisinde motorlarından birini fıstık yağı ile çalıştırdığı göz önüne alınırsa, bitkisel yağların alternatif dizel yakıtı olarak kullanımının dizel motorunun tarihi kadar eski olduğunu görürüz. Tarihi gelişme içinde bitkisel yağlar 1930 ve 1940'lı yıllarda zaman zaman dizel yakıt olarak

kullanılmıştır. Bu çalışmalar kısa vadede olumlu sonuçlar verse de test süreleri uzatıldığında enjektör uçlarında tıkanma, yanma odasının karbon kurumu ile kaplanması, depolama sonucu tortu oluşumu gibi motor problemlerine neden olmaktadır.

**Çizelge 1.10.** Dizel motorlarda bitkisel yağların kullanımında karşılaşılabilecek bilinen problemler, muhtemel sebepler ve olası çözümler (Harwood 1984)

Problem	Muhtemel Sebep	Olası Çözüm
Soğuk havada çalışmama	Yüksek viskozite, düşük setan sayısı ve bitkisel yağların düşük alevlenme noktası	Pistonlardan önce yakıtın ön ısıtmak, kimyasal olarak yakıtı bir estere çevirmek
Filtrelerin tıkanması ve yapışkanlaşması	Bitkisel yağlardaki doğal sakızlar (fosfatitler)	Kısmen yağların sakızlaştırıcılardan filtrelenmesi
Motor vuruntusu	Bazı yağların setan sayısının çok düşük olması, hatalı enjeksiyon zamanlaması	Enjeksiyon zamanlamasının ayarlanması, daha yüksek kompresörlü motorların kullanılması, yakıtların ön ısıtmaya tabi tutulması, kimyasal olarak yakıtı bir estere çevirilmesi
Piston ve motor kafasındaki enjektörlerde koklaşma	Yüksek viskozite ve yakıtın tam yanmaması	Yakıtın enjeksiyondan önce ısıtılması. kimyasal olarak yakıtın bir estere çevirilmesi
Piston ve motor kafasındaki karbon birikmesi	Yüksek viskozite ve yakıtın tam yanmaması	Yakıtın enjeksiyondan önce ısıtılması. kimyasal olarak yakıtın bir estere çevirilmesi
Motorun aşırı yıpranması	Yüksek viskozite ve yakıtın tam yanmaması, muhtemel sebep yağdaki serbest yağ asitleri. Bitkisel yağın sürüklemesi sonucu motor yağlamada zayıflama	Yakıtın enjeksiyondan önce ısıtılması. kimyasal olarak yakıtın bir estere çevirilmesi
Polimerizasyon yüzünden motor yağının bozulması	Krank milinin hareketi sonucunda doymamış yağların motor yağıyla buluşması ve polimerizasyon meydana getirmesi	Yakıtın enjeksiyondan önce ısıtılması. kimyasal olarak yakıtın bir estere çevirilmesi

Yukarıda özelliklerinden bahsedilen bitkisel yağların temel kimyasal yapısı %90–98 trigliseridlerden ve az miktarda di ve monogliseridlerden meydana gelir (Srivastava and Prasad 1990). Yukarıda sayılan olumsuz nedenlerden dolayı bitkisel yağların yakıt

olarak kullanılabilmesi amacıyla ısı ve kimyasal olmak üzere 2 yöntem uygulanmaktadır. Isıl yöntemde yakıt olarak düşünülen bitkisel yağların ön ısıtma ile sıcaklığının yükseltilmesi ve vizkozitesinin azaltılması amaçlanmaktadır. Ancak bu yöntem yukarıda sayılan yağların sebep olduğu motor problemlerine çözüm getirmemektedir. Kimyasal yöntem ise 4 alt gruba ayrılmaktadır. Bunlar; inceltme, mikroemülsiyon oluşturma, piroliz ve transesterifikasyondur (Fangrui and Milford 1999).



**Şekil 1.4.** Bitkisel yağların yakıt özelliklerini iyileştirme yöntemleri

### 1.5.1. Seyreltme yöntemi

Bu yöntemde bitkisel yağlar ve atık kızartma yağları belirli oranlarda dizel yakıtı ile karıştırılır. Bir yandan kullanılan yağın viskozitesi düşürülürken diğer yandan da dizel yakıtı kullanımı azaltılmış olur. Uygulamalarda yaygın olarak kullanılan B20 yakıtı, dizel yakıtı içerisinde %20 oranında bitkisel yağ katılarak elde edilir. Bu şekilde elde edilen yakıtın dizel yakıtına göre maliyetinin daha düşük olduğu ve performans değerlerinin de dizel yakıtına yakın olduğu belirlenmiştir. Seyreltme yöntemi uygulamalarında en çok tercih edilen bitkisel yağlara örnek olarak ayçiçek, soya, aspir, kolza, yerfıstığı yağı ve kullanılmış kızartma atık yağları verilebilir (Acaroğlu 2003).

### 1.5.2. Mikroemülsiyonlar

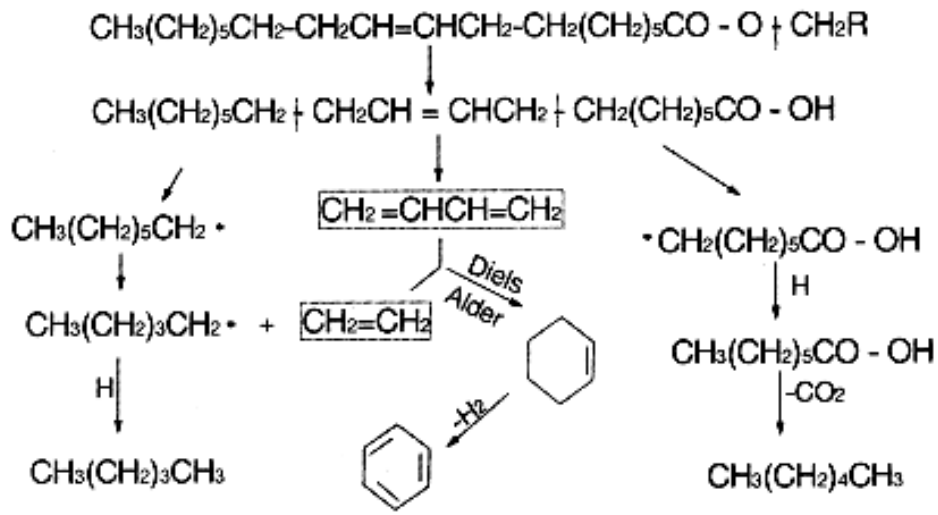
Mikroemülsiyon optik olarak genellikle 1–150 nm boyutlarında, iki karışmayan sıvı ve bir veya daha fazla iyonik veya iyonik olmayan organik karışımlardan, kendiliğinden şekillenmiş izotropik sıvı mikro yapılarının birbiri içerisinde dengeli koloidal dağılımı olarak tanımlanmıştır (Schwab *et al.* 1987).

### 1.5.3. Termal Kraking

Isı yoluyla parçalanma; tam bir ifadeyle, bir maddenin ısı veya katalizör vasıtasıyla başka bir maddeye dönüşmesidir (Sonntag 1979b). Isı yoluyla parçalanma, hava veya oksijen yokluğunda ısıtma ve küçük moleküller oluşturmak için kimyasal bağların bölünmesini içerir (Weisz *et al.* 1979). Pirolitik kimyayı tanımlamak reaksiyon yollarının çeşitliliğinden ve ortaya çıkan reaksiyonlardan elde edilen reaksiyon ürünlerinin çeşitliliğinden dolayı zordur. Piroliz edilmiş maddeler bitkisel yağlar, hayvansal yağlar, doğal yağ asitleri ve yağ asitlerinin metil esterleri olabilir. Yağların termal parçalanmaları 100 yıldan fazla bir süredir özellikle dünyada petrol rezervlerinin az olduğu bölgelerde araştırılmaktadır.

Bitkisel yağların ısı yolla parçalanması ilk olarak bitkisel yağdan petrol sentezlemek amaçlı bir çalışmada gerçekleştirilmiştir. Birinci Dünya Savaşı'ndan beri birçok araştırmacı yakıt olarak elverişli olan ürünleri elde edebilmek için bitkisel yağların pirolizi üzerinde çalıştı. 1947'de, tung yağının ısı parçalanmasının büyük bir kısmı anlatıldı (Chang and Wan 1947). Tung yağı ilk olarak kalsiyum oksitle ve sonra termal bozunmasıyla elde edilecek olan ham ürünün rafine edilmesiyle dizel yakıtı ve küçük miktarlarda benzin ve gaz yağı üretmek amacıyla sabunlaştırılmıştır. Tung yağının sabunlaştırılmasından elde edilen 68 kg sabundan 50 L ham petrol üretilmiştir. Grossley *et al.* (1962) ısıtılmış yağdan elde edilen ürün tiplerinde sıcaklığın etkisi üzerinde çalışmıştır. Parafin ve olefin benzeri mevcut petrol kaynaklarını elde etmek için büyük ölçüde metalik tuzlar olmak üzere katalizörler pek çok çalışmada kullanılmıştır.





Şekil 1.5. Karbon zincirlerinin termal kreaking yöntemi ile parçalanması

Termal parçalanma ve ısıl bozunmada kullanılan ekipman yapılan iş ve elde edilen ürüne göre pahalıdır. İlave olarak, elde edilen ürünler kimyasal olarak benzin ve dizel yakıtı olan petrol ürünlerinin benzeridirler, termal işlemler esnasında oksijenin uzaklaştırılması oksijenlendirilmiş bir yakıtın kullanımının bazı çevresel faydalarını da yok eder. Kıymeti az maddeler ve bazen dizel yakıtından daha çok gaz yağı elde edilir.

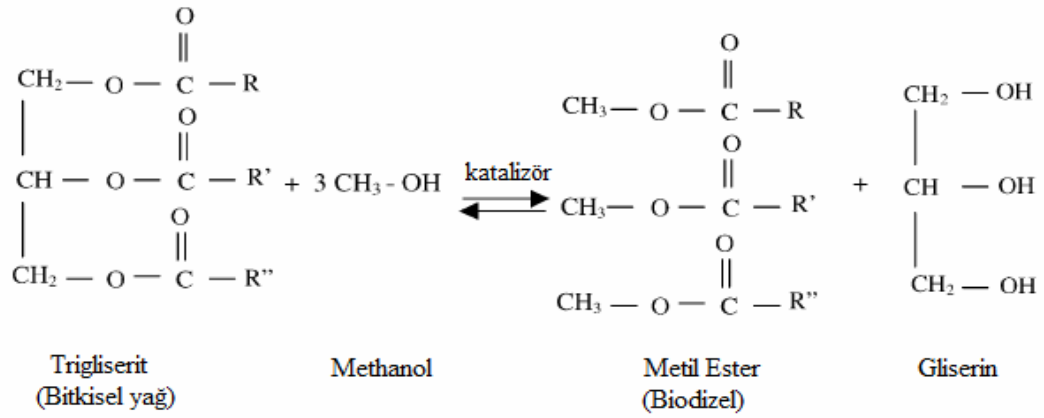
#### 1.5.4. Transesterifikasyon

Biyodizel üretiminde kullanılan en yaygın yöntem transesterifikasyondur. Transesterifikasyon (alkoliz olarak da adlandırılır) bir hayvansal yağ veya bitkisel yağın alkolle, gliserol ve esterler oluşturmak üzere verdiği reaksiyondur. Reaksiyon Şekil 1.6'da gösterilmiştir. Transesterifikasyon; bitkisel ve hayvansal yağları oluşturan trigliseridleri katalizör eşliğinde parçalayarak, yani içindeki gliserolu alarak alkollerdeki alkol radikali ile yer değiştiren bir ester dönüşüm işlemidir (Clark *et al.* 1984). Petrolden üretilen dizel yakıtına benzer özellikler taşımasında dolayı yağların transesterifikasyonu ile elde edilen biyodizel geleceğe yönelik ümit vaat etmektedir. Biyodizel üretimi dünyada en fazla 28 ülkede yapılmakta olup bunlarda Almanya, Fransa ve Japonya en çok üretim yapan ülkeler arasında yer almaktadır (Ranses *et al.*

1999).

Kullanılan alkoller 1-8 karbon atomuna sahip olan 1. ve 2. derece monohidrik alifatik alkollerdir (Sprules and Price 1950). Metanol, etil alkol, propanol, bütanol ve amil alkol transesterifikasyon sürecinde kullanılabilir alkoller arasındadır. Metanol ve etil alkol en sık kullanılanlarıdır, özellikle de düşük maliyeti ve fiziksel ve kimyasal avantajları polar ve en kısa zincirli alkol olması sebebiyle metanol çok kullanılır. Trigliseridlerle çabuk reaksiyona girebilirler ve içinde NaOH kolayca çözünür. Bir transesterifikasyonu stokiometrik olarak tamamlamak için 3'e 1 oranında alkol ve trigliserid gereklidir. Uygulamada, dengeyi maksimum ester ürününe çıkarmak için oranı daha da artırmak gerekir. Reaksiyon, alkaliler, asitler veya enzimler tarafından katalizlenebilir. Alkaliler, NaOH, KOH, karbonat ve sodyum metoksit, sodyum etoksit, sodyum propoksit, sodyum butoksit gibi benzer sodyum ve potasyum alkoksitleri içerir. Sülfirik asit, sulfonik asitler ve hidroklorik asit genellikle asit katalizörleri olarak kullanılır. Lipazlar biyokatalizörler olarak da kullanılabilir. Alkali-katalizörlü transesterifikasyon, asit-katalizörlü transesterifikasyondan daha hızlıdır ve genelde ticari olarak kullanılır.

Alternatif bir yakıt olan biyodizel bitkisel ve hayvansal yağlar gibi yenilenebilir biyolojik kaynaklardan üretilmektedir. Bitkisel ve hayvansal yağların katalizör varlığında bir alkolle reaksiyona sokulmasıyla gerçekleşen ve transesterifikasyon adı verilen bir reaksiyonla gerçekleşir. Transesterifikasyon reaksiyonu bir substitisyon reaksiyonu olup alkoldeki alkil grubunun gliserin kökünden ayrılan yağ asidine bağlanması, alkolde bulunan OH<sup>-</sup> grubunun ise gliserin köküne bağlanarak gliserin ürünü oluşturması olarak tanımlanabilir. Uzun zincirli yağ asitlerinin gliserin kökünden ayrılarak bunun yerine alkil grubunun bağlanmasıyla bir mono alkil yapı elde edilir. Gerçekleşen reaksiyon Şekil 1.6'da gösterilmiştir. Reaksiyonun gerçekleşme yüzdesini ve hızını artırabilmek için katalizör kullanılır, en yaygın olarak bilinen ve kullanılanları ise NaOH ve KOH'tir. Alkali bazik katalizörlerin yanı sıra asit katalizörlerin kullanımı da mümkündür. Ancak asit katalizörlerin etkinliği çok daha azdır. Reaksiyon daha yavaş gerçekleştiği gibi reaksiyon için daha fazla alkol gereksinimi söz konusudur.

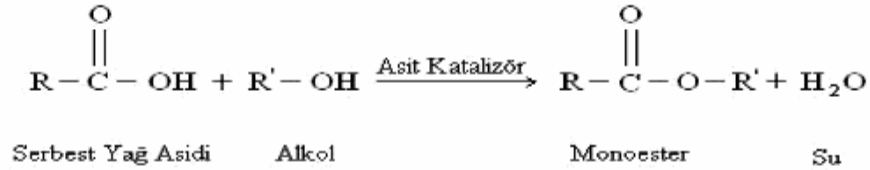


**Şekil 1.6.** Yağ-alkol transesterifikasyon reaksiyonu

Bitkisel yağların asit değerleri genellikle 1 (mg KOH/g)'in altındadır. Eğer yağın asit değeri 1 (mg KOH/g) ise, serbest yağ asidi miktarı yaklaşık %0,5'tir. Atık bitkisel yağların kullanım anında özelliklerinin değişmesiyle birlikte serbest yağ asidi miktarı yükselebilir. Yüksek serbest yağ asidi içeren bir yağ, alkali katalizörlerle reaksiyona sokulduğunda sabun oluşumu meydana gelmektedir. Serbest yağ asitleri ester dönüşümünü azaltırken, reaksiyon esnasında oluşan sabun reaksiyon sonunda ester, gliserin ve yıkama suyunun ayrışmasına engel olur (Canakci and Gerpen 1999). Bu yüzden serbest yağ asidi miktarı yüksek olan yağlar doğrudan alkali katalizör ile reaksiyona sokulmaz. Dolayısıyla atık bitkisel yağlar ile transesterifikasyon reaksiyonuna geçilmeden önce yapılacak işlem, yağın serbest yağ asidi miktarını belirlemek olacaktır. Serbest yağ asidi miktarı %0,5'in üzerinde ise, alkali katalizörler yerine asit katalizörler kullanılmalıdır. Böylelikle serbest yağ asitleri monoesterlere dönüştürülür. Ön iyileştirme olarak adlandırılan bu adımla birlikte, yağın serbest yağ asidi miktarı düşürülmüş olur. Ön iyileştirme reaksiyonu için, alkol ve katalizör miktarı yağın içerdiği serbest yağ asidi miktarına göre belirlenir. Şekil 1.7'de ön iyileştirme reaksiyonu görülmektedir.

Yağın serbest yağ asidi miktarı istenilen değere düşürüldükten sonra transesterifikasyon reaksiyonuna geçilir. Fakat transesterifikasyon reaksiyonunda alkol ve katalizör miktarı reaksiyona girmemiş trigliserit miktarı göz önüne alınarak belirlenir. Asit katalizörler

baz katalizörlere göre çok daha yavaştır, fakat serbest yağ asitlerini estere dönüştürmek için yeterince hızlı sayılabilir.



**Şekil 1.7.** Ön iyileştirme reaksiyonu

1 mol gliserol ve 3 mol yağ asidinden oluşan ve trigliserid olarak adlandırılan yağlar, bitki ve hayvan alemindeki suyu sevmeyen ve suda çözünmeyen maddelerdir (Sonntag 1979a). Yağ asitleri karbon zincirinin uzunluğu ve doymamış bağ (çift bağ) sayısına göre değişiklik gösterir. Bitkisel yağlarda bulunan yağ asitleri Çizelge 1.8'de gösterilmiştir. Çizelge 1.9 ise pamuk yağının ortalama yağ asidi bileşimlerini göstermektedir.

Presleme ile elde edilen yağlar genellikle serbest yağ asitleri, fosfolipitler, steroller, su, koku vericiler ve diğer safsızlıklar içerir. Rafine edilmiş yağlar bile küçük miktarlarda serbest yağ asitleri ve su içerirler. Serbest yağ asidi ve su muhtevası asit veya baz katalizör eşliğinde gliseridin alkolle transesterifikasyonunda önemli etkilere sahiptir. Hatta yağ asidi esterleri ve gliserolün ayrılmasına engel olurlar.

Bir alkali-katalizörlü transesterifikasyon için, gliseridler ve alkol büyük ölçüde susuz (anhidro) olmalıdır (Wright *et al.* 1944). Çünkü su reaksiyonu kısmen sabunlaştırır, sabun üretir. Sabun esterlerin verimini azaltır ve esterin, gliserolün ayrılmasını ve su ile yıkamayı zorlaştırır. Alkali-katalizörlü transesterifikasyon için trigliseridlerdeki düşük serbest yağ asit içeriği gereklidir. Trigliseridde daha çok su ve serbest yağ asidi varsa asit-katalizörlü transesterifikasyon kullanılabilir (Keim 1945). Trigliseridler sabunlaştırmayla (alkali işlemi olarak bilinir) artırılabilir ve sonra bir alkali katalizör kullanılarak transesterife edilebilir.

Hayvansal yağ asitleri, metil esterler, mono, di ve trigliseridlerin kaynama ve erime noktaları, karbon zincirindeki karbon atomu sayısının artışıyla yükselir. Fakat çift bağların sayısının artmasıyla da düşer. Erime noktaları, moleküller ve hidrojen bağının kutupsallaşmasına bağlı olarak tri, di ve monogliserid sırasına göre artar.

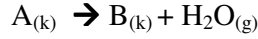
Trigliseridlerin transesterifikasyonundan sonra, ürünler; ester, gliserol, alkol, katalizör ve tri, di ve monogliseridlerin bir karışımıdır. Saf esterler elde etmek, esterlerde di ve mono gliseridler gibi safsızlık olduğu için kolay değildir (Ma 1998). Monogliseridler, ester karışımında bulanıklığa (kristallenmeye) neden olur. Bu problem özellikle de sığır eti yağı gibi hayvansal yağların transesterifikasyonunda çok açıktır. Safsızlık bulanmayı ve akma noktasını yükseltir. Diğer taraftan, sığır eti yağı esterlerinde büyük oranda doymuş yağ asidi vardır (hemen hemen %50 w/w). Bu oran bulanmayı ve akma noktasını bitkisel yağ esterlerinden daha yüksek yapar. Ancak, doymuş bileşenlerin yiyeceklerde, deterjanlarda ve kozmetikte başka ek uygulamaları vardır.

Yan ürün olan gliserolün, endüstriyel kimyasallar olarak kullanılabilmesi için belirli standart değerlere sahip olması gerekmektedir ve bu sebeple saflaştırılması gerekmektedir. Gliserol yerçekimsel çökelme (santrifüjlemeyle) ayrılır.

Transesterifikasyon Avrupa ve USA'da tanımlandığı gibi biyodizel yakıtı elde etmek için kullanılan yöntemdir. Deterjanlar ve kozmetik için metil esterler yapmak için de kullanılır. Bilimsel ve patent literatüründe çok sayıda transesterifikasyon alıntıları vardır (Bradshaw and Maully 1944; Freedman *et al.* 1984; Freedman *et al.* 1986; Schwab *et al.* 1987; Allen *et al.* 1945; Trent 1945; Tanaka *et al.* 1981; Wimmer 1992; Ali 1995; Ma 1998; Ma *et al.* 1998a; Ma *et al.* 1998b).

### **1.5. Termal Analiz Kinetiği**

Katı maddelerin bozunma hızı temel olarak madde miktarına ve sıcaklığa bağlıdır. Eğer bir katının bozunması,



şeklinde tek bir adımda gerçekleşmekte ise bu tip bir reaksiyon aşağıdaki basit kinetik eşitliği ile ifade edilebilir.

$$(0 < \alpha < 1)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \quad (1.1)$$

Burada t zaman, T ise mutlak sıcaklığı ve  $\alpha$  ise dönüşüm oranının göstermekte olup,

$$\alpha = \frac{w_o - w}{w_o - w_\infty}$$

şeklindeki bir eşitlikle ifade edilmektedir. Bu eşitlikte geçen w, katının ağırlığını, '0' başlangıç anını göstermektedir. Kinetik fonksiyonu olan f( $\alpha$ ) reaksiyon mekanizması ile ilgili bir terim olup, bir çok yazar reaksiyon hız derecesi, n'yi içine alacak şekilde f( $\alpha$ )=(1-  $\alpha$ )<sup>n</sup> , eşitliği ile göstermektedirler. Çeşitli f( $\alpha$ ) fonksiyonları Çizelge 1.11'de verilmiştir.

Genellikle sabit olmayan sıcaklıklarda katı hal bozunmasının kinetiği veya başka bir deyimle reaksiyon hız sabitinin sıcaklıkla değişimi dönüşüme bağlı olarak aşağıdaki gibi bir eşitlikle ifade edilebilir (Piloyan *et al.* 1966).

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \quad (1.2)$$

burada A frekans çarpanı ve E aktivasyon enerjisi olup Arrhenius parametreleridir. Reaksiyon modeli ve Arrhenius parametreleri, kinetik üçlüyü oluşturmaktadırlar. 1.2 nolu eşitlikte  $\frac{d\alpha}{dt}$  teriminin hesaplanması güç olduğundan, aynı eşitlik şu şekilde yazılabilir,

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \quad (1.3)$$

burada ısıtma hızı,  $\beta$  simgesi ile ifade edilmekte olup  $\beta = \frac{T - T_o}{t}$  şeklindeki gibi bir eşitlikle tanımlanmaktadır. Eşitlik 1.3 değişkenlerine ayrılıp integre edilecek olursa,

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d(\alpha)}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_o}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (1.4)$$

1.4 nolu eşitliğin sağ tarafını entegre etmek ve Arrhenius sabitlerini bulmak için sıcaklığa bağlı bir çok model ve yaklaşımlar yapılmıştır (Brown *et al.* 1980).

Bunlardan bir tanesi de Coats-Redfern (Coats and Redfern 1964) tarafından aşağıda verildiği şekliyle yapılmıştır.

$$\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{\beta E}\right) \left(1 - \frac{2R\bar{T}}{E}\right) - \frac{E}{RT} \quad (1.5)$$

Eşitlik 1.5'de geçen  $\bar{T}$  ortalama deney sıcaklığıdır. Bu metodun izotermal olmayan kinetik değerlerin değerlendirilmesinde en sık kullanılan metot olduğu belirlenmiştir (Carr and Galwey 1984). Eşitlik 1.5'te,  $\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right)$  'ye karşın,  $\frac{1}{T}$  grafiği çizilirse Arrhenius sabitleri olan aktivasyon enerjisi, E ve frekans faktörü A kolaylıkla bulunabilir. Bu tip hesaplamalara uygun model belirleme adı verilmektedir. Eşitlik 1.5'te geçen  $g(\alpha)$  fonksiyonları Çizelge 1.11'de verilmiştir. Uygun model yöntemi, reaksiyon boyunca T ve  $\alpha$  değiştiğinde, katı hal bozunma reaksiyonuna yaklaştırma ile uygun  $g(\alpha)$  fonksiyonunu bulmayı hedeflemektedir. Fakat bu model genellikle  $k(T)$  ile  $g(\alpha)$  arasında uygun bir ilişki kurmadığı için başarısız olmaktadır. Bundan dolayıdır ki, bu modelde elde edilen Arrhenius parametreleri oldukça yüksek olabilmektedirler. Uygun model yönteminde sapmanın ikinci temel nedeni ise, bozunma birden fazla adım

ile gerçekleşmekte ise, kabul edilen  $g(\alpha)$  ile gerçek model fonksiyonu arasında bir farklılık oluşmasıdır. Bu nedenlerden dolayı, uygun model yönteminin daha çok tek adımlı bozunmalarda kullanılması uygun görülmüştür.

**Çizelge 1.11.** Kinetik modeller için  $f(\alpha)$  ve  $g(\alpha)$  ifadelerinin listesi

Kinetik Model	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$	Açıklama (reaksiyon modeli)
F0	1	A	0. derece kinetik
F1/2	$(1-\alpha)^{1/2}$	$2[1-(1-\alpha)^{1/2}]$	1/2. derece kinetik
F2/3	$(1-\alpha)^{2/3}$	$3[1-(1-\alpha)^{1/3}]$	2/3. derece kinetik
F1	$(1-\alpha)$	$-\ln(1-\alpha)$	1. derece kinetik
F3/2	$(1-\alpha)^{3/2}$	$2[(1-\alpha)^{1/2} - 1]$	3/2. derece kinetik
F2	$(1-\alpha)^2$	$\alpha/(1-\alpha)$	2. derece kinetik
$R_n(n=2$ veya $n=3)$	$n(1-\alpha)^{1-1/n}$	$1-(1-\alpha)^{1/n}$	Reaksiyon ara biriminin 2 veya 3 boyutlu ilerleyişi
$A_n(n=1,$ $n=2$ veya $n=3)$	$(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1-1/n}$	$n[- \ln(1-\alpha)]^{1/n}$	Avrami-Yerofeyev eşitlikleri
D1	$1/\alpha$	$\alpha^2/2$	Parabolik azalma $\alpha = Kt^{1/2}$
D2	$-1/\ln(1-\alpha)$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha) + \alpha$	İki boyutlu difüzyon Holt-Cutler-Wadsworth eşitliği
D3	$(1-\alpha)^{2/3}/(1-(1-\alpha)^{1/3})$	$3/2[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$	Üç boyutlu difüzyon (Jarden Eşitliği)
D4	$(1-\alpha)^{1/3}(1-(1-\alpha)^{1/3})^{-1}$	$3/2[1-2\alpha/3-(1-\alpha)^{2/3}]$	4 boyutlu difüzyon Ginstling-Brounshtein eşitliği

Eğer katı hal bozunması birden fazla adım üzerinde gerçekleşiyorsa, bu durumda deneysel sonuçlar sıcaklık integral metodu, eş dönüşümlü metot ve serbest model metotlarını kullanmak yerinde olur. Bu metotlar oluşturulurken Eşitlik 1.4'ün sağ tarafının analitiksel bir çözümü olmamasından faydalanılmıştır. Bu metotlar göz önüne alındığında Eşitlik 1.4 yeniden aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (1.6)$$

Eşitlik 1.6'da  $x = E/RT$  olarak tanımlanırsa,



$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A.E}{\beta R} \int_x^{\infty} \frac{\exp(-x)}{x^2} dx = \frac{A.E}{\beta R} \cdot p(x) \quad (1.7)$$

şeklini alır.

Eşitlik 1.7'de geçen P(x) fonksiyonu genellikle sıcaklık integral fonksiyonu olarak adlandırılır ve P(x) fonksiyonuna farklı yaklaşımlar yapılabilir (Heal 1999). En fazla kullanılan P(x) fonksiyon tipi,

$$p(x) = \frac{\exp(-x)}{x^2} \quad (1.8)$$

$$g(\alpha) = \frac{ART^2}{\beta E} \cdot \exp(-x) \quad (1.9)$$

g(α) fonksiyonu, Eşitlik 1.9 halini alır.

$$\frac{\beta}{T^2} = \frac{AR}{E \cdot g(x)} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (1.10)$$

Eşitlik 1.9'un her iki tarafının logaritmasının alınması 1.11'deki eşitliği verir.

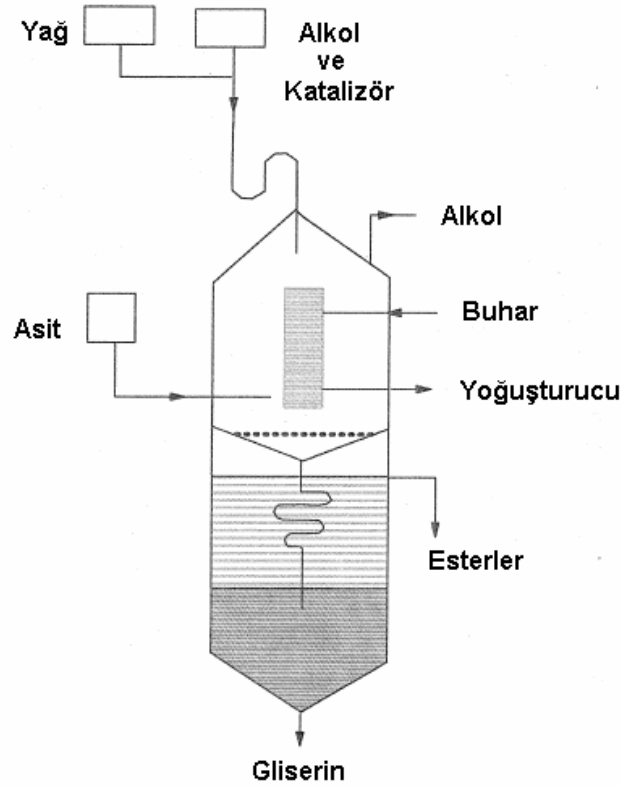
$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E \cdot g(\alpha)}\right) - \frac{E}{RT} \quad (1.11)$$

## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

Bradshaw and Meuly (1944) doğal bitkisel veya hayvansal yağlardan sabun yapımı prosesinin patentini almıştır. Bu iki adımlı süreç, yağdan yağ asidi esterleri yapmayı içerir. Ham yağ ilk olarak bünyesinde var olan suyu, serbest yağ asitlerini, yapışkan maddeleri, proteinleri, renk verici maddeleri ve şekeri uzaklaştırabilmek için rafine edilmiştir. Rafinasyondan sonra su miktarı %1'in altına inmiştir. Her ne kadar yazar rafinasyondan sonraki diğer safsızlıkların muhteviyatından bahsetmese de, normal rafinasyon işlemi transesterifikasyon işleminin gereksinimlerini karşılamıştır. Yağlar 25-50°C'de, 1,10-1,75 alkol eşdeğerliklerinde, yağın %0,1-0,5 kadar katalizör varlığında transesterifikasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. İhtiyaç duyulan alkol miktarı bu adımdaki çalışmalarla büyük ölçüde azaltılmıştır. Sıcaklık ve sonuç olarak reaksiyon hızı kapalı bir sistem veya geri soğutucu (döndürücü) kullanılırsa yükseltilebilirdi. Reaksiyon karışımı reaksiyonu durdurmak için zayıf bir asitle nötrleştirilmiştir. Bekleme üzerine, gliserol ve esterler iki tabakaya ayrıldı ve gliserol alt tabakası uzaklaştırılmıştır. Ester tabakası atmosfer basıncında veya daha düşük basınçta (399 Pa gibi) ve ısıtma sarmallarında 110 kPa'lık buhar basıncıyla fraksiyonel olarak distile edilmiştir. C8 ve daha sonra C10 metil esterleri elde edilmiştir. Kalan C12, C14, C16, ayrılmış ve ayrılmamış C18 yağ asitleri metil esterleri çıkarılmış veya distilasyon, kristalizasyon veya başka işlemlerle ayrıştırılmıştır.

Wright *et al.* (1944) alkali katalizörlü gliserit transesterifikasyonunda kullanılan başlangıç maddelerinin, kesin tanımlamasının yapılması gerektiğini belirtmiştir. Gliserit 1 den daha az asit değerine sahip olmalı ve kullanılan bütün maddeler yeteri kadar su içermemelidir. Eğer asit değeri 1'den büyük olursa, NaOH'in fazlası serbest yağ asidiyle nötralizasyona girmek isteyecektir. Su da sabun oluşumuna sebebiyet verir ki bu da katalizörü tüketir ve katalizör etkisini azaltır. Sabunlaşma sonucu viskozitede bir artış meydana gelmiş, jel oluşumu ve gliserolün ayrıştırılmasını zorlaştırmıştır. Bradshaw and Meuly (1944) ve Feuge and Grose (1949) da serbest yağ asitlerinin %0,5'den küçük olması gerektiğinin ve yağın kuru olmasının önemini vurgulamışlardır.

Trent (1945) sürekli bir transesterifikasyon işleminin patentini almıştır. Reaktanlar bir reaktörün üst parçalarında ısıtılmış buhar sarmallarından geçirilerek reaktör içine beslenilmiştir. Reaktanlar reaksiyon sıcaklığına ulaşmak için ısıtıcının içinden geçerken ısıtıldığında transesterifikasyon reaksiyonu meydana gelmiştir. Reaksiyon, reaktanlar ve ürünlerin karışımı ısıtıcıyı terk etmeden önce bitmiştir. Reaksiyona girmeyen alkol buharı uzaklaştırılmış ve ürünler, esterler ve gliserolün devamlı olarak ayrıldığı alt reaktör odasına alınmadan önce nötralize edilmiştir.



**Şekil 2.1.** Sürekli bir transesterifikasyon reaktörü

Smith (1949) tarafından patentlenen yöntem neredeyse Bradshaw and Meuly (1944) tarafından tanımlanan yöntemle aynıdır. Molar oran 6:1 den 12-1'e yükseltilmiş ve reaksiyon sıcaklık aralığı 20-35°C'ye ayarlanmıştır. Reaksiyon 25°C'deki kırılma indisi, 15°C'deki özgül ağırlık ve Gardner-Holdt viskozitesi yardımıyla izlenilmiştir. Karışım sonradan reaksiyona girmeyen metanolü uzaklaştırmak için distile edilmiştir. Gliserolün

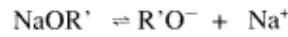
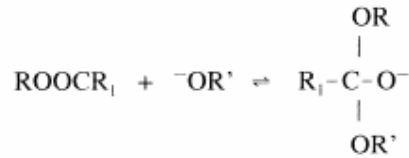
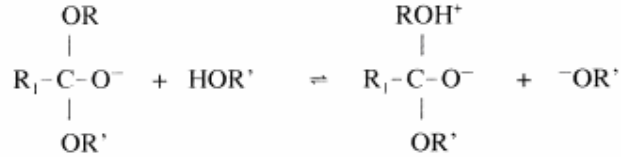
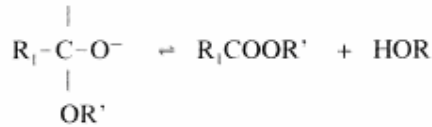
uzaklaştırılmasından sonra esterler ters akımla yıkanmış ve kurutulmuştur.

Yüksek asit değerli yağlar için, alkali- ve sonra asit katalizörlü transesterifikasyonlar kullanılmıştır (Sprules and Price 1950). Serbest yağ asitleri reaksiyon esnasında sabun haline dönüşmesi için alkalilerle nötralize edilmiştir. Trigliseritlerin esterlere dönüştürülmesinden sonra, alkali katalizörü nötrleştirmek, serbest yağ asitlerini sabun formundan kurtarmak ve sistemi asitlendirmek için yağ ağırlığının %5'i kadar sülfirik asit eklenmiştir. Sonra bu karışım 3–4 saat süreyle serbest yağ asitlerinden esterler yapmak için transesterife edilmiştir. Karışım kalsiyum karbonat gibi bir alkali tuzuyla nötralize edilmiş, filtrelenmiş ve fazla alkol distilasyonla uçurulmuştur. Gliserinin ayrıştırılmasından sonra esterler ılık suyla yıkanmış ve 133 Pa vakum altında distile edilmiştir.

Alkali katalizörlü transesterifikasyon için reaksiyon mekanizması 3 adım olarak formüle edilmiştir (Eckey 1956). İlk adım, trigliserit molekülünün karbonil karbon atomuna alkolün (metoksit iyonu) anyonu tarafından dört yüzlü ara ürün oluşturmak için yapılan hamledir. İkinci adımda dört yüzlü ara ürün, bir alkolle (metanol) alkolün anyonunu (metoksit iyonu) oluşturmak üzere reaksiyona girer. Son adım dört yüzlü ara ürünün tekrar düzenlenmesi ile bir digliserit ve yağ asidi esterinin şekillendirilmesiyle sonuçlanır. NaOH, KOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> veya başka benzer katalizörler alkolle karıştırıldığında, kullanılan katalizör alkoksit grubu oluşturulur (Sridharan and Mathai 1974). Reaksiyonda oluşan az miktar su esterifikasyon reaksiyonu esnasında sabun oluşumuna sebep olabilir. Şekil 1.8 alkali katalizörlü transesterifikasyonun mekanizmasını özetlemektedir.

1980'in başlarında, bitkisel yağların yakıt olarak kullanılması hususunda ciddi tartışmalar vardı. Bartholomew (1981) yakıt olarak besinlerin kullanılması kavramı üzerine konuşma yapmış, alternatif ve yenilenebilir enerji kaynağı olan bitkisel yağ ve alkolden üretilen yakıtın yenilenemeyen kaynakların yerini alması gerektiğini belirtmiştir. Ayçiçeği yağıyla yapılan en modern çalışma, yağ ambargosu nedeniyle Güney Afrika'da gerçekleştirilmiştir. 1980'de Caterpillar Brezilya, motorda hiçbir bir

değişiklik ya da ayarlama gerektirmeksizin toplam gücü korumak için %10 oranında bitkisel yağ karışımıyla ön yanmalı odalı motorlar kullanmıştır. Bu noktada dizel yakıt olarak %100 bitkisel yağ kullanmak uygun değildi, fakat %20 bitkisel yağ %80 dizel yakıt karışımı başarılıydı. Kısa bir süre sonra denemelerde kullanılan yağ %50'ye çıkarılmıştır.

**Ön hazırlık****1. Adım****2. Adım****3. Adım**

**R<sub>1</sub> uzun zincirli alkil grubu ve R' kısa alkil grubudur.**

**Şekil 2.2.** Alkole trigliseridlerin alkali katalizörlü transesterifikasyonunun mekanizması (Eckey 1956; Sridharan and Mathai 1974).

Tanaka *et al.* (1981), gliseritteki yağ asitlerinin (doğal olarak oluşan bitkisel ve hayvansal yağlar) düşük karbonlu alkolle iki adımlık bir proste alkoliz reaksiyonuyla oluşturulan yağ asidi esterlerini elde ederek daha düşük karbonlu alkil (metil gibi) hazırlama metodunu ortaya koymuştur. İlk alkoliz reaksiyonu düşük karbonlu alkolün kaynama noktası veya yakınlarında 0,5–2 saat boyunca yürütülmüştür. Gliserol 1–15

dakika aralığında 40–70°C'ye ayarlanmasıyla ayrılır. Ham ester tabakası sonra %0,2–0,5 alkali katalizörle 5–60 dakika %8–20 alkolle ikinci bir alkoliz reaksiyonuna tabi tutulur. Başlangıç yağının %98'i ve daha üstü bir dönüşümü sağlanmıştır. Mevcut su miktarı 15 dakika 40–70°C'de tutularak veya santrifüjleyerek uzaklaştırılmış ve böylece ikinci reaksiyon karışımı elde edilmiştir. Sulu fazda bulunan renk verici maddeler gibi safsızlıklar suyla beraber uzaklaştırılmıştır. Bu basamakta metanolün geri kazanımından söz edilmemiştir. Suyla yıkama esnasında oluşan emülsiyon formu daha uzun süreli ayırma işlemi ester ve gliserolün kaybı gibi sorunlar teşkil edebilir.

Dizelle çalışan bir filoda kızartma yağının filtrelenmesinden sonra, %95 kullanılmış yağla %5 dizel yakıt karışımı kullanıldığında koklaşma ve karbon yapısında bir problem olmadığı bildirilmiştir, belirtilen tek problem ise motor yağının kirlenmesidir (çoklu doymamış yağ asidi içeren bitkisel yağların polimerizasyonuna bağlı viskozite artışı) ve bu nedenle filtrasyon çözüm olarak önerilmiştir. Ayrıca motor yağı her 4000–4500 milde bir değiştirilmek zorunda kalınmıştır (Anonymous 1982).

Fargo'da bitkiler ve bitkisel yağlar üzerine ilk uluslararası konferans 1982 Ağustos'unda Kuzey Dakota'da yapılmıştır. Görüşülen temel konular; yakıtın fiyatı, bitkisel yağ yakıtının motor performansının üstündeki etkisi ve sürekliliği ve yakıt hazırlama, teknik şartlar ve katkı maddeleridir. Yağ üretimi, yağ tohumu işleme ve ayırma da bu toplantıda dikkate alınmıştır (ASAE 1982).

Dizel yakıtı olarak kullanılan bitkisel yağların avantajları sıvı olmaları (taşınabilirlik), ısı miktarı (dizel yakıtının %80'i), kolay elde edilebilirlik ve yenilenebilirliktir. Dezavantajları; yüksek viskozite, düşük uçuculuk ve doymamış hidrokarbon zincirlerinin reaksiyon vermeye yatkınlığıdır (Pryde 1983). Özellikle enjeksiyonlu motorlarda olmak üzere, bitkisel yağlarla uzun süre çalıştırılan motorlarda problemler meydana gelir. Bu problemler; tıkanan enjeksiyon ağızlarının etkisiyle püskürtmenin düzgün olmaması hatta tamamen önlenbilmesine kadar varan enjeksiyonlarda koklaşma, motor sesinin değişmesi, karbon çökmesi, yağ segmanı yapışması, bitkisel yağın kirlenmesinin bir sonucu olarak motor yağının yoğunlaşması ve jelleşmesidir.

Bitkisel yağların yakıt olarak kullanılmasıyla ilgili iki ciddi problem; yağın bozunması ve eksik yanmasıdır (Peterson *et al.* 1983). Çoklu doymamış yağ asitleri polimerizasyona ve depolama sırasındaki oksidasyondan veya karmaşık oksidatif ve yüksek sıcaklık ve yanma basıncındaki termal polimerizasyondan kaynaklanan sakızlaşmaya çok yatkındırlar. Sakızlaşma, karbon tortusu ve motor yağının yoğunlaşmasına neden olarak tam yanmaya engel olur.

Ayrıca hem enzim ve hem de heterojen katalizörlerin yağ ve alkol arasındaki transesterifikasyon reaksiyonun kullanıldığı birçok çalışma literatürde verilmiştir (Lazar and Konrad 1985; Schuchardt *et al.* 1996).

Transesterifikasyon birkaç ardışık tersinir reaksiyondan meydana gelir (Freedman *et al.* 1986; Schwab *et al.* 1987). Trigliserit adım adım digliserit, monogliserit ve son olarak gliserole çevrilir. Her bir adımda bir mol ester açığa çıkarılır. Reaksiyonlar tersinirdir, buna rağmen denge yağ asidi esterleri ve gliserol ürünlerine doğru ilerler.

Wimmer (1992b) basit katalizörlerin eşliğinde C1-5 alkoller veya C2-5 alkoxyalkanol'lerle gliseridlerin transesterifikasyonu ile küçük ölçekli üretimler için metil esterleri meydana getirmiştir. Reaksiyon bitirildikten sonra katalizörü nötrleştirmek için %0,5–10 su veya asit ilave etmiştir. Ester fazının distilasyonundan sonraki adım olan kille veya silika jelle muamele edilmesi ise isteğe bağlıdır.

Ne var ki, Wimmer (1992b) işleminde gliserol uzaklaştırılmadan eklenen su bir emülsiyon oluşturabilir ve sonuç olarak esterlerin ve gliserolün kaybına neden olabilir. Genellikle, transesterifikasyon reaksiyonu karışımının oda sıcaklığına soğutulması ve esterlerin ayrılması bir ayırma hunisi ile sağlanmıştır. Ester tabakasındaki reaksiyona girmemiş metanol distilasyon veya evaporasyon ile uzaklaştırılmıştır. Esterler petrol eterinde çözülerek daha da saflaştırılmış, saf asetik asit veya fosforik asit eklenerek pH 7'ye ayarlanmış, 3 kez suyla yıkanmış, petrol fazı susuz hale gelene kadar magnezyum sülfatla kurutulmuş ve evaporasyonla çözücü uzaklaştırılmıştır (Freedman *et al.* 1984).

Stern *et al.* (1995) yağ asitlerinden yağ asidi esterleri üretmek için geliştirdiği metodu patentlemiştir. Bu metodun temeli, gliserole gliserid şeklini vermek için yağdaki transesterifikasyonu ile serbest yağ asitlerinin geri kazanılmasıdır. Transesterifikasyondan sonra, gliserolün büyük bir kısmı ester yıkama suyuyla karışmış, sonra asitle nötrleştirilmiştir. Tuz süzölmüş ve alkol buharlaştırılmıştır. Ayrılmış olan serbest yağ asidi yaklaşık 200°C'de nötrleştirilmemiş gliserol fazıyla reaksiyona girmiştir. Reaksiyondan elde edilen trigliseridler (%3,2 asitlik değerinde) sonraki alkoliz işlemine eklenmiştir. Başlangıç yağının fazlasından yapılan trigliseritten elde edilen esterin yoğunluğu 880 kg/m<sup>3</sup>, parlama noktası 185°C, akma noktası -12°C, filtrelenebilir limit sıcaklığı (FLT) -18°C, nötralizasyon numarası %0,5 mg KOH/g ve metil ester içeriği %98'den büyüktür. Gaz yağı yerine kullanılabilceği tavsiye edilmiştir.

Birincil ve ikincil alkoller kullanılarak Türkiye'de üretilen pamuk yağından transesterifikasyonla immobilize edilmiş Novazyen 435 enzimi varlığında biyodizel üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemle biyodizel üretimi için en uygun şartlar 50°C sıcaklık, yağ: alkol oranı 1/4 ve %30 immobilize enzim ve 7 saat reaksiyon süresi olarak belirlenmiştir. Bu şekilde gerçekleşen transesterifikasyon reaksiyonunda biyodizel verimi %94 olarak belirlenmiştir (Köse vd 2002).

Hurma atık yağlarının asit katalizör varlığında (2,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) asit ile transesterifikasyonu %20, %50 ve %100 alkol fazlasıyla 90°C'de gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada stokiometrik oranda %100 fazla alkol kullanıldığında transesterifikasyon süresi 5-7 saatten 3-4 saate kadar düşürülebilmiştir (Al-Widyan and Al-Shyoukh 2002). Aynı şekilde çeşitli yağlarda biodizel üretiminde asit katalizör olarak sülfirik asit, hidroklorik asit ve sülfonik asit tercih edilmiştir. Fakat asit katalizör kullanımı baz katalizör kadar yaygın olmayıp asit katalizör varlığında gerek ülkemizde ve gerekse başka ülkelerde çok sayıda çalışma yapılmıştır (Canakci and Gerpen 1999; Harrington and D'Arcy-Evans 1985).

Ayçiçek yağı kullanılarak transesterifikasyonla biyodizel üretimi için optimum şartlar



belirlenmiştir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlara göre ayçiçek yağında biyodizel üretimi için en uygun şartlar; stokiyometrik oranda alkol yani 1/3; reaksiyonda kullanılan yağın %0,28'i kadar KOH katalizörü ve sıcaklık 70°C olarak belirlenmiş olup bu şartlar altında biyodizel verimi %96 olarak belirlenmiştir (Antol *et al.* 2002). Başka ilginç bir çalışmada ise yağ kaynağı olarak tütün çekirdeği kullanılmış ve alkol/yağ oranı 6/1 alınarak 55°C'de NaOH katalizörü varlığında 90 dakika süren reaksiyonla biyodizel üretimi gerçekleştirilmiştir (Usta 2005).

Bir başka çalışmada ise sülfone edilmiş kalay, zirkonyum oksitler ve tungustenlenmiş zirkonyum süper katı katalizörleri 200–300°C'de soya yağı ile metanolün transesterifikasyonunda kullanılmış ve biyodizel verimi %90 olarak gerçekleştiği bulunmuştur (Furuta *et al.* 2004).

İlgi çekici diğer bir çalışmada ise katalizörsüz ortamda superkritik metanol yöntemi ile biyodizel üretimi gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon 300°C'de gerçekleştirilmiş olup reaktan olarak metanol, etanol, 1-propanol bileşenleri kullanılmıştır (Warabi *et al.* 2004).

Bir başka çalışmada ise soya yağının alkol ile transesterifikasyon reaksiyonu; heterojen katalizör olarak Na/Na(OH)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yağ/alkol oranı 1/9, 60 sıcaklıkta 2 saat reaksiyon yapıldığında biyodizel verimi %92 olarak elde edilmiştir (Kim *et al.* 2004).

Homojen katalizörlerle ilgili yapılan bir çalışmada ayçiçek yağının alkol ile transesterifikasyonu sodyum metoksit, potasyum metoksit, sodyum hidroksit ve potasyum hidroksit katalizörleri varlığında ayrı ayrı incelenmiştir. Bütün bu katalizörler varlığında elde edilen biyodizel %100 saf olup %98 yakın verim ise ancak metoksit katalizörlerde elde edilmiştir. Sodyum ve potasyum hidroksit katalizörleri varlığında ise biyodizel verimi sırasıyla %85,9 ve %91,67 olarak belirlenmiştir. Katalizör olarak sodyum hidroksit kullanıldığında transesterifikasyon reaksiyonu potasyum hidroksite göre daha hızlı gerçekleştiği belirlenmiştir (Vicente *et al.* 2004). Literatürde sodyum ve potasyum metoksit ve hidroksitlerinin farklı yağlar için katalizör olarak kullanıldığı çok

sayıda çalışma mevcuttur (Wright *et al.* 1944; Schwab *et al.* 1987).

Diğer bir çalışmada ise yağ ve alkol arasındaki transesterifikasyon reaksiyonuna montmorillonite KSF, montmorillonite K10 ve zeolit 3A gibi heterojen katalizörler varlığında mikro dalga ile ısıtmanın etkisi incelenmiştir. Mikrodalga ile 170°C'de ve KSF katalizörü varlığında 60 dakika transesterifikasyon reaksiyonunun verimi %51 olarak bulunmuştur (Kouzo *et al.* 2007).

Heterojen katalizör kullanılarak yapılan bir başka çalışmada ise kolza yağı ile alkol arasındaki transesterifikasyon reaksiyonu LiNO<sub>3</sub>/CaO, NaNO<sub>3</sub>/CaO, KNO<sub>3</sub>/CaO ve LiNO<sub>3</sub>/MgO varlığında 3 saat reaksiyon sonunda %90 verimle biodizel üretimi gerçekleştirilmiştir (MacLeod *et al.* 2008).

Sayıları yüzleri bulan biyodizel üretimi ve uygulamaları ile ilgili bilimsel yayınlardan bir kısmı yukarıda verilmiştir. Biyodizel üretimi ile ilgili yapılan bu bilimsel çalışmalarda temel hedef yağ ve alkol arasındaki transesterifikasyon reaksiyonunun gerçekleştirildiği ortamı, kullanılan katalizörü (homojen, heterojen veya enzimatik) veya sıcaklığı (süper kritik metod) değiştirerek daha ekonomik üretim gerçekleştirmek temel hedef kabul edilmiştir.

### **3. MATERYAL ve YÖNTEM**

#### **3.1. Materyallerin Temini ve Hazırlanması**

Deneyde kullanılan pamuk yağı nötrale edilmiş olarak yağ fabrikalarından, Metanol (%98,1) Kimetsan firmasından temin edilmiştir. Deneylerde kullanılan diğer kimyasallar ise

- NaOH
- KOH
- LiOH.H<sub>2</sub>O
- Ca(OH)<sub>2</sub>

olup Merck firmasından temin edilmiştir.

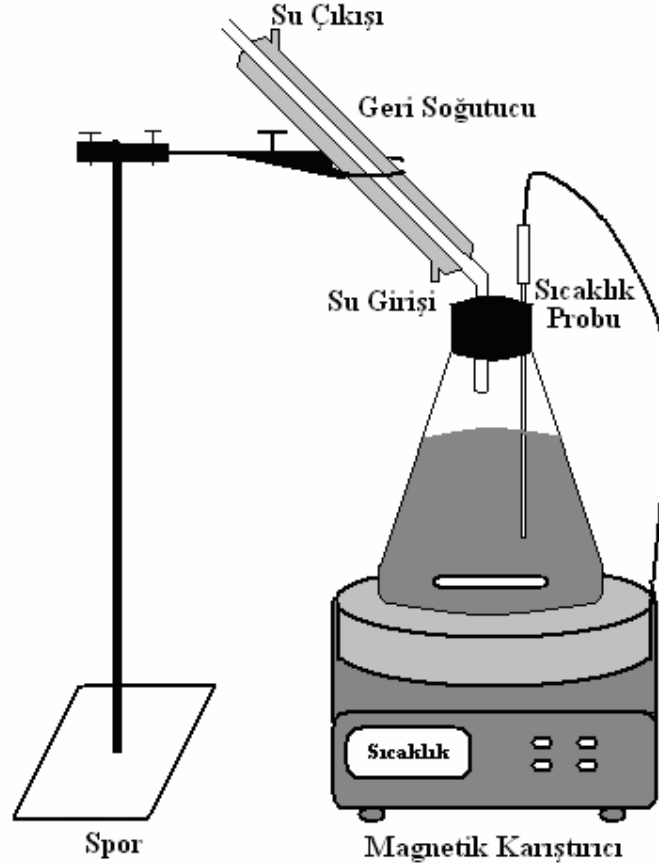
#### **3.2. Deneylerde Kullanılan Cihazlar**

1. Magnetik karıştırıcı
2. Kül fırını
3. Vakumlu etüv
4. Viskozimetre
5. İletkenlik ölçüm cihazı
6. TG-DTA cihazı

#### **3.3. Transesterifikasyon Reaksiyonunun Optimizasyonu ile İlgili Deneyler**

Her bir deneyde 100 g yağ kullanılmış, incelenen parametreye göre katalizör türü, katalizör miktarı, alkol miktarı, reaksiyon süresi, reaksiyon sıcaklığı değiştirilerek bir dizi deney, geri soğutucu, magnetik karıştırıcı, magnet, erlen mayer ve spor kullanılarak tasarlanan sistemde yapılmıştır. Reaksiyonun gerçekleştirildiği sistem Şekil 3.1'de

verilmiştir.



**Şekil 3.1.** Transesterifikasyon reaksiyonunun gerçekleştirildiği sistem

### 3.3.1. Reaksiyon süresinin optimizasyonu

Optimum reaksiyon süresini belirlemek amacıyla yağ/alkol oranı, reaksiyon sıcaklığı, katalizör türü ve miktarı sabit tutularak 4 adet deney yapılmıştır. 0,8 gram NaOH 58 mL metanol içerisinde magnet ve magnetik karıştırıcı yardımıyla tamamen çözülüp sodyum metoksit teşkil edene kadar karıştırıldı, bu esnada reaksiyon sisteminde 100 g pamuk yağı 60°C'ye ısıtıldı. Hazırlanan alkol karışımı reaksiyon sistemine ilave edildikten sonra 400 devir/dakika sabit karıştırma hızıyla reaksiyon başlatıldı. Reaksiyon süreleri 1/2, 1, 2 ve 4 saat alındı.

### 3.3.2. Reaksiyon sıcaklığının optimizasyonu

Optimum reaksiyon sıcaklığını belirlemek amacıyla diğer parametreler sabit tutularak 30, 40, 50, 60, 70°C'de olmak üzere 5 adet deney yapılmıştır. Bu amaçla, 0,8 gram NaOH, 58 mL metanol içerisinde magnet ve magnetik karıştırıcı yardımıyla tamamen çözülüp sodyum metoksit teşkil edene kadar karıştırıldı. Bu esnada reaksiyon sisteminde 100 g pamuk yağı her bir deney için sırasıyla 30, 40, 50, 60, 70°C'ye ısıtıldı. Hazırlanan alkol karışımları reaksiyon sistemine ilave edildikten sonra 400 devir/dakika sabit karıştırma hızıyla reaksiyon başlatıldı. Reaksiyon iki saat sürdürüldü.

### 3.3.3. Yağ/alkol oranının optimizasyonu

Optimum yağ/alkol oranını belirlemek amacıyla diğer parametreler sabit tutularak 1/3, 1/4, 1/6, 1/8 yağ/alkol oranları için 4 farklı deney yapılmıştır. 0,8 gram NaOH sırasıyla 44 mL, 58 mL, 87 mL ve 116 mL metanol içerisinde magnet ve magnetik karıştırıcı yardımıyla tamamen çözülüp sodyum metoksit teşkil edene kadar karıştırıldı. Bu esnada reaksiyon sisteminde 100 g pamuk yağı her bir deney için sırasıyla 60°C'ye ısıtıldı. Hazırlanan alkol karışımları reaksiyon sistemine ilave edildikten sonra 400 devir/dakika sabit karıştırma hızıyla reaksiyon başlatıldı. Reaksiyon iki saat sürdürüldü.

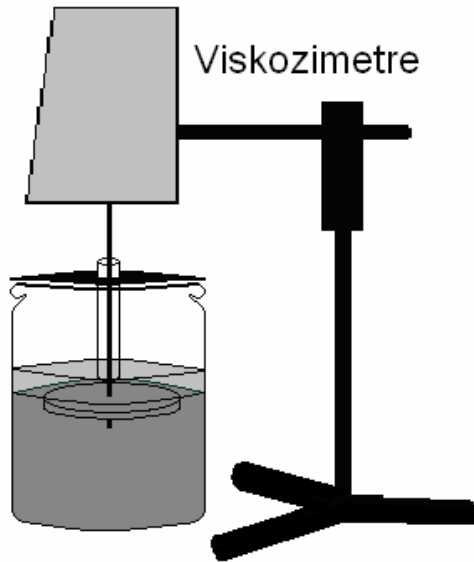
### 3.3.4. Katalizör türleri ve miktarlarının optimizasyonu

Optimum katalizör türü ve miktarını belirlemek amacıyla diğer parametreler tüm katalizör çeşitleri için sabit tutularak deneyler yapılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan prosedür; 0,2 ile 1 g arasındaki miktarlarda alınan LiOH, NaOH, KOH ve Ca(OH)<sub>2</sub> 58 mL metanolde çözülmeye çalışıldı. Ancak LiOH'in 0,72 gramı için tam çözünme sağlanamayıp bir müddet sonra az miktarda çökelek teşkil ederken, Ca(OH)<sub>2</sub>'te hemen hemen hiç çözünme sağlanamadı. Bu esnada reaksiyon sisteminde 100 g pamuk yağı her bir deney için 60°C'ye ısıtıldı. Hazırlanan alkol karışımları reaksiyon sistemine ilave edildikten sonra 400 devir/dakika sabit karıştırma hızıyla reaksiyon başlatıldı. En yüksek verimler NaOH ve KOH'te elde edilirken LiOH

varlığında biyodizelin yanı sıra sabun oluşumundan dolayı reaksiyon verimi düşük çıktı,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  varlığında ve bahsedilen reaksiyon şartları altında kayda değer bir verim elde edilemedi. Reaksiyon iki saat sürdürüldü.

### 3.4. Viskozite Ölçümüyle Transesterifikasyon Reaksiyonunun Yürüyüşünün Takip Edilmesi

Transesterifikasyon reaksiyonu esnasında reaksiyon yürüyüşünün takip edilmesi amacıyla, faz ayırım çizgisinin hemen altında, yani yağ fazında zamana bağlı olarak alınan viskozite değerleri ölçülerek bir dizi deney yapılmıştır. Deneysel çalışmaları gerçekleştirmek için viskozimetre (Fungilab marka Visco basic plus model), şilifli erlen, pamuk yağı, metanol, NaOH, KOH kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan ve transesterifikasyon reaksiyonunun yürüyüşünün takip edildiği sistem Şekil 3.2’de verilmiştir.

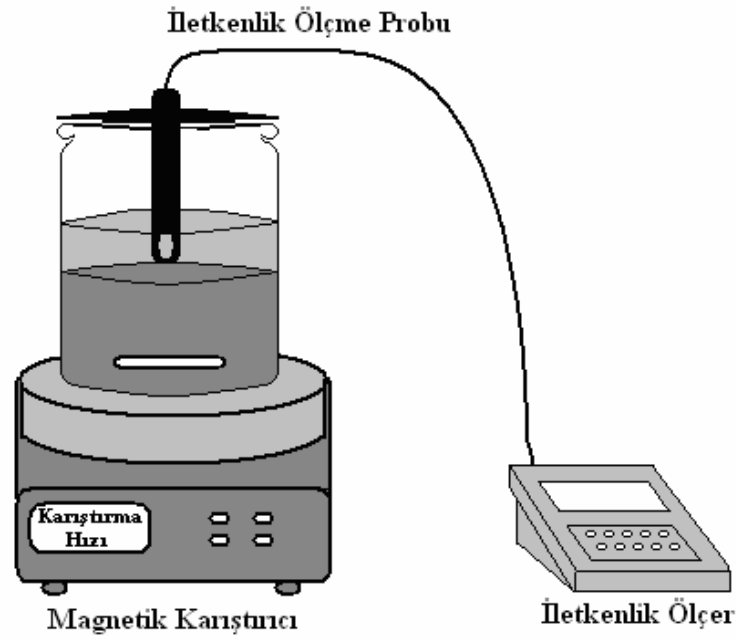


**Şekil 3.2.** Yağ ve alkol arasındaki transesterifikasyon reaksiyonunun yürüyüşünün takip edildiği vizkozite ölçüm sistemi

Viskozimetreyle reaksiyonun yürüyüşünün takip edilmesi amacıyla yapılan deneylerde ölçümün hassasiyetini artırmak amacıyla, reaksiyonun nispeten daha yavaş yürümesi için; reaksiyon 1/3 yağ/alkol oranında ve oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Yani 100 g yağ karşın 44 mL alkol alındı. Çeşitli oranlarda alınan farklı katalizörlerin miktarları farklı deneyler için ayrı ayrı metanol içerisinde çözülerek, reaktör ortamında ısıtılmaksızın bulunan yağa ilave edildi. Sabit viskozite değerlerine ulaşabilmek ve reaksiyonu hızlı yürütmek için reaksiyon ortamı magnetle karıştırılmadı, karıştırma işini ise düşük bir hızda da olsa viskozimetrenin kendisi gerçekleştirdi. Bu şekilde reaksiyonun belirli zaman aralıklarındaki karakteristiği ortaya konulmuş oldu.

### **3.5. İletkenlik Ölçümüyle Transesterifikasyon Reaksiyonunun Yürüyüşünün Takip Edilmesi**

Transesterifikasyon reaksiyonunun yürüyüşünü takip etmenin bir başka yolu olan iletkenlik ölçümü, yapılan deneylerde reaksiyon mekanizmasının anlaşılması ve yorumlanabilmesi amacıyla gerçekleştirildi ve viskozite ölçümü yöntemiyle paralellik arz ettiği gözlemlendi. Deneysel çalışmalarda iletkenlik ölçüm cihazı (Inolap, WTW serisi, terminal 740), magnetik karıştırıcı, magnet, şilifli erlen, pamuk yağı, metanol, NaOH, KOH kullanıldı. İletkenlik ölçümü ile transesterifikasyon reaksiyonunun yürüyüşünün takip edilmesi amacıyla yapılan deneylerde, yağ ve biyodizelin iletkenlik değerleri çok düşük olduğu için, iletkenlik değerlerini nispeten yükseltebilmek amacıyla yağ/alkol oranı metanolün iletkenlik değerinin yüksek olması nedeniyle 1/4 alındı, böylece ortamda reaksiyona girerek kaybolan metanol, reaksiyon ilerlerken karışımın iletkenlik değerlerinin düşmesine sebep oldu. Çeşitli oranlarda alınan farklı katalizörlerin miktarları farklı deneyler için ayrı ayrı metanol içerisinde çözülerek, reaktör ortamında ısıtılmaksızın bulunan yağa ilave edildi. Reaksiyon sabit karıştırma hızı olan 400 devir/dak. ile gerçekleştirildi. Bu şekilde reaksiyonun belirli zaman aralıklarındaki karakteristiği ortaya konulmuş oldu. Deneysel çalışmalarda kullanılan ve transesterifikasyon reaksiyonunun yürüyüşünün takip edildiği iletkenlik ölçüm sistemi Şekil 3.3'de verilmiştir.



**Şekil 3.3.** Yağ ve alkol arasındaki transesterifikasyon reaksiyonun yürüyüşünün takip edildiği iletkenlik ölçüm sistemi

### 3.6. Biyodizel Numunelerinin Termal Analizleri

Farklı katalizörlerin farklı miktarlarıyla üretilen biyodizel numunelerinin kimyasal yapıları hakkında bilgi edinebilmek amacıyla biyodizel numunelerinin termal analizleri TG(Termal gravimetri)-DTA(diferansiyel termal analiz) cihazı, bilgisayar, azot gazı kullanılarak gerçekleştirildi. Deneysel çalışmalar, daha önceden üretilmiş ve gerekli saflaştırma işlemlerine tabi tutulmuş olan biyodizel numunelerinden 15–25 mg arasında örnekler alınarak gerçekleştirildi. Alınan bu örnekler azot atmosferli TG-DTA cihazında belirli ısıtma hızlarıyla 400°C'ye ısıtıldı, ısıtma esnasında gerçekleşen olaylar TG-sıcaklık ve DTA-sıcaklık grafikleri ile gösterildi. Çalışmalarda kullanılan TG-DTA sistemi Şekil 3.4'de verilmiştir.





**Şekil 3.4.** TG-DTA sistemi

#### **4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA**

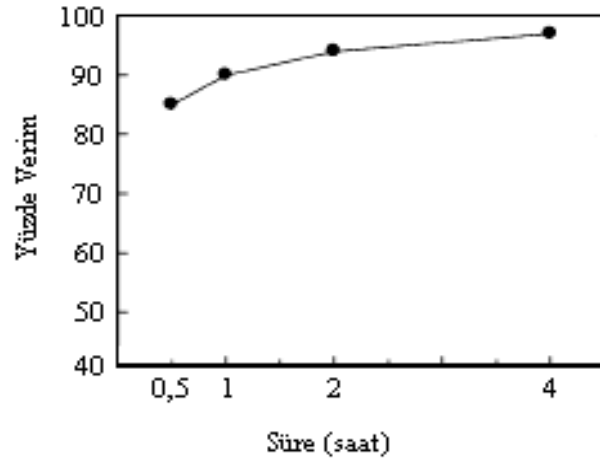
Bu çalışmada, günümüzde fosil yakıtlardan olan petrol dizeline alternatif olarak düşünülen biyodizelin, pamuk yağı kullanılarak üretim şartları belirlenmiş, alkol ve yağ arasındaki transesterifikasyon reaksiyonunun yürüyüşü ve elde edilen ürünün karakterizasyonu üzerinde sistematik olarak çalışılmıştır. Yapılan çalışmalarda takip edilen yol ve elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

##### **4.1. Pamuk Yağından Biyodizel Üretiminde Optimum Şartların Belirlenmesi**

Daha önce de değinildiği gibi pamuk yağı, Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nde GAP projesiyle birlikte, ekimi oldukça yaygın olarak yapılan pamuğun çığitinden üretilmektedir. Diğer taraftan, pamuktan elde edilen çığit asıl ürün olmayıp yan üründür. Çığitin en yaygın kullanımı, içerisindeki yağın belirli bir miktarı alındıktan sonra hayvan yemi olarak piyasaya sunulmasıdır. Bu nedenle bir bakıma biyodizel üretiminde kullanılacak olan yağ, Güney Doğu Anadolu bölgesinde yan ürün olarak üretilmektedir. Bu sebeple transesterifikasyonun şartlarının belirlenmesi ve devlet teşviği ile hayata geçirilmesi büyük önem arz etmektedir

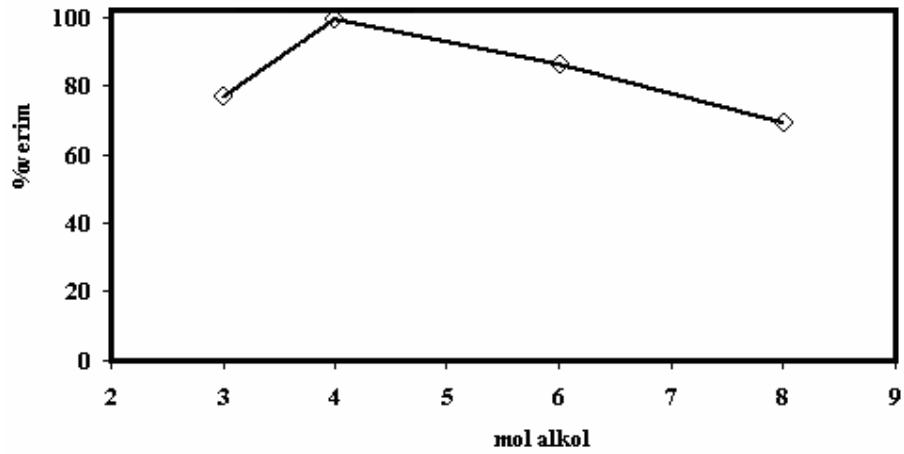
Bu çalışmada pamuk yağından biyodizel üretimi için etkin olan reaksiyon süresi, sıcaklık, yağ/alkol oranı ve değişik katalizör türleri, miktarları yani etkinlikleri incelenmiştir.

Optimum reaksiyon süresini bulmak amacıyla yapılan deneylerde 2 saat sonunda reaksiyonun %96'lık bir verime ulaştığı gözlemlenmiştir. 4 saatin sonunda ise verimin %98'e çıktığı sonucuna varılmıştır. Ancak, %2'lik verim farkı reaksiyon süresini 2 katına çıkarmak için yeterli olmayan bir değerdir. Bu sebeple diğer parametreleri belirlemek için daha sonra gerçekleştirilecek olan deneylerde reaksiyon süresi 2 saat alınacaktır.



**Şekil 4.1.** Reaksiyon süresinin reaksiyon verimi üzerine etkisi

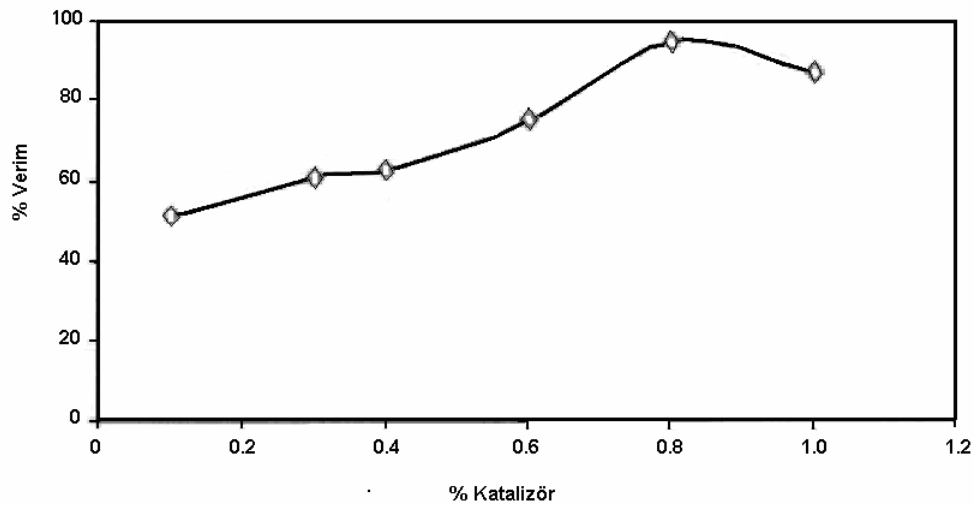
Pamuk yağından biyodizel üretimine etki eden en önemli parametrelerden biri kullanılan alkolün miktarıdır. Zira alkol ve yağ arasındaki transesterifikasyon reaksiyonu bir denge reaksiyonudur ve elde edilen ürünlerin verimini arttırmak için reaksiyona giren bileşenlerden birinin miktarının fazla alınması zorunludur. Şekil 4.2’de pamuk yağından biyodizel üretimi için farklı yağ/alkol mol oranları için 60°C’de ve %0,8 katalizör varlığında elde edilen biyodizel numunelerinin verimleri gösterilmiştir.



**Şekil 4.2.** Verimin reaksiyon ortamında bulunan alkol miktarı ile değişimi

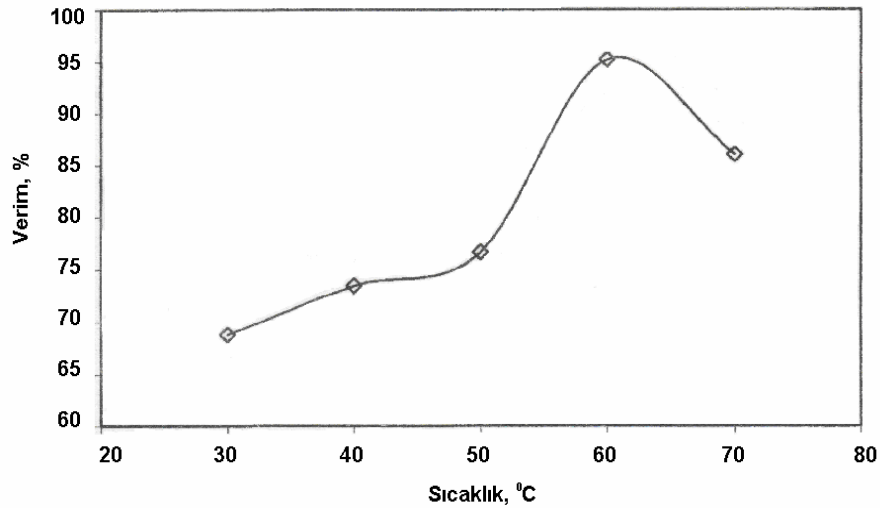
Şekil 4.2’de görüldüğü gibi stokiyometrik oranlarda yani 1/3 yağ/alkol oranı için biyodizel verimi %77 civarındayken aynı şartlarda yağ/alkol oranı 1/4 alındığında biyodizel verimi %96’lara kadar çıkmaktadır. Fakat alkol miktarının daha fazla artmasıyla biyodizel verimi de düşmektedir. Yağ/alkol oranı 1/8 alındığında transesterifikasyon verimi tekrar %78 civarına düşmektedir. Bu nedenle pamuk yağından biyodizel üretimi için reaksiyona giren yağ/alkol oranının 1/4 olarak alınması maksimum verim için zorunludur. Alkol miktarının artmasıyla reaksiyon veriminin düşmesi ise şu şekilde açıklanabilir: Yağ ve alkol birbiri içinde çözünmezken, reaksiyon ortamında bulunan ve katalizör görevi gören sodyum metoksit ise alkolde iyi bir şekilde çözünmektedir. Bu sebeple reaksiyon ortamında fazla alkol bulunması, hem reaksiyona girenlerin daha iyi karışmasına engel olmakta hem de ortamdaki katalizörü seyrelterek aktivitesini azaltmakta olduğu düşünülmektedir.

Pamuk yağından biyodizel üretimine etki eden diğer bir faktör ise reaksiyon ortamında bulunan ve reaksiyonda katalizör görevi gören sodyum metoksitin miktarıdır. Bu amaçla pamuk yağı/alkol oranı 1/4, sıcaklık olarak da 60°C alınmış, farklı katalizör yüzdelerinde NaOH alınarak elde edilen biyodizelin verimine etkisi ise Şekil 4.3’de verilmiştir.



Şekil 4.3. Farklı katalizör miktarlarının transesterifikasyon reaksiyon verimine etkisi

Şekil 4.3'de görüleceği gibi, %0,1 katalizör varlığında transesterifikasyon reaksiyonu sonucu elde edilen biyodizel verimi %50 civarındayken katalizör oranı %0,8'e çıktığında ise verim %95'in üstüne çıkmaktadır. Katalizör miktarının minimum değerden maksimum değere çıkarılması verimi lineer olarak artırırken daha yüksek katalizör oranlarında ise reaksiyon verimi %88 civarına kadar düşmektedir. Bunun muhtemel nedeni ise bilindiği gibi biyodizel üretimi sırasında bazik katalizör kullanılmasının en büyük dezavantajı reaksiyon ortamında NaOH miktarının artmasıyla reaksiyonun sabunlaşmaya doğru gitmesi ve bunun sonucu olarak biyodizel üretim veriminin düşmesidir. Şekil 4.3'e göre pamuk yağından biyodizel üretimi için en iyi katalizör miktarı %0,8 olarak belirlendi. Dolayısıyla alınan yağa göre katalizör miktarı belirlendi. Yağ ve alkol arasındaki transesterifikasyon reaksiyonunun verimini etkileyen diğer bir faktör ise reaksiyonun yapıldığı ortamın sıcaklığıdır. Bu amaçla %0,8 katalizör ve yağ/alkol oranı 1/4 alınarak pamuk yağı ve metanol esterleşme reaksiyonu; 30, 40, 50, 60, 70°C'de olmak üzere 5 farklı sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Sıcaklığın biyodizel üretimi reaksiyonu üzerine etkisi Şekil 4.4'te verilmiştir.



**Şekil 4.4.** Farklı sıcaklıklarının transesterifikasyon reaksiyonunun verimine etkisi

Şekil 4.4'te elde edilen sonuçlar, sıcaklık hariç bütün şartların aynı olduğu ortamda üretilen biyodizel verimleridir. Şekilde görüleceği gibi 30°C'de yapılan transesterifikasyon reaksiyonunda biyodizel verimi %67 civarındayken 50°C'de bu

verim %77 civarına lineer olarak çıkmaktadır. 50-60°C aralığında ise biyodizel üretim verimi hızlı bir şekilde artmaktadır. 60°C'nin üstündeki sıcaklıklarda alkolün kaynama noktasına yaklaşılması ve bunun sonucu olarak da buhar fazında daha çok alkolün bulunmasından ötürü reaksiyonda öngörülen optimum şartların gereği olan yağ/alkol oranının 1/4 oranından sapma olur. Bu nedenle pamuk yağından biyodizel üretimi için en uygun sıcaklığın 60°C civarında olduğu belirlenmiştir.

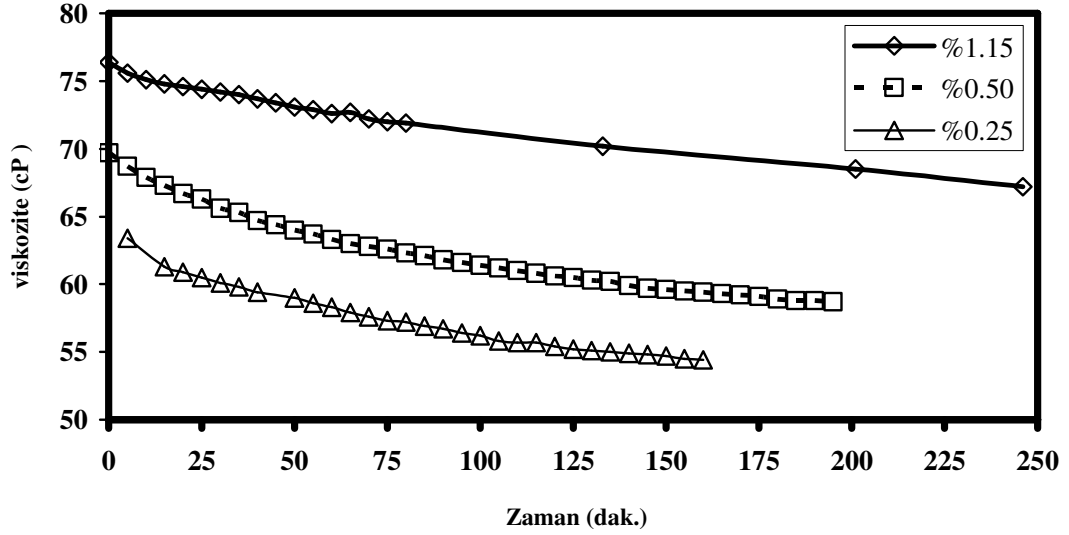
Şekil 4.5'ten reaksiyon süresinin reaksiyon verimi üzerindeki etkinliği görülmüş olup, gerekli olan minimum reaksiyon süresi ise 2 saat olarak belirlenmiştir. 2 saatin üzerindeki reaksiyon süresindeki verim artışı reaksiyon süresini iki katına çıkarmak için yeterli değildir. Bu sebeple endüstriyel uygulamalarda da olduğu gibi laboratuvar çalışmalarımızda reaksiyon süresi 2 saat olarak alındı.

#### **4.2. Biyodizel Üretiminde Transesterifikasyon Yürüyüşünün Takip Edilmesi**

Bilindiği gibi yağ ve alkol arasındaki transesterifikasyonu herhangi bir fiziksel özelliğe bakarak tahmin etmek hiç de kolay değildir. Zira kullanılan pamuk yağı sadece bir yağ asidini içermeyip palmitik, linoleik, oleik v.b. yağ asitlerini de içermektedir. Bu nedenle elde edilecek olan biyodizel de farklı grupları içeren bir karışımdan ibaret olacaktır. Hem pamuk yağındaki grupların oluşturduğu biyodizelin hem de farklı katalizörlere göre elde edilen biyodizellerin farklılığını araştırmak amacıyla bir seri deney yapılmıştır. Bunlardan ilkinde düşük sıcaklıklarda biyodizel üretimi sırasında gerçekleşen transesterifikasyona farklı katalizörlerin reaksiyonun yürüyüşüne etkisi, karışımın viskozitesi ve iletkenlik değişimleri sürekli izlenerek belirlenmiştir. Literatürde transesterifikasyon reaksiyonunun yürüyüşünün viskozite değişimi ile takip edilebileceği verilmiştir (Phillippis *et al.* 1995).

Bu tez çalışmasında transesterifikasyon reaksiyonunun yürüyüşünün zamana bağlı olarak değişiminin iletkenlik ölçümüyle de yapılabileceği tarafımızdan gösterilmiştir. Bilindiği gibi endüstriyel üretimde bir reaksiyonun ne kadar süreceği ve zamana bağlı olarak davranışının ne olduğu oldukça önemlidir. Şekil 4.5'te yağ-alkol oranı 1/3 ve

25°C sıcaklıkta farklı potasyum metoksit oranları için biyodizel oluşumu reaksiyonu yürüyüşünün zamana bağlı olarak değişimi verilmiştir.



**Şekil 4.5.** Biodizel üretim yürüyüşünün farklı katalizör miktarları için zamanla değişimi

Düşük sıcaklıkta çalışılmasının sebebi reaksiyonun yavaş olarak yürümesini sağlayarak ara basamakların varlığını da net olarak görmektir. Alkol oranının 1/3 seçilmesinin sebebi ise yukarıda da ifade edildiği gibi reaksiyonun hızlı değil yavaş yürümesinin istenilmesidir. Diğer taraftan yağ/alkol oranının 1/3 seçilmesi, bütün çalışmalarda aynı olduğu ve alkol oranının artışı reaksiyon mekanizmasını değiştirmedeği için kıyaslamada sorun teşkil etmemektedir.

Şekil 4.5'te katalizör yüzdesi yağ baz alınarak verilmiştir. Şekil 4.5'te görüleceği gibi katalizör oranı %1,15 ile 0,25 arasında değişmekte olup yüksek katalizör oranları için viskozite değişimi, düşük katalizör oranlarına göre daha az belirgindir. Bunun bir nedeni, alkol ve yağ karışımında KOH miktarının artmasıyla viskozitenin de artmış olmasıdır. Bilindiği gibi elde edilecek biyodizelin viskozitesinin yağ ile alkol arasında bir yerdedir. İkinci bir nedeni ise biyodizelin üst fazda oluşması sonucu düşük miktarlarda katalizör varlığında reaksiyonun, ölçümünün yapıldığı bölgede yavaş yürümesi ve alkol oranının fazla olmasıdır. Şekil 4.5'te görüleceği gibi yüksek

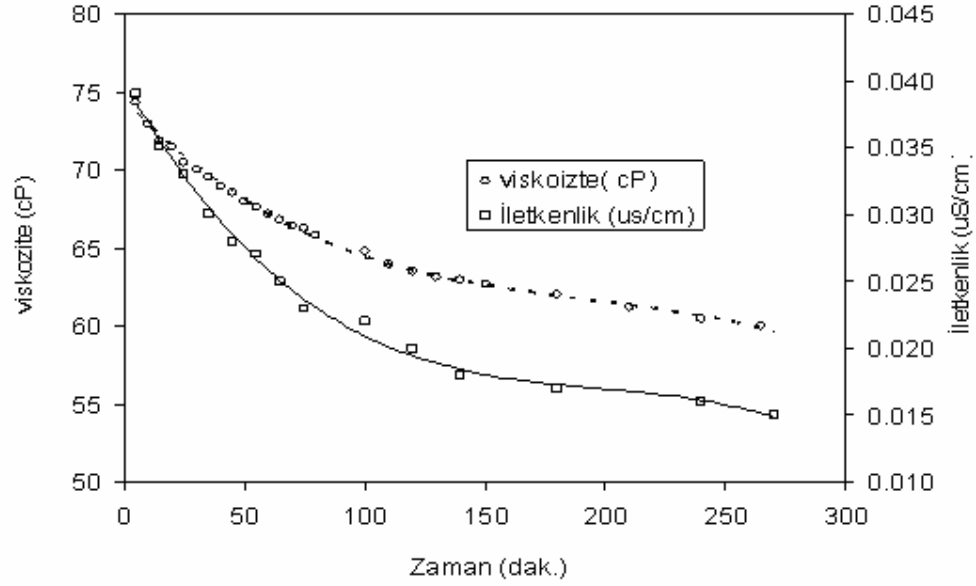
miktarlarda katalizör varlığında transesterifikasyon reaksiyonu oldukça hızlı gerçekleşmekte, düşük katalizör varlığında ise daha yavaş bir şekilde dengeye ulaşmaya çalışmaktadır. Fakat bütün katalizör oranları için reaksiyonun yürüyüşü birbirine paralellik arz etmektedir.

Bu çalışmada, literatürde yer alan viskozite ölçümü ile biyodizel oluşumunun takibine benzer olarak iletkenliğin kullanabileceğini göstermek için yağ-alkol oranı 1/4, katalizör miktarı ise kullanılan yağın %0,8'i kadar NaOH alınarak 25°C'de bir seri deney yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.6'da verilmiştir. Şekil 4.6'da görüleceği gibi iletkenlik ölçümlerindeki davranış ile viskozite ölçümlerindeki davranış birbirine paralellik arz etmektedir. Dolayısıyla tıpkı viskozitede olduğu gibi yağ ile alkol arasındaki transesterifikasyon reaksiyonunu takip etmek için fiziksel yöntemlerden biri olan iletkenlik ölçümü de bir yöntem olabilir. Bu yöntemin optimizasyonu için de ayrı bir çalışma yapılması yerinde olur.

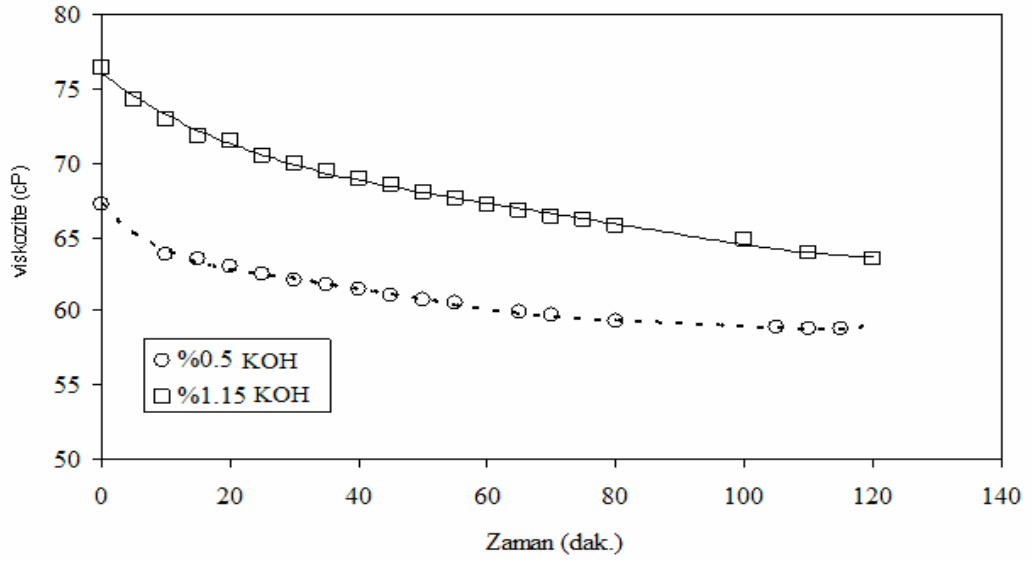
İletkenlik ölçümüyle, üretilen biyodizelin takip edilmesinin mantığı; iletkenlik ölçüm cihazının bulunduğu bölgede oluşan ürünle birlikte iletkenlik değerleri değişeceğinden bu değişimin, dönüşümün bir fonksiyonu olarak kabul edilebilmesidir. Zira iletkenlik değeri alkol-yağ karışımı iletkenlik değerinden, biyodizel iletkenlik değerine doğru düşmektedir. Yağ ve biyodizel çok düşük iletkenlik değerlerine sahipken, alkolün iletkenlik değeri bunlara göre bir hayli fazladır.

Şekil 4.7'de görüleceği gibi KOH varlığındaki davranış düşük katalizör miktarları için viskozite değişimi daha düşük değerlerde, yüksek katalizör miktarlarında ise viskozite değişimi daha yüksek değerlerdedir. Bunun muhtemel nedeni reaksiyon hızının yavaş olması ve dolayısıyla yağın viskozitesinin mono esterler teşkil ederek düşmesinin yavaş bir şekilde gerçekleşmesidir. Nitekim son viskozite değerleri de, düşük miktartlı katalizör varlığındaki reaksiyon karışımının son halinin, yüksek miktartlı katalizör varlığındaki reaksiyon karışımının son haline göre daha fazla yağ içerdiğini göstermektedir.





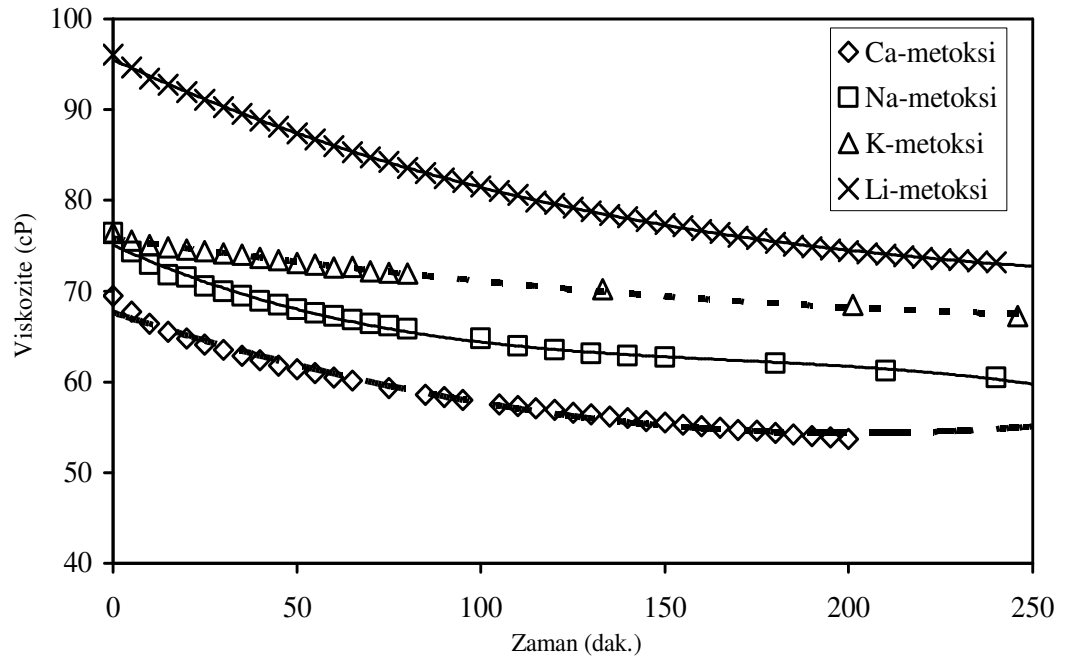
**Şekil 4.6.** Yağ ve alkol arasındaki transesterifikasyon reaksiyon davranışının viskozite ve iletkenliğe bağlı olarak zamanla değişimi



**Şekil 4.7.** Yağ ve alkol arasındaki transesterifikasyon reaksiyon davranışının viskoziteye bağlı olarak zamanla değişimi

KOH varlığında gerçekleşen transesterifikasyon reaksiyonu NaOH'e göre daha kısa sürede ve daha hızlı oluşmakta diğer taraftan her iki KOH miktarı için 25 dakikaya

kadar dönüşüm oldukça hızlı gerçekleşirken daha sonraki zaman sürecinde ise dönüşüm-zaman grafiği doğrusal bir davranış göstermektedir. Çalışmanın katalizörlerle ilgili yapılan diğer bir bölümünde ise Ca, Na , K ve Li metoksitlerin esterifikasyon reaksiyonuna etkileri, viskozite değişimi zamanla takip edilerek belirlenmiş, elde edilen sonuçlar ise Şekil 4.8’de verilmiştir.



**Şekil 4.8.** Farklı katalizörler varlığında viskoziteye bağlı olarak transesterifikasyon reaksiyonunun zamanla değişimi

Şekil 4.8’e göre karışımın viskozitesi en fazla Li-metoksit varlığında yüksek değerlerde seyrederken, Ca metoksit varlığında ise en düşük değerlerde seyretmektedir. Bunun muhtemel nedeni Li-metoksit varlığında lityumun taneciklere yapışarak karışımın viskozitesini artırması, Ca-metoksit varlığında ise Ca-metoksitin karışımında çözülmemesi nedeni ile karışımındaki viskozite üzerine etkisinin yok denilecek kadar az olmasıdır.

Şekil 4.8’e bakıldığında farklı katalizörler varlığında elde edilen biyodizel ürünleri için şunlar söylenebilir: Na ve K-metoksitin aynı yüzdeleri için viskozitelerinin başlangıç

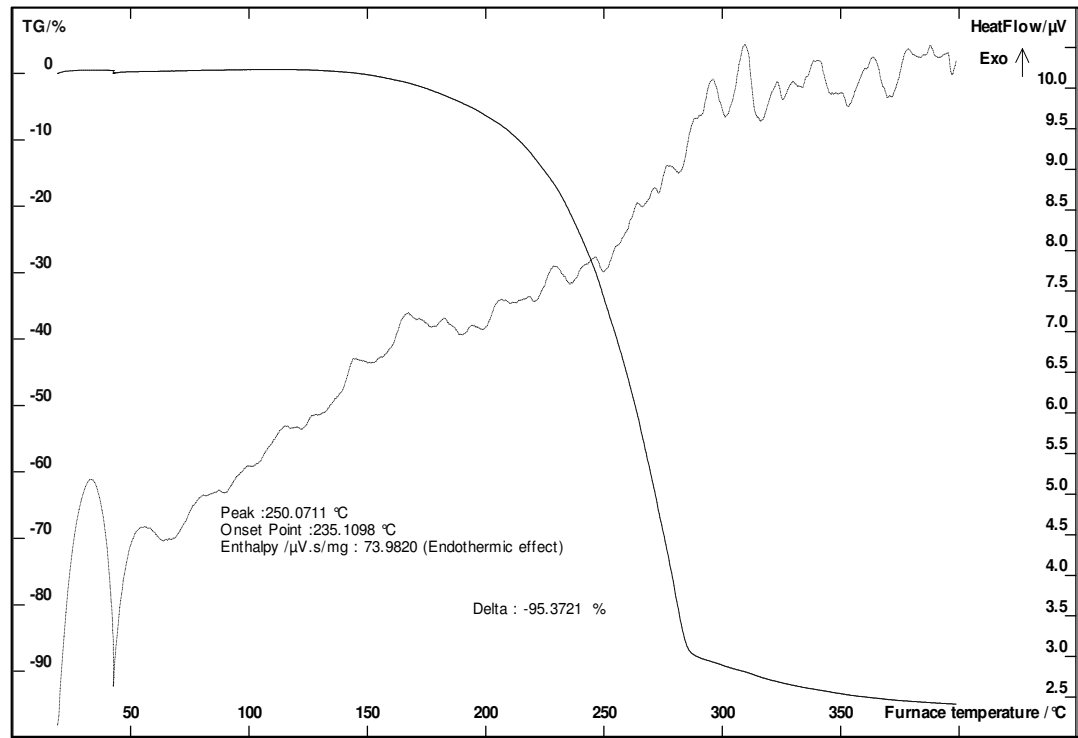
değerleri aynı iken, oluşan ürünlerin viskozite değerlerinin birbirinden farklı olması, elde edilen biyodizellerin yapılarının birbirinden farklı olduğunu ya da farklı katalizörler varlığında reaksiyonun farklı ara basamaklar üzerinde yürüdüğünü gösterir. Bugüne kadar yapılan bütün çalışmalarda farklı katalizörler varlığında elde edilen ürünlerin farklı olduğuna dair herhangi bir ispat yapılabilmemiş değildir. Bu nedenle Şekil 4.8'e göre şu söylenilebilir: Farklı katalizörler varlığında elde edilen biyodizeller yapısal olarak aynı olsa bile farklı katalizörlerin varlığında transesterifikasyon reaksiyonu sırasındaki ara kademelerin farklı olabildiği ve ortamda bulunan katalizörlerin transesterifikasyona giren maddeler ile oluşan ürünlerin viskozitelerini etkilediğidir.

#### **4.3. Pamuk Yağıyla Üretilen Biyodizelin Termal Davranışı**

Bugüne kadar yapılan çalışmalarda ürün olarak elde edilen biyodizelin karakterizasyonu amacıyla, parlama noktası, viskozitesi, yoğunluğu, oksidasyonu ve benzer özellikler birçok cihaz kullanılarak belirlenmeye çalışılmıştır. Çalışmanın bu bölümünde pamuk yağından elde edilen biyodizelin karakterizasyonu, termal davranışına bakılarak tayin edilmeye çalışılmıştır. Bunun için daha önceden en uygun şartlarda üretilen biyodizellerin belirli miktarı alınarak önceden belirlenmiş ısıtma hızlarıyla 400°C'ye ısıtılarak TG ve DTA davranışları incelenmiştir. Şekil 4.9'da yağ/alkol oranı 1/4, katalizör olarak seçilen NaOH miktarı %1,5, 60°C sıcaklıkta 2 saat reaksiyon sonucu elde edilen biyodizelin 3°C/dak ısıtma hızı ile gerçekleştirilen TG-DTA davranışı verilmiştir.

Şekil 4.9'dan da görüleceği gibi 150°C'ye kadar ısıtılan biyodizelin kütlede hemen hemen hiçbir değişiklik gözlenmezken, 150°C'den sonra hızlı bir kütle kaybının gerçekleştiğini kolaylıkla görebiliriz. Isıtma hızı olarak 3°C/dakika seçilmiştir. Bunun nedeni, pamuk yağının değişik yağ asitlerinin esterlerinin karışımından oluşması ve bu karışımdan elde edilecek biyodizel numunelerinin de farklı bileşimlere sahip olması ve bunun sonucu olarak da bu bileşenlerin hangi sıcaklıkta karışımdan ayrıldığına ancak düşük ısıtma hızlarıyla saptanabilecek olmasıdır.

Şekil 4.9'un DTA eğrisi, 150–280°C civarına kadar biyodizeli oluşturan karışımdan hızlı bir uzaklaşmayı gösterirken 280–380°C arasında ise kaynama noktası daha yüksek olan bileşenlerin karışımdan uzaklaşması söz konusudur. Fakat 400°C'ye kadar olan ısıtmada karışımı oluşturan bileşenlerin ancak %95'i uzaklaşmış bulunmaktadır. Kalan %5'inin uzaklaştırılması ise ancak daha yüksek sıcaklıklara ısıtılmasıyla gerçekleşir.



**Şekil 4.9.** NaOH katalizörü varlığında elde edilen biodizelin termal davranışı

Diğer taraftan Şekil 4.9'da DTA davranışına baktığımızda ise 150°C ile 400°C arasında çok sayıda endotermik pikin olduğunu görmekteyiz. Bu da bize biyodizelin çok sayıda bileşenden oluştuğunu ve bunların her birinin farklı sıcaklıklarda karışımdan uzaklaştığını göstermektedir. Bilindiği gibi herhangi bir yakıt yanma sıcaklığından çok daha düşük bir sıcaklığa ısıtıldığında bir alev yaklaştırılınca parlar. Bunun nedeni ise içlerinde yanabilecekleri sıcaklıktan daha düşük sıcaklıkta gaz faza geçebilen maddelerin bulunmasıdır. Şekil 4.9'a baktığımızda kütle kayıplarının 150°C civarında başladığını görebiliriz. Bu nedenle şu yorum yapılabilir ki; Şekil 4.9'da verilen

biyodizel numunesinin parlama noktası 150°C civarındadır. Çünkü 150°C altındaki sıcaklıklarda buhar fazda biyodizele ait molekül bulunmadığından, parlama olayı da söz konusu olamaz.

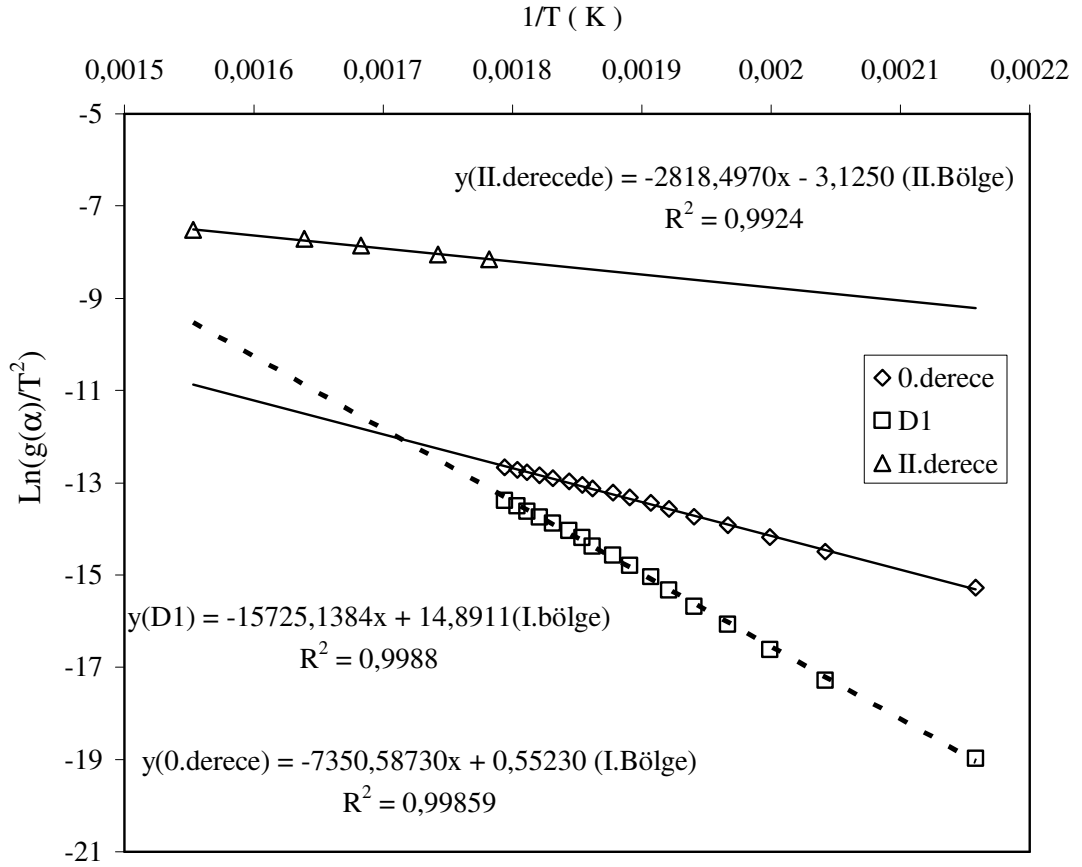
Yakıtlarda parlama noktası; yakıtların motorda kullanılabilmesi için ön ısıtmaya gereksinim olup olmadığı belirlenmesi açısından önemlidir. Şekil 4.9'da verilen TG değerlerinden yararlanılarak biyodizel karışımının her bir bileşeninin karışımdan uzaklaşma davranışının difüzyon mu ya da reaksiyon kontrollü mü olduğunu belirlemek amacıyla Coats Redfern eşitliği 12 ayrı fonksiyon ( $g(\alpha)$ ) kullanılarak uygulanmış, fonksiyonlardan en iyi sonucu veren 3 tanesi Şekil 4.10'da verilmiştir.

Şekil 4.9'da verilen TG eğrisinin davranışı 150 - 280°C arasında 1. bölge, 280 – 480°C arasında ise 2. bölge olarak saptanmıştır. Şekil 4.10'a göre 1. bölgenin 0. derecede reaksiyon ve tek yönlü difüzyon fonksiyonlarına uyduğu Şekil 4.10 üzerinde verilen denklemlerin regrasyon katsayılarından kolaylıkla görülebilir. Fakat şu aşamada 1. bölgede moleküller arası etkileşimden dolayı termal davranışın reaksiyon kontrollü mü ya da difüzyon kontrollü mü olduğuna karar vermek oldukça zordur. Şekil 4.10'da verilen ve 2. bölgenin davranışını gösteren eğrinin 2. dereceden reaksiyon kontrollü olduğu şekil üzerinde verilen regrasyon katsayısından anlaşılabilir.

Şekil 4.10'a göre I. bölgedeki bileşenlerin biyodizel karışımından uzaklaştırılabilmesi için gereken enerjinin difüzyon kontrollü durumunda 130,7 kJ/mol 0. dereceden, reaksiyon kontrollü olması durumunda 61,112 kJ/mol gerekmekte olup, II. bölge için gereken enerji 23,43 kJ/mol olarak bulunur. Şekil 4.10'da verilen Coats-Redfern metodundan elde edilen değerlerin son yıllarda yapılan çalışmalarda fazla güvenilirliği olmadığı ifade edilmektedir (Vyazovkin 2001).

Aynı güvensizlik Şekil 4.10'da I. bölge için elde edilen tek yönlü difüzyon (DI) ve 0. derecede reaksiyonun aktivasyon enerji değerlerinin birbirinden oldukça uzak olması fakat regrasyon katsayılarının aynı olmasında da görülebilir. Bu çelişkili sonuçlardan dolayı son yıllarda termal analizlerde, bileşenlerin ortamdaki uzaklaştırılması ve

reaksiyona girmesi için eş dönüşümlü metot kullanılmaktadır. Bu metoda göre aktivasyon enerjisi dönüşme veya kütle kaybına bağlı olarak alt basamaklar altında ilerliyorsa aktivasyon enerjisi değişimi de dönüşüme bağlı olacaktır (Vyazovkin and Lesnikovich 1990; Vyazovkin *et al.* 1992).

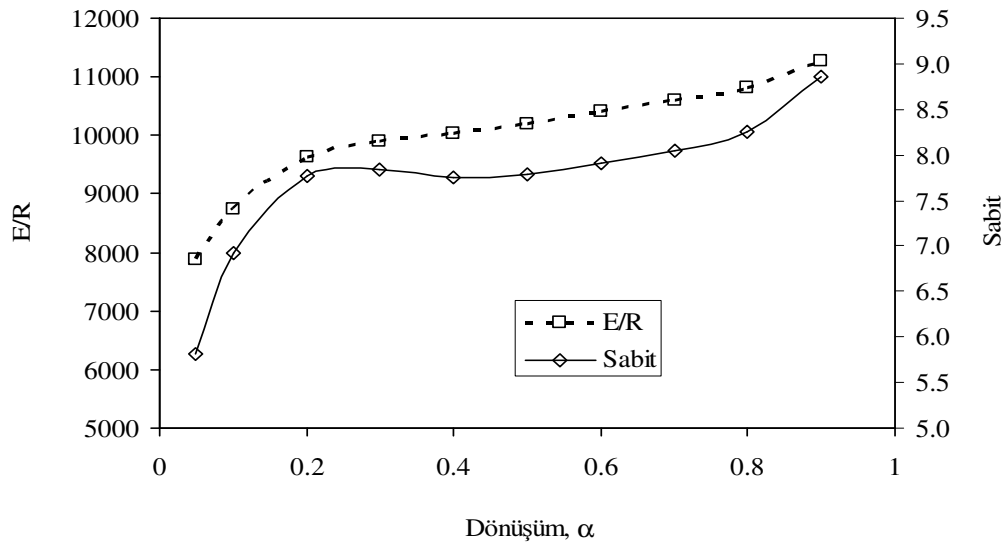


**Şekil 4.10.** NaOH katalizörü varlığında üretilen biodizelin termal bozunma kinetiğinin Coats-Redfern metoduna göre değerlendirilmesi

Daha önce ifade edildiği gibi biyodizelin farklı bileşenlerden oluştuğu ve bu nedenle bu bileşenlerin her birinin farklı sıcaklıklarda karışımdan uzaklaştığı Şekil 4.9'da verilen DTA eğrisinden görülmektedir. NaOH katalizörü varlığında üretilen biyodizele eş dönüşüm metodunu uygulamak için aynı biyodizelden 4 farklı numune alınarak; 3°C/dak., 9°C/dak., 15°C/dak., 20°C/dak. olmak üzere 4 farklı ısıtma hızıyla elde edilen sonuçlar Eşitlik 1.11'de uygulanmıştır. Eşitlik 1.11'den elde edilen E/R sabit

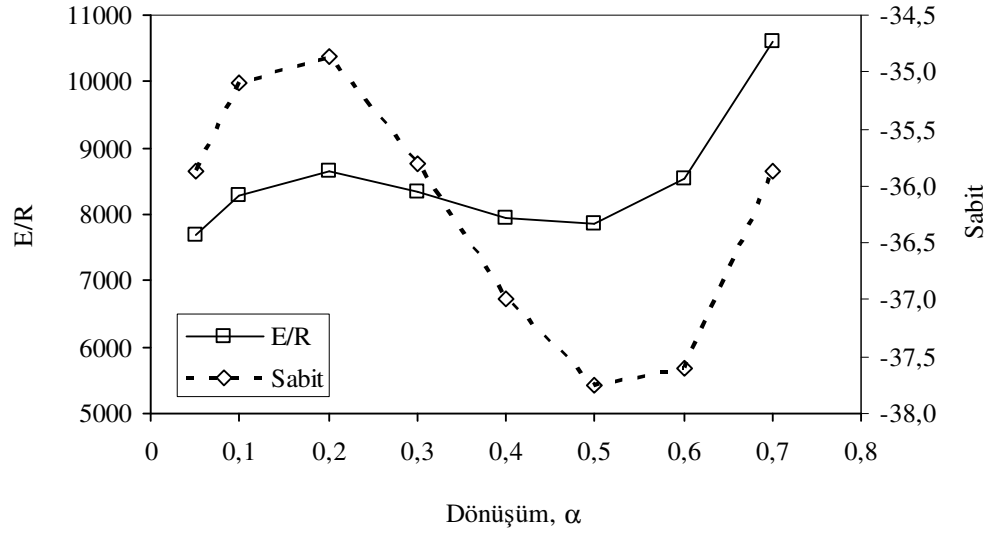
değerlerinin dönüşüme göre değişimi Şekil 4.11’de verilmiştir.

Şekil 4.12’ye göre E/R değerleri 8000 ile 11000 arasında değişmekte, bu da biyodizeli oluşturan bileşenleri karışımdan uzaklaştırmak için gerekli aktivasyon enerjisinin 66 kJ/mol ile 91 kJ/mol arasında değiştiğini göstermektedir. Aynı şekilde eş dönüşüm metodu 4 farklı ısıtma hızı için Şekil 4.9’da verilen 2. bölgeye uygulandığında gerekli enerjinin 65 kJ/mol ile 90 kJ/mol arasında değiştiği Şekil 4.12’de verilen E/R değerinin dönüşüm ve davranışından hesaplanabilir.



**Şekil 4.11.** Eş dönüşüm metoduna göre NaOH katalizörü ile üretilen biyodizelin aktivasyon enerjisinin dönüşümle değişimi (I. Bölge)

Sonuç olarak NaOH varlığında elde edilen biyodizeli oluşturan karışımdaki bileşenlerin birbirlerinden uzaklaştırılması her ne kadar 2 adımda gerçekleşiyor gibi görünse de gerekli enerjinin hemen hemen aynı olduğu söylenebilir. Karışım bileşenlerinin buhar fazına geçebilmesi için gerekli enerjiler her ne kadar birbirine yakın olsa da, grafikteki 2. bölgede buhar fazına geçişin birinci bölgeye göre daha yavaş olduğu gözlenmektedir. Aynı zamanda Şekil 4.6 ve 4.7’den elde edilen bilgiler ışığında herhangi bir biyodizel numunesini oluşturan bileşenlerin buhar fazına geçmesi için gerekli enerji TG-DTA değerlerinden yararlanılarak bulunabilir.



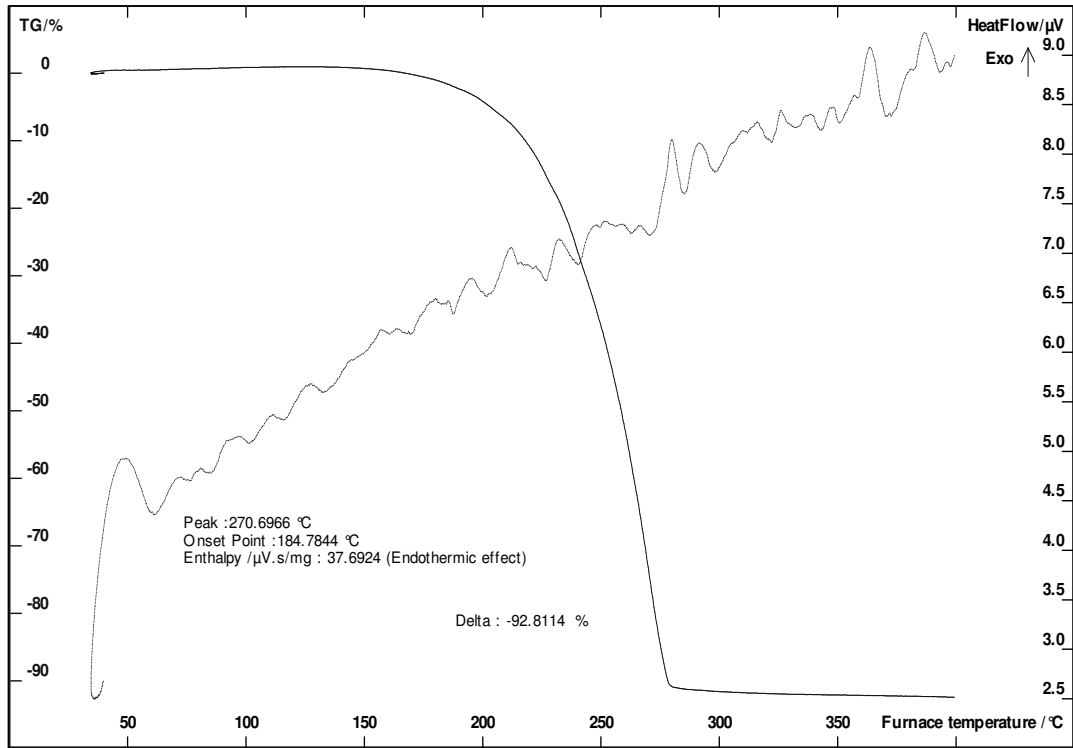
**Şekil 4.12.** Eş dönüşüm metoduna göre NaOH katalizörü ile üretilen biodizelin aktivasyon enerjisinin dönüşümle değişimi (II. Bölge)

Şekil 4.13’de ise alkol/yağ oranı 1/4 katalizör olarak seçilen KOH miktarı %2 olmak üzere, 60°C sıcaklıkta 2 saat reaksiyon süresi sonucu elde edilen biyodizelin TG-DTA davranışı verilmiştir. Şekilde görüleceği gibi KOH katalizörü varlığında 270°C civarına kadar biyodizel kütesinin %92,8’inin kaybolduğu, kalan miktarın ise 400°C’ye kadar uzaklaşmadığı TG-DTA eğrisinde kolaylıkla görülebilir. Diğer taraftan tıpkı NaOH katalizöründe olduğu gibi KOH katalizöründen de elde edilen biyodizelin buhar fazına geçişinin 150°C’de başladığı Şekil 4.13’teki TG eğrisinde görülebilir. KOH katalizörü varlığında elde edilen biyodizelin davranışı NaOH katalizörü varlığındaki ile kıyaslanacak olursa; Şekil 4.9’da 280°C’ye kadar üretilen biyodizelin %85’i buhar faza geçerken hemen hemen aynı sıcaklıkta KOH katalizörü ile üretilen biyodizelin %92,8 i buhar fazına geçmektedir.

Diğer taraftan Şekil 4.9’da yani NaOH katalizörü varlığında elde edilen biyodizel iki adımda buhar fazına geçiyor gibi görünmesine rağmen KOH katalizörü ile üretilen biyodizelde ise tek adımda buhar faza geçme davranışı vardır. Bunun muhtemel nedeni NaOH katalizörü varlığında biyodizelin içerisinde çok az miktarda da olsa yağın dönüşmemiş olmasıdır. Hem KOH hem de NaOH katalizörü varlığında 150–280°C



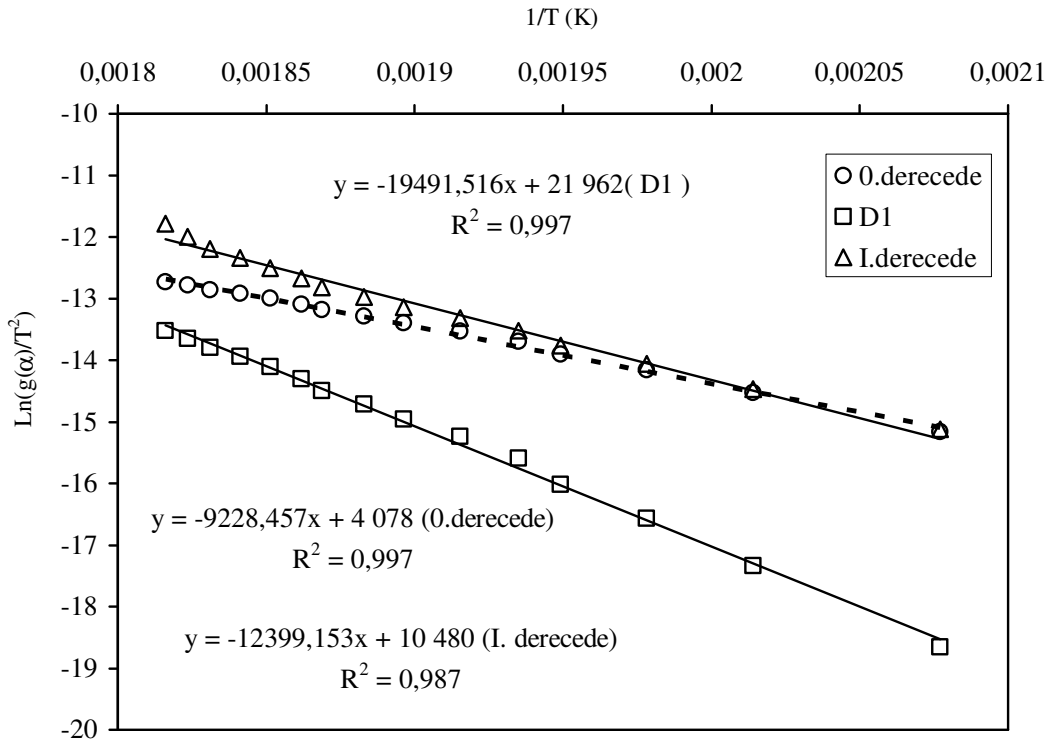
arasındaki TGA davranışlarında elde edilen piklerin hemen hemen aynı olduğu söylenebilir. Şekil 4.13’de verilen TG değerlerinden yararlanılarak Coats-Redfern yöntemi ile farklı fonksiyonların davranışının hangisine uyduğunu belirlemek amacıyla denenmiş uyumun en iyi sağlandığı 3 farklı fonksiyon Şekil 4.14’de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi biyodizel karışımında bileşenlerin birbirinden termal olarak ayrılması en iyi tek yönlü difüzyon (DI) ve 0. dereceden reaksiyon fonksiyonlarıyla temsil edilmekte olup her iki fonksiyona ait regrasyon katsayıları aynıdır ve her ikisinde de 0,997 olarak bulunmuştur.



**Şekil 4.13.** KOH katalizörü varlığında elde edilen biodizelin termal davranışı

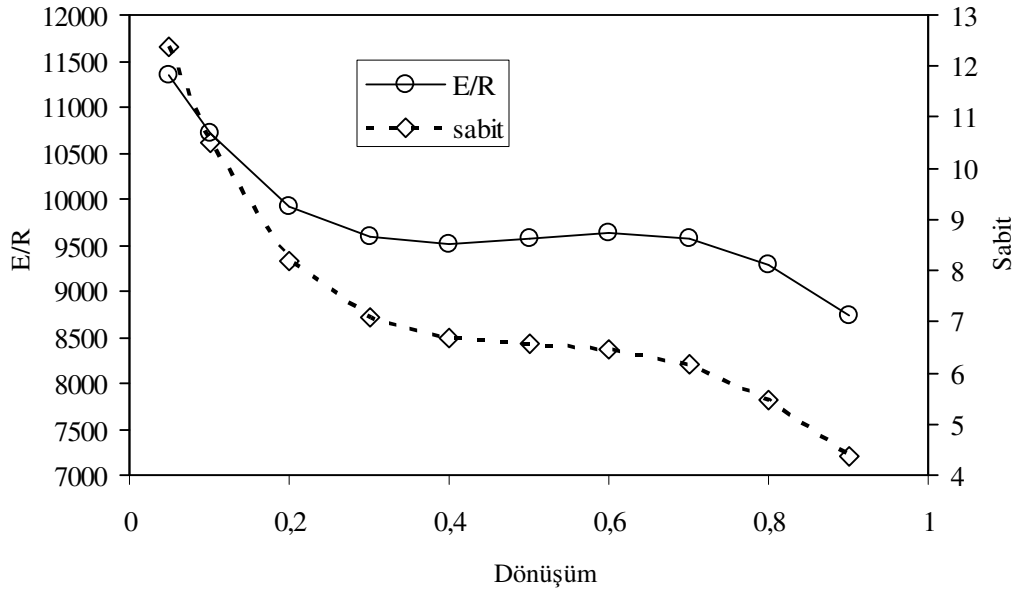
Daha önceden de bahsedildiği gibi Coats-Redfern yönteminin bozunma sırasında tek adımla bozunabilen bileşenlerin kinetiğini çıkarmak için kullanılması daha uygundur. Aksi takdirde tıpkı Şekil 4.14’te görüldüğü gibi iki ayrı fonksiyonla temsil edilmekte, buna karşı E/R değerleri her iki fonksiyonda da birbirinden oldukça farklı değerler almaktadır. Bilindiği gibi biyodizelin üretildiği pamuk yağı 3–4 temel yağ asidinden

oluşmakta, dolayısıyla bunlardan elde edilecek olan biyodizel de en az 3–4 bileşen içermektedir. Bu nedenle bu tip bir karışımın bileşenlerinin gerek bozunması ve gerekse birbirinden uzaklaşmaları yani buharlaşmaları farklı sıcaklık aralıklarında olacaktır. Bu tip karışımların termal davranışlarını belirlemek amacıyla eş dönüşümlü metot kullanılır (Vyazovkin and Linert 1995).



**Şekil 4.14.** KOH katalizörü varlığında üretilen biyodizelin termal bozunma kinetiğinin Coats-Redfern metoduna göre değerlendirilmesi

Elde edilen grafikler üzerinde daha nicel söylemlerde bulunabilmek gerekmektedir. Eş dönüşümlü metodu uygulamak amacıyla aynı biyodizel karışımından alınan farklı numuneler 3, 9, 15 ve 20°C'deki ısıtma hızlarıyla 400°C'ye ısıtılan biyodizelin aynı dönüşüm için sıcaklıkları bulunarak Eşitlik 1.11'de geçen  $(\ln\beta/T^2)$ 'ye karşın  $1/T$  grafiği çizilmiş, elde edilen doğrunun eğiminden  $E/R$  değerleri bulunmuştur. Şekil 4.15'te  $E/R$  değerlerinin ve Eşitlik 1.11'de geçen sabitin buhar fazına geçen biyodizelin fraksiyonuna bağlı olarak değişimi verilmiştir.

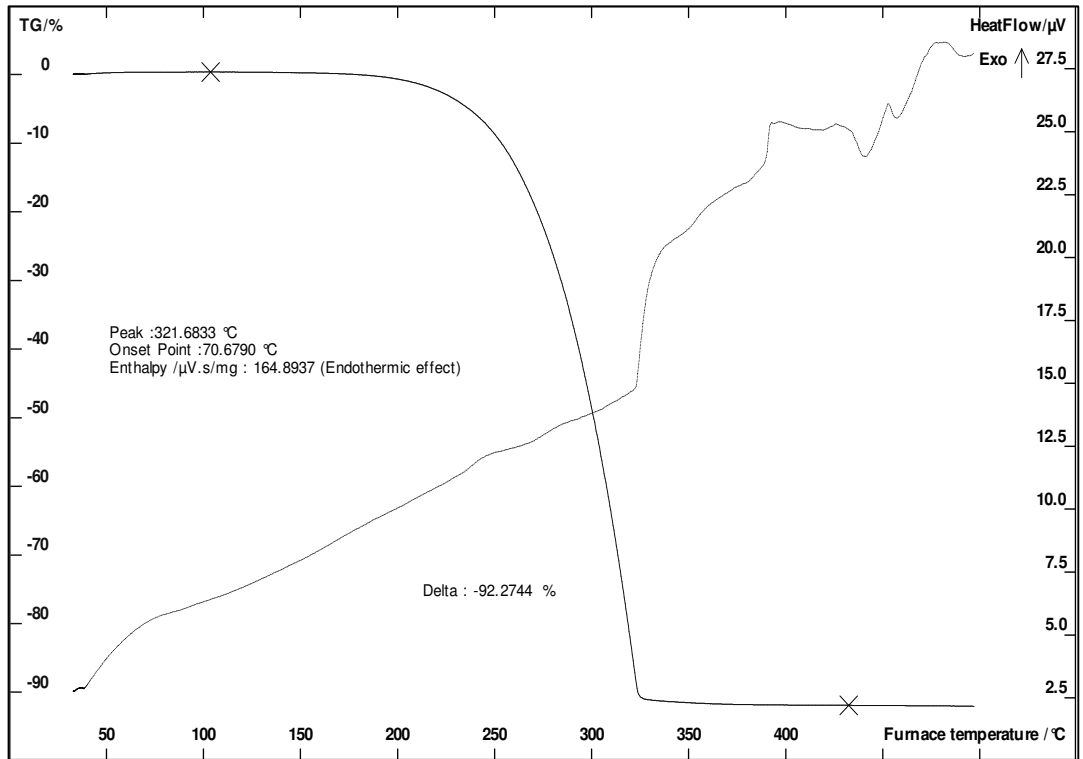


**Şekil 4.15.** Eş dönüşüm metoduna göre KOH katalizörü ile üretilen biodizelin aktivasyon enerjisinin dönüşümle değişimi

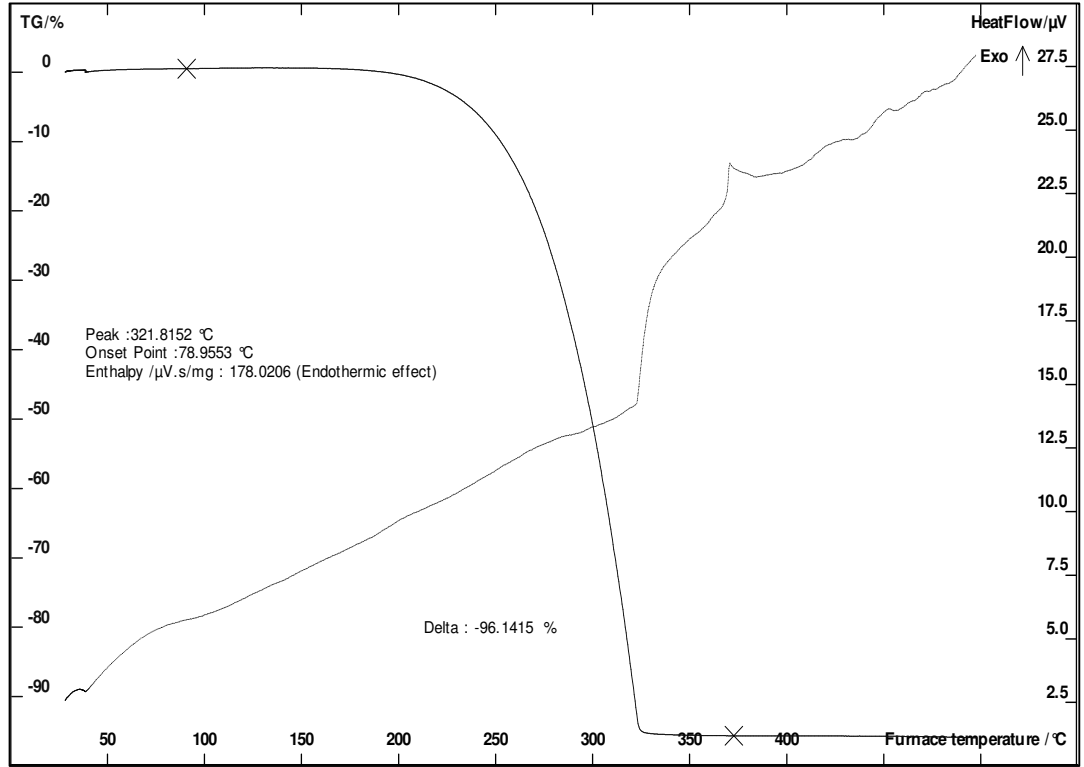
Şekil 4.15'te görüleceği gibi E/R değerleri 11500'den 8700'e kadar dönüşüme bağlı olarak değişmektedir. Dönüşümün 0,5 olduğu değer ile 0,3 olduğu değer arasındaki aktivasyon enerjisinin değerleri hızlı bir şekilde düşerken 0,3 ile 0,7 dönüşüm aralığı için aktivasyon enerjisi değerleri hemen hemen sabit bir değere ulaşmaktadır. 0,7 dönüşüm değerinden sonra ise tekrar düşmektedir. Yani aktivasyon enerjisinin değerlerine göre reaksiyonun temel olarak 3 temel adımda gerçekleştiğini söyleyebiliriz.

Bu çalışmada elde edilen diğer bir önemli sonuç ise literatürde rastlanmayan, homojen ve bazik katalizörlerden olan lityum metoksitin biyodizel üretiminde kullanılmış olmasıdır. Lityum metoksit katalizörü  $\text{LiOH.H}_2\text{O}$   $200^\circ\text{C}$ 'de 2 saat 0,6 bar vakum altında kurutulmuş ve daha sonra belli miktarlarda alınarak farklı oranlarda hazırlanmıştır. Elde edilen bu katalizörle tıpkı Na ve K metoksitlerde olduğu gibi yağ/alkol oranı 1/4, sıcaklık  $60^\circ\text{C}$  alınarak 2 saat boyunca transesterifikasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Farklı katalizörlerle elde edilen biyodizel numunelerinin termal davranışı Şekil 4.16 ve Şekil 4.17'de verilmiştir.

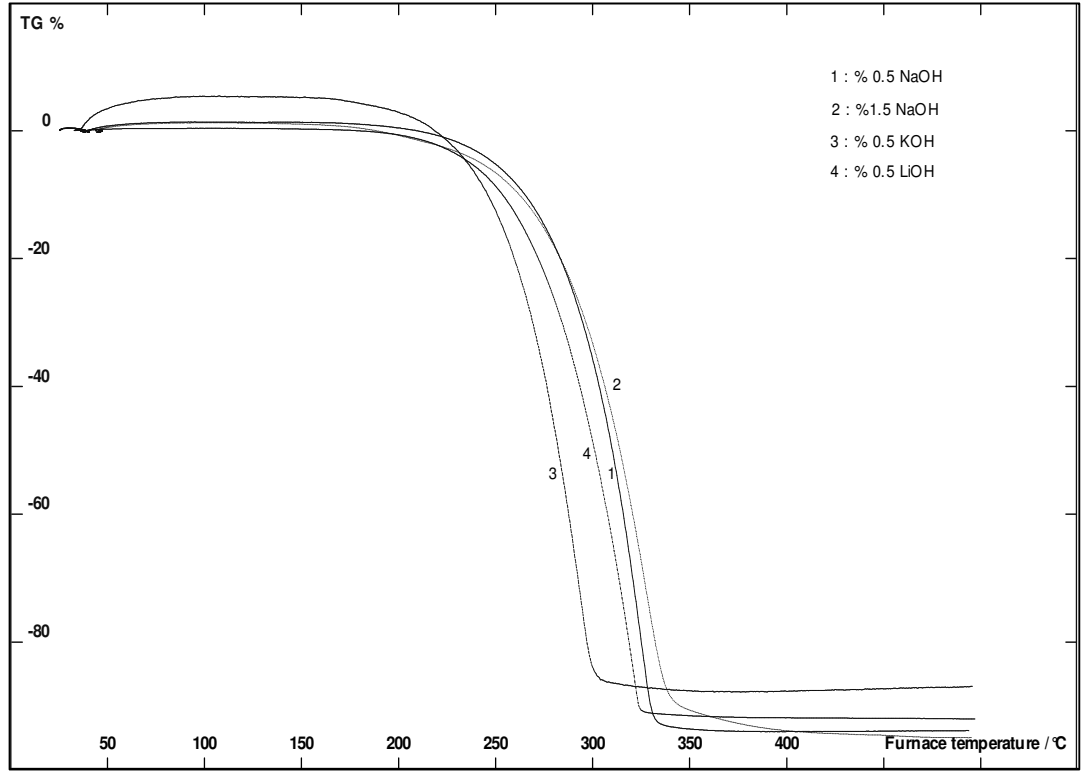
Şekil 4.16'da kullanılan LiOH miktarının %0,36 (reaksiyonda kullanılan yağa göre) alınması sonucu elde edilen biyodizelin davranışı gösterilmiştir. Şekil 4.16'da görüleceği gibi tıpkı Na ve K metoksitlerde elde edilen biyodizelerde olduğu gibi sıcaklığa bağlı olarak buhar fazına geçişler 150°C'de başlamaktadır. Fakat LiOH varlığında elde edilen biyodizel sıcaklık 325°C'ye ulaştığında toplam kütesinin %92,3'ünü kaybetmektedir. Şekil 4.17'de görüldüğü gibi katalizör miktarı %0,73 alındığında ise 150-325°C'deki buharlaşan bileşenlerin yüzdesi artmakta olup, DTA davranışları ise hemen hemen aynıdır. LiOH varlığında elde edilen biyodizelin DTA eğrisinde Na ve KOH'te olduğu gibi çok sayıda alt basamağın görünmemesinin nedeni Şekil 4.16 ve 4.17'de kullanılan ısıtma hızlarının 15°C /dak olmasından ötürüdür. Isıtma hızı arttığında pikler birbiri üzerine binmekte ve DTA eğrilerinde birden çok pik yerine tek bir pik davranışı gibi görünmektedir.



**Şekil 4.16.** %0,36 LiOH varlığında üretilen biyodizelin termal davranışı



Şekil 4.17. %0,73 LiOH varlığında üretilen biyodizelin termal davranışı



**Şekil 4.18.** %0,5'lik üç farklı katalizör ve %1,5 NaOH varlığında üretilen numunelerin termal olarak kıyaslanması

Sonuç olarak bu çalışmada kullanılan Li, Na ve K katalizörleriyle elde edilen biyodizel numunelerinin termal davranışlarını kıyaslamak için 3 farklı katalizör varlığında aynı şartlarda elde edilen biyodizellerin termal davranışları Şekil 4.18'de verilmiştir. Şekil 4.18'de görüleceği gibi katalizör miktarı başlangıçta alınan yağın %0,5'i alındığında 3 farklı katalizör varlığında elde edilen biyodizel numunelerinin TG eğrilerinden 150–400°C aralığında, en fazla karışımdan uzaklaşma NaOH katalizörü ile elde edilen biyodizel numunesindedir. Daha sonra ise LiOH ve en sonunda KOH katalizörleri varlığında elde edilen biyodizel numunelerinde olduğu görülür. Fakat KOH ve LiOH katalizörleri varlığında elde edilen biyodizel numunelerinin davranışları NaOH varlığında elde edilene göre daha keskin ve tek adımda gerçekleşiyorken NaOH varlığında elde edilen biyodizel numunesinin termal davranışı ise 2 adımda gerçekleşmektedir.

## 5. SONUÇ

Bu çalışmada pamuk yağından alkol ile transesterifikasyon reaksiyonu sonucu oluşan biyodizelin üretimine etki eden sıcaklık, reaksiyon süresi, alkol/yağ mol oranı, katalizör türü ve miktarı ve reaksiyon süresinin biyodizel üretimi verimine etkileri incelenmiş ve üretim için optimum şartlar belirlenmiştir.

Bu çalışmada ayrıca transesterifikasyon reaksiyonunun davranışı iletkenlik ve viskozite ölçümleriyle takip edilmiş olup elde edilen ürünün termal davranışı TG-DTA cihazı kullanılarak incelendi. Bütün bu çalışmalar sonucunda elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

- Pamuk yağından biyodizel üretimi için en uygun şartlar; yağ/alkol mol oranı 1/4, katalizör miktarı kullanılan yağın %0,8'i, reaksiyon optimum sıcaklığı 60°C olarak belirlenmiştir.
- Yağ ile alkol arasındaki transesterifikasyon reaksiyonunun viskozite ölçümüyle takip edilen yürüyüşünde, farklı katalizörlerin varlığında, kalsiyum, sodyum, potasyum ve lityum metoksit varlığında en fazla dönüşüm gerçekleşirken, kalsiyum metoksit varlığında ise en az değişimin gerçekleştiği belirlendi. Diğer taraftan farklı metoksitler varlığında viskozite ile takip edilen esterifikasyon reaksiyonunun davranışının da farklı olduğu belirlendi.
- NaOH ve KOH'in farklı miktarları varlığında transesterifikasyon reaksiyonunun viskozite değişimi ile elde edilen sonuçlarına göre reaksiyon davranışının aynı olduğu fakat hızlarının farklı olduğu belirlendi.
- Yağ ve alkol arasındaki transesterifikasyon reaksiyonunun davranışı viskozite ölçümü dışında iletkenlik değişiminin ölçülmesiyle de takip edilmiştir. İletkenlik değişimi ile viskozite değişimlerinin birbirine paralellik arz etmiş olması iletkenlik

değişiminin ölçülmesiyle de transesterifikasyon reaksiyonunun takip edilebileceği sonucu elde edilmiştir.

- NaOH ve KOH katalizörleri varlığında elde edilen biyodizel numunelerinin termal davranış kinetiği çıkarılmış, elde edilen sonuçlara göre biyodizelin inert azot atmosferindeki sıcaklığa bağlı olarak bozunması için gerekli aktivasyon enerjisinin dönüşümle değişim gösterdiği belirlenmiştir.
- Farklı katalizörler varlığında elde edilen biyodizel numunelerinin TG-DTA davranışları incelendiğinde ise elde edilen ürünlerin sıcaklığa bağlı olarak farklı davranış gösterdiği fakat hemen hemen hepsinde 350°C'de elde edilen biyodizelin %90'ının buhar fazına geçtiği belirlendi. Geriye kalan %10'luk kısım ise daha yüksek sıcaklıklarda uzaklaşmaktadır.



**KAYNAKLAR**

- Acaroğlu, M., 2003. Alternatif Enerji Kaynakları. Atlas Yayın Dağıtım İstanbul, 211-254, İstanbul.
- Akgun, N., 2005. Rüzgar Enerjisi. Dört mevsim meteoroloji dergisi, (cilt ve sayı) 36-38.
- Al-Widyan, M.I., and Al-Shyoukh A.O., 2002. Experimental evaluation of the transesterification of waste palm oil into biodiesel. *Bioresource Technology* 85, 253–256
- Ali, Y., 1995. Beef tallow as a biodiesel fuel. PhD dissertation, Biological Systems Engineering, University of Nebraska, Lincoln.
- Allen, H.D., Rock, G., and Kline, W.A., 1945. Process for treating fats and fatty oils. US Patent 2, 383-579.
- Amendola, S.C., Sharp-Goldman. S.L., Janjua, M.S., Kelly, M.T., Petillo. P.J., and Binder, M., 2000. A safe, portable hydrogen gas generator using aqueous borohydride solution and Ru catalyst. *Journal of Hydrogen Energy* 25, 969-975.
- Anonymous., 1982. Filtered used frying fat powers diesel fleet. *JAOCS*, 59, 780A-781A.
- Antol, G., Tinaut, F.V., Briceno, Y., Castano, V., Perez, C., and Ramirez A.I., 2002. Optimisation of biodiesel production by sunflower oil transesterification. *Bioresource Technology*, 83, 111–114
- ASAE., 1982. Vegetable oil fuels. Proceedings of the international conference on plant and vegetable oils as fuels. Leslie Backers, ASAE, St Joseph, MI.
- Bartholomew, D., 1981. Vegetable oil fuel. *JAOCS* 58, 286A-288A.
- Başçetinçelik, A., ve Öztürk, H.H., 1996. Seralarda Isıtma: Enerji Koruma ve Yenilenebilir Enerjiler, TEMAV Yayınları: 1, T.C. Ziraat Bankası Matbaası, ISBN 975-94860-0-8.
- Billaud, F., Dominguez, V., Broutin, P., and Busson, C., 1995. Production of hydrocarbons by pyrolysis of methyl esters from rapeseed oil. *JAOCS* 72, 1149-1154.
- Billon, A.C., Jones, K.M., Bekkedahl, T.A., Kiang, C.H., Bethune, D.S., and Heben, M.J., 1997. Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes. *Nature*, 386:377-9.
- Billon A.C., Gennet, T., Alleman J.L., Jones K.M., Parilla P.A., Heben M.J., 2000. Carbon nanotube materials for hydrogen storage proceedings of the 2000 DOE Hydrogen Program Review NREL/CP-570-28890.
- Bogdanovic, B., Brand, R.A., Marjanovic A., Schwickkardi M., and Tölle J., 2000. Metal-doped sodium aluminium hydrides as potential new hydrogen storage materials. *J Alloys and Compounds*;302:36-58.
- Bradshaw, G.B., and Meuly, W.C., 1944. Preparation of detergents. US Patent 2, 360-844.
- Brown, M.E., Dollimore, D., and Galwey, A.K., 1980. Reaction in the Solid State Comprehensive Chemical Kinetic, Vol.22, Elsevier, Amsterdam,
- Canakci, M., and Van Gerpen, J., 1999. Biodiesel production via acid catalysis. *Trans. ASAE* 42 (5), 1203–1210.
- Carr, N.J., and Galwey, A.K., 1984. *Thermochim. Acta* 79, 323.
- Chang, C.C., and Wan, S.W., 1947. China's motor fuels from tung oil. *Ind.Eng. Chem.*

- 39, 1543-1548.
- Clark, S.J., Wagner L., Schrock M.D., and Pinnaar P.G., 1984. Methyl and ethyl esters as renewable fuels for diesel engines. *JAOCS* 61, 1632–1638.
- Coats, A.W., and Redfern, J.P., 1964. *Nature*, 201, 68.
- Connemann, J. and Fischer, J., 2000. Biodiesel World 2000, International Congress and Expo Lipids, Fats, and Oils, Sf. 4, Würzburg, Deutschland.
- Di Pietro J.P., and Skolnik, E.G., 2000. Sodium hydride-based hydrogen storage system proceeding of the 2000 DOE Hydrogen Program Review NREL/CP-570-28890.
- Eckey, E.W., 1956. Esterification and interesterification. *JAOCS* 33, 575-579.
- Erdoğan, S., 2003. Alternatif Enerji kaynakları ve Türkiye Enerji potansiyeli, 3e Dergisi Sayı 110
- Fangrui M.A., and Milford, A.H., 1999. Biodiesel production: a review1, *Bioresource Technology* 70, 1-15.
- Feuge, R.O., and Grose, T., 1949. Modification of vegetable oils. VII. Alkali catalyzed interesterification of peanut oil with ethanol. *JAOCS* 26, 97-102.
- Freedman, B., Pryde, E.H., and Mounts, T.L., 1984. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *JAOCS* 61, 1638-1643.
- Freedman, B., Butterfield, R.O., and Pryde, E.H., 1986. Transesterification kinetics of soybean oil. *JAOCS* 63, 1375-1380.
- Furuta, S., Matsushashi, H., and Arata, K., 2004. Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure. *Catalysis Communications* 5, 721–723.
- Goering, C.E., Schwab, A.W., Daugherty, M.J., Pryde, E.H., and Heakin, A.J., 1982. Fuel properties of eleven oils. *Trans. ASAE* 25, 1472-1483.
- Grossley, T.D., Heyes, T.D., and Hudson, B.J.F., 1962. The effect of heat on pure triglycerides. *JAOCS* 39, 9-14.
- Harrington, K.J., and D'Arcy-Evans, C., 1985. A comparison of conventional and in situ methods of transesterification of seed oil from a series of sunflower cultivars. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 62 (6), 1009–1013.
- Harwood, H.J., 1984. Oleochemicals as a fuel: Mechanical and economic feasibility. *JAOCS* 61, 315-324.
- Heal, G.H., 1999. *Thermochim. Acta* 340, 34-69.
- Karaosmanoğlu, F., 2002. Türkiye için Çevre Dostu Yenilenebilir Bir Yakıt Adayı: Biyomotorin. *Ekojenerasyon Dünyası-Kojenerasyon Dergisi, ICCI Özel Sayısı*, 50-56.
- Kaygusuz K., 2004. Hydropower and the World's Energy Future. *Energy Sources*, 26, 215-224.
- Keim, G.I., 1945. Process for treatment of fatty glycerides. US Patent 2, 383-601.
- Kerschbaum, S., and Rinke, G., 2003. Measurement of the Temperature Dependent Viscosity of Biodiesel Fuels, *Fuel*, 83, 287-291.
- Kim, H.J., Kang, B.S., Kim, M.J., Park, Y.M., Kimb, D.K., Lee, J.S., and Lee, K.Y., 2004. Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst *Catalysis Today*, 93–95.
- Kings, F.R., 1985. Meat fat formulation. *JAOCS* 62, 815-818.
- Klas, D. L., 1998. *Biomass for renewable Energy, Fuels, and Chemicals*, Academic Pres, USA,
- Kojima Y, Suzuki, K.I, Fukumoto K., Sasaki, M., Yamamoto, T., Kawai, Y., Hayashi,

- H. 2002. Hydrogen generation using sodium borohydride solution and metal catalyst coated on metal oxide. *Int J Hydrogen Energy*, 27,1029-1034.
- Kouzu, M., Kasuno, T., Tajika, M., Sugimoto, Y., and Yamanaka, S., Hidaka, J., 2007. Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production.
- Krawczyk, T., 1996. Biodizel-Alternative fuel makes inroads but hurdles remain. *Inform* 7, 801-829.
- Köse, O., Tüter, M., Aksoy A.A., 2002. Immobilized *Candida antarctica* lipase-catalyzed alcoholysis of cotton seed oil in a solvent-free medium. *Bioresource Technology*, 83, 125–129.
- Kural, Orhan., 1998. Kömür Özellikleri Teknolojisi ve Çevre İlişkileri. İTÜ yayınları, S. 7-10, İstanbul
- Lazar, V.G., and Konrad, H.C., 1985. Estersynthesen mit lipasen. *Fette-Seifen-Anstrichmittel* 10 (1), 394–400.
- Leung, D.Y.C., Koo, B.C.P. and Guo, Y., 2006. Degradation Of Biodiesel Under Different Storage Conditions. *Bioresource Technology* 97, 250–256.
- Ma, F., 1998. Biodiesel fuel: The transesterification of beef tallow. PhD dissertation. Biological Systems Engineering, University of Nebraska-Lincoln.
- Ma, F., Clements, L.D., and Hanna, M.A., 1998. The effects of catalyst, free fatty acids and water on transesterification of beef tallow. *Trans. ASAE* 41, 1261-1264.
- Ma, F., Clements, L.D., and Hanna, M.A., 1998. Biodiesel fuel form animal fat. Ancillary studies on transesterification of beef tallow. *Ind. Eng. Chem. Res.* 37, 3768-3771.
- MacLeod, C.S., Harvey, A.P., Lee, A.F., and Wilson, K., 2008 . Evaluation of the activity and stability of alkali-doped metal oxide catalysts for application to an intensified method of biodiesel production. *Chemical Engineering Journal* 135, 63–70.
- Mcclain A.W., Breaul R.W., Larsen C., Konduri R., Rolfe J., Becker F., and Miskolczy G., 2000. Hydrogen transmission/storage with metal hydride-organic slurry and advanced chemical hyride/hydrogen for PEMFC vehicle. *Proceedings of the 2000 VS DOE Hydrogen Program Review NREL CP-570-28890.*
- Maclean, H.L. Lave L.B., 2003. Evaluating Automobile Fuel/Propulsion System Technologies. *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 29, 1-69.
- Nicols, R.J., 1994. The Challenges of Change in the Auto Industry: Why Alternative Fuels. *Transaction of The ASME*, vol. 116.
- Noh, J.S, Agarwal, R.K, and Schwarz, J.A., 1987 .Hydrogen storage systems using activated carbon. *Int J Hydrogen Energy*,12,693-700.
- Ogston J.M, Kreutz T.G, and Steinbugler M.M., 2000. Fuels for fuel vehicles. *Fuel Cell Bull* 3(16), 5-13.
- Olgun, H., Doğru, M., ve Howart, C.R., 1999. Katı Atıkların Enerji Dönüşümünde Kullanılması ve Gazlaştırıcılar. IV. Ulusal Tesisat Mühendisliği Kongresi ve Sergisi.
- Ozgener, O., 2002. Türkiye ve dünyadaki rüzgar enerjisi uygulamaları. *Dokuz Eylül Üniversitesi Dergisi* 159-173.
- Peterson, C.L., Auld, D.L., and Korus, R.A., 1983. Winter rape oil fuel for diesel engines: Recovery and utilization. *JAOCS* 60, 1579-1587.
- Phillippis, F.De., Giavarini, C., Scarsella, M., and Sorrentino, M., 1995.

- Transesterification processes for vegetable oils a simple control method of methyl ester content *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 72 (11),1399-1404.
- Piloyan, G.O., Ryabchikov, I.D., and Novikova, O.S., 1966. *Nature* 212, 1229
- Popovski, K., 1990. Low Temperature Installations for Greenhouse Heating. Direct Application of Geothermal Energy, 18.1-18-28.
- Poulton, M.L., 1994. Alternative Fuels for Road Vehicles, Computational Mechanics Publications, Southampton, UK and Boston, USA.
- Pryde, E.H., 1983. Vegetable oil as diesel fuel: Overview. *JAOCS* 60, 1557-1558.
- Pryde, E.H., 1984. Vegetable oils as fuel alternatives – symposium overview. *JAOCS* 61, 1609-1610.
- Ranses, A.R., Glaser, L.K., and Price, J.M., 1999. Potential biodiesel markets and their economics effect on the agricultural sector. *Indust. Crop Prod.* 9, 151–162.
- Sandrock, G., 1997. State of the art review of hydrogen storage in reversible metal hydrides for military fuel cell applications. Final report contract N00014-97-m-0001, p.1-159.
- Schuchardt, U., Vargas, R.M., and Gelbard, G., 1996. Transesterification of soybean oil catalyzed by alkylguanidines heterogenized on different substituted polystyrenes. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 109 (1), 37–44.
- Schlesinger, H.I., Brown H.C., Finholt, A.E., Gilbreath, J.R., Hoekstra, H.R., and Hyde, E.K., 1953. Sodium borohydride, its hydrolysis and its use as a reducing agent and in the generation of hydrogen. *J Am Chem Soc*, 75, 215-219.
- Schwab, A.W., Bagby, M.O., and Freedman, B., 1987. Preparation and properties of diesel fuels from vegetables oils. *Fuel* 66 (10), 1372–1378.
- Seiffert, U., and Walzer, P., 1994. *The Future for Automotive Technology*. Frances Pinter Publication.
- Shay, E.G., 1993. Diesel fuel from vegetable oils: status and opportunities. *Biomass and Bioenergy* 4, 227-242.
- Smith, M.K., 1949. Process of producing esters. US Patent 2, 444-486.
- Sonntag, N.O.V., 1979. Structure and composition of fats and oils. *Bailey's industrial oil and fat products*, vol. 1, 4th edition, ed. Swern, D. John Wiley and Sons, New York, p. 1.
- Sonntag, N.O.V., 1979. Reactions of fats and fatty acids. *Bailey's industrial oil and fat products*, vol. 1, 4th edition, ed. Swern, D., John Wiley & Sons, New York, p. 99.
- Sprules, F.J., and Price, D., 1950. Production of fatty esters. US Patent 2, 366-494.
- Sridharan, R., and Mathai, I.M., 1974. Transesterification reactions. *J. Scient. Ind. Res.*, 33, 178-187.
- Srivastava, A., and Prasad, R., 1990. Triglycerides- based diesel fuels. *Renewable and sustainable Energy Reviews*.
- Stern, R., Hillion, G., and Rouxel, J.J., 1995. Improved process for the production of esters from fatty substances having a natural origin. US Patent 5, 424-466.
- Tanaka, Y., Okabe, A., and Ando, S., 1981. Method for the preparation of a lower alkyl ester of fatty acids. US Patent 4, 303-590.
- TMMOB, 2006. *TMMOB Enerji Raporu*. 1. Baskı, Ankara
- Trent, W.R., 1945. Process of treating fatty glycerides. US Patent 2, 383-632.
- Usta, N., 2005. Use of tobacco seed oil methyl ester in a turbocharged indirect injection diesel engine *Biomass and Bioenergy*, 28, 77-86.

- Ültanır, M.Ö., 1998. 21. Yüzyıla Giderken Türkiye'nin Enerji Stratejisinin Değerlendirilmesi. Yayın No: TÜSİAD-t/98-12/239, ISBN: 975-7249-59-9, Lebib Yalkım Yayınları ve Basım İşleri A.Ş., İstanbul.
- Vicente, G., Martinez, M., and Aracil, J., 2004. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. *Bioresource Technology*, 92, 297–305.
- Vyazovkin, S., and Lesnikovich, A. I., 1990. An approach to the solution of the inverse kinetic problem in the case of complex processes .1. methods employing a series of thermoanalytical curves, *Thermochimi Acta*, 165, 273-280.
- Vyazovkin, S., Goryachko, V.I., and Lesnikovich, A. I., 1992. An Approach to the solution of the inverse kinetic problem in the case of complex processes 3. Parallel Independent Reactions. *Thermochim. Acta*, 197, 41-51.
- Vyazovkin, S., Linert, W., 1995. Isokinetic relationships at the thermal-decomposition of tetranuclear copper(II)-complexes, *International Journal of Chemical Kinetic*, 27, 597-604
- Vyazovkin, S., 2001. Two types of uncertainty in the values of activation energy. *Journal Thermal Analysis and Calorimetry*, 64, 829-835.
- Warabi, Y., Kusdiana, D., Saka, S., 2004. Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols, *Bioresource Technology*, 91, 283–287.
- Weisz, P.B., Haag, W.O., and Rodeweld, P.G., 1979. Catalytic production of high-grade fuel (gasoline) from biomass compounds by shapedeective catalysis. *Science* 206, 57-58
- Wieder, S., 1982. *An Introduction to Solar Energy For Scientists and Engineers*, Fairleigh Dickinson University, WEC, 2002.
- Wimmer, T., 1992. Transesterification process for the preparation of C1-5-alkyl fatty esters from fatty glycerides and monovalent lower alcohols. *PCT Int. Appl. WO* 9200-9268.
- Wimmer, T., 1992. Preparation of esters of fatty acids with shortchain alcohols. *Austrian AT* 349-571.
- Wright, H.J., Segur, J.B., Clark, H.V., Coburn, S.K., Langdon, E.E., and DuPuis, R.N., 1944. A report on ester interchange. *Oil and Soap* 21, 145-148.
- Yeşil, M., 1995. 2000'li Yıllarda Türkiye'de Enerji Sektörüne Bir Bakış. *Doğalgaz Dergisi*, Sayı 4.
- Yüksek, Ö., and Kaygusuz K., 2005. Small Hydropower Plants as a Renewable Energy Source. *Energy Sources* (accepted for publication).  
[www.atlas.cc.itu.edu.tr/~pdgmb/question/faq\\_t.html#bas](http://www.atlas.cc.itu.edu.tr/~pdgmb/question/faq_t.html#bas) (01.09.2007)  
[www.cevreorman.com.tr](http://www.cevreorman.com.tr) (29.08.2007)  
[www.cevre.club.fatih.edu.tr/webyeni/konfreweb/konu3.pdf](http://www.cevre.club.fatih.edu.tr/webyeni/konfreweb/konu3.pdf) (03.11.2007)  
[www.fortunecity.com/skyscraper/terabyte/1432/motyak.htm](http://www.fortunecity.com/skyscraper/terabyte/1432/motyak.htm) (25.08.2007)  
[www.izto.org.tr](http://www.izto.org.tr) (02.05.2008)  
[www.ratical.com/renewables/biomass.html](http://www.ratical.com/renewables/biomass.html) (25.12.2007)  
[www.referansgazetesi.com/haber.asp](http://www.referansgazetesi.com/haber.asp) (12.01.2008)  
[www.sabah.com.tr/2005/12/01/eko127.html](http://www.sabah.com.tr/2005/12/01/eko127.html) (5.11.2007)  
[www.selimcetinkaya.tripod.com/guncel/guncel\\_konular.htm](http://www.selimcetinkaya.tripod.com/guncel/guncel_konular.htm) (25.08.2007)  
[www.student.aku.edu.tr/~proje/makale/pictures/c6s2-1.pdf](http://www.student.aku.edu.tr/~proje/makale/pictures/c6s2-1.pdf) (21.5.2008)  
[www.tarimsal.com/tarimhaberleri/biyodizel\\_ureticilerinden\\_istenecek\\_belgeler.htm](http://www.tarimsal.com/tarimhaberleri/biyodizel_ureticilerinden_istenecek_belgeler.htm) (04.03.2008)

[www.wwindea.org](http://www.wwindea.org) (11.10.2007)

[www.youthforhab.org.tr/tr/yayinlar/enerji/biyokutle/giris.htm](http://www.youthforhab.org.tr/tr/yayinlar/enerji/biyokutle/giris.htm). (25.12.2007)

## **ÖZGEÇMİŞ**

1980 yılında Adıyaman'ın Kahta ilçesinde doğdu. İlköğrenimini Nevşehir Mihriban Emin Günel İlköğretim Okulunda, orta öğrenimini Nevşehir Lisesi'nde tamamladı.

2000 yılında üniversite sınavını kazanarak Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde lisans eğitime başladı. 2004 yılında lisans eğitimini tamamladı ve aynı yıl LES sınavına girip aynı üniversite ve bölümde yüksek lisans eğitime başladı. Hala adı geçen üniversite ve anabilim dalında yüksek lisans eğitime devam etmektedir.