



**MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**BİYODİZEL SENTEZİ VE BİYODİZEL KATKI MADDELERİNİN  
ARAŞTIRILMASI**

**VİLDAN KOCA YENİOĞLU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Antakya/ HATAY  
TEMMUZ-2009**

**MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BİYODİZEL SENTEZİ VE BİYODİZEL KATKI MADDELERİNİN**  
**ARAŞTIRILMASI**

**VİLDAN KOCA YENİOĞLU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

Prof. Dr. Nureddin ÇOLAK danışmanlığında hazırlanan bu tez 15/07/2009 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

.....

Prof.Dr.Nureddin ÇOLAK  
Başkan

.....

Prof.Dr. Sermin ÖRNEKTEKİN  
Üye

.....

Prof.Dr.Mehmet ERBİL  
Üye

Bu tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No:

Prof. Dr. Bünyamin YILDIZ  
Enstitü Müdür V.

Bu çalışma Mustafa Kemal Üniversitesi Bilimsel Araştırma Komisyonu tarafından desteklenmiştir.

**Proje No: 07M0503**

**Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.**

## İÇİNDEKİLER

	SAYFA
ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	II
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	III
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	VI
1.GİRİŞ .....	1
1.1. Yağlar .....	1
1.1.1. Doymuş Yağ Asitleri .....	3
1.1.2. Doymamış Yağ Asitleri .....	3
1.2. Tohumlardan Yağ Elde Edilmesi .....	4
1.3. Bitkisel Yağların Yakıt Olarak Kullanımı.....	6
1.3.1. Seyreltme ile Bitkisel Yağların Yakıt Olarak Kullanımı .....	11
1.3.2. Piroлиз Reaksiyonuyla Bitkisel Yağların Yakıt Olarak Kullanımı .....	12
1.3.3. Mikroemülsiyon ile Bitkisel Yağların Yakıt Olarak Kullanımı .....	15
1.3.4. Transesterifikasyon ile Bitkisel Yağların Yakıt Olarak Kullanımı .....	15
1.3.4.1. Baz Katalizörlü Transesterifikasyon Reaksiyonları .....	18
1.3.4.1.1 Baz Katalizörlü Transesterifikasyon Reaksiyonunu Etkileyen Faktörler.....	20
1.3.4.2. Asit Katalizörlü Transesterifikasyon Reaksiyonları.....	23
1.3.4.3. Enzim Katalizörlü Transesterifikasyon Reaksiyonları.....	24
1.3.4.4.Süper Kritik Sıcaklıkta Alkollerle Ester Değişimi Reaksiyonu.....	25
1.4. BİYODİZEL	
1.4.1. Biyodizel Nedir?.....	28
1.4.2. Biyodizelin Tarihi Gelişimi.....	28

1.4.3. Biyodizel Üretimi İçin Kaynaklar.....	31
1.4.3.1. Kanola.....	34
1.4.4. Biyodizel Üretim Yöntemleri .....	36
1.4.4.1. Biyodizel Üretim Sistemleri.....	41
1.4.4.1.1 Kesikli Sistem.....	41
1.4.4.1.2. Yarı Kesikli Sistem.....	43
1.4.4.1.3. Sürekli Sistem.....	44
1.4.4.1.4. Yüksek Serbest Yağ Asitli Sistemi.....	45
1.4.4.1.5. Katalizörsüz Sistem.....	46
1.4.4.1.5.1. Biox Sistem .....	46
1.4.4.1.5.2. Süper Kritik Sistem .....	47
1.4.5. Biyodizelin Özellikleri .....	48
1.4.6. Biyodizelin Standartları .....	54
1.4.7. Biyodizelin Avantajları ve Dezavantajları .....	58
1.4.8. Biyodizelin Kullanım Yöntemleri ve Kullanım Alanları .....	59
1.4.9. Biyodizel Uygulamaları .....	61
1.4.9.1. Dünyada Biyodizel Uygulamaları .....	61
1.4.9.2. Türkiye’de Biyodizel Uygulamaları .....	61
1.4.10. Biyodizel Özelliklerinin Dizel Yakıt ile Karşılaştırılması .....	65
1.5. Biyodizel Katkı Maddeleri .....	72
1.5.1. Akış İyileştirici Katkı Maddeleri .....	72
1.5.2. Korozyon Önleyici Katkı Maddeleri .....	73
1.5.3. Yanmayı İyileştirici Katkı Maddeleri .....	73
1.5.4. Buzlanmayı Önleyen Yakıt Katkı Maddeleri .....	73
1.5.5. Biyolojik Oluşumları Önleyici Yakıt Katkı Maddeleri .....	74
1.5.6. Koku Önleyici Yakıt Katkı Maddeleri .....	74
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR .....	75
3. MATERYAL VE YÖNTEM	
3.1. Materyal .....	82
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	82
3.1.2. Kullanılan Alet ve Cihazlar .....	83
3.2. Yöntem .....	83

3.2.1. Biyodizelin Elde Edilmesi .....	83
3.2.2. Katkı Maddelerinin Sentezlenmesi .....	85
3.2.3. Performans Deneyleeri .....	86
3.2.3.1. Kinematik Viskozite Tayini .....	86
3.2.3.2. Akma Noktası Tayini .....	87
3.2.3.3. Soğuk Filtre Tıkanma Noktası Tayini .....	88
3.2.4. Motor Performans Deneyleeri .....	89
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA .....	90
4.1. Katkı Maddelerinin Kinematik Viskoziteye Etkisi .....	91
4.2. Katkı Maddelerinin Akma Noktasına Etkisi .....	92
4.3. Katkı Maddelerinin Soğuk Filtre Tıkanma Noktasına Etkisi .....	94
4.4. Katkı Maddelerinin Motor Performansına Etkisi .....	96
5. SONUÇ VE ÖNERİLER .....	100
KAYNAKLAR .....	103
TEŞEKKÜR.....	110
ÖZGEÇMİŞ .....	111

**ÖZET****BİYODİZEL SENTEZİ VE BİYODİZEL KATKI MADDELERİNİN  
ARAŞTIRILMASI**

Bu çalışmada başlangıçta; biyodizel olarak kullanılabilen metil esterler alkali katalizörlü transesterifikasyon yöntemiyle kanola yağından elde edilmiştir. Biyodizel üretiminde; katalizör olarak NaOH,  $60 \pm 2^\circ$  C tepkime sıcaklığı, kütlece % 20 metil alkol/ yağ oranı ve 1 saat tepkime süresi olarak belirlenmiştir.

İkinci aşamada; bir tür reçine asiti olan abiyetik asit metalik yapılı yakıt katkı maddeleri sentezlemek için stokiyometrik olarak  $MnO_2$ , CaO, CuO ile tepkimeye sokulmuştur. Belirlenen oranlarda her bir katkı maddesi biyodizele eklenmiştir. Sonra metalik yapılı yakıt katkı maddelerinin akma noktası, viskozite ve soğuk filtre tıkanma noktası gibi fiziksel özellikleri ve 1000–2400 devir/dakika aralığında motor performans değerleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Yapılan deneysel çalışmaların sonuçlarına göre; metalik yapılı yakıt katkı maddelerinin biyodizelin fiziksel özelliklerinde motor performans değerlerine göre daha etkin iyileşmeler sağladığı görülmüştür.

2009, 121 sayfa

**Anahtar Kelimeler:** Biyodizel, dizel yakıt, kanola yağı metil esteri, katkı maddeleri, motor performansı

**II****ABSTRACT****THE SYNTHESIS OF BIODIESEL AND RESEARCHING THE ADDITIVE****MATERIALS OF BIODIESEL**

In this study, firstly methyl esters which can be used as biodiesel, were obtained from canola oil by alkali-catalyzed transesterification method. NaOH as a catalyst,  $60\pm 2^{\circ}\text{C}$  reaction temperature, 20% of methanol/ oil mass rate and 1 hour reaction time were determined at producing biodiesel.

At the second part; abietic acid ,which is a kind of resinic acid, were reacted with  $\text{MnO}_2$ , CaO and CuO stoichiometrically for production of metallic fuel additives. Each metallic based fuel additive determined rates was added in biodiesel. Then; effects of metallic based additives on physical properties as pour point, viscosity and cold filter plug point values and engine performance values between 1000–2400 rpm were researched. According to results of experimental study, metallic fuel additives was observed more effective improvement on physical properties than engine performance of biodiesel.

2009, 121 pages

**Key Words:** Biodiesel, diesel fuel, canola oil methyl ester, additives, engine performance

**III****SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ**

ASTM : Amerikan Standart Test Metotları

cSt : Sentistok ( $\text{mm}^2/\text{s}$ )

EN : Avrupa Standartları

EPDK : Enerji Piyasası Düzenleme Kurumu

GC-MS : Gaz Kromatografisi – Kütle Spektroskopisi

ISO : Uluslararası Standardizasyon Kurumu

K : Kelvin Sıcaklık Birimi

F : Fahrenheit Sıcaklığı

TSE : Türk Standartları Enstitüsü

YAME : Yağ Asidi Metil Esteri

B: Ham kanola yağı

B100 : %100 biyodizel (ham kanola yağından üretilen)

D100 : Dizel No.2 yakıtı



## IV

## ÇİZELGELER DİZİNİ

## SAYFA

Çizelge 1.1. Bitkisel yağ içerikleri .....	2
Çizelge 1.2. Bazı bitkilerin yağlı tohum özellikleri .....	2
Çizelge 1.3. Bitkisel yağların yağ asidi profili .....	3
Çizelge 1.4. Yağ asitlerinin kimyasal yapısı .....	4
Çizelge 1.5. Bitkisel yağların yağ içeriği yüzdeleri .....	6
Çizelge 1.6. Çeşitli yağların yağ asidi içerikleri .....	8
Çizelge 1.7. Çeşitli yağ asitlerinin sistematik isimleri ve formülleri .....	8
Çizelge 1.8. Çeşitli bitkisel yağların yakıt özellikleri .....	9
Çizelge 1.9. Çeşitli bitkisel yağ sabunlarının piroliz veriminin sıcaklığa bağlı değişimi .....	14
Çizelge 1.10. Alkali katalizi ester değişimi reaksiyonu ile lipaz enzimi katalizli ester değişimi reaksiyonlarının karşılaştırılması .....	25
Çizelge 1.11. Ester Değişim Reaksiyonlarının Karşılaştırılması .....	27
Çizelge 1.12. Biyodizel üretiminde kullanılan yağlar ve içerdikleri yağ asitleri .....	33
Çizelge 1.13. ASTM D6751 Biyodizel Standardı Standartları .....	55
Çizelge 1.14. EN 14214 Biyodizel Avrupa .....	56
Çizelge 1.15.Çeşitli ülkelerde uygulanan biyodizel standartları .....	57
Çizelge 1.16. Türkiye yağlı tohum bitkileri üretim değerleri .....	64
Çizelge 1.17. Bazı biyodizel yakıtlarının ve motorinin fiziksel ve kimyasal özellikleri .....	67
Çizelge 1.18. Avrupa birliğinin otomobiller için emisyon standartları .....	68
Çizelge 1.19. Saf biyodizel ve %20 oranında biyodizel kullanılması durumunda ortaya çıkabilecek emisyon değerlerinin dizel yakıtıyla karşılaştırılması .....	69
Çizelge 1.20. Biyodizel ve motorinin özellikleri karşılaştırılmaktadır .....	70

## V

Çizelge 3.1. Deneş Motorunun Teknik Özellikleri .....	89
Çizelge 4.1. Kanola Yağı Metil Esterinin Yağ Asidi İçeriğı .....	90
Çizelge 4.2. Deneş Yakıtlarının Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri .....	91
Çizelge 4.3. Katkı maddelerinin viskoziteye etkisi (40°C) .....	91
Çizelge 4.4. Katkı maddelerinin akma noktasına etkisi .....	93
Çizelge 4.5. Katkı maddelerinin soğuk filtre tıkanma noktasına etkisi .....	95
Çizelge 4.6. Motor Gücünün Devir Sayısıyla değışimi .....	97
Çizelge 4.7. Özgöl Yakıt Tüketiminin devir sayısıyla değışimi .....	98
Çizelge 4.8. Tork Değışiminin devir sayısıyla değışimi.....	99

## VI

**ŞEKİLLER DİZİNİ**

Şekil 1.1. Bir trigliserit molekülü örneği .....	7
Şekil 1.2. Bitkisel yağların dizel motorlarda yakıt olarak kullanılabilme yöntemleri .....	11
Şekil 1.3. Trigliseritlerin pirolizlenme reaksiyonu .....	13
Şekil 1.4. Bitkisel yağların sabunlaşması ve sabunların piroliz reaksiyonu .....	13
Şekil 1.5. Ayçiçek yağı, ayçiçek yağı sabunu ve ayçiçek yağı metil esterinin piroliz reaksiyon verimlerinin sıcaklıkla değişimi .....	14
Şekil 1.6. Bir alkol ile trigliseritin reaksiyonu Genel reaksiyon denklemi .....	16
Şekil 1.7. Transesterifikasyon işlemi genel şeması .....	17
Şekil 1.8. Bir alkol ile trigliseritin reaksiyonu üç ardışık denge reaksiyonu .....	18
Şekil 1.9. Baz katalizli ester değişimi reaksiyonunun mekanizması .....	19
Şekil 1.10. Baz katalizli ester değişimi reaksiyonuna ait genel proses .....	20
Şekil 1.11. (1) Trigliseritlerin (2) yağ asitlerinin baz katalizli ortamda sabunlaşma reaksiyonları .....	21
Şekil 1.12. Asit katalizli ester değişimi reaksiyonunun mekanizması .....	24
Şekil 1.13. Süper kritik sıcaklıkta ester değişimi reaksiyon düzeneği .....	26
Şekil 1.14. Süper kritik sıcaklıkta ester değişimi reaksiyonun mekanizması .....	27
Şekil 1.15. Dünya’da biyodizel üretimi .....	31
Şekil 1.16. Dünya yağlı tohum üretimi .....	32
Şekil 1.17. Türkiye’de yağlı tohum üretimi .....	32
Şekil 1.18. Transesterifikasyon reaksiyonu genel şeması .....	41
Şekil 1.19 Kesikli Sistem Biyodizel Üretim Şeması .....	42
Şekil 1.20 Sürekli Sistem Biyodizel Üretim Şeması .....	44
Şekil 1.21. Yüksek Serbest Yağ Asitli Biyodizel Üretim Yöntemi .....	45
Şekil 1.22. Biox Yöntemi ile Biyodizel Üretim Sistemi .....	47
Şekil 1.23. Süperkritik Yöntem ile Biyodizel Üretim Sistemi .....	48

## VII

Şekil 1.24. AB Biyodizel Üretim Kapasiteleri .....	62
Şekil 1.25. AB’de Biyoyakıtların Gelişimi .....	62
Şekil 1.26. Dizel ve biyodizel için yaşamsal döngü analizi .....	66
Şekil 1.27. Biyodizel ve motorinin güç açısından karşılaştırılması .....	71
Şekil 1.28. Biyodizel ve motorinin yakıt tüketimi açısından karşılaştırılması .....	71
Şekil 3.1. Elde edilen kanola biyodizel .....	85
Şekil 3.2. Katkı maddelerinin sentezlenmesi .....	86
Şekil 3.3. Kinematik viskozite tayini .....	87
Şekil 3.4. Akma noktası (PP) tayini .....	88
Şekil 3.5. Soğuk filtre tıkanma noktası (CFPP) tayini .....	89
Şekil 4.1. Kanola Yağı Metil Esterinin Yağ Asidi İçeriğinin GC- MS kromatogramı .....	90
Şekil 4.2. Katkı maddelerinin viskoziteye etkisi .....	92
Şekil 4.3. Katkı maddelerinin akma noktasına etkisi .....	94
Şekil 4.4. Katkı maddelerinin soğuk filtre tıkanma noktasına etkisi .....	95
Şekil 4.5. Motor Gücünün Devir Sayısıyla değişim grafiği .....	97
Şekil 4.6. Özgül Yakıt Tüketiminin devir sayısıyla değişim Grafiği .....	98
Şekil 4.7. Tork Değişiminin devir sayısıyla değişim Grafiği grafiği .....	99

## 1. GİRİŞ

Enerji insan yaşamının temel girdilerinin karşılanmasında en büyük paya sahip olduğu gibi aynı zamanda ülkelerin de sosyal ve ekonomik olarak büyümesini sağlayan en temel öğelerin başında gelir. İçinde yaşadığımız dönem, kullarımdaki enerji kaynaklarının riskinin arttığı bir sürecin başlangıcıdır. Bu risk birçok faktörü içerir. Birincisi, klasik enerji kaynaklarının birçoğu hesaplamalara göre yaklaşık bir süre sonra tükenecektir. İkincisi, bu tür kaynaklar çevre için büyük ve geri dönüşümü olmayan tehlikeler yaymaktadır. Üçüncüsü, klasik enerji kaynaklarının artan ihtiyacı ve gelişen teknolojiyi beslemekte yetersiz kalmasıdır. Dördüncüsü ve en önemlisi, gelişmiş ülkeler enerji çeşitliliğini arttırmakta, yaymakta ve belli enerji kaynağı türlerine büyük oranlarda bağımlı olmamaya çalışmaktadırlar.

Bu nedenle alternatif enerji kaynaklarına ilgi artmıştır. Bu kaynaklar arasında yenilenebilir biyo kütle enerjisinin önemi büyüktür. Ana bileşenleri karbonhidrat bileşikler olan bitkisel ve hayvansal kökenli tüm maddeler biyokütle enerji kaynağıdır. Kökeni biyokütleyle dayanan, bitkisel veya hayvansal yağlardan üretilen ve son yıllarda üzerinde yoğun olarak çalışılan dizel motor yakıtı alternatifi biyomotorin(biyodizel)dir.

### 1.1. Yağlar

Bitkisel yağlar, bazı tarım ürünlerinin meyve, çekirdek ve tohumlarının işlenmesi sonucunda elde edilmektedir. Bunlar petrol esaslı yağlardan farklı bir kimyasal yapıya sahiptirler. Dizel yakıtı büyük oranlarda parafinler ve aromatiklerden oluşmasına karşılık, bitkisel yağlar yağ asitlerinin gliserinle yapmış olduğu esterlerdir. Bu esterlere gliserit adı verilir. Gliserin molekülünde bulunan 3 alkol grubunun yağ asitleri ile esterleşmesi sonucu trigliserit oluşur. Trigliseritteki doymamış yağ asitlerinin cinsi ve miktarı, kullanılan bitkisel yağın özelliklerine bağlıdır (Acaroğlu,2003). Bitkisel yağ içerikleri Çizelge 1.1 de verilmiştir.

Çizelge 1.1. Bitkisel yağ içerikleri [Karahan,2005]

<b>Bileşenler</b>	<b>Örnekler</b>	<b>İçerik (%kütle/kütle)</b>
Trigliserit	-	95
Serbest yağ asidi	-	0,3-2
Mono ve di gliserit	-	0,3-1
Fosfo gliserit	Sefalin,	0,1-2
Sabunlaşmayan madde	Sterol hidrokarbon	0,5-2
Vitamin	tokoferol	0,1
Renk veren madde	karoten	35 ppm
Mineral, metaller	-	5-20 ppm
Kükürt	kükürt içeren glikositler	5-15 ppm

Bitkisel yağların motor yakıtı olarak kullanılabilen olanları; fındık, haşhaş, susam, yağ keteni, mısır özü, hintyağı, defne, ceviz, badem, ayçiçeği, aspir, soya, hurma, kolza, yerfıstığı, keten tohumu, pamuk tohumu, palm tohumu ve meyvesi yağlarıdır. Bazı bitkilerin yağlı tohum özellikleri Çizelge 1.2' de ve bitkisel yağların yağ asidi profili Çizelge 1.3' te verilmiştir.

Çizelge 1.2. Bazı bitkilerin yağlı tohum özellikleri [Karahan,2005]

Ürün	Yağ İçeriği
Soya	17,8
Kanola	38,8
Palm Meyvesi	21,0
Palm Tohumu	49,1
Ayçiçeği	32,5
Yerfıstığı	42,5
Pamuk Tohumu	16,2

Çizelge 1.3. Bitkisel yağların yağ asidi profili [Karahana,2005]

Özellik	% Kanola	% Soya	% Ayçiçeği	% Palm Yağı
Doymuş yağ asidi	5,2	15	10,8	43...55
C18:1	60,3	23	19,4	37
C18:2	19,6	54	67,2	9,5
C18:3	10,7	8	2	0,5
Serbest yağ asidi	Max 2	Max 2	Max 2	9'a kadar
Diğer bileşenler	Fosfolipit	Lesithin	Vaks içerikleri	C12 ve C14 asitleri,

### 1.1.1. Doymuş Yağ Asitleri

Yapılarında çift bağ bulunmayıp sadece tekli bağlar bulunmaktadır. Bitkisel yağlarda doymuş yağ asidi olarak genellikle palmitik asit, stearik asit ve mistrik asit bulunur. Doymuş yağ asitlerinin mol kütlesi arttıkça erime ve kaynama sıcaklığı yükselmektedir. Ayrıca doymuş yağ asitlerinin kimyasal tepkimelere yatkınlığı azdır(Keskin, 2007).

### 1.1.2. Doymamış yağ asitleri

Bir ya da daha fazla çift bağ içeren yağ asitleri doymamış yağ asitleri olarak adlandırılırlar. Yağ asitleri bir tek çift bağ içerdikleri zaman tekli doymamış yağ asitleri, birden fazla çift bağ içerdikleri zaman çoklu doymamış yağ asitleri olarak adlandırılırlar. Bitkisel yağlarda en çok bulunan doymamış yağ asitleri oleik asit, linoleik asit ve linolenik asittir (Keskin, 2007). Çizelge 1.4' de yağ asitlerinin kimyasal yapısı verilmiştir.

Çizelge 1.4. Yağ asitlerinin kimyasal yapısı (Tyson 2001)

Yağ Asidinin Adı	Karbon Sayısı / Çift Bağ sayısı	Kimyasal Yapı
Kaprilik	C8/0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6 \text{COOH}$
Kaprik	C10/0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8 \text{COOH}$
Laurik	C12/0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10} \text{COOH}$
Miristik	C14/0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12} \text{COOH}$
Palmitik	C16/0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14} \text{COOH}$
Palmitoleik	C16/1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5 \text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7 \text{COOH}$
Stearik	C18/0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16} \text{COOH}$
Oleik	C18/1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7 \text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7 \text{COOH}$
Linoleik	C18/2	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4 \text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7 \text{COOH}$
Linolenik	C18/3	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2 \text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7 \text{COOH}$
Araşidik	C20/0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18} \text{COOH}$
Eikosenoik	C20/1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7 \text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_9 \text{COOH}$
Behinik	C22/0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20} \text{COOH}$
Erusik	C22/1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7 \text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11} \text{COOH}$

## 1.2 Tohumlardan Yağ Elde Edilmesi

Yağlı tohumlar ham yağa işlenmeden önce temizleme, tohumun nemlendirilmesi ve kavurma, kabuk kırma ve ayırma, pulcuk haline getirme gibi ön işlemlerden geçirilmektedir. Uygulanacak ön işlemler yağlı tohumun yapısal özelliklerine ve ham yağ üretiminde kullanılacak yöntemlere göre değişmektedir (Ögüt, H. ve Oguz, H., 2005).

Ön işlemlerden geçirilen yağlı tohumlardan ham yağ üretiminde, ham maddenin yağ içeriğine bağlı olarak mekanik presleme, solvent ekstraksiyonu ya da iki kademeli solvent ekstraksiyonu ve süperkritik sıvı ekstraksiyonu yöntemleri kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden mekanik presleme işlemi, katı-sıvı faz ayrımı yöntemi olarak



tanımlanabilir. Genellikle yağ oranı % 20` nin üzerinde olan yağlı tohumlara mekanik ekstraksiyon uygulanır. Mekanik presleme sonucu, esas ürün olarak ham yağ, yan ürün olarak küspe elde edilmektedir.

Kullanılan preslerin çalışma prensibi açısından en yaygın olanı vidalı preslerdir. Elektrik motoru ile tahrik edilen bu tip preslerde materyal besleme miktarı saatte 4-8 kg, elde edilen yağ miktarı ise 0,25-2 litredir. Vidalı preslerin endüstriyel amaçlı olanları da vardır. Bu presler elektrik motoru ya da dizel motor ile tahrik edilebilmektedir. Pistonlu presler ise çok daha büyük kapasitelere hizmet ederler. Presleme sonucunda elde edilen yağ, birkaç gün tankta bekletilerek, katı fazın tankın dibine çökmesi sağlanmalıdır. Daha sonra sıvı kısım filtre edilmelidir.

Solvent ekstraksiyonu; mekanik presleme yöntemi ile ham yağ üretiminde, özellikle tohumların yağ içerikleri azaldıkça verimi düşmekte ve alınamayan yağın tohumdaki toplam yağa oranı yükselmektedir. Bu nedenle yağ içeriği düşük tohumlarda solvent ekstraksiyonu yöntemi daha verimlidir.

Yağ oranı % 20 den yüksek yağlı tohumların ise ön presleme- solvent ekstraksiyonu ya da doğrudan Solvent ekstraksiyonu ile ham yağa işlenmesi önerilmektedir. Ön presleme- Solvent ekstraksiyonu yönteminde yağ oranı ilk kademedede % 14 –20 değerine düşürülmekte kalan yağ ikinci kademedede alınmaktadır.

Süperkritik sıvı ekstraksiyonu, son yıllarda önemli gelişmelerin kaydedildiği bir tekniktir. Yağ ekstraksiyonunda solvent olarak kullanılan hidrokarbonların insan ve çevre sağlığına olumsuz etkileri vardır. Yağlı tohumlardan yağın, kritik noktasının üzerindeki sıcaklık ve basınç değerlerinde solvent gibi davranan bir sıvı(süperkritik akışkan)ile ekstraksiyonu sağlanabilmektedir. İşlem yüksek basınç altında gerçekleşmektedir. Sistemin kuruluş ve işletme maliyeti yüksektir. Çizelge 1.5 ' de bitkisel yağların yağ içeriği yüzdeleri verilmiştir.

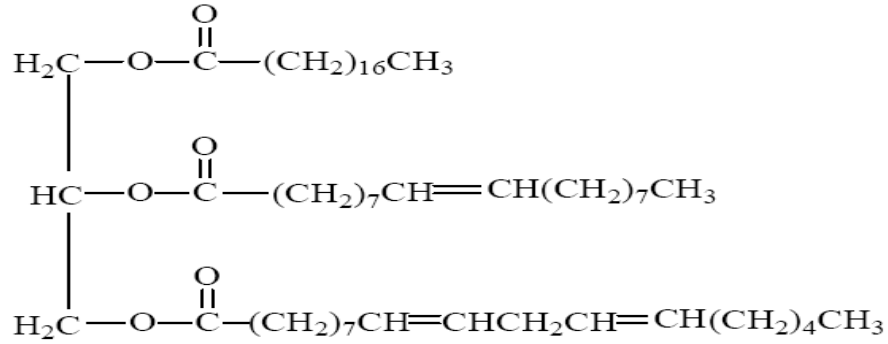
Çizelge 1.5. Bitkisel yağların yağ içeriği yüzdeleri (Tickell 2003)

Yağ Bitkisinin Adı	Bilimsel adı	kg yağ/ha	Yağ İçeriği %
Mısır	<i>Zea mays</i>	145	5-6
Mahun Cevizi	<i>Anacardium occidentale</i>	148	38-46
Palm	<i>Erythea salvadorensis</i>	189	50
Acı Bakla, Termiye	<i>Lupinus albus</i>	195	6-9
Pamuk	<i>Gossypium spp.</i>	273	20
Kenevir	<i>Cannabis sativa</i>	305	30-35
Soya	<i>Glycine max</i>	375	17-26
Keten	<i>Linum usitatissimum</i>	402	38
Fındık	<i>Corylus avellana</i>	405	65-75
Bezir Yağı	<i>Perilla frutescens</i>	442	49-51
Bal Kabağı	<i>Cucurbita pepo</i>	449	24-30
Hardal	<i>Brassica alba</i>	481	27-35
Susam	<i>Sesamun indicum</i>	585	50
Aspir	<i>Carthamus tinctorius</i>	655	25-37
Ayçiçeği	<i>Helianthus annus</i>	800	35-40
Kakao	<i>Theobroma cacao</i>	863	50
Yer Fıstığı	<i>Arachis hypogaea</i>	890	36-50
Haşhaş	<i>Papaver somniferum</i>	978	40-50
Kolza	<i>Brassica napus</i>	1000	33-40
Zeytin	<i>Olea europaea</i>	1019	35-70
Zencibar	<i>Telfairia pedeta</i>	1119	35-38
Badem	<i>Prunus dulcis</i>	1125	25-50
Jajoba	<i>Simmondsia chinensis</i>	1528	48-52
Jatropha	<i>Jatropha curcas</i>	1590	50
Ceviz	<i>Juglans nigra</i>	4500	60

### 1.3. Bitkisel yağların yakıt olarak kullanımı

Bitkisel yağlar suda çözünmeyen hidrofobik karakterli maddeler olup, %90-98 oranında trigliserit ve az miktarda monogliserit ve digliserit içerirler. Trigliseritler üç mol yağ asidi ve bir mol gliserinden oluşmuş esterlerdir. Yapılarında önemli miktarda

oksijen ve uzun zincirli hidrokarbon kısmında doymamışlık içerirler. Trigliseride ait yapı Şekil 1.1’de verilmiştir.



Şekil 1.1. Bir trigliserit molekülü örneği

Bitkisel yağlarda %1–5 oranında serbest yağ asidi bulunur. Bu yağ asitleri genel olarak stearik, palmitik, linoleik ve linolenik asitlerdir. Çizelge 1.6’de bitkisel yağlar içindeki yağ asidi miktarları ve Çizelge 1.7’de ise bazı yağ asitlerinin formülleri ve sistematik isimleri verilmiştir. Bitkisel yağlar fosfolipitler, tokoferoller, karotenler, sülfür bileşikleri ve eser miktarda su içerir (Acaroglu,2003).

Çizelge 1.6. Çeşitli yağların yağ asidi içerikleri (Srivastava A., Prasad, R., 2000)

Yağ Asidi								
Karbon Sayısı: Çift Bağ Sayısı								
Yağ	Miristik Asit 14:0	Palmitik Asit 16:0	Stearik Asit 18:0	Oleik Asit 18:1	Linoleik Asit 18:2	Linolenik Asit 18:3	Araşidik Asit 20:0	Erusik Asit 22:1
Soya yağı		6-10	2-5	20-30	50-60	5-11		
Mısır yağı	1-2	8-12	2-5	19-49	34-62	Eser		
Fındık Yağı		4-10	1-3	71-85	7-22	1.5	1	
Yer fıstığı yağı		8-9	2-3	50-65	20-30			
Zeytin yağı		9-10	2-3	73-84	10-12	Eser		
Pamuk toh. Yağı	0-2	20-25	1-2	23-35	40-50	Eser		
Yüksek linoleikli Aspir		5.9	1.5	8.8	83.8			
Yüksek Oleikli Aspir		4.8	1.4	74.1	19.7			
Yüksek Oleikli kolza		4.3	1.3	59.9	21.1	13.2		
Yüksek erusikli kolza		3.0	0.8	13.1	14.1	9.7	7.4	50.7
Tere yağı	7-10	24-26	10-13	28-31	1-2.5	.2-5		
Don yağı	3-6	24-32	20-25	37-43	2-3			
Keten tohumu yağı		4-7	2-4	25-40	35-40	25-60		

Çizelge 1.7. Çeşitli yağ asitlerinin sistematik isimleri ve formülleri (Srivastava A., Prasad,R., 2000)

Yağ Asidinin Adı	Sistematik İsim	Yapı	Formül
Laurik	Dodekanoik	12:0	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>
Miristik	Tetradekanoik	14:0	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>
Palmitik	Hegzadekanoik	16:0	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>
Stearik	Oktadekanoik	18:0	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>
Araşidik	Eikosanoik	20:0	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>
Behenik	Dokosanoik	22:0	C <sub>22</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub>
Lignoserik	Tetrakosanoik	24:0	C <sub>24</sub> H <sub>48</sub> O <sub>2</sub>
Oleik	Cis-9-oktadekadienoik	18:1	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>
Linoleik	Cis-9,cis-12- oktadekadienoik	18:2	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>
Linolenik	Cis-9,cis-12,cis15-oktadekadienoik	18:3	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>
Erusik	Cis-13-dokosesenoik	22:1	C <sub>22</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub>

Bitkisel yağların karbon ve hidrojen değerleri dizel yakıtına yakın; oksijen değeri ise yüksektir. Isıl değerleri ise dizel yakıtının ısıl değerinden yaklaşık %10–15 kadar daha azdır. Fakat yağ asitleri ve bunları içeren biyolojik maddeler içinde en yüksek ısıl değere sahiptir. Örneğin bu değerler selüloz için 18.83 MJ/kg, protein için 23.44 MJ/kg, odun için 17.58 MJ/kg, et için 24.28 MJ/kg, bitkisel yağ için 38.93 MJ/kg ve petrol için ise 43.95 MJ/kg. Bu özellik iki hidrojen atomu taşıyan tek bir karboksil grubuna bağlanmış nispeten uzun hidrokarbon zincirine sahiptir. Bu nedenle bitkisel yağlar sıvı yakıtlara en yakın biyolojik maddelerdir. Araştırma ve uygulamalar; kimyasal yapı olarak uzun, dallanmış ve tek çift bağlı yağ asitlerini içeren yağların uygun dizel alternatifi olduğunu ve artan doymamışlık derecesinin setan sayısını olumsuz yönde etkilediğini ortaya koymuştur. Bu durum, oleik asitçe zengin yağları ön plana çıkarmaktadır (Işığür, A.,1992), Çizelge 1.8’de çeşitli bitkisel yağların yakıt özellikleri verilmiştir.

Çizelge 1.8. Çeşitli bitkisel yağların yakıt özellikleri (Acaroğlu,2003)

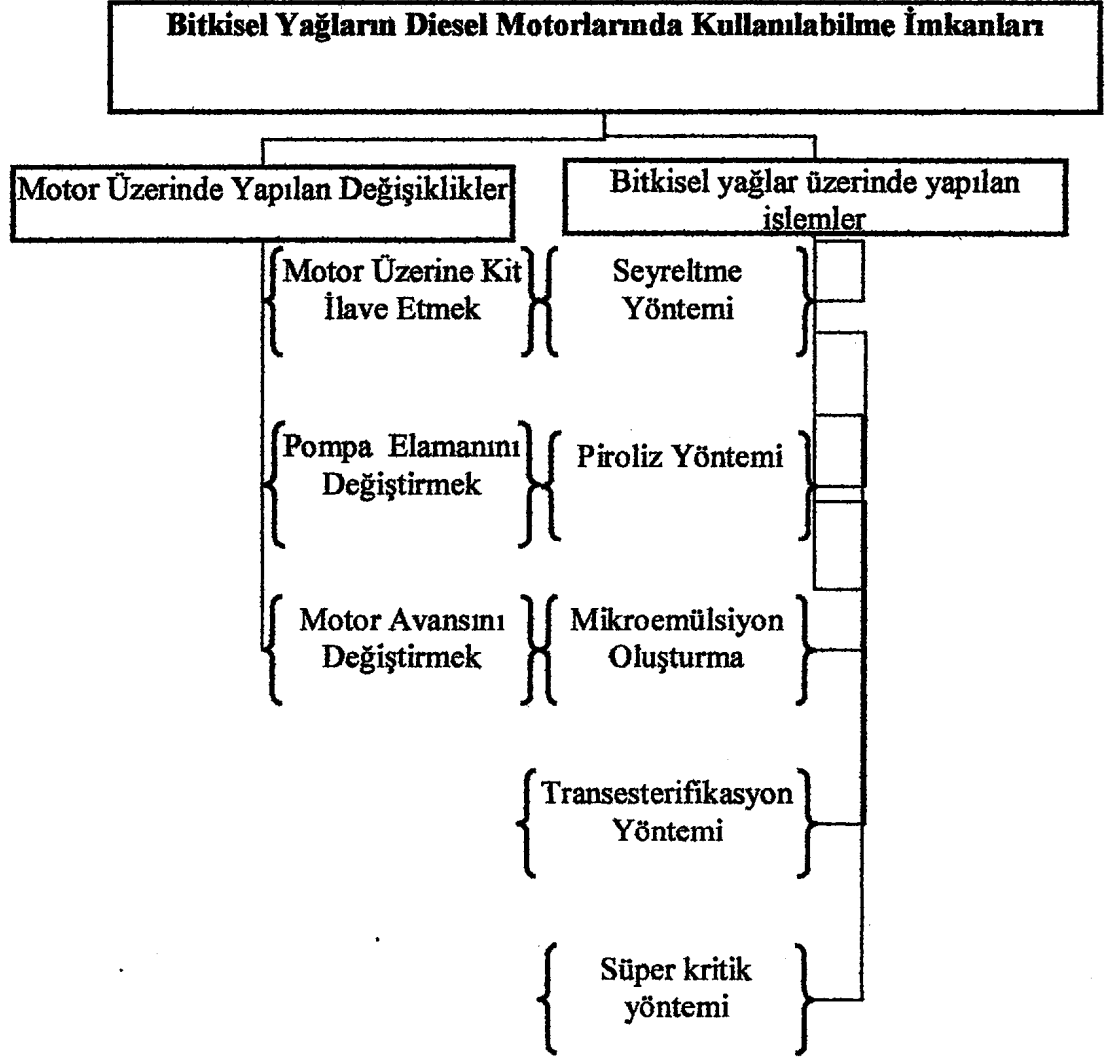
Bitkisel yağ	Kinematik viskozite 40°C (mm <sup>2</sup> /s)	Setan sayısı (°C)	Isıl değeri (MJ/Kg)	Bulutlanma noktası (°C)	Akma noktası (°C)	Parlama noktası (°C)	Yoğunluk (kg/l)
Mısır	34.9	37.6	39.5	-1.1	-40	277	0.9095
Pamuk	33.5	41.8	39.5	1.7	-15	234	0.9148
Kolza	37.0	37.8	39.7	-3.9	-31.7	246	0.9115
Soya	32.6	37.9	39.6	-3.9	-12.2	254	0.9138
Ayçiçek	33.9	37.1	39.6	7.2	-15	274	0.9161
Dizel	3.06	50.0	43.8	-12	-16	76	0.855

Bitkisel yağların doğrudan motorin alternatifi olarak kullanımı üzerine yapılan kısa süreli testlerden, yağların iyi bir seçenek olduğu görülmüştür. Ham yağların herhangi bir işlem yapılmadan kullanılması ile çalıştırılan motorların yağlama yağlarında kısa bir süre sonra katı partiküller belirlenmiş ve yağ bozulmuştur. Doğrudan bitkisel yağların kullanımı ile yapılan çalışmalarda, bitkisel yağları ısıtmanın, püskürtme özelliklerini olumlu etkilediği ve setan sayısında artışa neden olduğu belirlenmiştir. Kısa süreli testlerde elde edilen olumlu sonuçlara karşın, uzun süreli motor testlerinde çeşitli sorunlar ile karşılaşmıştır.

Bitkisel yağların doğrudan dizel yakıtı olarak kullanımlarını olumsuz yönde etkileyen başlıca faktör yüksek viskoziteleridir. Bu değer dizel yakıtının yaklaşık 10 katı kadardır.

Modern dizel motorlarının enjeksiyon sistemleri viskozite değişimlerine karşı hassasiyet gösterirler. Yüksek viskozite yakıtın yanma odasındaki atomizasyonunu bozmakta, damlacık boyutundaki büyümeyle tam yanmayı önlemektedir. Tamamlanmayan yanma ise yanma odasında birikmelere, enjektörlerde koklaşma ve tıkanmalara ayrıca yağlama yağına bulaşmaya neden olmakta ve yağlama yağında kalınlaşma ve jelleşme görülmektedir ( Dizar, Ö.2003).

Bitkisel yağların yakıt olarak kullanımında diğer bir sorun içerdikleri doymamış bağlardan kaynaklanır. Doymamış yapıların yağlama yağına karışması ve bu ortamda polimerizasyonu, motoru tahrip edecek viskozite artışlarına neden olmaktadır. Ayrıca bitkisel yağların düşük sıcaklıklarda söz konusu olan katılaşma eğilimi de yakıt olarak kullanılmasında sorun yaratır. Sorunların giderilmesi amacıyla bitkisel yağlarda çeşitli modifikasyon teknikleri kullanılarak özellikle bitkisel yağların viskozitelerinin düşürülmesi sağlanmıştır. Bu modifikasyon teknikleri ise, seyreltme, piroliz, mikroemülsiyon süper kritik ve transesterifikasyondur (Yamık, H.,2002). Şekil 1.2 ' de bitkisel yağların dizel motorlarda yakıt olarak kullanılabilme yöntemleri tablo halinde verilmiştir.



Şekil 1.2. Bitkisel yağların dizel motorlarda yakıt olarak kullanılabilme yöntemleri

### 1.3.1. Seyreltme ile bitkisel yağların yakıt olarak kullanımı

Genel olarak seyreltme modifikasyon tekniği uygulamasında, bitkisel yağlara belli oranlarda motorin ve/veya organik bileşikler katılarak yağın viskozitesi düşürülmektedir. Bu teknikle, kullanılan karışımlar kolaylıkla hazırlanmaktadır.

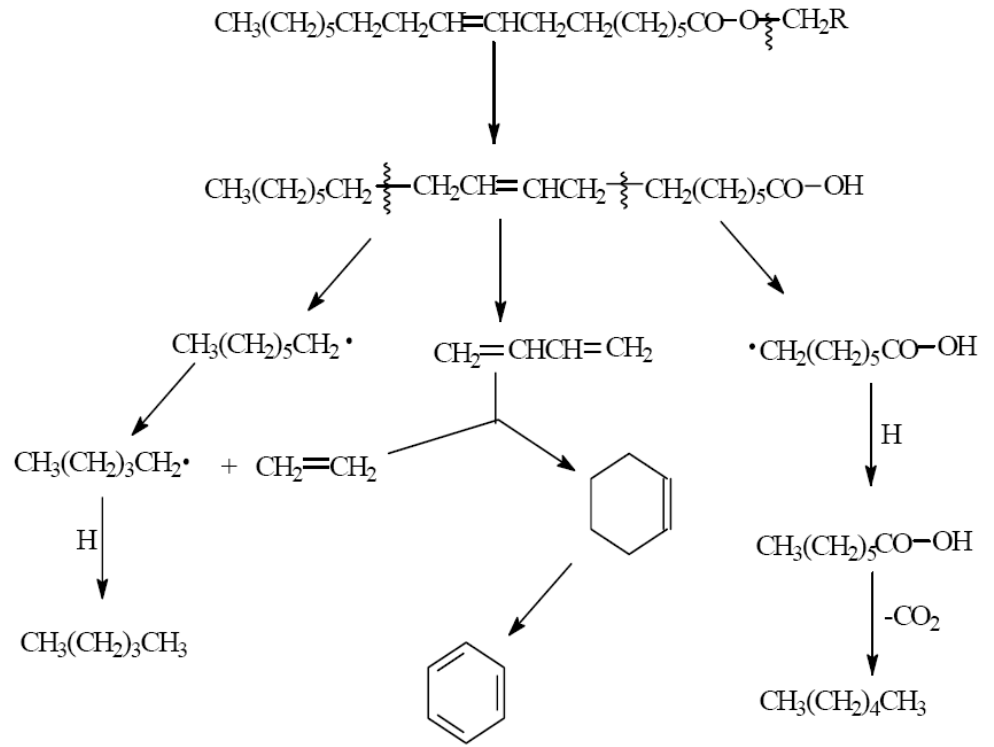
Ayrıca bitkisel yağ ve motorin karışımlarının depolanmasında herhangi bir sorun yoktur ve depolamada karışımda faz ayrışması olmamaktadır (Yamık, H.,2002). Ziejewski ve arkadaşlarının hacimce 25/75 oranında ayçiçek yağı dizel yakıt karışımı ile yürüttükleri çalışmalarda karışım 400°C deki viskozitesi 4.88 mm<sup>2</sup>/s olarak tespit

edilmiş ve ASTM standartlarında dizel yakıt için belirlenen üst sınır 4.0 mm<sup>2</sup>/s olduğundan söz konusu karışımın direkt enjeksiyonlu dizel motorlarında kullanılmayacağı sonucuna varmışlardır. Yapılan bir diğer çalışmada ise ağırlıkça %10 kolza yağı katılan dizel yakıtında önemli değişimler gözlenmiştir. Bu karışım ile dizel motorlarında yapılan laboratuvar çalışmaları da olumlu sonuçlar vermiş ve egzoz gazlarında emisyon değerlerinde bazı iyileşmeler gözlenmiştir.

### **1.3.2 Piroliz Reaksiyonuyla bitkisel yağların yakıt olarak kullanımı**

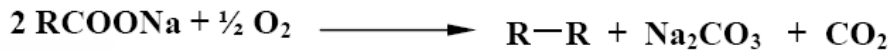
Piroliz; bitkisel yağların oksijen varlığında ısı etkisiyle alkanlar, alkenler, alkadienler, karboksilik asitler, aromatik bileşikler ve az miktarda gaz bileşik vermek suretiyle termal olarak bozunmasıdır (Demirbaş A., 2003). Bu yöntemin esası, bitkisel ve hayvansal yağların termal bozunmasıyla fosil kaynaklı dizel yakıtlarda bulunan olefin ve parafin türü bileşiklerin elde edilmesidir. Farklı tipteki bitkisel yağlardan termal bozunma ile çok sayıda ürün meydana gelir. Şekil 1.3’de trigliseritlerin pirolizi ile oluşan alkanlar, alkenler, alkadienler, aromatik yapılar ve karboksilik asitler görülmektedir. Genel olarak bu yapıların oluşumu karbanyon ve serbest radikal mekanizmasına dayanır. Trigliseritlerin bozunmasıyla oluşan “RCOO” radikalinden CO<sub>2</sub> ayrılmasıyla, alkan ve alkenlerin homolog serileri meydana gelir. Oluşan “R” radikali etilen eliminasyonu ile çift numaralı alkan ve alkenleri verir.  $\alpha$  ve  $\beta$  pozisyonlarındaki doymamışlıkların varlığı parçalanmaları arttırır. Aromatik yapıları piroliz reaksiyonunda meydana gelen bir konjuge diene etilenin Diels-Alder katılmasıyla oluşur. Karboksilik asitlerin oluşumu muhtemelen bitkisel yağların pirolizi esnasında meydana gelen gliserit grubunun parçalanmasından ileri gelir( Öğüt, H. ve Oğuz, H., 2005).





Şekil 1.3. Trigliseritlerin pirolizlenme reaksiyonu

Sabunlaşma ve bitkisel yağların sodyum sabunlarının pirolizine ait reaksiyon Şekil 1.4.'de gösterilmiştir (Demirbaş A., 2003).

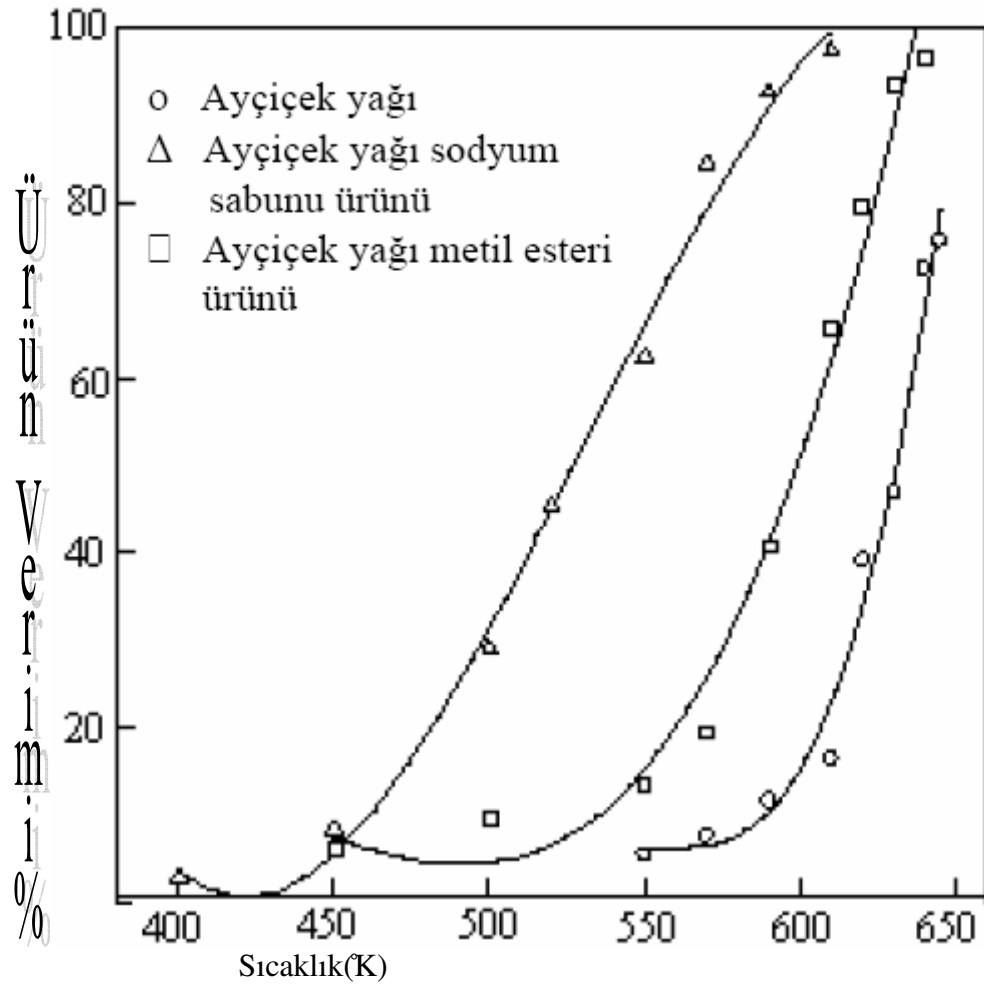


Şekil 1.4. Bitkisel yağların sabunlaşması ve sabunların piroliz reaksiyonu

Bitkisel yağların sabunlarının piroliz reaksiyonu, sıcaklık yükseldikçe daha yüksek verimle gerçekleşir. Çizelge 1.9'da çeşitli bitkisel yağların piroliz reaksiyonu verimlerinin sıcaklıkla değişimi görülmektedir (Demirbaş A., 2003). Şekil 1.5'te ise ayçiçek yağı, ayçiçek yağı sabunu ve ayçiçek yağı metil esterine ait piroliz reaksiyonu verimlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi görülmektedir (Demirbaş A., 2003).

Çizelge 1.9. Çeşitli bitkisel yağ sabunlarının piroliz veriminin sıcaklığa bağlı değişimi

Sıcaklık (K)	Ayçiçek yağı sabunu	Mısır yağı sabunu	Pamuk yağı sabunu	Soya yağı sabunu
400	2,8	2,3	3,1	2,9
450	8,4	8,6	8,5	8,8
500	29,0	28,5	31,3	32,6
520	45,4	46,2	48,0	49,2
550	62,4	65,5	67,2	68,0
570	84,6	84,0	83,9	85,1
590	92,7	93,0	93,5	93,4
610	97,5	97,1	97,5	97,8



Şekil 1.5. Ayçiçek yağı, ayçiçek yağı sabunu ve ayçiçek yağı metil esterinin piroliz reaksiyon verimlerinin sıcaklıkla değişimi

### 1.3.3 Mikroemülsiyon ile bitkisel yağların yakıt olarak kullanımı

Mikroemülsiyonlar oluşturmak bitkisel yağların viskozite problemini çözmek için mümkün olan yollardan birisidir. Yüksek viskozite problemini çözmek için metanol, etanol ve 1-butanol gibi çözücülerin mikroemülsiyonları üzerinde çalışılmıştır. Bu yöntemde, bitkisel yağların metanol veya etanol gibi kısa zincirli alkollerle mikroemülsiyonları oluşturularak viskoziteleri düşürülür. Mikroemülsiyon, transparan, içindeki dağılmış fazdaki partiküllerin çapı görünür ışığın dalga boyunun dörtte birinden az olan boyutları 1–150 nm arasında olan optikçe izotropik sıvı mikroyapılarının termodinamik olarak dengeli koloidal denge dağılımı olup, normalde karışmayan iki sıvı ve bir veya daha fazla amfifilin bir araya gelmesi ile oluşur. Bu konuda yapılacak çalışmalarda kullanılacak yağ, alkol, amfifil sisteminde faz dengelerinin karışabilme limitleri ve diğer fiziksel karakteristiklerinin geniş ölçüde incelenmesi gerekmektedir. Bu karışımlardaki çözücülerin buhar basınçları yüksek olduğu için yakıtın püskürme özelliklerini iyileştirirler( Ma F., Hanna M. A., 1999).

Bütanol, hexanol ve oktanol ile hazırlanan mikroemülsiyonlar dizel yakıt için gerekli viskozite değerine yakın değerler verirler. 2-oktanol metanolün soya yağında misel olarak çözünmesi için etkili bir ortak çözücüdür. Metanol bu tip karışımlarda ekonomik avantajları sebebiyle etanole göre tercih edilir (Dunn, 2005). Bu yöntemin sakıncası, yakıtların ısıl değerleri, alkol içermeleri nedeni ile dizel yakıtına oranla düşüktür. Alkollerin setan sayılarının düşük olması, emülsiyonun setan sayısının düşük olmasına ve düşük sıcaklıklarda karışımın ayrışma eğilimi göstermesine neden olur. Bu da güçte bir miktar düşmeye neden olmaktadır.

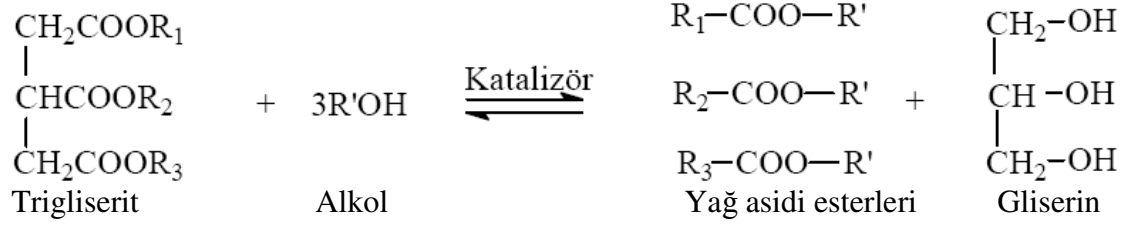
### 1.3.4. Transesterifikasyon ile bitkisel yağların yakıt olarak kullanımı

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

Bitkisel yağların dizel motoru alternatifi olması için uygulanan en yaygın esterleşme yöntemi ise transesterifikasyondur.

Bitkisel yağların transesterifikasyonu, bir trigliseridin örneğin bir bitkisel yağın küçük molekül ağırlıklı bir alkolle katalizör varlığında gliserin ve yağ asidi esteri oluşturmak üzere reaksiyona girmesidir.

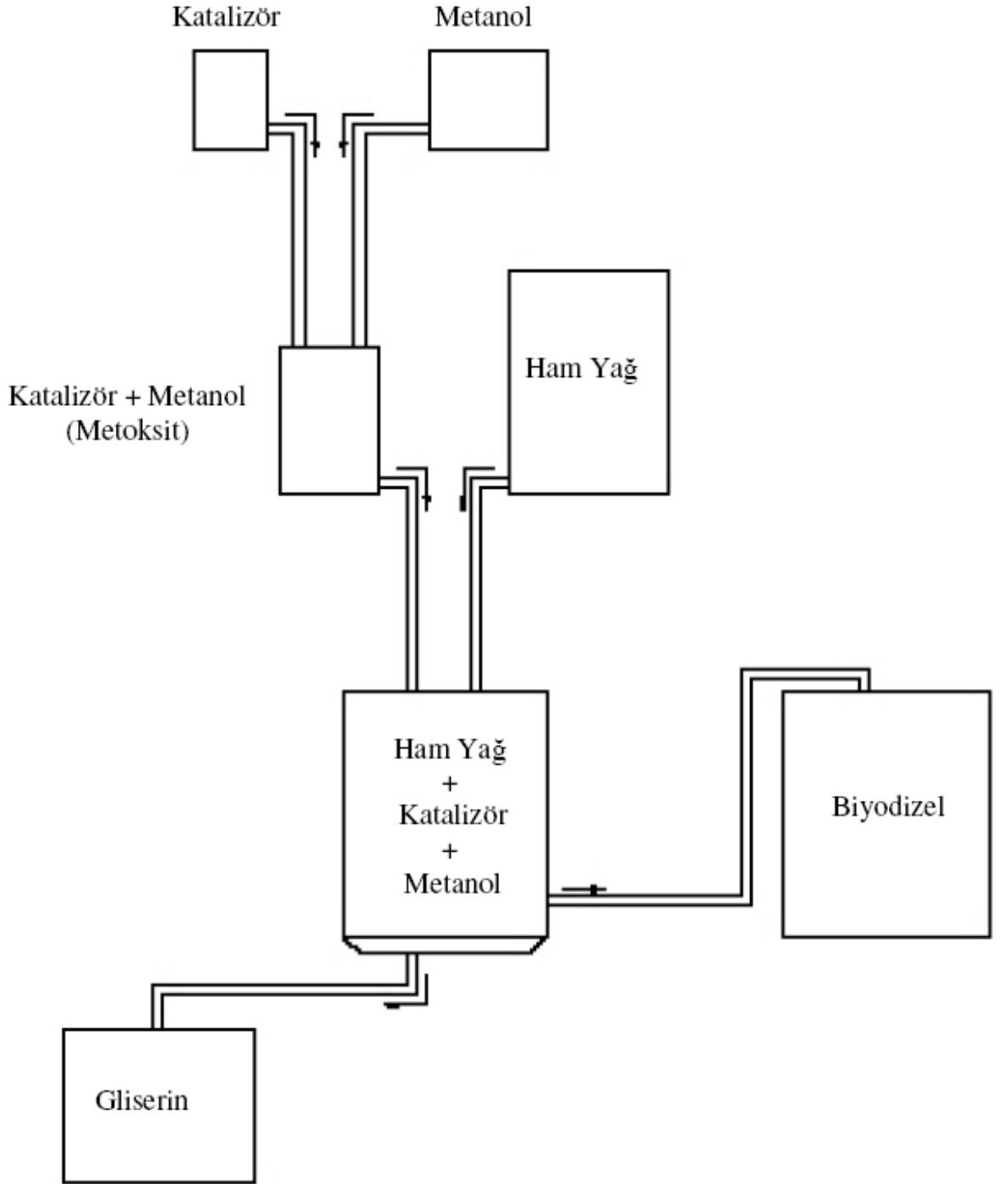
Transesterifikasyon reaksiyonunda yağ, monohidrik bir alkolle (etanol, metanol), katalizör (asidik katalizörler, bazik katalizörler ile enzimler) varlığında ana ürün olarak yağ asidi esterleri ve gliserin vererek esterleşir. Transesterifikasyon reaksiyonunun genel şeması Şekil 1.6'da gösterilmiştir. Ayrıca esterleşme reaksiyonunda yan ürün olarak di- ve monogliseritler, reaktant fazlası ve serbest yağ asitleri oluşur.



Şekil 1.6. Bir alkol ile trigliseritin reaksiyonu Genel reaksiyon denklemi

1–8 karbon arası primer ve sekonder alifatik alkoller kullanılır. Ester değişimi reaksiyonunda kullanılan alkollerden bazıları; metanol, etanol, propanol, butanol ve amilalkoldür. Transesterifikasyon yönteminde alkol olarak metanol, etanol, bütanol ve amyl alkol kullanılmaktadır. Metanol ve etanol en yaygın kullanılanlardır. Özellikle metanol ucuz olması, fiziksel ve kimyasal açıdan avantajlı olmasından dolayı en çok kullanılandır.

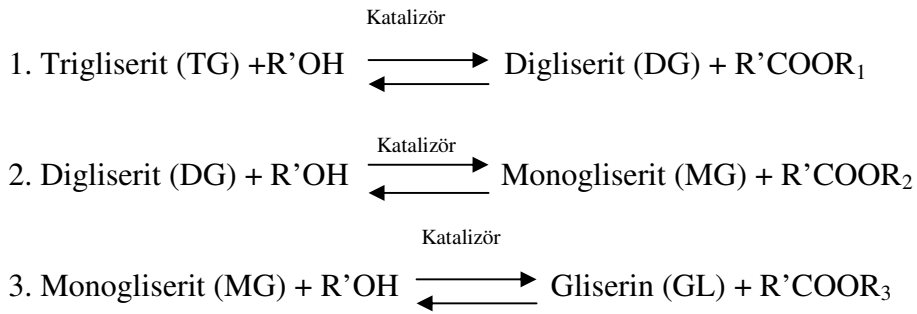
Transesterifikasyon işlemini hızlandırmak için asidik ve bazik katalizörler ile enzimler kullanılmaktadır (Şen ve ark., 2004). Şekil 1.7'de transesterifikasyon işlemi genel şeması gösterilmiştir.



Şekil 1.7. Transesterifikasyon işlemi genel şeması

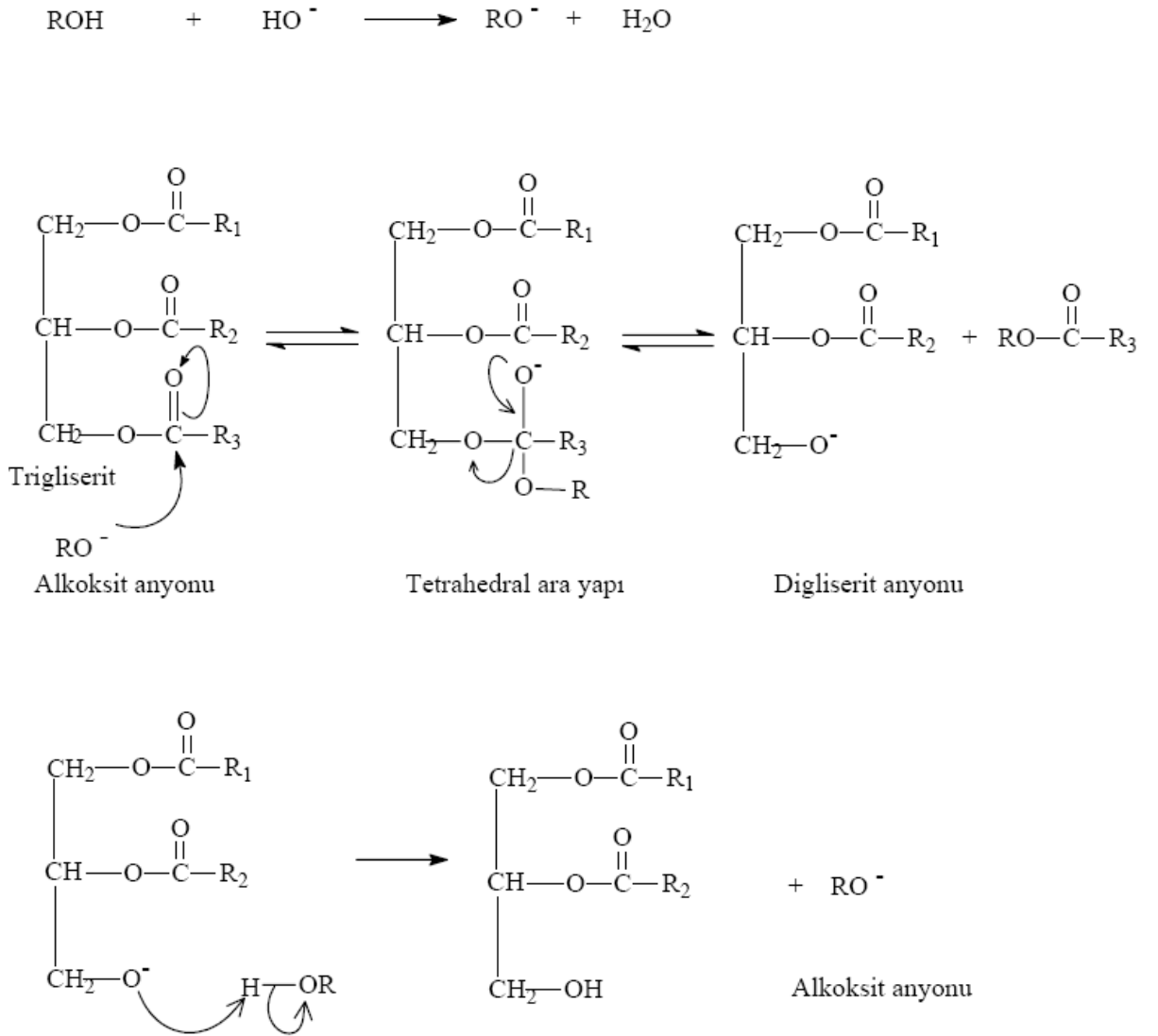
### 1.3.4.1. Baz Katalizörlü Transesterifikasyon Reaksiyonları

Trigliseritlerin ester değişimi reaksiyonu ardışık üç denge reaksiyonundan oluşur. Triglicerit molekülü adım adım digliserit, monogliserit ve son olarak da gliserine dönüşür. Reaksiyonun her basamağında bir mol ester açığa çıkar. Bir alkol ile trigliseritin reaksiyonu üç ardışık denge reaksiyonu Şekil 1.8’ de R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> ve R’ alkil gruplarını temsil etmektedir.



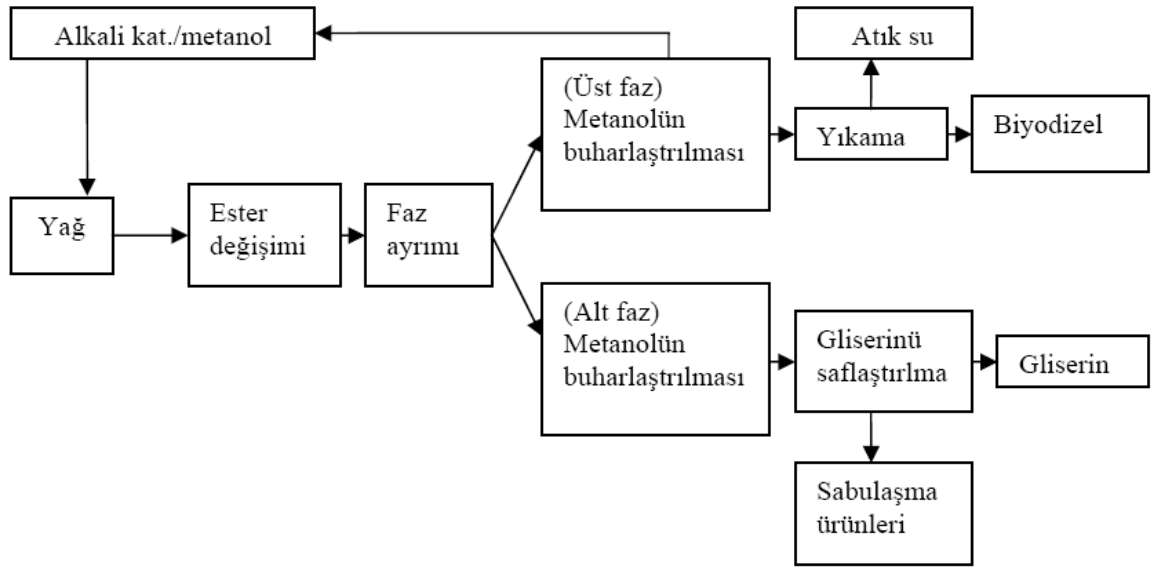
Şekil 1.8. Bir alkol ile trigliseritin reaksiyonu üç ardışık denge reaksiyonu

Baz katalizli ester değişiminin reaksiyon mekanizması üç adımda açıklanır. İlk adımda alkolün anyonu ( alkolün bazik katalizörle muamelesinden meydana gelen alkoksit anyonu) tetrahedral bir ara yapı meydana getirmek üzere karbonil karbonuna bağlanır. İkinci adımda tetrahedral ara yapıda meydana gelen düzenlenmeyle yağ asidi alkil esteri ve digliserit anyonu meydana gelir. Son adımda digliserit anyonu alkolle digliserit ve alkoksit anyonu vermek üzere reaksiyona girer. Reaksiyon digliserit molekülü üzerinden aynı mekanizmayla devam eder. Sonuçta üç mol yağ asidi alkil esteri ve bir mol gliserin açığa çıkar. Reaksiyonun mekanizması Şekil 1.9’da verilmiştir (Zhou, 2000)



Şekil 1.9. Baz katalizli ester değişimi reaksiyonunun mekanizması (Meher ve ark.,2006)

Şekil 1.10'da baz katalizli ester değişimi reaksiyonunun genel proses şeması görülmektedir. Bazik katalizör-metanol karışımı yağ ile karıştırılır. Uygun sıcaklık ve karışma etkinliği sağlanarak ester değişimi reaksiyonu yürütülür. Reaksiyon sonunda ürünler dinlendirme tankına alınır. Burada faz ayrımı gerçekleşir. Oluşan iki fazlı sistemde alt fazda gliserin ve üst fazda yağ asidi alkil esteri toplanır. Faz ayrımı gerçekleştirildikten sonra reaksiyona girmeyen metanol her iki fazdan da buharlaştırılarak ayrılır. Alt fazda bulunan gliserin sabunlaşma ürünlerinden ayrılır ve saflaştırılır. Üst fazda buluna metil esteri ise su ile yıkanarak reaksiyonun yan ürünü olan sabunun ayrılması sağlanır. Sabunlardan ayrılan ester kurutularak saflaştırılır (Fukuda ve ark., 2001). Ester yakıt olurken gliserin de değerli bir ürün olarak birçok sektörde kullanılır.



Şekil 1.10. Baz katalizli ester değişimi reaksiyonuna ait genel proses

Transesterifikasyonda kullanılan alkali katalizörler genel olarak NaOH, KOH, ve karbonatlardır. Alkali katalizörler, aynı miktarda asidik katalizör ile gerçekleşen reaksiyondan yaklaşık olarak 4000 kat daha hızlıdır. Ayrıca kullanılan alkali katalizör asidik bileşenlere göre daha az koroziftir. Bu nedenle serbest yağ asitlik değeri yüksek olmayan yağların kullanıldığı ticari uygulamalarda çoğunlukla alkali katalizörler kullanılmaktadır(Fukuda ve ark., 2001).

#### 1.3.4.1.1 Baz Katalizörlü Transesterifikasyon Reaksiyonunu Etkileyen Faktörler

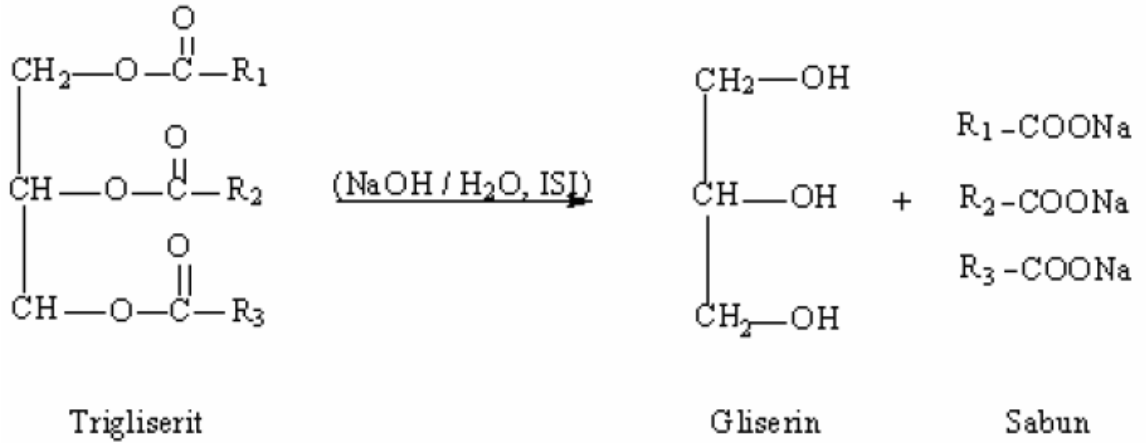
Transesterifikasyon işleminin verimliliği ve reaksiyon hızı kullanılan reaktanların kimyasal bileşimlerine, reaktanların mol oranlarına, katalizörün cinsi ve miktarına ve reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak değişmektedir. Bu nedenle bu parametreler hassas olarak ayarlanmalıdır (Şen ve ark., 2004)

**1. Serbest yağ asidi ve nemin etkisi:** Alkali katalizörün kullanımında su ve bitkisel yağ içerisindeki serbest yağ asitlerinin miktarı çok önemlidir. Bitkisel yağ kesinlikle sudan arındırılmış olmalı ve su içermeyen saf alkoller kullanılmalıdır. Çünkü su reaksiyonu kısmen değiştirerek sabunlaşmaya neden olabilir. Sabun ise katalizörün reaksiyondaki katalitik etkisini azaltır ve viskozitenin yükselmesi ile jelleşmeye neden olur. Bu sebeple hem ürün verimi düşer, hem de gliserinin ayrıştırılması güçleşir. Serbest yağ asitleri de alkali katalizör ile reaksiyona girerek sabun ve su oluşumuna

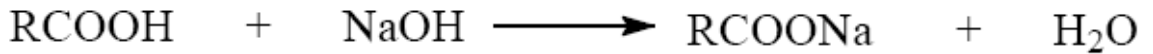


sebepler olurlar. Bu nedenle alkali katalizör eşliğinde gerçekleşen transesterifikasyon reaksiyonunun başarılı sonuçlanabilmesi ve ticari anlamda geçerli bir yöntem olabilmesi için bitkisel yağın serbest yağ asitleri miktarının ağırlıkça % 0,5'inin altında olması ve kullanılan alkolün de su içermiyor (mutlak) olması gerekir (Zhang ve ark. 2003, Fukuda ve ark. 2001). Şekil 1.11'de (1) Trigliseritlerin (2) yağ asitlerinin bazik katalizli ortamda sabunlaşma reaksiyonları gösterilmiştir.

1)



2)



Şekil 1.11. (1) Trigliseritlerin (2) yağ asitlerinin baz katalizli ortamda sabunlaşma reaksiyonları

**2.Katalizör tipi ve konsantrasyonu:** Alkali katalizli ester değişimi reaksiyonlarında en yaygın olarak kullanılan katalizörler sodyum ve potasyum hidroksit ve bu bileşiklerin metoksitleridir. Sodyum ve potasyum metoksit, yağın %0,4 - % 2'si arasında değişen oranlarda kullanılır. Rafine ve ham yağda hem sodyum, hem de potasyum hidroksitin %1 oranında kullanımıyla oldukça başarılı reaksiyonlar gerçekleştirilebilir. Sodyum ve Potasyum metoksitlerin yanında bazı toprak alkali metal bileşikleri de katalizör olarak kullanılmaktadır. Kolza yağının yağ asidi metil esterlerini hazırlamak üzere çeşitli toprak alkali metal bileşikleriyle ester değişimi reaksiyonları yürütülmüştür. Toprak alkali metal hidroksitleri, alkoksitleri, oksitleriyle katalizlenen reaksiyonlar katalizör, metanol ve yağdan oluşan üç fazlı bir sistemden meydana gelir. Bu sebeple, reaksiyon hızı iki fazlı homojen katalizli sistemlere göre daha yavaştır. Magnezyum oksitin, kalsiyum hidroksitin, kalsiyum oksitin, kalsiyum metoksitin ve baryum hidroksitin,

sodyum hidroksitle karşılaştırıldığında daha düşük katalitik aktiviteye sahip oldukları görülmüştür. Yapılan çalışmalarda sodyum hidroksitin 30 dak içinde %85 oranında reaksiyona girdiği ve 1,5 saat içinde verimin %95'e ulaştığı gözlenmiştir. Katalizör olarak sodyum hidroksit yerine baryum hidroksit kullanıldığında 30 dakikada %75 verime ulaşılmıştır. Kalsiyum metoksit orta derecede aktiftir ve kalsiyum metoksit kullanılarak yapılan çalışmada 30 dak. içinde %55, 1 saat içinde %80 ve 2,5 saat içinde % 93'lük verime ulaşılmıştır. Kalsiyum oksidin reaksiyon etkinliği en düşüktür. Magnezyum oksit ve kalsiyum hidroksitin kolza yağının metanolizinde katalitik etkisi görülmemiştir (Meher ve ark., 2006)

**3. Alkol tipi ve yağ/alkol molar oranı:** Alkali katalizörle gerçekleştirilecek reaksiyonun verimine etki eden diğer bir önemli nokta alkol ve bitkisel yağın molar oranıdır. Stokiyometrik transesterifikasyon reaksiyonunun gerçekleşmesi için her bir mol trigliserit molekülü için üç mol alkol gerekir (Fukuda ve ark. 2001). Bu reaksiyon sonunda üç mol ester ile 1 mol gliserin oluşması beklenir.

Bununla birlikte yüksek mol oranları ile daha kısa zamanda daha fazla ester dönüşüm verimi temin edilmektedir. Soya yağı, ayçiçek yağı, yer fıstığı yağı ve pamuk yağı gibi farklı bitkisel yağlar kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalarda en yüksek esterleşme miktarına (6:1) mol oranında ulaşılmıştır (Fukuda ve ark. 2001).

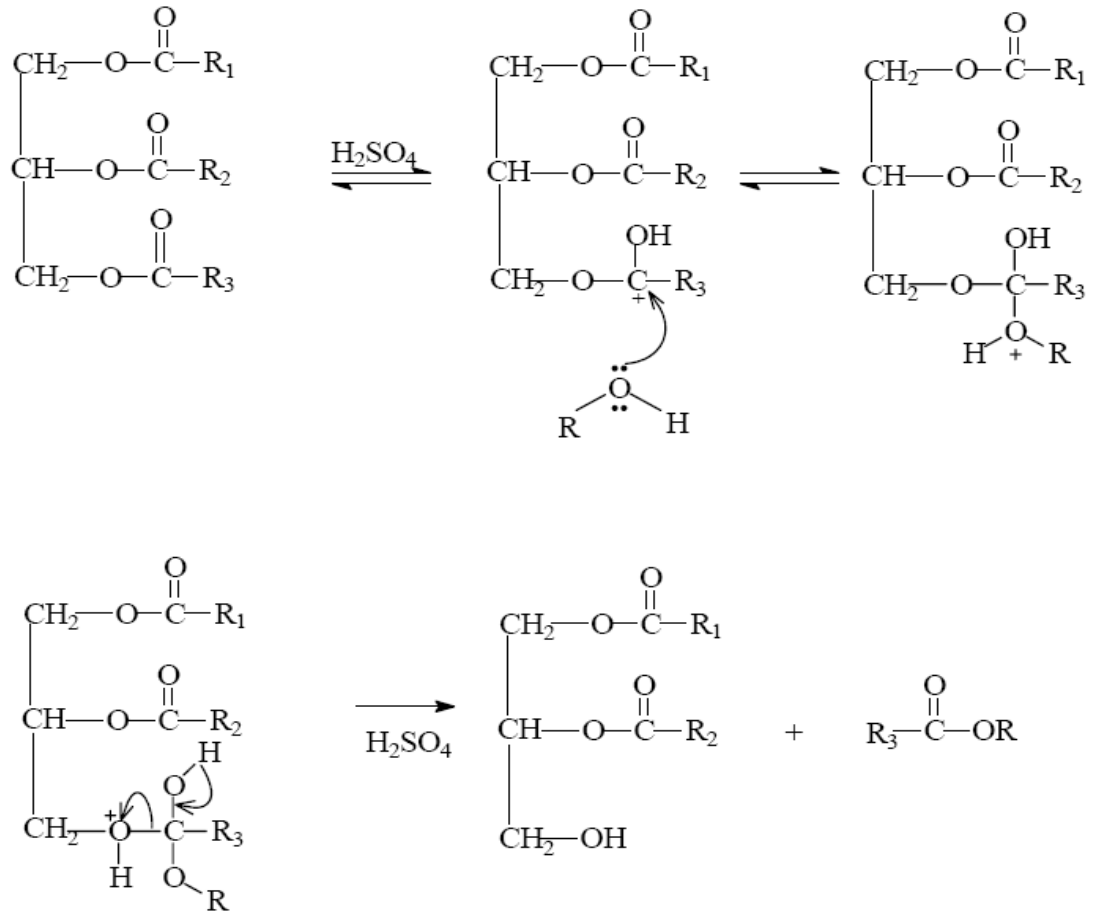
**4.Sıcaklığın ve reaksiyon süresinin etkisi:** Alkolizde reaksiyon verimi reaksiyon süresi ile artar. Soya ve ayçiçek yağı ile yapılan çalışmada ( 6:1 alkol:yağ ve %0,5 katalizör) reaksiyonun birinci dakikasında verim %80'e ulaşmış, bir saat sonra toplam verim % 93- 98 olmuştur (Meher ve ark., 2006).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

#### 1.3.4.2. Asit Katalizörlü Transesterifikasyon Reaksiyonları

Bu yöntemde trigliseritler alkolle baz katalizör yerine asitlerin katalizörlüğünde alkolle reaksiyona sokulur. Asidik katalizör ile gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonu bitkisel yağ içerisinde bulunan serbest yağ asidi ve su miktarından etkilenmemektedir. Ancak asidik katalizörler ile transesterifikasyon alkali katalizörlere göre oldukça yavaş gerçekleşmektedir.

Asidik katalizör ile gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonu bitkisel yağ içerisinde bulunan serbest yağ asidi ve su miktarından etkilenmemektedir. Bu yüzden asit katalizli ester değişimi reaksiyonu genel olarak yüksek miktarda serbest yağ asidi içeren yağların dönüşümü için daha uygundur. Asidik katalizör kullanımı ile reaksiyon süresi uzamasına rağmen, hammaddenin serbest yağ asidi miktarından etkilenmemesi, alkali katalizörlere göre su miktarına daha az duyarlı olması ve bu özellikleri sonucunda da ayrıca bir ön işlem gerektirmemesi asidik katalizör yönteminin en önemli avantajlarından biridir. Bu avantajlar özellikle atık yemeklik yağların ve sabun stoklarının hammadde olarak kullanılması durumunda büyük önem taşımaktadır.

Asit katalizli ester değişimi reaksiyonunun mekanizması Şekil 1.12'de gösterilmiştir. Reaksiyon mekanizması başlangıç esterine proton bağlanarak karbo kation oluşumu ile başlar. Oluşan karbokatyona alkol bağlanarak alkoksokation olarak ifade edilen ara yapıyı oluşturur. Oluşan ara yapıdan trigliseritin alkolünün ayrılması ile yağ asidi esteri meydana gelir (Tüzün, 1996)



Şekil 1.12. Asit katalizli ester değişimi reaksiyonunun mekanizması (Tüzün, 1996)

### 1.3.4.3. Enzim Katalizörlü Transesterifikasyon Reaksiyonları

Yakın zamanda enzimatik transesterifikasyon (lipaz) kullanılarak yapılan çalışmalar ilgi çekmiştir. Çünkü bu çalışmalar sonucu üretilen gliserin, kolayca ayrılmakta ve yağ asidi esterinin saflaştırılması kolaylaşmaktadır. Burada en büyük engel, lipazın üretim maliyetidir (Çaynak, 2005). Bu yöntemde diğer iki yöntemden farklı olarak lipaz (lipase) adı verilen ve gliseritleri hidrolize etme kabiliyeti olan enzimler kullanılır. Öncelikle trigliseritler lipazlar ile hidroliz edilerek, gliseritlere ve serbest yağ asitlerine dönüştürülürler. Daha sonra da bu serbest yağ asitleri ve metil alkol ile metil ester meydana getirilir. Bu yöntem kullanımında alkali katalizör kullanımından dolayı oluşan birçok sorun oluşmaz. Bu yöntemde reaksiyon sonunda açığa çıkan gliserin karmaşık işlemler gerektirmeksizin kolaylıkla ayrılabilir ve serbest yağ asidi içeren kullanılmış yağlar bütünüyle metil esterine dönüştürülebilir. Lipaz katalizli ester değişimi reaksiyonunda primer, sekonder ve düz veya dallanmış zincirli alkoller kullanılabilir.

Öte yandan bu yöntem, üretim maliyeti açısından bazik katalizli ester değişimi reaksiyonuna göre oldukça pahalıdır. Lipaz katalizli reaksiyonların özellikleri baz katalizli reaksiyonların özellikleri ile karşılaştırmalı olarak Çizelge 1.10'da görülmektedir (Fukuda ve ark., 2001)

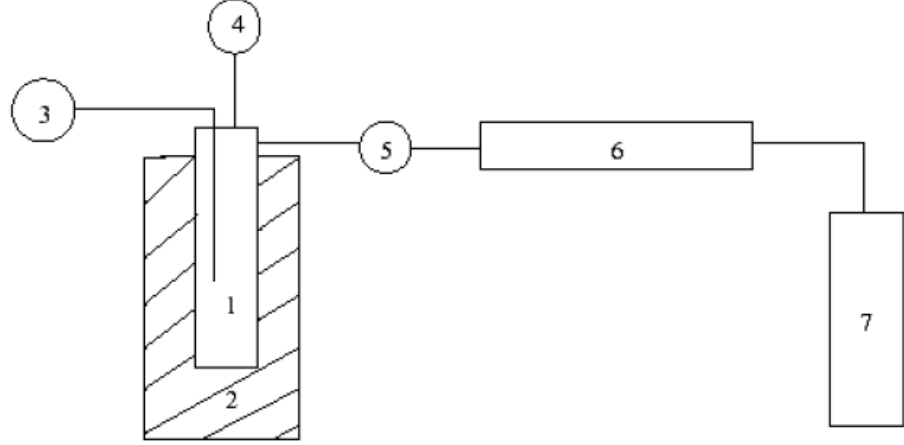
Çizelge 1.10. Alkali katalizi ester değişimi reaksiyonu ile lipaz enzimi katalizli ester değişimi reaksiyonlarının karşılaştırılması (Ma F., ve ark.,1999)

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

#### 1.3.4.4.Süper Kritik Sıcaklıkta Alkollerle Ester Değişimi Reaksiyonu

Bazik katalizli ester değişimi reaksiyonu; reaksiyon hızı, reaktiflerin ve yöntemin ucuzluğu gibi avantajlara sahip olması sebebiyle biyodizel üretiminde en yaygın olarak kullanılan yöntem olmasına rağmen, reaksiyon sonunda katalizörün ayrılması, sabunlaşma nedeniyle esterinin ayrılamaması ve saflaştırılmaması gibi sorunları da beraberinde getirir. Alkollerin süper kritik sıcaklıkta katalizörsüz olarak bitkisel yağlarla ester değişimi reaksiyonu bu sorunları büyük ölçüde azaltır. Metanolün kritik sıcaklık ve basıncı 512 K ve 8 MPa'dır (Demirbaş A., 2003). Süper kritik sıcaklıkta metanolün dielektrik sabitindeki düşme sebebiyle tek faz oluşur ve böylece bitkisel yağ ile metanol fazlarının ayrılmasından kaynaklanan problem ortaya çıkmaz. Bitkisel yağ ile metanol karışımının tek fazlı bir sisteme dönüşmesi reaksiyonun 2-4 dak. gibi çok kısa bir sürede gerçekleşmesini sağlar. Bunun ötesinde katalizör kullanılmadığı için biyodizelin saflaştırılması çok daha kolaydır (Zhou W.,2000). Tipik bir süper kritik metanol ester değişimi sistemi Şekil 1.13'de görülmektedir.

Bütün ester değişimi işlemleri 100 MPa ve 850 K'e dayanıklı, basıncı ve sıcaklığı aynı anda gösterebilen paslanmaz çelikten yapılmış bir silindirik reaktörde yürütülür. Bu reaktöre otoklav denir. Otoklav belirlenen miktarda bitkisel yağ ve metanolla doldurulur, ısıtılarak kritik sıcaklığa çıkarılır. Reaksiyon sonunda otoklav tekrar soğutulur ve içi boşaltılır ve içinde kalmış olabilecek maddeleri temizlemek için metanolla yıkama yapılır (Zhou W.,2000).



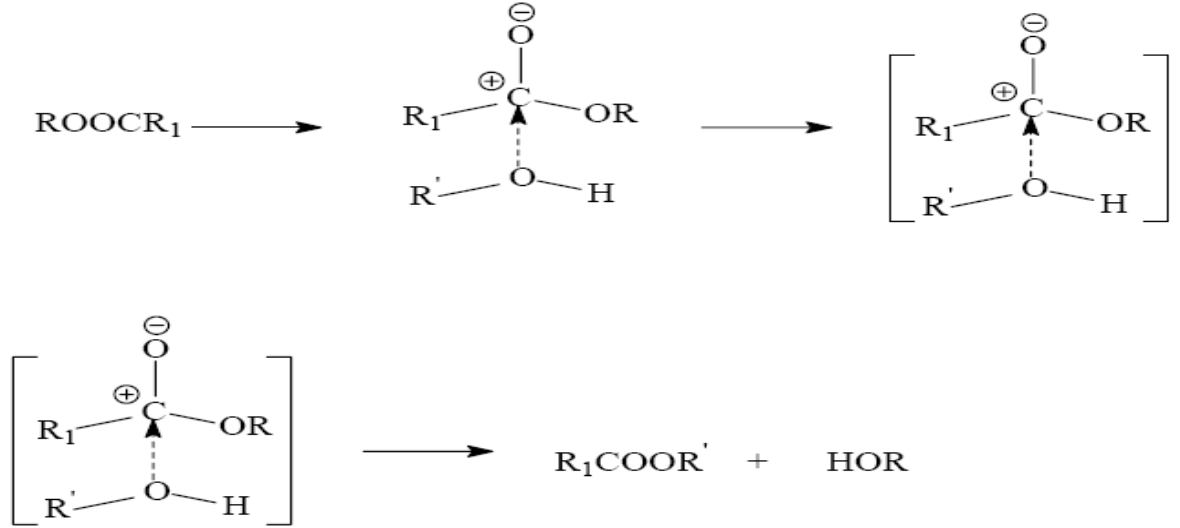
(1) otoklav (2) elektrikli ısıtıcı (3) sıcaklık göstergesi (4) basınç göstergesi  
(5) ürün çıkış aparatı (6) soğutucu (7) ürün toplama kabı

Şekil 1.13. Süper kritik sıcaklıkta ester değişimi reaksiyon düzeneği (Zhou W.,2000).

Süper kritik sıcaklıkta çalışmanın ana fikri, basınç ve sıcaklık arasındaki ilişkinin etkisiyle çözücünün (metanol) dielektrik sabiti, viskozite, yoğunluk ve polarite gibi özelliklerini reaksiyon için uygun hale getirmektir. Örneğin, kimyasal reaksiyonların en önemli parametresi olan iyoniklik, basınç artırılarak iyileştirilebilir. Bu yüzden bitkisel yağların süper kritik metanolla muamelesinde, metanolün reaktif olarak davranmasının yanında asidik katalizör gibi davranması da beklenir. Buna ek olarak süper kritik şartlarda metanolün dielektrik sabiti bitkisel yağın dielektrik sabitine çok yaklaştığı için homojen bir karışım meydana gelir. Bitkisel yağların süper kritik metanolde reaksiyon mekanizması, esterlerin süper kritik suda hidrolizi için geliştirilen mekanizma üzerine şekillendirilmiştir.

Süper kritik metanolde katalizsiz ester değişimi reaksiyonunun mekanizması Şekil 1.14'de görülmektedir. Basıncın etkisiyle alkol molekülü karbonil karbonuyla direkt olarak etkileşir. Süper kritik ortamda basınca ve sıcaklığa bağlı olarak hidrojen bağları metanolün serbest bir monomer gibi davranmasını mümkün kılacak derecede zayıflar.

Ester değişimi reaksiyonu metoksitin ürün olarak yağ asidi metil esteri ve digliserit meydana getirecek biçimde transferi ile sonuçlanır. Aynı yolu izleyerek digliserit monogliserite ve metil esterine ve oluşan monogliseritte tekrar bir mol metil esteri ve gliserine dönüşür (Saka ve ark., 2004)



$\text{ROOCR}_1$  : Trigliserit molekülü  
 $\text{R}_1$  : Uzun zincirli hidrokarbon  
 $\text{ROH}$  : Digliserit  
 $\text{R}'$  : Alkil (metil) grubu

Şekil 1.14. Süper kritik sıcaklıkta ester değişimi reaksiyonun mekanizması

Çizelge 1.11'da tüm ester değişim reaksiyonlarının özellikleri karşılaştırılmalı olarak verilmiştir.

Çizelge 1.11. Ester Değişim Reaksiyonlarının Karşılaştırılması

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

\* YAME: Yağ asidi metil esterine dönüşümü

## 1.4.BİYODİZEL

### 1.4.1. Biyodizel Nedir?

Biyodizel, biyolojik yağlardan üretilen motorine alternatif bir yakıttır. Biyodizel; bitkisel yağların yeni ya da kullanılmışlarından ve hayvansal yağlardan, yani her türlü biyolojik orijinli yağdan, kimyasal yöntemler yardımıyla yenilenebilir nitelikli sıvı haldeki bir biyo yakıttır.

Biyodizel, bitkisel yağlı tohumlardan (kanola, keten, pamuk, soya fasulyesi, yer fıstığı, kolza, hindistan cevizi ve palmiye bitkilerinden ) , kullanılmış atık kızartma yağlarından, hayvansal yağlardan ve her türlü biyolojik kökenli yağlardan bir katalizör eşliğinde kısa zincirli bir alkol ile (metanol veya etanol) reaksiyon sonucunda oluşan ve yakıt olarak kullanılan yağ asidi metil esterlerdir (Anonim (a), 2006). Diğer bir ifade ile biyodizel, bitkisel yağ asidi esterlerinin metanol veya etanol gibi basit alkollerle belirli koşullar altında reaksiyona girmesi ile elde edilen mono alkil esterlerdir.

### 1.4.2. Biyodizelin Tarihi Gelişimi

İnsanoğlunun kullandığı en eski biyokökenli ürün hint tohumu yağı (castorbean oil) olup, Mısırlılar bu bitkisel yağı lambalarda aydınlatma yakıtı olarak kullanmışlardır. Tarihte; Rudolph Diesel, 1893'te Almanya'da motorunun denemesini gerçekleştirmiş ve 1898'te Paris Dünya Fuarı'nda yer fıstığı yağını yakıt olarak kullanan motorunu sergilemiştir.

R.Diesel 1911'de "Bitkisel yağların motor yakıtı olarak kullanımının ülkelerin tarımının gelişiminin ciddi bir katkısı olacağını" ifade etmiş ve 1912'de "Bitkisel yağların motorlarda kullanımı günümüzde önemsiz görünebilir, ancak bitkisel yağlar zamanla petrol ve kömür katranı kadar önem kazanacak" demiştir (Knothe ve ark., 1996). Ancak, petrolün o yıllarda yaygınlığı ucuzluğu ve günümüzdeki gibi stratejik olmayışı nedeni ile bu uygulamadan vazgeçmiştir. Özellikle 1930'lu yıllardan itibaren bitkisel yağlar veya bunların karışımları üzerinde çalışmalar yapılmıştır. 1938 yılında yapılan bir çalışmada, soya yağı, hurma yağı ve pamuk yağından elde edilen yakıtların, petrol kaynaklı dizele göre yakıt tasarrufu sağladığı görülmüştür. Ancak, bütün bitkisel



yağlarda ortak olarak karbon tortusu oluşumu ve akma noktası problemleri gözlenmiştir. Daha sonra 1944 yılında %20 ve %40 keten tohumu yağı ve dizel karışımı denemiştir. Denemeler sonucunda, motorun yağlama yağında kirlenmeler olduğu tespit edilmiştir (Knothe ve ark., 1996). Biyodizel ise, ilk önce Güney Afrika'da II. Dünya Savaşı'ndan önce büyük güçlü motorlarda kullanılmış; daha sonra çevresel ve ekonomik sebeplerden dolayı tüm dünyada popüler olmuş ve uygulamanın başlatıcısı olan Rudolf Diesel'in doğum günü 10 Ağustos Dünya'da "Biyodizel Günü" olarak kutlanmaya başlanmıştır.

1980'de Brezilya'da, traktör motorlarında %10 bitkisel yağ – dizel karışımı herhangi bir değişiklik veya iyileştirme yapılmaksızın kullanılmış ve daha sonra bazı kısa dönemli uygulamalarda bu oran %50'ye kadar yükseltilmiştir (Knothe ve ark., 1996).

1982 yılında, %95 oranında filtre edilmiş kızartma yağı ve %5 oranında dizel yakıt karışımı üzerinde yaptığı çalışmada, ön ısıtma ve karıştırma uygulamıştır. Çalışma sonunda kömürleşme ve kurumlaşma görülmemiş, ancak filtreler ve yağlama yağında kirlilik tespit edilmiştir (Anonim (b), 2006).

1986 yılında %25 ayçiçek yağı %75 dizel karışımını denemiştir. Karışımın viskozitesi 40°C' de 4.88 cSt olarak bulunmuştur. (ASTM değeri 40°C' de 4 cSt' dir). Yapılan çalışmalarda karışımın uzun vadeli kullanımlara uygun olmadığı tespit edilmiştir (Anonim (b), 2006).

Biyodizel ismi ilk olarak 1992 yılında Amerika Ulusal SoyDizel Geliştirme Kuruluşu tarafından telaffuz edilmiştir.

Zaman zaman ortaya çıkan petrol darboğazları sırasında bitkisel yağların yakıt olarak kullanımı gündeme gelmişse de konuya ilişkin bilimsel çalışmalar 1970'lerdeki petrol krizi ile birlikte yoğunlaşmıştır.

ABD'de bitkisel yağların dizel yakıt alternatifi olabirliği üzerine yapılan çalışmalar hem üniversite hem araştırma enstitülerinde hem de John Dere International Harvester, Caterpillar ve Perkins gibi motor üreten büyük firmalar tarafından 1981, 1982 yıllarından itibaren süre gelmektedir (Işığür 1992).

1982'de Avusturya'da Tarım ve Orman Bakanlığının desteğiyle yürütülen araştırmalarda kolza yağı metil esterini iyi bir dizel yakıt alternatifi olabileceği ortaya konulunca ülkenin tarımsal fazlasını kolza ve ayçiçeği ekimi yönüne çevrilerek 2000

yılına kadar hem dizel alternatifini üretimine hem de kendi talebine yetecek ölçüde bitkisel yağ elde edilmesi öngörülmüştür.

Almanya bitkisel yağların alternatif dizel yakıtı olarak değerlendirilmesi konusunda önemli çalışmaların önderliğini yapmaktadır. Devlet destekli büyük projeler, uluslararası üne sahip otomobil fabrikalarının gerçekleştirdiği uygulamalar önemli sonuçlar vermiştir.

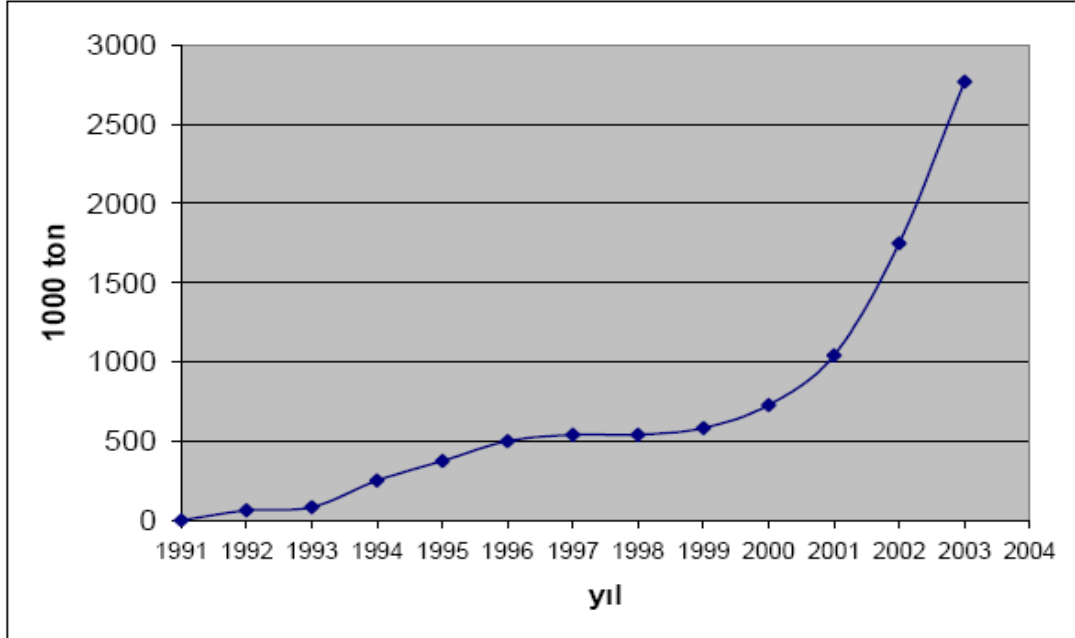
İtalya'da endüstriyel ölçüde üretilmeye başlayan biyodizel kolza, soya veya ayçiçeği yağı metil esteri esaslı bir yakıttır. "Diesel-bi" adı ile üretilip 19 Ağustos 1991 tarihinden itibaren İsviçre'de Zürih şehri belediye otobüslerinde kullanılmakta olan bu yakıt aynı zamanda çevre kirliliği testleri de uygulanmaktadır. Aynı yakıt İtalya, Almanya, Fransa ve Avusturya'da da çeşitli tip dizel motorlu taşıtlarda denenmekte, ayrıca Milano-İtalya'da bulunan Montedisan Holding genel müdürlük binası bu yakıtla ısıtılmaktadır (Işığigür 1992).

Çek Cumhuriyeti'nde 2003 yılına kadar 176 adet biyodizel dolum istasyonu açılmıştır. Skoda firması dizel motorlu Skoda Felica 1.9 D ve Skoda Octavia otomobilleri için biyodizel deposu adapte ederek otomobiller üretmiş ve piyasaya çıkarmıştır. Dizel yakıtta %22 katma değer vergisi uygulamasına karşın biyodizel sadece %5 katma değer vergisi uygulamış ve biyodizel 13-15 CZK' dizel yakıtını ise 20 CZK 'dan satmaktadır. (1 € = 30 CZK)

Günümüzde biyodizel üretimi artık ticari boyut kazanmış ve üretim miktarları hızla artmaktadır. Şekil 1.15'de Dünya'da biyodizelin üretimindeki artış yıllar itibariyle gösterilmiştir.

Türkiye'de alternatif yakıt konusu Cumhuriyetin ilk yıllarında gündeme gelmiştir. 1936 yılında Atatürk'ün hazırlattığı 2. Beş Yıllık Kalkınma Planı yakıtların ithal yolu ile sağlanmaması, ülkenin hammadde kaynaklarından faydalanılması öngörülmüştür. Ancak II. Dünya Savaşı ardından dünya ham petrol üretiminin artması, fiyatların düşmesi konunun ilgi görmemesine neden olmuştur. 1973 yılından sonra petrol fiyatlarındaki artış ve enerji krizleri sonucu bu konu çerçevesinde çeşitli girişimler olmuşsa da dizel yakıt alternatifini olarak bitkisel yağlardan yararlanma konusu çok az sayıdaki bilimsel çalışma ile sınırlı kalmıştır. 2003 yılında Enerji Bakanlığı Elektrik İşleri Etüt İdaresi Genel Müdürlüğü biyodizel konusunda çalışmaya başlamış ve tarlasında biyodizel üretmek maksadı ile aspir yetiştirmektedir. Enerji Bakanlığı

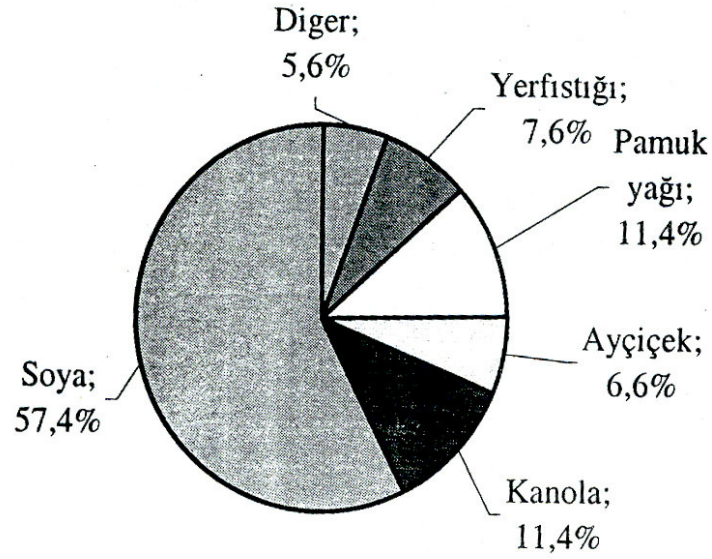
Elektrik İşleri Etüt İdaresi Genel Müdürlüğü 2001/ h kapasiteli bir biyodizel reaktörü yaptırarak biyodizel üretmeye başlamıştır ve bu reaktörü çeşitli fuarlarda sergileyerek tanıtımlar yapmaktadır



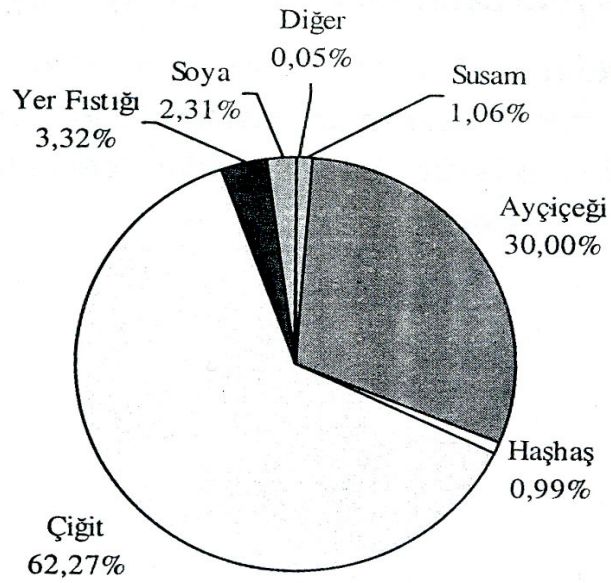
Şekil 1.15. Dünya’da biyodizel üretimi ( Körbitz, 2002)

### 1.4.3. Biyodizel üretimi için kaynaklar

Biyodizel ham bitkisel yağlardan, hayvansal yağlardan, kullanılmış atık kızartma yağlarından üretilmektedir. Ayrıca ham bitkisel yağların yemeklik yağ haline getirilmesi işlemi sonunda oluşan sabun stokları da biyodizel üretiminde kullanılabilir. Biyodizel üretiminde kullanılacak ham yağın, genel olarak yemeklik yağlar gibi rafinasyon, koku ve renk alma aşamalarından geçmesine gerek olmaması, biyodizel üretiminde maliyetleri azaltmaktadır. Bu kaynaklar içerisinde en büyük pay yağ bitkilerine aittir. Şekil 1.16. Dünya ve Şekil 1.17. Türkiye’de yağlı tohum üretimi yüzdeleri verilmiştir.



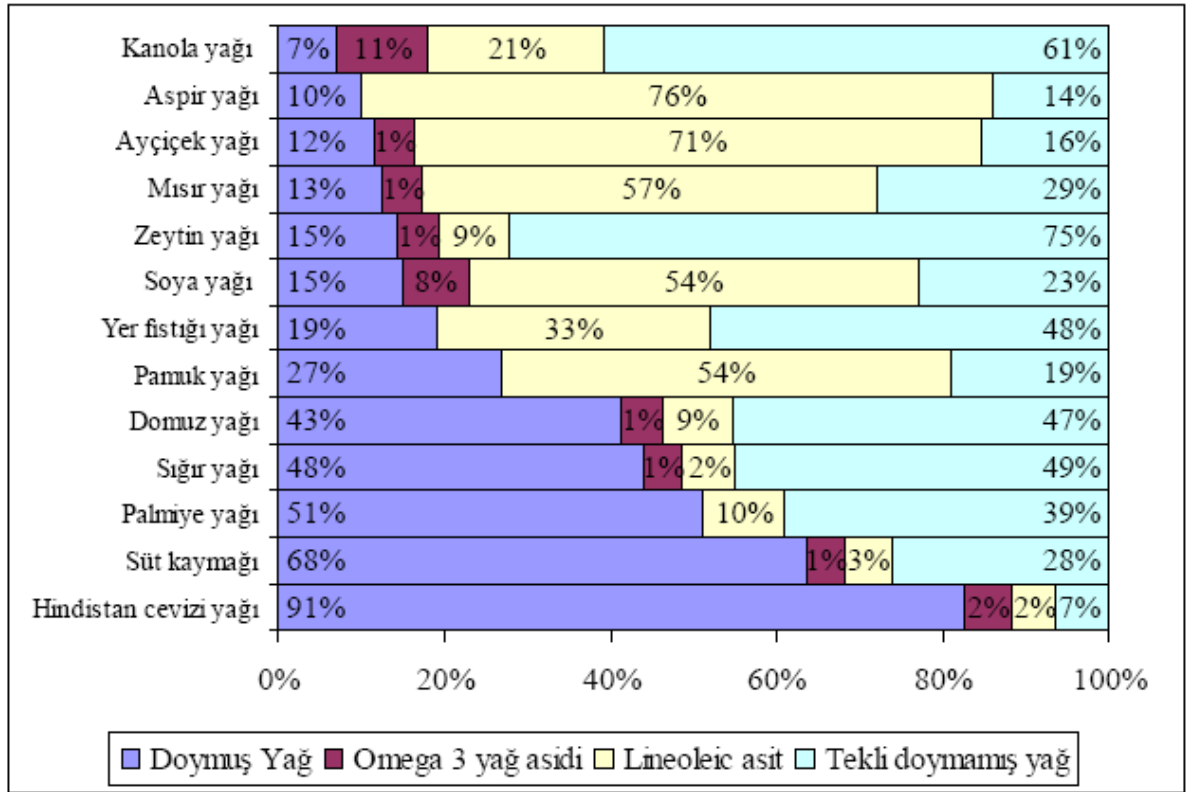
Şekil 1.16. Dünya yağlı tohum üretimi (Toplam 320,72 milyon ton) (Körbitz 2002)



Şekil 1.17. Türkiye'de yağlı tohum üretimi (Toplam 2136566 ton) (Anonymous 2005)

Biyodizelin üretilebileceği dünyanın farklı toprak ve iklim şartlarında yetiştirilebilen 50 nin üzerinde yağ bitkisi vardır. Biyodizel üretiminde kullanılan yağlar ve içerdikleri yağ asitleri oranı Çizelge 1.12' de verilmiştir.

Çizelge 1.12. Biyodizel üretiminde kullanılan yağlar ve içerdikleri yağ asitleri



Biyodizel hammadde kaynak seçimi;

- Ülkeye
- İklim şartlarına (İklimsel alanda elde edilebilirliği)
- Yüksek tohum elde etme oranı (kullanılan alan başına elde edilen tohum miktarı)
- İşlenebilirliği
- Yağ asidi kompozisyonuna
- Düşük miktarda serbest asit miktarına bağlıdır.

Bitkisel yağların çoğu trigliserittir. Kimyasal olarak trigliseritler gliserinin çeşitli yağ asitlerinin trigliseril esterleridir. Trigliseritlerin (veya yağ asitlerinin) yakıt için en çok rastlanılan türevi metil esterlerdir. Bunlar trigliseritlerin metanolla genellikle bazik bir katalizör varlığında metil ester ve gliserin vermek üzere transesterifikasyonu ile oluşur. Etil, propil ve bütil gibi diğer alkoller de ester oluşturmak üzere kullanılmışlardır.

Araştırma ve uygulamalar; kimyasal yapı olarak uzun, dallanmış ve tek çift bağlı yağ asitlerini içeren yağların uygun dizel alternatifi olduğunu ve artan doymamışlık

derecesinin setan sayısını olumsuz yönde etkilediğini ortaya koymuştur. Bu durum oleik asitçe zengin yağları ön plana çıkarmaktadır. Yüksek oleik asitli bitkisel yağlarda oksitlenme direnci daha iyidir. Her bir yağda yağ asidi zincirinin farklı tiplerinin oranı olarak yaygın bitkisel yağların kompozisyonu değişir. Bu zincirlerin oranları her bir akışkanın fiziksel özellikleri için anahtardır. Mono doymamış zincirler oksitlenme direnci için iyidir. Polidoymamış zincirler fakir oksitlenme direnci verir, fakat düşük sıcaklıkta davranış özelliğini iyileştirmektedir. Doymuş yağ asidi zincirinin düşük sıcaklık direnci çok azdır. Bu yüzden istenen yağ çoğunlukla mono doymamış ve polidoymamış zincirler ve minimum doymuş zincirlerin karışımına sahip olacaktır. Kanola % 58 monodoymamış % 36 polidoymamış ve % 6 doymuş zincire sahip bu tipte bir yağdır. Bunlar yağa kabul edilebilir oksitlenme direnci ve düşük sıcaklık performansı sağlarlar. Soya yağı aksine diğer mevcut yağlara göre önemli derecede daha az oksitlenme direnci sağlayan % 61 lif polidoymamış zincire sahiptir.

Yüksek oleik asitli ayçiçeği yağı gibi bir yağ, oksitlenme direncini artırmak için kullanılabilir. Yüksek oleik asitli ayçiçeği yağı, kanola yağından daha çok oksitlenme direncine sahiptir. Yağ hammaddeleri yağda bozulmayı başlatıcı etkenler yanında bozulma tepkimelerini önleyici veya yavaşlatıcı bileşenleri de içerirler. Hava oksijeni gibi dış etkenler nedeni ile yağda oksidasyon oluşumunu engelleyen bu maddeler doğal antioksidanlar olarak bilinirler. Oksidatif reaksiyonlarda bünyeye giren oksijen ana unsurlarla reaksiyona girmeden antioksidanlara bağlanarak bozulma engellenmiş olur. Bitkisel yağlarda en yaygın olarak bulunan antioksidan tokoferollerdir. Fındık yağında da oleik yağ asidi miktarı yüksektir. Ayrıca içerisinde bulunan yüksek miktardaki tokoferol maddesi uzun süre depolanmasına imkan sağlar.

Bu çalışmada kanola yağından biyodizel üretimi yapılmıştır. Bu yüzden sadece bu yağ ile ilgili bilgiler aşağıda verilmektedir.

#### **1.4.3.1 Kanola**

Kolza tohumlarının yağ miktarı yüzde 30–42 arasında değişmektedir. Kolza bitkisi toprak ve iklim koşulları bakımından fazla seçici olmadığı için ziraatı bütün dünyada yapılabilmektedir.

Kolza tohumu üretimin en yaygın olduğu ülkeler Çin, Hindistan, Pakistan, Japonya, İsveç, Polonya, Almanya, Şili, Fransa ve Kanada'dır. Genel olarak kolza yağı, yüzde

20–55 gibi yüksek orandaki erusik asit içeriği ile bilinen bitkisel kaynaklı bir yağ çeşididir. Ancak tohum ıslah çalışmaları ile erusik asit içeriği yüzde 0,1 değerine kadar düşürülebilmıştır. Bu tohumlardan elde edilen yağlar kanola yağı (canola oil) olarak bilinmektedir. Bu ürün Kanada tarafından 1956 yılında geliştirilen bir üründür. Kanola tohumu sifıra yakın erusik asit içeriği ve yüzde 41 yağ içeriği ile ayçiçeğine yakın bir tohumdur ( Karahan, 2005).

Kolzanın, erusik asit ve glukosinolat ihtiva etmeyen çeşitlerinin araştırmalar sonucu geliştirilmesi ve ıslah edilmesi ilkönce Kanada'da gerçekleşmiş ve bu nedenle oluşan türe kanola adı verilmiştir.

Kanola, tohumu ve yağı için üretilen bir bitkidir. Yağında erusik asit olanlar, insan beslenmesinde kullanılmaktadır. Başta Almanya ve Fransa olmak üzere çoğu AB ülkelerinde kullanılmaktadır.

Kanada ve Almanya gibi ülkelerde, margarinin temel elemanı kanola olmuştur. Kanola küspesinde % 30'un üzerinde protein vardır ve bu nedenle iyi bir hayvan yemidir. Bir hektar araziden 2700–3000 kg civarında kanola tohumu alınabilmektedir (Ögüt ve Oguz 2005). Ayrıca kışlık kanola bitkisi nisan ayından hasadının yapılacağı temmuz ayına kadar dört ay boyunca çiçekli olmasından dolayı arıcılık ve bal sektörü için de önemli bir bitkidir (Süzer 2004).

Ülkemizde rapiska, rapitsa, kolza isimleriyle de bilinen kanola, kışlık ve yazlık olmak üzere iki fizyolojik döneme sahip bir yağ bitkisidir.

Kanola danesinde bulunan % 38–50 yağ ve %16–24 protein ile önemli bir yağ bitkisidir. Eskiden kolza olarak isimlendirilen çeşitler % 45–50 oranındaki erusik asit içeriği ıslah çalışmaları ile % 0 düzeyine düşürülmesi sonucu bitkinin tekrar bitkisel yağ ihtiyacı için yeniden üretime alınmasını sağlamıştır.

Kanola değerli küspesi ve hektar başına 1000 kg'ı aşan yağ verimi ile dünya yağ piyasasında ticari açıdan çok önemli bir yere sahip olmakla birlikte, içerdiği doymuş ve doymamış yağ asitlerinin oranları ve yapıları itibarı ile biyodizel üretimine en uygun hammaddelerden biridir. Dünya biyodizel üretimi hammaddelerinin yaklaşık %84'lük bölümünü kanola yağı oluşturmaktadır (Körbitz 2002).

Kanola tohumları küremsi şekilli, kahverengi ve siyah renkte, %25–50 arasında yağ, %16–34 arasında ham protein ve %15–24 arasında da karbonhidrat içermektedir.

Diğer özellikleri; ( Karahan, 2005).

- Mono doymamış hidrokarbon (oleik asit) içermektedir.
- Az miktarda doymuş ve çoklu doymamış hidrokarbon içermektedir.
- Yanma karakteristikleri iyidir.
- Oksidasyon kararlılığı iyidir
- Soğuk akış özellikleri iyidir

#### 1.4.4. Biyodizel Üretim Yöntemleri

Bitkisel veya hayvansal yağlardan transesterifikasyon reaksiyonu (alkoliz) ile biyodizel elde edilmektedir. Transesterifikasyon reaksiyonu ile biyodizel üretimi iyi bilinen bir yöntemdir ve yaygın olarak transesterifikasyonla biyodizel üç şekilde üretilebilir:

- Yağın baz bir katalizör ortamında, alkolle transesterifikasyonu
- Yağın direkt asit katalizör ortamında, metanol ile esterifikasyonu
- Yağın asit katalizör ortamında, önce yağ asitlerine daha sonra alkil esterlerine dönüştürülmesi.

Biyodizel üretiminin esası bitkisel yağın içerisindeki esterle gliserini ayırma işlemidir. Transesterifikasyon işlemi esnasında bitkisel yağdaki gliserin komponentleri, alkolle yer değiştirir. Ayrıca esterleşme reaksiyonunda yan ürün olarak di ve monogliseritler, reaktan fazlası ve serbest yağ asitleri oluşur. Biyodizel üretiminde bitkisel yağlar(palm, kolza, ayçiçek, soya vb. ve kullanılmış kızartma yağları) ve hayvansal yağlar kullanılabilir. Üretim teknolojisinde zorluk bulunmamaktadır. Üretimdeki en önemli nokta biyodizelin saflık derecesidir. Bu nedenle rafinasyon aşaması önem kazanmaktadır. Biyodizel %99 değeri üzerinde saf üretilmelidir.

Biyodizel üretiminin çeşitli metotları olmakla birlikte günümüzde en yaygın olarak kullanılan yöntem transesterifikasyon yöntemidir. Bu yöntem ile biyodizel üretiminde aşağıdaki işlem basamakları takip edilmektedir.

Kullanılmış atık kızartma yağ kullanılacaksa titrasyon işlemi yapılır, yeni yağ kullanılacaksa bu işleme gerek kalmaz. Belirlenen miktardaki ham yağ alınarak reaktöre pompa vasıtası ile gönderilir.

**1. Alkol ve katalizörün karıştırılması:** Bu işlemde alkol olarak metil alkol ya da etil alkol kullanılır. Biyodizel üretiminde metil alkol, daha dengeli bir reaksiyon sağladığı için etil alkole göre daha çok kullanılır. Ayrıca metil alkol, bitkisel yağ içerisindeki



sudan, etil alkole göre daha az etkilenir. Etil alkol, metil alkole göre daha az toksik etkiye sahiptir ve yenilenebilir kaynaklardan sürekli olarak üretilebilir. Ülkemiz şartlarında şeker pancarından, şeker üretiminden geriye kalan melastan etil alkol üretimi yapılmaktadır. Ayrıca reaksiyonda kullanılacak etil alkol miktarı, aynı yağ miktarı için metil alkolden daha fazla olmaktadır. Yine kullanılacak etil alkolde, metil alkol gibi %100 saflıkta olmalıdır.

Trigliseriti parçalamak için katalizör kullanılır. Bu işlem için, NaOH ya da KOH kullanılmaktadır. NaOH piyasada kostik soda olarak bilinir ve daha çok granül halde bulunur. Biyodizel üretiminde kullanılacak kostik saf olmalıdır. KOH, NaOH'a göre biraz daha az toksik etkiye sahiptir. Biyodizel üretiminde katalizör olarak KOH kullanıldığında gliserinin içerisinde bulunan potasyum, potasyum fosfatlı gübrenin bileşenidir. Katalizör deri, göz ve akciğerlere zarar verebilir. Reaksiyonda serbest kalan esterler, alkolle birleşir. Katalizör maddeler ise gliserinle birleşir. Bitkisel yağ asit karakterlidir. Alkol ve katalizör ise baz karakterlidir. Biyodizel reaksiyonunda kullanılan katalizörün miktarı, bitkisel yağın pH değerine bağlı olmaktadır. Bitkisel yağın bünyesinde bulunan yağlar asit karakterli olduğu için yağ asiti olarak adlandırılırlar.

Tipik katalizör olarak kullanılan NaOH ya da KOH alkol içerisinde karıştırıcı kullanılarak çözülür. Biyodizel üretiminde kullanılacak olan hammaddenin serbest yağ asidi oranı reaksiyonun sonucu açısından önemli bir parametredir. Kullanılmış atık kızartma yağının serbest yağ asit oranı yeni yağa göre daha fazladır.

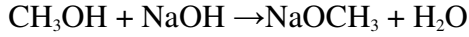
Serbest yağ asidi oranının fazlalığı, bitkisel yağın jelleşme sıcaklığını artırır. Biyodizel üretiminde, serbest yağ asitlerini ortadan kaldırmak önemli bir ihtiyaçtır. Kullanılmış atık kızartma yağının serbest yağ asit oranı yeni yağa göre daha fazla olduğu için, bu durumda nötralizasyon amacı ile daha çok katalizör kullanılır (Çıldır ve ark., 2006) . Transesterifasyon işlemi baz katalizöründe olabileceği gibi, asit yada enzim katalizörlüğünde de olabilir. Bazik reaksiyonda katalizör olarak sodyum hidroksit veya potasyum hidroksit kullanılır. Asidik reaksiyonda ise katalizör olarak sülfirik asit kullanılır. Enzimatik reaksiyonun katalizörü ise lipazlardır. Uygulamada ticari biyodizel üretiminde en yaygın yöntem ise bazik katalizör kullanımınıdır. Bazik katalizör kullanımının esas gerekçesi reaksiyonun asidik katalizör kullanımındaki reaksiyona göre daha hızlı olmasıdır. Yapılan araştırmalara göre 60 °C de yağın % 1'i oranında

sodyum hidroksit kullanıldığında, yağ-metil alkolün, 6:1 lik mol oranında bir saat içinde %95 oranında metil estere dönüşümü gözlenirken, 30:1 lik yağ-metil alkol mol oranında % 1 lik sülfürik asit kullanıldığı durumda 65 °C de 60 saatte % 90 lık metil ester dönüşümü olduğunu göstermektedir. Bazik katalizör kullanımında reaksiyonda yağ-alkol oranı, yağ içerisindeki su, serbest yağ asitlerinin oranı ve reaksiyon süresi gibi parametreler etkili olmaktadır. Yine yapılan araştırmalar yağ/alkol oranı bazik katalizör kullanımı için 6:1'lik oran tavsiye edilirken, serbest yağ oranının da %2 yi geçmemesi gerektiği ifade edilmektedir(Çıldır ve ark., 2006) .

Bazı araştırmacılar ise bazik katalizör kullanımında reaksiyonu hızlandırmak için tetrahidrofuran kullanımını önermektedirler. Bazik katalizör kullanımıyla 23°C de 6:1'lik mol oranında yağ-alkol kullanımında , % 1.3 lük sodyum hidroksit ve 5:4 lük tetrahidrofuran-metil alkol kullanımında 20 dakikada %90'lık dönüşüm oranı sağlanabilmiştir. Ancak reaksiyon sonunda THF'yi ayırmak karmaşık bir işlemdir.

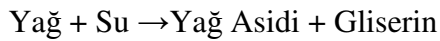
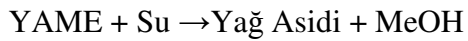
Serbest yağ asidi veya su seviyesinin yüksek olması sabun oluşumu ve gliserin yan ürünün alt akım olarak ayrılması problemlerine neden olabilir. Alkali katalizör kullanabilmek için:

Ortamda su bulunmamalı



Alkol susuz olmalı, yağ susuz olmalı (% 0.1 - 0.5)

Ortamda su bulunması halinde



Yağın Serbest yağ asidi içeriği düşük olmalı (% 0.2 – 0.5)



Oluşan su katalizörü zehirler, yağ asidi oluşturur.

Sabun ise YAME ve gliserin fazlarının ayrılmasını zorlaştırır.

Katalizör miktarı yağın % 0.5 – 1 arası olmalıdır (Çıldır ve ark., 2006) .

Reaksiyon, alkol+ katalizör karışımı kapalı reaksiyon kabının içerisine atılır ve ham yağ eklenir. Bu aşamadan itibaren sistem atmosfere, alkol kaybını önlemek için tamamen kapalıdır. Reaksiyon, alkolün kaynama noktasının hemen üstünde bir sıcaklıkta( 71°C (160° F) civarı) tutulur. Tavsiye edilen reaksiyon süresi ortam sıcaklığında 4-8 saat, 60°C sıcaklıkta ise 1-2 saattir. Daha fazla sıcaklık da daha hızlı ancak daha basınçlı reaktör gereklidir.

**2. Ayırma**, reaktörde karıştırıldıktan sonra karışım dinlenme tankına alınır. Dinlendirme tankında bekleyen karışımda faz meydana gelerek altta gliserin üstte biyodizel birikir. Her ikisi de reaksiyonda kullanılan alkol fazlası içermektedir. Karışım bazen ilk adımda nötrale edilir. Gliserin fazının yoğunluğu, biyodizel fazıninkinden çok daha fazla olduğundan bu iki faz gravite ile ayrılabilir ve gliserin fazı çöktürme kabının dibinden kolayca çekilebilir. Yüksek voltaj verilmesi ya da soğutma ile her iki fazında ayrışması sağlanır.

**3. Alkolün uzaklaştırılması**, gliserin ve biyodizel ayırma işleminden sonra, fazla alkol miktarı ani flaş buharlaştırma ya da distilasyon prosesi ile ortamdan uzaklaştırılır ve reaksiyon karışımı nötrale edilir. Bir başka yöntemde ise alkol ortamdan, gliserin ve biyodizel ayrıştırılmadan uzaklaştırılır. Her iki durumda da alkol distilasyon kolonu kullanılarak geri kazanılır ve tekrar kullanılır. Alkol içerisine su kaçmamasına dikkat edilmelidir (Anonim (c), 2006).

**4. Gliserinin nötralizasyonu**, Biyodizel üretim reaksiyonundan arta kalan gliserin yan ürünü, kullanılmamış katalizör ve bir asit ile nötrale edilmiş sabunlar içerir ve ham gliserin olarak depolanmak üzere depolama tankına gönderilir. Bazı durumlarda bu fazın geri kazanılması sırasında oluşan tuz, gübre olarak kullanılmak üzere geri kazanılır. Pek çok durumda tuz gliserin içerisinde bırakılır. Su ve alkol ayrılarak %90 saf gliserin elde edilir ve ham gliserin olarak kullanılır. Birçok gelişmiş yöntem kullanılarak gliserin %99 ve daha fazla saflığa damıtılarak kozmetik ve ilaç alanında kullanılır (Anonim (c), 2006).

**5. Yıkama işlemi**, gliserinden ayrılan biyodizel kalan katalizör ve sabunların atılması için ılık su ile yıkanır. Bu işlem sonunda sarı görümlü, viskozitesi petrole benzer

biyodizel elde edilir. Bazı proseslerde biyodizel damıtılarak renksiz bir görünümde elde edilebilir. Biyodizel üretiminden sonra reaksiyona girmemiş alkol, katalizör ve gliserini uzaklaştırmak için su ile yıkama yapılır. Gerçi reaksiyona girmemiş alkol oranı 50000–10000 ppm civarındadır ve bu yakıtın enerji değerini artırdığı için motor için bir avantajdır. Ancak sentetik malzemeden yapılmış yakıt donanımı elemanları alkolden zarar görebilir. Ayrıca alkol, biyodizelin parlama noktasını ve setan sayısını düşürür. Yıkama işlemi ile alkol miktarı 2000 ppm e düşürülür.

Reaksiyon tamamlandıktan sonra üretilen biyodizelin kalite testi; ASTM 6751, DIN E65606 ve EN 14214'e göre yapılmaktadır. Ancak bu pahalı bir işlemdir ve her zaman imkan dahilinde olmayabilir. Bu nedenle birkaç basit testle, kalite hakkında fikir edinilebilir (Anonim (c), 2006). Bu testler aşağıdaki gibidir;

### **Gözle Muayene**

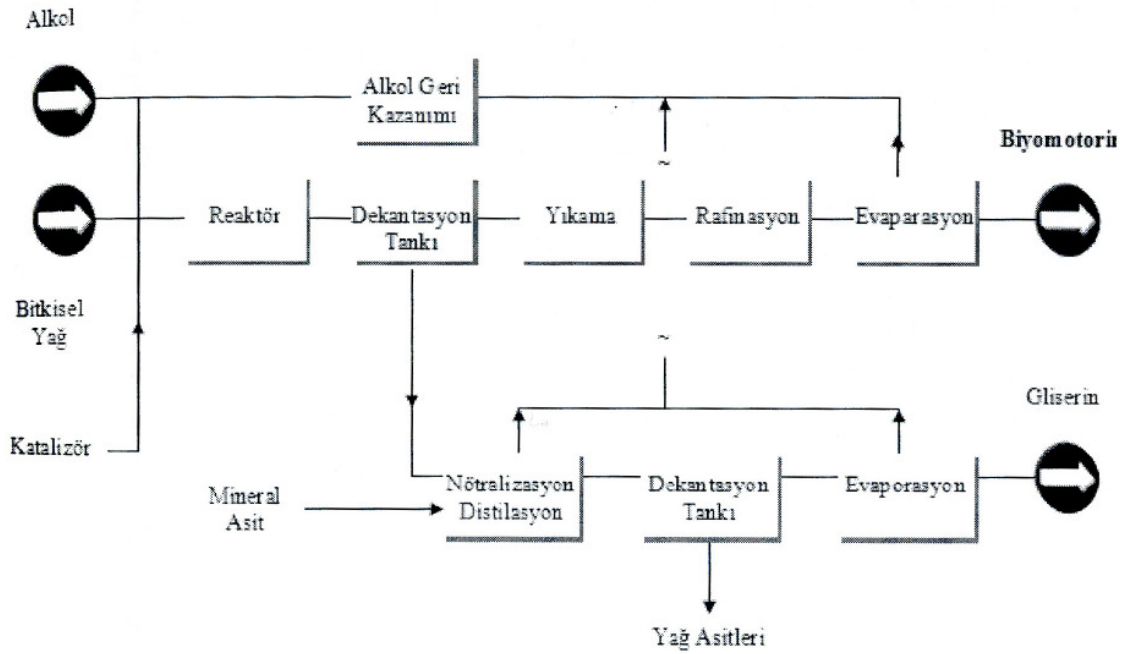
Reaksiyon sonucunda iki farklı faz görülüyorsa reaksiyon başarılıdır. Üstte bulunan ve alttaki tabakadan daha açık renkli olan ve miktar oranı % 80 –90 arasındaki tabaka biyodizeldir. Alttaki tabaka % 10- 20 oranındadır. Alttaki tabaka, üsttekenden daha koyudur. Bu tabaka gliserin katalizör ve alkol karışımıdır. Şayet karışım homojen bir jel halinde ise reaksiyon başarısızdır.

### **Bulutlanma Ve Jelleşme Noktası**

Biyodizelin soğuk iklim şartlarındaki donma karakteristiğinin dondurucu ya da soğutucu yardımıyla basit bir testle belirlenmesi gerekir. Dondurucudan dışarıya alınan biyodizelde her bir dakikada sıcaklık ölçülür ve bulutlanma durumuna bakılır. Şayet biyodizel kristal bir şekil almaya baslarsa, bulutlanma noktasına ulaştığı, jel haline dönüşürse jelleşme noktasına ulaştığı anlaşılır.

### **Özgül Ağırlık**

Biyodizelin özgül ağırlığı, motordaki performansı hakkında bilgi vermektedir. Çünkü özgül ağırlık viskozite ile ilgilidir. ASTM standardına göre biyodizelin özgül ağırlığı 15°C'de 0,9 g/cm<sup>3</sup>'den fazla olmamalıdır. Yine kinematik viskozitesi 40°C'de 6 mm<sup>2</sup>/s'dan fazla olmamalıdır. Eğer özgül ağırlık 0,9 g/cm<sup>3</sup>'den fazlaysa reaksiyonda problem var demektir. Biyodizelin özgül ağırlığı 0,860–0,900 g/cm<sup>3</sup> arasında olmalıdır.



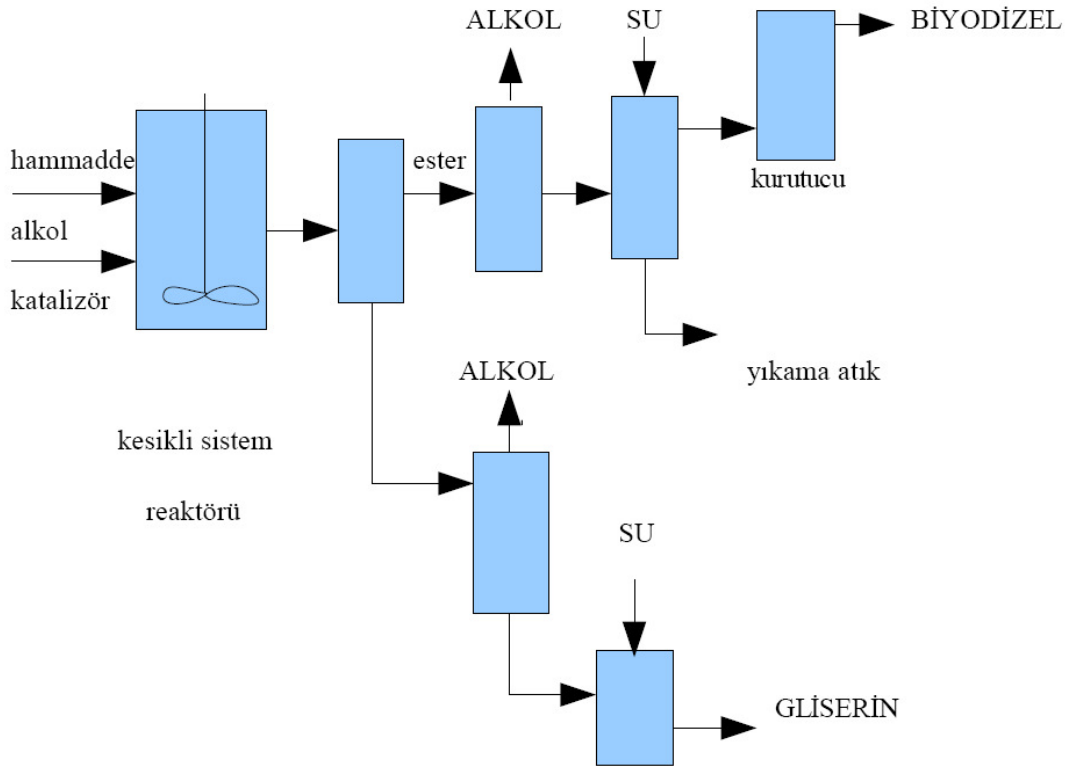
Şekil 1.18. Transesterifikasyon reaksiyonu genel şeması

#### 1.4.4.1. Biyodizel Üretim Sistemleri

Biyodizel üretiminin çeşitli metotları olmakla birlikte günümüzde en yaygın olarak kullanılan yöntemin transesterifikasyon yöntemi olduğunu daha önce belirtmiştik. Ticari biyodizel üretiminde farklı sistemler uygulanmaktadır. Genel olarak biyodizel üretim tekniği olarak kesikli, yarı kesikli ve sürekli üretim yöntemleri uygulanmaktadır. İlk yatırım maliyeti açısından kesikli sistem en ucuzu olmasına rağmen üretim maliyeti açısından en pahalısıdır. Çünkü üretim sırasında elde edilen gliserinin saflığı %50 mertebesinde olup, önemli bir ticari değeri bulunmamaktadır. Ayrıca EN 14214 standardına (Avrupa standardı) uygun biyodizel üretmek her zaman mümkün olmamaktadır.

##### 1.4.4.1.1 Kesikli Sistem

Biyodizel üretiminin en basit ve ilk yatırım maliyeti en az olan metodu karıştırıcılı tank reaktörlerden oluşan kesikli sistemdir. (Şekil 1.19)



Şekil 1.19 Kesikli Sistem Biyodizel Üretim Şeması

Bu sistemde alkol/trigliserit oranı 4:1 ile 20:1 (mol/mol) arasında kullanılmaktadır. En yaygın kullanılan oran 6:1'dir. Proses sıcaklığı 25°C ile 85°C arasında olmakla birlikte genellikle 65°C olarak tanımlanmıştır. Bu sistemde en çok kullanılan katalizör sodyum hidroksittir. Muhakkak ki potasyum hidroksit de tercih edilebilir. Tipik katalizör oranları %0,3 ile %1,5 arasındadır. Reaksiyon başlangıcından önce alkol ve katalizörün karıştırılması ve homojen denge sağlandıktan sonra yağ ile reaksiyona girmesi ana prosedürdür (Gerpen ve ark., 2004).

Bazı sistem dizaynlarında, oluşan ester içeriğini %94-%96 mertebelerine çıkarmak için çift reaksiyon tasarlanabilmektedir. Reaksiyon sıcaklıkları ve alkol/yağ oranı artırıldıkça reaksiyon verimliliği artmaktadır. Kesikli sistemlerde reaksiyon zamanları 20 dakika ile 60 dakika arasında seçilebilmektedir. Sistemde öncelikle yağ reaktöre alınır. Bu esnada susuz alkol ve katalizör karışımı hazırlanır. Karışım reaktöre alınır ve belirlenen reaksiyon süresince karıştırıcılı ve ısıtıcılı tankta belirlenen reaksiyon sıcaklığında ve süresinde reaksiyon gerçekleştirilir. Reaksiyon sonucunda karıştırma işlemi durdurulur. Ester ve gliserin ayırma işlemi hemen reaksiyon sonunda

başlamaktadır. Tam bir ayrışma için yeterli miktarda bekletildikten sonra, alt faz olan gliserin, sistemden ayrılarak başka bir toplama ünitesine ayrılır. İsteğe bağlı olarak bu ünite de gliserin içerisindeki alkol geri kazanılarak tekrar işletme kullanımına verilir. Reaksiyona girmemiş alkol bazı işletmelerde hemen reaksiyon sonunda kazanılabilmektedir. Alkol, buharlaştırma ya da flaş ünitesiyle geri kazanılır. Reaksiyon sırasında alkolün susuz olması önemli olduğu için geri kazanılan alkoldeki su moleküller elekler vasıtasıyla alınmalıdır. Gliserin ayrıldıktan sonra, nötralizasyon işlemleri için ester pompalar vasıtasıyla yıkama ünitesine alınır. Yumuşak ılık su ile yıkama işlemi yapılır.

Sistem içerisinde kalan atık alkol ve tuz, yıkama işlemi ile sistemden alınır. Kesikli sistemlerde bazı zamanlar asitli yıkama tercih edilmektedir. Bu işlem ortamda bulunan alkol ve tuzların daha etkin bir şekilde dışarı atılmasını sağlar. Aksi takdirde 2 hatta 3 yıkama işlemi mevcut tesislerde uygulanmaktadır. Yıkama sonrası ester kurutma tankına alınır ve burada ester içerisinde kalan su, buharlaştırma yoluyla sistemden atılır. Ülkemizdeki tesislerde kurutma işlemi 120 °C- 130 °C civarlarında gerçekleştirilmekte bu da biyodizel kalitesini düşürmektedir. Kurutma işlemi vakum altında yapılarak 80 °C- 90 °C'de süreç tamamlanmalıdır. Kurutma işlemi sonucunda elde edilen biyodizel stok tanklarına sevk edilir (Anonim (a), 2006).

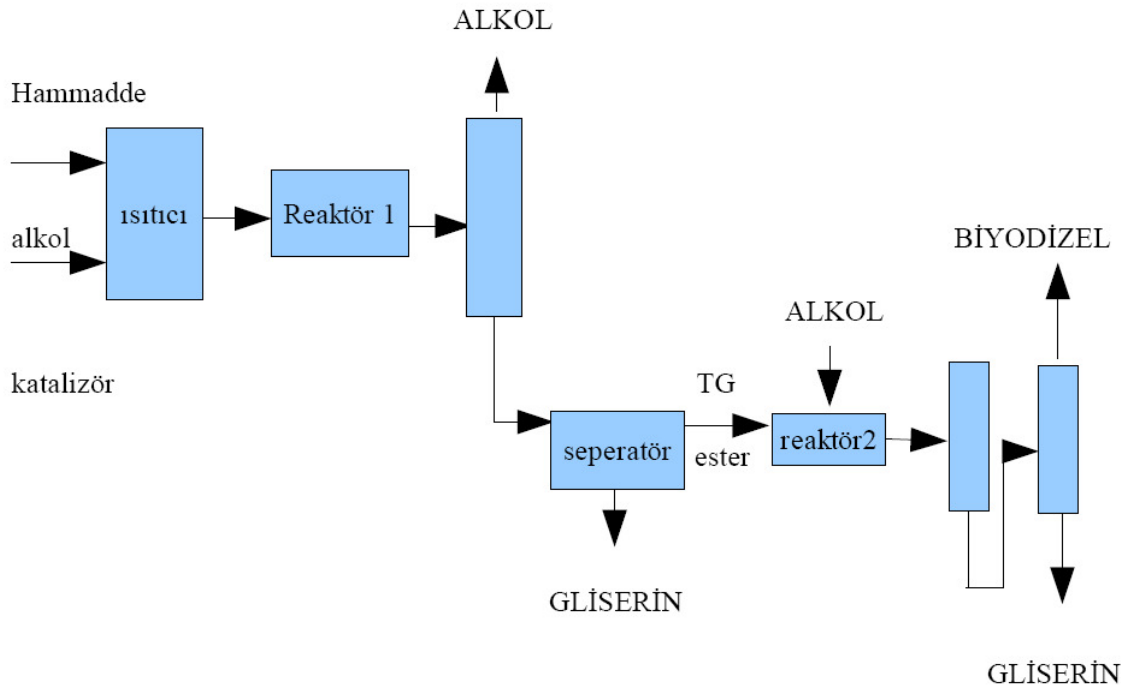
#### **1.4.4.1.2. Yarı Kesikli Sistem**

Yarı kesikli sistem kesikli sistemin modernleştirilmiş halidir. İlk yatırım maliyeti, kullanılan seperatörler nedeniyle kesikli sisteme nazaran daha yüksektir. Üretilen biyodizel kalitesi EN 14214 standardını karşılamakla birlikte üretilen gliserinin saflığı %60 - %70 mertebesindedir. Gliserin saflaştırma ünitesi ilavesi ile saflığı %85 mertebesine çıkarmak mümkündür. Yarı kesikli sistem günlük biyodizel kapasitesi en fazla 50–60 ton olan tesisler için uygun olmakla birlikte, özellikle günlük üretim kapasitesi 100 tonun üzerindeki tesisler için önerilmemektedir. Yarı kesikli biyodizel üretim prosesinde, reaktörde esterleştirilen yağ ve metoksit karışımı seperatöre gönderilir. Seperatörde yoğunluk farkından dolayı gliserin ve biyodizel fazları ayrılır. Seperatörden ayrılan biyodizel, içerisinde kalan alkolden arındırılmak üzere bir geri kazanım tankından geçirilir. Daha önce bahsedildiği gibi alkol geri kazanımı isteğe bağlı olarak gliserinden de kazanılabilir. Ya da yine reaksiyon işlemi gerçekleştirildikten

sonra reaktörden alkol kazanımı yapılabilir. Böylelikle seperatöre giren gliserin ester fazlarında alkol bulunmaz. Alkolden arınmış olan biyodizel sırasıyla yıkama ve kurutma işlemlerine tabii tutulur. Kurutma işleminde de biyodizelin içerisinden suyu uzaklaştırmak için ikinci bir seperatör de bazı sistemlerde tercih edilmektedir. Son ürün olarak çıkan biyodizel kullanıma hazırdır (Anonim, Kasım 2006).

#### 1.4.4.1.3. Sürekli Sistem

Biyodizel üretim teknikleri arasında en popüler sistemdir. Sürekli karıştırıcılı tank reaktörlerin seri bağlanmasıyla oluşan prosestir.(şekil 1.20)



Şekil 1.20 Sürekli Sistem Biyodizel Üretim Şeması

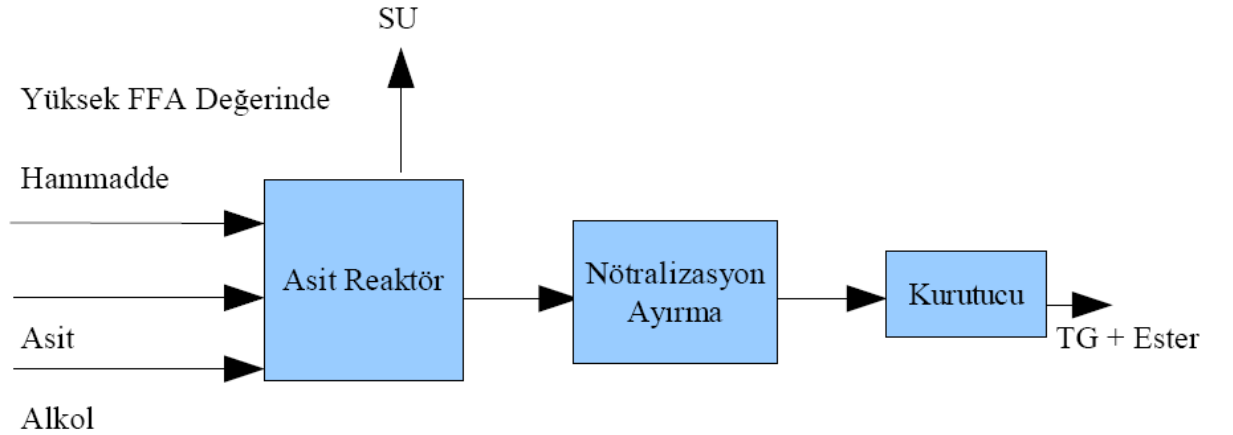
İşlenecek olan hammadde önce ilk reaktöre gelir burada işlendikten sonra seperatörden geçer ve ikinci reaktöre girer. Burada reaksiyon daha hızlı gerçekleşir ve %98 dolaylarında esterleşme meydana gelir. Biyodizel üretim aşamalarında birkaç çeşit karıştırma yöntemi kullanılmaktadır. Hareketsiz mikserler, pompalar vasıtasıyla da karıştırma işlemi gerçekleştirilebilir. Bu tip karıştırıcıların yerine, reaktörün tank



şeklinde değil de, tüp şeklinde olması sürekli sistemin özelliğidir (Harvey ve ark., 2003). Reaksiyon karışımı, tüp şeklindeki kanallardan geçerken aynı zamanda karışım gerçekleşir. Böylelikle seri bağlanmış tank reaktör görevi görür. Sürekli sistemde reaksiyon zamanı normal karıştırıcılı sisteme göre oldukça kısadır. Reaksiyon veriminin yüksek olması için bu tarz sistemlerde yüksek sıcaklık ve basınç uygulaması tercih edilmektedir. Reaksiyon sonrasında ürün yıkama ve kurutma işlemlerine tabi tutulmaktadır.

#### 1.4.4.1.4. Yüksek Serbest Yağ Asitli Sistemi

Normal katalizörlü sistemlerde, yüksek serbest yağ asidi değerine sahip hammaddeler, katalizör eşliğinde reaksiyona girdiğinde sabun oluşumu meydana gelir. Kabul edilebilir serbest yağ asidi (FFA) değeri %2'den az olması gerekmektedir. Özellikle tercih edilen değer ise %1'in altındaki değerlerdir. Bazı durumlarda ön esterleştirme olarak adlandırılan asit esterifikasyonu uygulanmaktadır. (Şekil 1.21)



Şekil 1.21. Yüksek Serbest Yağ Asitli Biyodizel Üretim Yöntemi

Bazı düşüncelere göre yüksek serbest yağ asitli mamullerde serbest yağ asitlerini yok etme ya da asit esterifikasyon ünitesinde ayırma işlemi ile arıtmada bu sistem tercih edilmektedir. Mamule kostik eklenir ve sonuç olarak oluşan sabun merkezkaç etkisi kullanılarak atılır. Buna kostik ayırma da denmektedir. Bazı trigliseritler kostik

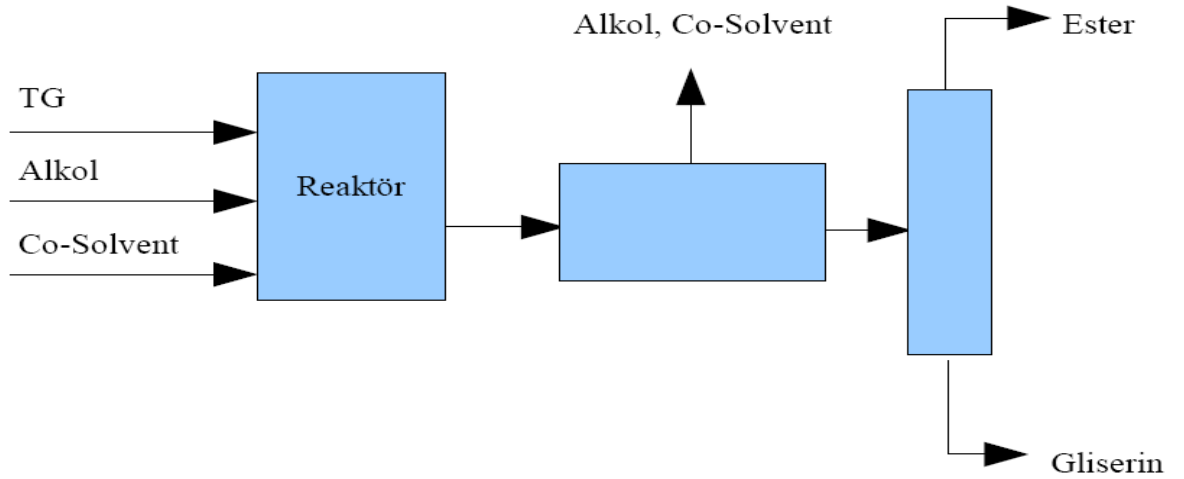
ayırışma esnasında sabunla beraber kaybedilir. Sabun karışımı asitle etkileştirilerek yağ asitleri ve ayırma tankında kaybedilen yağlar geri kazanılır. Arıtılmış yağlar kurutulur ve transesterifikasyon için gerekli prosese gönderilir. Bu durumda atılan serbest yağ asitlerini boşa harcamaktansa, asit esterifikasyon prosesiyle metil esterine dönüştürülebilir.

Daha önce belirtildiği gibi asit kataliz prosesi FFA değeri yüksek olan yağların direk esterifikasyonunda kullanılır. Özellikle donyağı ve içyağı yüksek FFA değerlerine sahip hammaddelerdir. Muhakkak suretle daha ucuza temin edilebilmektedir. FFA değerleri %15 civarlarında olan hammaddelerin doğrudan asit esterifikasyonunda, reaksiyon esnasında su ortamdan atılmalıdır. Bunun yanında serbest yağ asidi oranı 20:1 ile 40:1 oranları arasında alkol kullanımı gerektirmektedir. Proses uygulamasına uygun olarak bu sistemin oldukça fazla asit katalizör tüketeyeceği de unutulmamalıdır (Gerpen ve ark., 2004)

#### **1.4.4.1.5. Katalizörsüz Sistem**

##### **1.4.4.1.5.1. Biox Sistem**

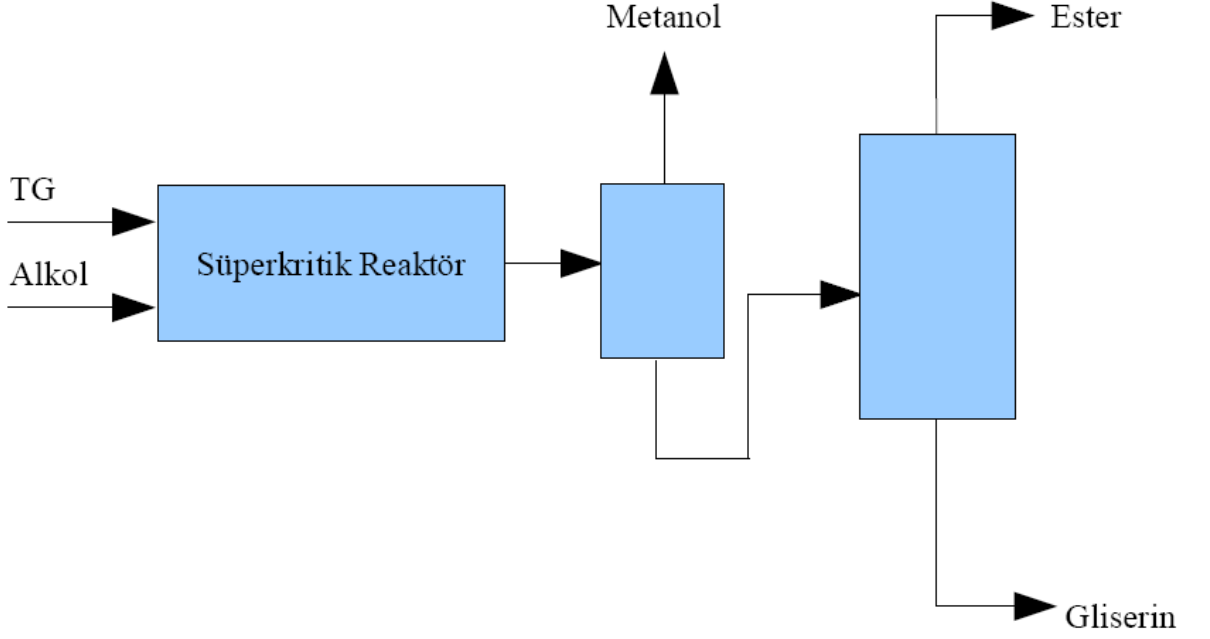
Biox sistemi, alkolün yağ fazı içinde çok yavaş çözünmesinden kaynaklanan yavaş reaksiyon zamanını düzenlemek için tasarlanmıştır (Şekil 1.22). Bu sistemde alkolü çözmede co-solvent olarak tetrahydrofuran kullanılmaktadır. Reaksiyon zamanı 5-10 dakikadır. Ester ve gliserin fazlarında atık katalizör bulunmaz. Tetrahydrofuranın toksik özelliği nedeniyle bu sistemlerde kullanımı sırasında çok dikkatli olunması ve gerekli önlemlerin alınması gerekmektedir.



Şekil 1.22 Biox Yöntemi ile Biodizel Üretim Sistemi

#### 1.4.4.1.5.2. Süper Kritik Sistem

Bu tür katalizörsüz yaklaşımda alkol yağ oranı 42:1 olarak tespit edilmiştir (Şekil 1.23). Süperkritik şartlar altında (350 °C- 400 °C aralığında sıcaklık ve 80 atm'den daha yüksek basınçta) reaksiyon zamanı 4 dakikadır. Bu sistemin yatırım ve işletme maliyetleri son derece yüksektir. Bunun yanında enerji tüketimi oldukça fazladır. Bu sistemi şaşırtıcı bir modeli Japonya'da yapılmıştır. Sonuç olarak 3 ila 5 dakikada reaksiyon tamamlanmış, ester ve gliserin fazları hızlı bir şekilde oluşmuştur (Warabi ve ark., 2003).



Şekil 1.23. Süperkritik Yöntem ile Biyodizel Üretim Sistemi

#### 1.4.5. Biyodizelin Özellikleri

Biyodizel orta uzunlukta  $C_{16}$ - $C_{18}$  yağ asidi zincirlerini içeren metil veya etil ester tipi bir yakıttır. Biyodizel ağırlıkça % 11 oksijen içerir. Oksijenli zincir yapısı biyodizeli, petrol kökenli motorinden ayırır. Biyodizel, motorine yakın ısıl değere, motorinden daha yüksek alevlenme noktasına sahiptir. Bu özellik biyodizeli kullanım-taşınım-depolamada daha güvenli bir yakıt yapar. Aşağıda biyodizelin çeşitli temel özellikleri açıklanmaktadır.

##### a) Biyolojik Olarak Bozunabilirlik

Biyodizeli oluşturan  $C_{16}$ - $C_{18}$  metil esterleri doğada kolayca ve hızla parçalanarak bozunur, 10 g/L'ye kadar herhangi bir olumsuz mikrobiyolojik etki göstermezler. Suya bırakıldığında biyodizelin 28 günde %95'i, motorinin ise %40'a bozunabilmektedir. Biyodizelin doğada bozunabilme özelliği dekstroza (şeker) benzemektedir.

##### b) Toksik Etki

Biyodizelin olumsuz bir toksik etkisi bulunmamaktadır. Biyodizel için ağızdan alınmada öldürücü doz 17,4 g biyodizel/kg vücut ağırlığı şeklindedir. Sofra tuzu için bu değer 1.75 g tuz/kg vücut ağırlığı olup, tuz biyodizelden 10 kat daha yüksek öldürücü etkiye sahiptir. İnsanlar üzerinde yapılan elle temas testleri biyodizelin ciltte %4'lük

sabun çözeltilisinden daha az toksik etkisi olduğunu göstermiştir. Biyodizelin toksik olmamasına karşın, biyodizel ve biyodizel-motorin karışımlarının kullanımında; motorin için zorunlu olan standart koşulların (göz koruyucular, havalandırma sistemi v.b.) kullanılması önerilmektedir ( Anonim (b), 2006).

### c) Depolama ve kararlılık

Biyodizelin kararlılığı yakıtın depolanması veya su absorblaması halinde hem soğuk hem de sıcak ortam koşulları için mikrobiyal etkilere, polimerizasyona ve oksidasyona dayanımının ölçüsüdür. Biyodizel yakıtlarda bozunmaların ana sebebi, yağ asidi zincirindeki doymamışlıklardır. İki veya tek doymamışlık içeren yapılar dış etkilere oldukça açıktırlar. Depolama esnasında metallere veya elastomerlerle temas kararlılığı etkileyebilir. Oksitlenme elastomerlerle etkileşmeye veya polimerleşmeye zamksı yapıların oluşumuna yol açar ( Anonim (b), 2006).

Yapılan bir çalışmada ( Anonim (b), 2006) biyodizelin farklı depolama koşullarında bozunma özellikleri deneysel olarak incelenmiştir. İlk deney, sıcaklık değişiminin çeşitli depolama koşullarındaki biyodizelin bozunma süresine etkisidir. Ortam koşulları; (1) “kapalı”, (2) “havaya maruz” (3) “kapalı-su içeren” ve (4) “su varlığında ve havaya maruz” olarak belirlenmiş ve 0°C, 20°C, 40°C için bozunma süreleri üzerinde çalışılmıştır. 20°C ve altındaki depolama koşullarının hepsinde bozunma süresini benzer (1,2,3,4) olduğu gözlenmiştir. Bu örnekler için 52 hafta sonunda numune saflıkları %99,7 - %92,5 aralığındadır. Biyodizel 40°C’de depolandığında ise havaya maruz bırakılan numunelerde (2,4) su bulunsun veya bulunmasın 13 hafta sonunda bozunma hızında artış görülmüş ve 52 hafta sonunda numune saflığı %60’a düşmüştür. Kapalı ortamda depolanan numunelerde, düşük sıcaklık koşullarında gerçekleşen saflık değerlerine yakın değerler bulunmuştur (1,2,3,4). 40°C’de kapalı ortam koşullarında depolanan numunelerin saflık oranı 52 hafta sonunda %92 olarak tespit edilmiştir. Bu deney numuneleri üzerinde yapılan bir başka çalışma ile söz konusu depolama koşulları için biyodizelin asit değerinin zamanla değişimi incelenmiştir. 20°C ve altındaki sıcaklıklarda biyodizelin asit değerindeki artış orta dereceliyken(1,3), özellikle havaya maruz depolama koşullarında (2,4) 40°C için asit değerindeki artışın çok yüksek değerlere ulaştığı gözlenmiştir. Sonuç olarak biyodizelin bozunmasını etkileyen en önemli faktörlerin havaya maruz bırakılma ve sıcaklık olduğu tespit edilmiştir. Yalnız başına sıcaklık veya havaya maruz bırakılmanın biyodizelin bozunması üzerinde çok

daha az etkiye sahip olduğu tespit edilmiştir. Su varlığının da esterlerin hidrolizini diğer faktörler kadar olmasada hızlandırarak biyodizelin bozunmasını etkilediği tespit edilmiştir ( Anonim (b), 2006).

Motorin için gerekli depolama yöntem ve kuralları biyodizel için de geçerlidir. Biyodizel temiz, kuru, karanlık bir ortamda depolanmalı, ayrıca sıcaktan kaçınılmalıdır. Depo tankı malzemesi olarak yumuşak çelik, paslanmaz çelik, florlanmış polietilen ve florlanmış polipropilen seçilebilir. Depoloma, taşıma ve motor malzemelerinde bazı elastomerlerin, doğal ve butil kauçukların kullanımı sakıncalıdır; çünkü biyodizel bu malzemeleri parçalamaktadır. Bu gibi durumlarda biyodizelle uyumlu Viton B tipi elastomerik malzemelerin kullanımı önerilmektedir ( Anonim (b), 2006)

#### **d) Viskozite**

Yakıt viskozitesi, içten yanmalı motorlarda yakıt sisteminin ideal çalışmasında, yakıtın atomize olmasında, tutuşma gecikmesinde, yakıtın yanmasında ve dolayısıyla ısı veriminde önemli rol oynar. Bitkisel yağ esterlerinin viskoziteleri motorinden yüksektir ve bu durum ısı veriminin az oranda azalmasına neden olur. Yüksek viskozite yakıt düzgün biçimde püskürtülmesini engeller. Biyodizel ve karışımlarının viskozitesi sıcaklık ve doymamışlık arttıkça azalır. Ayrıca zincir uzunluğu arttıkça biyodizel ve karışımlarının viskozitesi artar. Monogliseritlerin varlığı da metil esterlerinin viskozitesini belirgin şekilde artırır ( Anonim (b), 2006)

#### **e ) Setan sayısı**

Dizel motorlarında yanma odasına püskürtülen yakıtın uygun bir tutuşma gecikmesinden sonra kendi kendine tutuşması istenir. Tutuşma gecikmesi dizel vuruntusunun oluşması ve yanma verimliliğini etkileyen en önemli faktördür Setan sayısı yanma gecikmesi için bir ölçüdür. Bu nedenle setan sayısı uygun değerde olmalıdır. Setanın yüksek olması yakıtın enjeksiyonu ile yanmaya başlaması arasındaki zamanın kısa olduğunu gösterir ve bu durum dizel motorlar için arzu edilen bir özelliktir. Setan sayısının belirlenmesi için dünya çapında standartlar hazırlanmıştır. Bu standartlara Amerika'da ASTM D613, uluslararası olarak da ISO 5165 örnek verilebilir. Düz zincirli bir hidrokarbon olan hexadecane (  $C_{16}H_{34}$  ) setan skalasında en yüksek standardı ifade eder ve setan sayısı 100 kabul edilmiştir. Aşırı dallanmış 2,2,4,4,6,8,8,-heptametilnonan ( HMN,  $C_{16}H_{34}$  ) skalada en düşük yanma kalitesine sahip bileşiktir ve setan sayısı 15 olarak kabul edilmiştir. Bu iki referansa göre setan sayısı zincirin

kısalması ve dallanmanın artmasıyla düşer. Setan skalası setan sayısı 100 ile 15 arasındaki bileşikler tespit etmek için kullanılır bu sınırların dışına çıkan bileşikler için tanımlama yapılmamıştır. ASTM D975 standardına göre geleneksel dizel yakıtın setan sayısının en az 40 olması gerekirken biyodizelde ASTM D6751 için minimum setan sayısı 47 ve EN14214 için minimum setan sayısı 51'dir ( Anonim, 2002).

Genel olarak biyodizelin setan sayısı motorinden daha yüksektir. Bu özellik yüksek viskozite ve düşük ısıl verimden kaynaklanan düşük yanma verimini kısmen telafi etmektedir. (Şen ve ark.,2004).

Biyodizelin setan sayısı yağın kaynağına bağlıdır. Soya yağı esterinin setan sayısı 45,8 – 56,9 arasında değişirken kolza yağı esterinin setan sayısı 48 – 61,8 arasında değişmektedir. Setan sayılarındaki bu değişiklik trigliseritlerin metil esterine dönüşümünden ve yakıtta bulunan metanol ve gliserinin varlığından ileri gelebilir.

Hayvansal ve kullanılmış kızartma yağlarından hazırlanan yüksek doymamışlık içeren metil esterleri yüksek setan sayısına sahiptir. Setan sayısı zincir uzunluğu arttıkça, çift bağ sayısı azaldıkça, çift bağlar ve karbonil grubu zincirin merkezine yaklaştıkça artar. Saf stearik asidin metil esterinin setan sayısı yaklaşık 75 iken üç çift bağlı linolenik asidin setan sayısı 25 civarındadır. C<sub>10</sub> esterinden C<sub>18</sub> esterine doğru setan sayısı 47,9'dan 75,6'ya artmıştır. Bütanol, etanol gibi uzun zincirli alkollerle hazırlanan esterlerin setan sayısını alkolün zincir uzunluğu setan sayısını az da olsa arttırır ( Anonim, 2005)

#### **f )Parlama noktası**

Parlama noktası yakıt buharının yakıt üzerindeki hava ile yanıcı bir karışım meydana getirmesi için yakıtın ulaşması gereken sıcaklığın ölçüsüdür. Biyodizelin parlama noktası 90°C'in üzerindedir. Biyodizelin içerisinde metanol bulunması halinde daha düşük parlama noktaları gözlenebilir.

#### **g ) Destilasyon Sıcaklığı**

Hayvansal ve bitkisel yağ esterleri nispeten benzer yapıli bileşikler oldukları için petrol kaynaklı dizel yakıtı göre daha dar bir kaynama aralığına sahiptir ve bu aralık 325 – 350°C arasındadır. Bu sıcaklık petrol kaynaklı dizel yakıt için tespit edilen aralığın üst sınırına yakındır.

## h )Yoğunluk

Petrol kaynaklı dizel yakıtın yoğunluğu genel olarak  $0,85 \text{ g/cm}^3$  civarındadır. Biyodizel için yoğunluk değeri  $0,86 - 0,90 \text{ g/cm}^3$  arasında değişir ve genel olarak bu değer  $0,88 \text{ g/cm}^3$  civarındadır.

## I ) Düşük sıcaklıkta akış özellikleri

Yakıtların kış şartları için en temel akış özellikleri bulutlanma ve akma noktasıdır. Bulutlanma noktası yakıtın puslanmaya başladığı ve mumsu bir hal aldığı sıcaklıktır. Akma noktası ise yakıtın jelleşme noktasının ölçüsüdür.

Akma noktası, donmuş yakıtın ilk pompalanabildiği veya akışkan özelliği gösterdiği sıcaklıktır. Akma noktası bulutlanma noktasından daima daha düşüktür. Bulutlanma noktası genellikle akış iyileştiriciler olarak tanımlanan katkılardan etkilenmez. Akış özelliklerini iyileştirici katkılar yakıtta düşük sıcaklıklarda meydana gelen mumsu kristal yapıların küçülmesini sağlar veya oluşmasını engeller. Akma noktası katkıları yakıtın düşük sıcaklıkta jelleşmesini önler.

Bütün biyodizel yakıtların bulutlanma ve akma noktaları geleneksel dizel yakıtı göre  $20-25^\circ\text{C}$  daha yüksektir. Bu değerler kış mevsimi sıcaklıkları için oldukça yüksektir.

Organik moleküllerin donma sıcaklıkları moleküllerin kimyasal yapısıyla çok yakından ilgilidir. Biyodizelin donma noktasını belirleyen yapısal özellikleri; yapısından bulunan hidrokarbon zincirindeki dallanmalar, zincirin uzunluğu ve doymamışlık derecesidir. Doymuşluğu yüksek hayvansal yağ esterleri, soya ve kolza yağı esterlerine göre daha yüksek akma ve bulutlanma noktasına sahiptirler. Kolza ve soya metil esterlerinin bulutlanma noktaları  $-5^\circ\text{C}$ ,  $0^\circ\text{C}$  ve akma noktası sıcaklıkları  $-4^\circ\text{C}$ ,  $-10^\circ\text{C}$  olarak belirlenmiştir. Don yağı metil esterinin bulutlanma noktası  $14^\circ\text{C}$  ve akma noktası  $10^\circ\text{C}$ 'dir. İzopropil esterlerinin metil ve etil esterlerine göre soğukta akış özellikleri daha iyidir. Zincir uzunluğunun kısalması veya dallanmadaki artış da akış özelliklerinin iyileşmesine katkıda bulunur. Zincir uzunluğu ve dallanma derecesi bitkinin genetik tasarımında yapılabilecek değişikliklerle iyileştirilebilir. Yağ asidi alkol esterinde alkol grubunun düşük sıcaklıkta akış özellikleri üzerine etkisi ile ilgili yapılan çalışmada; metil palmitatın ve metil stearatın erime noktaları  $30,5^\circ\text{C}$  ve  $39^\circ\text{C}$  olarak tespit edilirken, izo-propil palmitat ve izo-propil stearatın erime noktası  $13-14^\circ\text{C}$  ve  $28^\circ\text{C}$  olarak bulunmuştur. Ayrıca soya yağından elde edilen izo-propil, 2-butil ve metil



esterlerinin bulutlanma noktası  $-9^{\circ}\text{C}$ ,  $-12^{\circ}\text{C}$  ve  $0^{\circ}\text{C}$  olarak tespit edilmiştir (Çetinkaya ve ark., 2005)

Akma ve bulanma noktaları uygun katkı maddeleri (anti-jel maddeleri) kullanımı ile düşürülebilmektedir. Soğukta çalışma koşullarında yakıtın akma ve bulanıklık noktasının yakıtın donma sıcaklığının altında olması motorun sağlıklı çalışması açısından gereklidir (Şen ve ark., 2004)

#### **j) İyot numarası**

İyot numarası yakıttaki doymamışlığın ölçüsüdür. Soya ve kolza metil esterleri yaklaşık olarak 133 ve 97 iyot değerine sahiptir. İyot sayısının çok yüksek olması yanma sonrasında aşırı karbon tortusu bırakabileceğinden tercih edilmez. Öte yandan doymamışlığın hidrojenlemeyle giderilmesi soğukta akış özelliklerinin kötüleşmesine sebep olur. Bu nedenle araştırmacılar doymamış bağları hidrojenleme yapmaksızın kararlı kılacak katkıları üzerinde çalışmaktadır.

Aşağıda sadece biyodizel özgün olan bazı özellikler ile ilgili açıklayıcı bilgiler verilmektedir.

#### **Asit numarası**

Asit numarası biyodizel yakıtının içerisindeki serbest yağ asitleri miktarının ölçüsüdür. Serbest yağ asitleri motorda korozyona neden olurlar. Katalizör eşliğinde gerçekleşen biyodizel üretiminde serbest yağ asitleri ortadan kaldırılır. Ancak yakıtın su veya hava ile temas etmesi ile asit numarası yükselebilir. Bu nedenle üreticilerin kalite kontrol işlemleri esnasında mutlaka takip etmeleri gereken bir değerdir (Gerpen ve ark., 2004).

#### **Serbest gliserin**

Serbest gliserin, yakıt içerisinde moleküler gliserinlerin bulunmasıdır ve bu da transesterifikasyon reaksiyonunun sonunda tam anlamı ile ester ve gliserin ayrışmasının gerçekleşmediği anlamına gelir. Yeterli bir yıkama işleminin uygulanamamış veya başka bir nedenle gliserinin biyodizelden etkili bir şekilde ayrıştırılamamış olmasıdır. Serbest gliserin motor içinde oluşan karbon birikintilerinin en önemli kaynağıdır (Gerpen ve ark., 2004).

#### **Toplam gliserin**

Toplam gliserin yakıt içerisindeki serbest ve bağlı gliserinlerin toplamıdır. Bağlı gliserinler mono-, di- ve trigliseritler içerisindeki gliserinlerdir. Yüksek toplam gliserin

miktarı, tam anlamı ile gerçekleşmemiş transesterifikasyon reaksiyonunun ve motor içindeki aşırı karbon birikmesinin bir göstergesidir (Gerpen ve ark., 2004).

### **Fosfor içeriği**

Biyodizel yakıtlarda fosfor içeriği, proses sırasında bitkisel yağlardan ve hayvansal yağlar içerisindeki zar ve proteinlerden gelen fosfolipidlerin tam olarak rafine edilememesi sonucu oluşan ve yakıtın yapısında istenmeyen bir özelliktir (Gerpen ve ark., 2004).

### **1.4.6. Biyodizelin Standartları**

Kalite güvencesi açısından, piyasalara yeni girecek ve dizel motorlarda kullanılacak olan bir yakıt çok dikkatli bir şekilde ve belli kriterlere uygun olduğu açıkça belirtilmelidir. 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 da biyodizelin kötü bir yakıt olarak tanınmasına sebep olmuştur ( Anonim (a), 2006). Biyodizel hakkında ilk standart Avusturya tarafından kolza kökenli biyodizel için çıkarılmış olan ON C 1190 standardıdır. Bunu atık yağları, saf trigliseritleri, hayvansal ve bitkisel kökenli yağları kapsayan ve daha geniş bir kalite güvencesi oluşturan, Avusturya yağ- asit-metil esterleri standardı ON C 1191 takip etmiştir. Çeşitli ülkeler de biyodizel için standartlar oluşturmuşlardır. ABD’ de soya bitkisinden elde edilen biyodizel için ASTM’ nin normları mevcuttur. Son olarak 2002 yılında ASTM (American Society for Testing and Materials) ve AB (Avrupa Birliği) standartları oluşturulmuştur (Çizelge 1.13).

Çizelge 1.13 ASTM D6751 Biyodizel Standardı (Akunal ve Tolay, 2003)

Yakıt Özellikleri	Test Metodu	Biyodizel
Yoğunluk, 15 °C, kg/m <sup>3</sup>	EN ISO 3675	860-900
Kinematik Viskozite, 15 °C, cSt	EN ISO 3104	3.5-5.0
Alevlenme Noktası, °C, min	ISO/CD 3679	101
Soğukta Filtre Tıkanma Noktası, °C 15 Nisan-30 Eylül 1 Ekim-15 Kasım 16 Kasım-28 Şubat	DIN EN 116	0 -10 -20
Karbon Bakiye, Ağır.%'si, maks.	EN ISO 10370	0.3
Bakır Korozyon Testi, min.	EN ISO2160	No:1
Oksidasyon Stabilitesi, 110 °C, saat, min.	EN 14112	6
Setan Sayısı, min.	EN ISO 5165	51
Asit İndisi, mg KOH/g, maks.	EN 14104	0.5
İyot İndisi, maks.	EN 14111	120
Ester Ağır.%'si, min.	EN 14103	96.5
Kükürt İçeriği, mg/kg, maks.	EN ISO 14596	10
Su İçeriği, mg/kg, maks.	EN ISO 12937	500
Sediment İçeriği, mg/kg, maks.	EN 12662	24
Sülfate Kül İçeriği, Ağır. %'si, maks.	ISO 3987	0.02
Serbest Gliserin İçeriği, Ağır. %'si, maks.	EN 14105	0.02
Toplam Gliserin İçeriği, Ağır. %'si, maks.	EN 14105	0.25
Fosfor İçeriği, mg/kg, maks.	EN 14107	10
Metanol İçeriği, Ağır. %'si, maks.	EN 14110	0.2
Trigliserit İçeriği, Ağır. %'si, maks.	EN 14105	0.2
Diğliserit İçeriği, Ağır. %'si, maks.	EN 14105	0.2
Monogliserit İçeriği, Ağır. %'si, maks.	EN 14105	0.8
Alkali İçeriği (Na+K), mg/kg, maks	EN 14108	5
Linoleik Asit Metil Esteri Miktarı, Ağır. %'si, maks.	EN 14103	12

Ülkemizde EN standartları temel alınarak hazırlanmış, TS EN 14214 otobiyodizel TS EN 14213 yakıt biyodizel standartları yürürlüktedir. (Çizelge 1.14)

Çizelge 1.14. EN 14214 Biyodizel Avrupa Standartları (Akünel ve Tolay, 2003)

Yakıt Özellikleri	Test Metodu	Biyodizel
Kinematik Viskozite, 15 °C, cSt	D 445	1.9-6.0
Alevlenme Noktası, °C, min	D 90	130
Bulutlanma Noktası, °C	D 2500	(-3)-(-12)
Karbon Bakiye, Ağır. %'si, maks.	D 4530	0.05
Bakır Korozyon Testi, min.	D D 130	No:3
Setan Sayısı, min.	D 613	47
% 90 Distilat Toplanma Sıcaklığı, °C, maks.	D 1160	360
Asit İndisi, mg KOH/g, maks.	D 664	0.8
Kükürt İçeriği, Ağır. %'si, maks.	D 5453	0.05
Su ve Sediment İçeriği, Hac. %'si, maks.	D 2709	0.05
Sülfate Kül İçeriği, Ağır. %'si, maks.	D 874	0.02
Serbest Gliserin İçeriği, Ağır. %'si, maks.	D 6584	0.02
Toplam Gliserin İçeriği, Ağır. %'si, maks.	D 6584	0.24
Fosfor İçeriği, Ağır. %'si, maks.	D 4951	0.001

Almanya, Fransa, Avusturya, İtalya, İsveç ve ABD. biyodizel için üretim metotlarını, parametreleri ve metil veya etil ester yakıt değerini ve yakıt özelliklerini belirlemişlerdir. Bu çalışmalarını birleştirerek ön norm standartları hazırlamışlardır. Biyodizel için ülkeler bazında standart özellikler karşılaştırmalı olarak Çizelge 1.15'de verilmektedir. ABD'nin belirlediği sınır değerlerin daha toleranslı olduğu görülmektedir. Çizelgede elde edilen RME Kolza metil ester, FAME yağ asidi metil ester, FAMA E Yağ asidi mono alkali ester, VOME bitkisel yağ metil esteri ifade etmektedir.

Çizelge 1.15.Çeşitli ülkelerde uygulanan biyodizel standartları (Thuncke ve ark. 2000)

		Avusturya	Çek Cumhuriyeti	Fransa	Almanya	İtalya	İsveç	ABD
Standart/ Özellikler		ON C 1191	CSN 65 6507		DIN E 51606	UNI 10635	SS 155436	ASTM PS121-99
Tarih		Temmuz 1997	Eylül 1998	Eylül 1997	Eylül 1997	Nisan 1997	Kasım 1996	Temmuz 1999
Uygulama		FAME	RME	VOME	FAME	VOME	VOME	FAMAE
Yoğunluk 15 °C	g/cm <sup>3</sup>	0.85-089	0.87-0.89	0.87-0.90	0.875-0.90	0.86-0.90	0.87-0.90	-
Viskozite 40 °C	mm <sup>2</sup> /s	3.5-5.0	3.5-5.0	3.5-5.0	3.5-5.0	3.5-5.0	3.5-5.0	1.9-6.0
Damıtma % 95	°C	-	-	≤ 360	-	≤ 360	-	-
Parlama Noktası	°C	≥ 100	≥ 110	≥ 100	≥ 110	≥ 100	≥ 100	≥ 100
CFPP, Soğukta filtre tıkanması	°C	0/-15	-5	-	0/-10/-20	-	-5	-
Akma Nok	°C	-	-	<-10	-	≤ 0/≤ 15	-	-
Kükürt	% Kütle	≤ 0.02	≤ 0.02	-	≤ 0.01	≤ 0.01	≤ 0.001	≤ 0.05
CCR % 100 % 10 dist. artışı	% Kütle	≤ 0.05	≤ 0.05	≤ 0.3	≤ 0.05	≤ 0.5	-	≤ 0.05
Sülfatlaşmış Kül	% Kütle	≤ 0.02	≤ 0.02	-	≤ 0.03	-	-	≤ 0.02
(Oksit) Kül	% Kütle	-	-	-	-	≤ 0.01	≤ 0.01	-
Su	mg/kg	-	≤ 500	≤ 200	≤ 300	≤ 700	≤ 300	≤ % 0.05
Toplam Bozulma	mg/kg	-	≤ 24	-	≤ 20	-	≤ 20	-
Bakır Korozyonu	3h/50 °C	-	1	-	1	-	-	≤ No.3
Setan Sayısı	-	≥ 49	≥ 48	≥ 49	≥ 49	-	≥ 48	≥ 40
Asit Sayısı	MgKOH /g	≤ 0.8	≤ 0.5	≤ 0.5	≤ 0.5	≤ 0.5	≤ 0.6	≤ 0.8
Metanol İçeriği	% Kütle	≤ 0.20	-	≤ 0.1	≤ 0.3	≤ 0.2	≤ 0.2	-
Ester İçeriği	% Kütle	-	-	≥ 96.5	-	≥ 98	≥ 98	-
Monogliserid	% Kütle	-	-	≤ 0.8	≤ 0.8	≤ 0.8	≤ 0.8	-
Digliserid	% Kütle	-	-	≤ 0.2	≤ 0.4	≤ 0.2	≤ 0.1	-
Trigliserid	% Kütle	-	-	≤ 0.2	≤ 0.4	≤ 0.1	≤ 0.1	-
Serbest gliserol	% Kütle	≤ 0.02	≤ 0.02	≤ 0.02	≤ 0.02	≤ 0.05	≤ 0.02	≤ 0.02
Toplam gliserol	% Kütle	≤ 0.24	≤ 0.24	≤ 0.25	≤ 0.25	-	-	≤ 0.24
İyot Sayısı		≤ 120	-	≤ 115	≤ 115	-	≤ 125	-
C 18:3 ve daha yüksek doymamış asit	% Kütle	≤ 15	-	-	-	-	-	-
Fosfor içeriği	mg/kg	≤ 20	≤ 20	≤ 10	≤ 10	≤ 10	≤ 10	-
Alkalın (Na, K)	mg/kg	-	≤ 10	≤ 5	≤ 5	-	≤ 10	-

### 1.4.7. Biyodizelin Avantajları ve Dezavantajları

Biyodizel orta uzunlukta C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub> yağ asidi zincirlerini içeren metil ester tipi bir biyoyakıttır. Oksijenli zincir yapısı biyodizeli, petrol kökenli motorinden ayırır (Karaosmanoğlu, 2005). Biyodizelin elde edilmesinde, temel madde olarak zirai ürünler kullanıldığı için, birçok ülke tarafından yerli kaynaklarla üretilir. Aşağıda sıralanan sebepler nedeni ile biyodizel önem kazanmaktadır;

#### A ) Avantajları

- \_ Fosil yakıtların tükeniyor olması ve bu nedenle petrol fiyatlarının giderek yükselmesi nedeniyle tarım ürünlerinin sanayiye entegrasyonunu sağlayarak ülkelerin tarımsal kalkınmasının çarpan etkisiyle hızlandıran bir yakıttır.
- \_ Çevre dostudur. Fosil yakıtların kullanımından doğan büyük çevre zararları ve bunların telafisi için ülkelerin enerji kaynakları çeşitlendirme ve enerjide dışa bağımlılıktan kurtulabilme strateji ve çabaları,
- \_ Yenilenebilir hammaddelerden elde edilebilir.
- \_ Atık bitkisel ve hayvansal yağlardan üretilebilir.
- \_ Anti-toksik etkilidir.
- \_ Biyolojik olarak hızlı ve kolay bozunabilir.
- \_ Kanserojen madde ve kükürt oranı azdır.
- \_ Yüksek alevlenme noktası ile taşıma ve depolanması itibariyle dünya standartlarında "Tehlikeli Madde" kapsamında yer almaması, güvenli yakıttır.
- \_ Yağlayıcılık özelliği mükemmeldir.
- \_ Motor ömrünü uzatır. Motor karakteristik değerlerinde iyileşme sağlar. Kurum oluşturmeyen bir yakıttır.
- \_ Kara ve deniz taşımacılığında kullanılabilir.
- \_ Isıtma sistemleri ve jeneratörlerde kullanıma uygundur.
- \_ Savaş ve zorunlu hallerde stratejik yakıt olma özelliğine sahiptir.
- \_ Mevcut Dizel motorlarında hiçbir tasarım değişikliği gerektirmeden kullanılabilir.
- \_ Küçük (evsel) ve sanayi tipi üretiminin ekonomik uygulanabilir bir yakıttır.
- \_ Ticari başarıyı yakalamış bir yeşil yakıttır.
- \_ Petrodizel yakıt tüketimi, güç ve moment değerlerine sahiptir.

## **B ) Dezavantajları**

- \_ Yüksek jelleşme noktasına sahiptir. Soğuk hava şartlarından petrodizele göre daha çabuk etkilenir. Bu durum biyodizelin soğuk iklim bölgelerinde kullanımını sınırlandırır. B100 (% 100 biyodizel) için 0° C (32 °F) iken B20 (%20 biyodizel + %80 motorin) için -26° C (15 °F)'dır.
- \_ NOx emisyonları biraz yüksektir. Ancak bu sorun yanma sıcaklığını azaltarak aşılabilir. (Öğüt, 2005)
- \_ Yağlama yağının seyrelmesine neden olmaktadır. (Altınsoy, 2006)
- \_ Biyodizel, 1996 yılı öncesi üretilen araçların bazı plastik aksamlarıyla etkileşebilir.
- \_ Biyodizel kullanmadan önce araç depoları iyice temizlenmelidir.
- \_ Isıl değeri petrodizele göre düşüktür. Bu durum motordaki yanma sonucunda bir miktar güç düşmesine yol açar.

### **1.4.8 Biyodizelin Kullanım Yöntemleri ve Kullanım Alanları**

Biyodizelin yakıt olarak kullanımında üç tür uygulama yapılmaktadır;

1. %100 biyodizel, doğrudan motor yakıtı şeklinde kara ve deniz taşıtlarında, iş makinelerinde, türbinlerde, jeneratörlerde ve ısıtma sistemlerinde kullanılabilir.
2. Sınırlı oranda biyodizel motorin ile harmanlanarak ( B20-B30-B50- B80 vb)
3. Karışım içinde çok az biyodizel, motorin katkı maddesi olarak (B1, B2, B5)

Biyodizelin sahip olduğu özellikler, alternatif yakıtın dizel motorları dışında da yakıt olarak kullanılmasına olanak vermektedir. Biyodizel bu nedenle, “Acil Durum Yakıtı” ve “Askeri Stratejik Yakıt” şeklinde adlandırılabilir. Biyodizel:

- Jeneratör yakıtı olarak
- Kalorifer yakıtı olarak
- Soba, fener ve diğer ısıtıcılarda
- Model uçaklarda
- Yapışkan kimyasalı, sprey boyaların ve otomobillerdeki istenmeyen boyaların temizlenmesinde çözücü (solvent) olarak
- Motor parçalarındaki yağ ve kurumun temizlenmesinde
- Çok amaçlı makine yağlayıcı olarak
- Tuğla üretiminde ve çömlekçilikte

- Araziye ya da suya kazaen dökülen petrolün temizlenmesinde
- İnşaat kalıplarının sıvanmasında
- Hidrolik sıvısı olarak
- Demiryolu yağlayıcısı olarak
- Ayrıca gıda kurutulmasında başarı ile kullanılabilir.
- Yeraltı madenciliğinde de başarı ile kullanılabilir.
- Kükürt içermeyen biyodizel seralar için mükemmel bir yakıt olabilir.

Biyodizel ulaştırma sektöründe petrodizel yakıtı yerine kullanıldığı gibi konut ve sanayi sektörlerinde de fuel oil yerine kullanılacak bir yakıttır.

#### **a) Ulaştırma Sektörü**

Biyodizel, dizel yakıt kullanan motorlarda herhangi bir teknik değişiklik yapılmadan veya küçük değişiklikler yapılarak kullanılabilir ve dizelin depolandığı koşullarda ve mekânlarda depolanabilir. Bu özelliği nedeniyle ulaştırma sektöründe kullanımı yaygın olarak gerçekleşmektedir. 1996 yılı öncesinde üretilen bazı araçlarda kullanılan doğal kauçuk malzemesi biyodizel ile uyumlu kullanılmamıştır. Çünkü biyodizelin, doğal kauçuktan yapılan hortum ve contaları tahrip etmiştir. Ancak, bu problemler B20 (%20 biyodizelin - %80 dizel) ve daha düşük oranlı biyodizel / dizel karışımlarında görülmez. Bununla birlikte, biyodizelin çözücü özelliği nedeniyle dizel yakıtının depolanmasından kaynaklanan yakıt deposu duvarlarındaki ve borulardaki kalıntıları – tortuları çözdüğü için filtrelerin tıkanmamasına yönelik önlemler alınmalıdır. Ayrıca yakıt istasyonları ve araç tamirhanelerinde herhangi bir değişikliğe gerek yoktur. Ayrıca; ülkemizde dizel yakıtı deniz taşıtlarında da yaygın olarak kullanılmaktadır. Dünyada biyodizelin dizel yerine deniz taşıtlarında kullanımı oldukça yaygındır. Ülkemizde de biyodizelin deniz taşımacılığında da kullanım potansiyeli vardır (Anonim (c), 2006).

#### **b) Konut ve Sanayi Sektörü**

Biyodizelin fuel oil yakan kazanlarda da yakıt olarak kullanılabilir. Bunun yanı sıra konutlarda elektrik jeneratörü mevcuttur ve jeneratörlerde de biyodizel kullanılabilir.



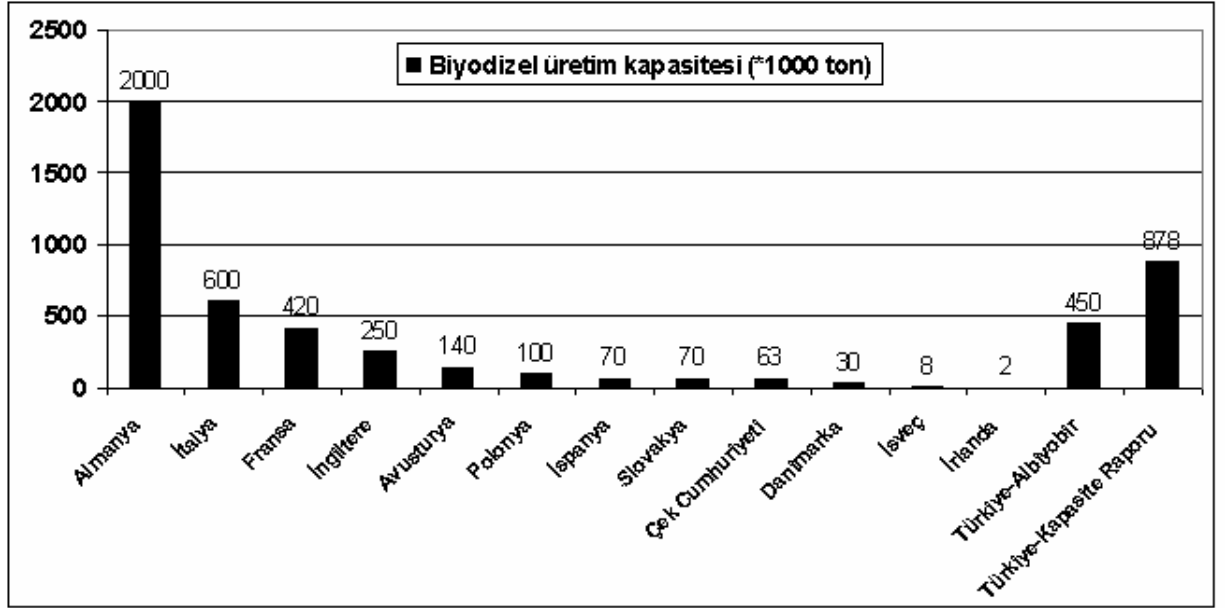
### **1.4.9. Biyodizel Uygulamaları**

Dizel motorunun mucidi Rudolf Diesel ilk kez, 10 Ağustos 1893'te Ausburg-Almanya'da kendi ürettiği motorunun denemesini gerçekleştirmiş ve ardından 1898 yılında Paris Dünya Fuarı'nda yer fıstığı yağını yakıt olarak kullanan motorunu sergilemiştir. Biyodizel konusundaki ilk adımlar, 1981 yılında Güney Afrika'da, daha sonra ise 1982 yılında Avusturya, Almanya ve Yeni Zelanda'da atılmıştır. 1985 yılında, Avusturya'da küçük bir pilot tesis, biyodizelin yeni bir teknolojiyle üretimini test etmiştir. 1990 yılında ilk çiftçi kooperatifi, ticari anlamda biyodizel üretmiştir. Aynı yılda, John Deere, Ford, Massey Ferguson, Mercedes gibi büyük traktör üreticileri, testlerini tamamlayarak motorları için garanti vermişlerdir. Bu, biyodizelin piyasalara girmesinde büyük bir adım olmuştur. Başlıca Avrupa Birliği ülkelerinde ayrıca Doğu Avrupa, Malezya ve Amerika'da biyodizel üretim tesisleri kurulmaya başlanmıştır ( Akünel ve Tolay, 2003).

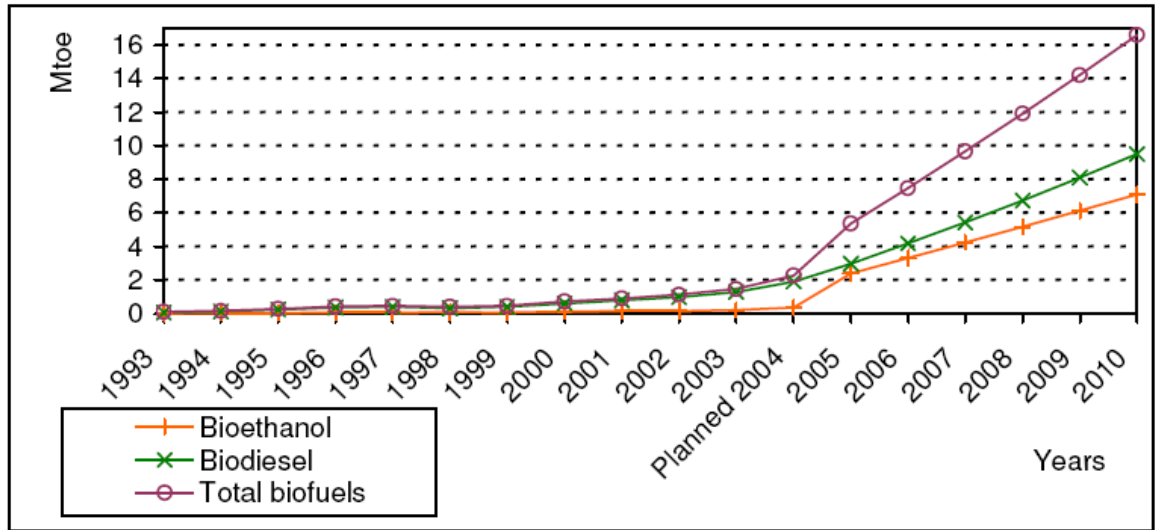
#### **1.4.9.1 Dünyada Biyodizel Uygulamaları**

Biyodizel, dünyada son 15 sene içerisinde çok hızlı bir çıkış yapmıştır ve yükselişini sürdürmektedir. Bu seneler içerisinde biyodizelin gelişimi ve bu gelişime katkıda bulunan faktörler incelenmiştir. Başlangıçta sadece deneme aşamasında olan biyodizel üretimi, bu yıllar içinde endüstriyel uygulamalara dönüşmüş ve yüksek kapasiteli pilot tesisler kurulmuştur. Bu hızlı gelişim; ülkelerde üretim potansiyelinin artacağına, uygulama alanlarının çeşitleneceğine ve de biyodizelin karşımıza daha farklı yapılarla çıkacağına habercisidir. Gelişimin en önemli sebeplerinden biri olarak biyodizelin sıvı ulaşım yakıtı olabilmesi gösterilmektedir (Işığgür, 1992).

Biyodizel üretimi dünyada her geçen gün artmakta, üretim yapan ülkelere her geçen gün yeni ülkeler ilave olmaktadır. Özellikle AB'nin 2003 yılındaki Biyoyakıtlar direktifiyle petrodizele katılım mecburiyeti biyodizel üretiminin hızla artmasına sebebiyet vermiştir (Antolin ve ark., 2002). Sekil 1.24 da AB biyodizel üretim kapasiteleri ve AB'de biyoyakıtların gelişimi Sekil 1.25'de grafik olarak verilmiştir (Karaosmanoglu., 2005)



Şekil 1.24. AB Biyodizel Üretim Kapasiteleri



Şekil 1.25. AB’de Biyoyakıtların Gelişimi

#### 1.4.9.2 Türkiye’de Biyodizel Uygulamaları

Ülkemizde kara taşımacılığının önemli bölümünde ve deniz taşımacılığında dizel motorlu taşıtlar kullanılmaktadır. Ayrıca endüstride jeneratörler için önemli miktarda motorin kullanılmaktadır. Motorin ihtiyacı yıllara göre artış göstermektedir. Motorin talebinin 2010 yılında 15 milyon tona ulaşacağı tahmin edilmektedir (Akunal ve ark.,2003). Bu artışla birlikte, toplam petrol ihtiyacı içinde ithalatın payı artmakta, zaten

sınırlı olan yerli petrol üretiminin payı azalmaktadır. Ayrıca, petrol yanında petrol ürünleri ve motorin yakıtının da ihtiyacı dolayısıyla ithalatının da yıllar itibariyle artış göstereceği öngörülmektedir. Bu artış sonucu ülkemizin dışa bağımlılığının daha da artacağı görülmektedir. Bu sonuçlar ülkemiz için yerli ve yenilenebilir enerji kaynakları kullanımını zorunlu hale getirmektedir.

Türkiye, bölgesel fosil enerji kaynakları yeterli olmayan ve ihtiyacı olan enerjinin %85'ini ithal eden bir ülkedir. İthalatı yapılan enerji kaynaklarının, uluslararası pazardaki fiyat dalgalanmaları ulusal ekonomiye büyük bir yük getirmektedir. Enerji konusu giderek politikleşerek, enerji ithalatının bağımlılığı ve ödemeler dengesindeki kronik açığın, politik istikrarın temel tehlikesini oluşturacağı düşünülmektedir. Türkiye'nin enerji tüketimini ithal edilen fosil yakıtlara dayalı olarak sürdürmesi, gayri safi yurtiçi hâsılının azalmasına neden olmaktadır. Gelişmiş ülkeler, uluslararası maliyetlerden yüksek olsa bile yerli enerji üretimini desteklemektedirler. ( Ulusoy ve ark.,2006)

1992 yılında piyasaya sunulan ve ekonomik ve stratejik açıdan giderek değer kazanan biyodizel hızla yaygınlaşan yerli –yenilenebilir - alternatif yakıtların başında gelmektedir ve ülkemiz için de değer yaratan bir enerji kaynağı olarak karşımıza çıkmaktadır.

Biyodizelin yarattığı parasal değer, petrol ithalatçısı olan ülkemizin dışa bağımlılığını azaltması ve ödenen dövizlerin yeni yatırımlara yönlendirilmesi, yağlık tohum üretimi ile tarım sektörüne, küspesi ile hayvancılık sektörüne, yan çıktısı olan gliserin ile çeşitli sektörlerle katkı sağlayacağı açıkça görülmektedir. Bunun yanında daha az zararlı emisyon oluşturması çevresel değer katmaktadır.

Türkiye'de tarımsal nüfusun toplam nüfusa oranı % 35 gibi yüksek bir orandadır. Kırsal nüfusun oldukça yüksek seviyede olması, sektör üzerinde ağır ve yoğun bir nüfus baskısına ve gizli işsizliğe yol açmaktadır. Biyodizel üretimi ve kullanımını açısından Türkiye yeterli alt yapıya sahiptir. Türkiye'de öncelikle değerlendirilmesi gereken; yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları içerisinde bulunan biyodizelin yeni teknolojilerle kullanıma sokulması oldukça önemlidir. Bunun sonucunda Türkiye'de yeni iş sahaları açılıp, işsizlik azalacak ve milli gelir artacaktır ( Ulusoy ve ark.,2006).

Ülkeler, biyodizel üretiminde kullandıkları tarımsal hammaddeleri tamamen kendi şartlarına bağlı olarak belirlemektedirler. Örnek olarak, A.B.D biyodizel üretiminde

soyayı, Avrupa ülkeleri ise kolzayı kullanmaktadır. Ülkemizde ise biyodizel üretimi açısından ayçiçeğini göz ardı etmemekle birlikte potansiyel olarak görülen yağ bitkileri kanola ve aspirdir. Türkiye’de yağlı tohum bitkilerinin ekiliş alanı, yağ oranı, üretim verimi ve miktarı Çizelge 1.16’te verilmiştir.

Çizelge 1.16. Türkiye yağlı tohum bitkileri üretim değerleri

<b>Yağ bitkisinin Adı</b>	<b>Ekiliş alanı (ha)</b>	<b>Yağ oranı (%)</b>	<b>Üretim verimi (kg/ha)</b>	<b>Üretim miktarı (ton)</b>
Yerfıstığı	28 000	35-55	2 679	75 000
Soya	24 000	13-25	2 750	66 000
Kanola	187	40-45	1 765	330
Aspir	50	9-28	1 000	50
Ayçiçeği	595 000	40-50	1 579	950 000
Keten tohumu	385	30-40	590	227
Susam	51 000	45-59	549	28 000
Haşhaş	55 000	44-50	570	899 117
Pamuk tohumu	731 362	16-24	1 789	1 314 660
Mısır	518 000	17-18	4 434	2 297 000
Kenevir tohumu	536	-	103	55
<b>Türkiye toplamı</b>	<b>2 003 520</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>5 630 439</b>

Bu bitkiler arasında kanola diğerlerine göre daha az maliyetli olması, yüksek yağ içeriği, ekiminin devlet tarafından desteklenmesi gibi özellikleri nedeniyle enerji amaçlı tarım için avantajlı görünmektedir. Kanola Türkiye’nin iklim ve toprak özelliklerine tam uyum göstermektedir. Yaz kış ekimi gerçekleştirilebilen kanola, Türkiye’de Trakya ve İç Anadolu Bölgeleri’nde yetiştirilmektedir. Ayrıca Güneydoğu Anadolu Projesi’nde de sulu tarım olanağı olan 10 milyon dekarlık alanda pamuk ile dönüşümlü olarak kanola ekimi mümkündür. Bunun yanında standartlara göre iyot sayısının 120 den küçük olma şartı sorun olmaktadır. Kanola dışındaki bitkilerin iyot sayısının 120 den büyük olması, bu bitkilerden elde edilecek biyodizelin motorlarda kullanımında garanti sorunları çıkartacaktır.

Ülkemizde biyodizel hammadde kaynağı olarak değerlendirilmesi gereken diğer bir kaynak atık yağlar olmalıdır. Gerek mevcut yağ tohumlu bitki üretimimizin yetersiz olması, gerekse bu bitkilerin hammadde kaynağı olarak pahalı olması, atık yağları değerlendirmemizi gerektirmektedir. Daha ucuz bir şekilde üretim yapılabilmesi için, daha düşük fiyata sahip olan hammadde kullanımına gidilmektedir. Bu hammaddelerden birisi de atık bitkisel ve hayvansal yağlardır. Bitkisel ve hayvansal yağ atıkların kalorileri çok yüksektir. Bu atık yağlar, suya, kanalizasyona döküldüğü zaman su yüzeyini kaplar, su sistemine zarar verir, havadan suya oksijen transferini önler ve zamanla suda bozunarak sudaki oksijenin tükenmesini hızlandırır. Atık su arıtma tesisinin işletme maliyetini artırır. Atık su kanal borularına yapışarak boru kesitinin daralmasına ve tıkanmasına neden olur. Kullanılmış bitkisel yağlar atık su kirliliğinin %25 ini oluşturmaktadır. Denize, akarsuya ve göle ulaşan bitkisel atık yağlar, kuşlara, balıklara ve diğer canlı türlerine zarar vermektedir. Yukarıda sıralanan olumsuzluklardan dolayı gelişmiş ülkelerde kullanılmış bitkisel ve hayvansal yağların kanalizasyona, yüzeysel sulara dökülmesi yasaktır. Bu tür yağların kanala dökülmesi önlenmesi için gelişmiş ülkelerde atık suların kirlilik yükü Türkiye'deki evsel atık sulara göre daha düşüktür. 1 Litre atık yağ 1 milyon litre içme suyunu kirletmektedir.

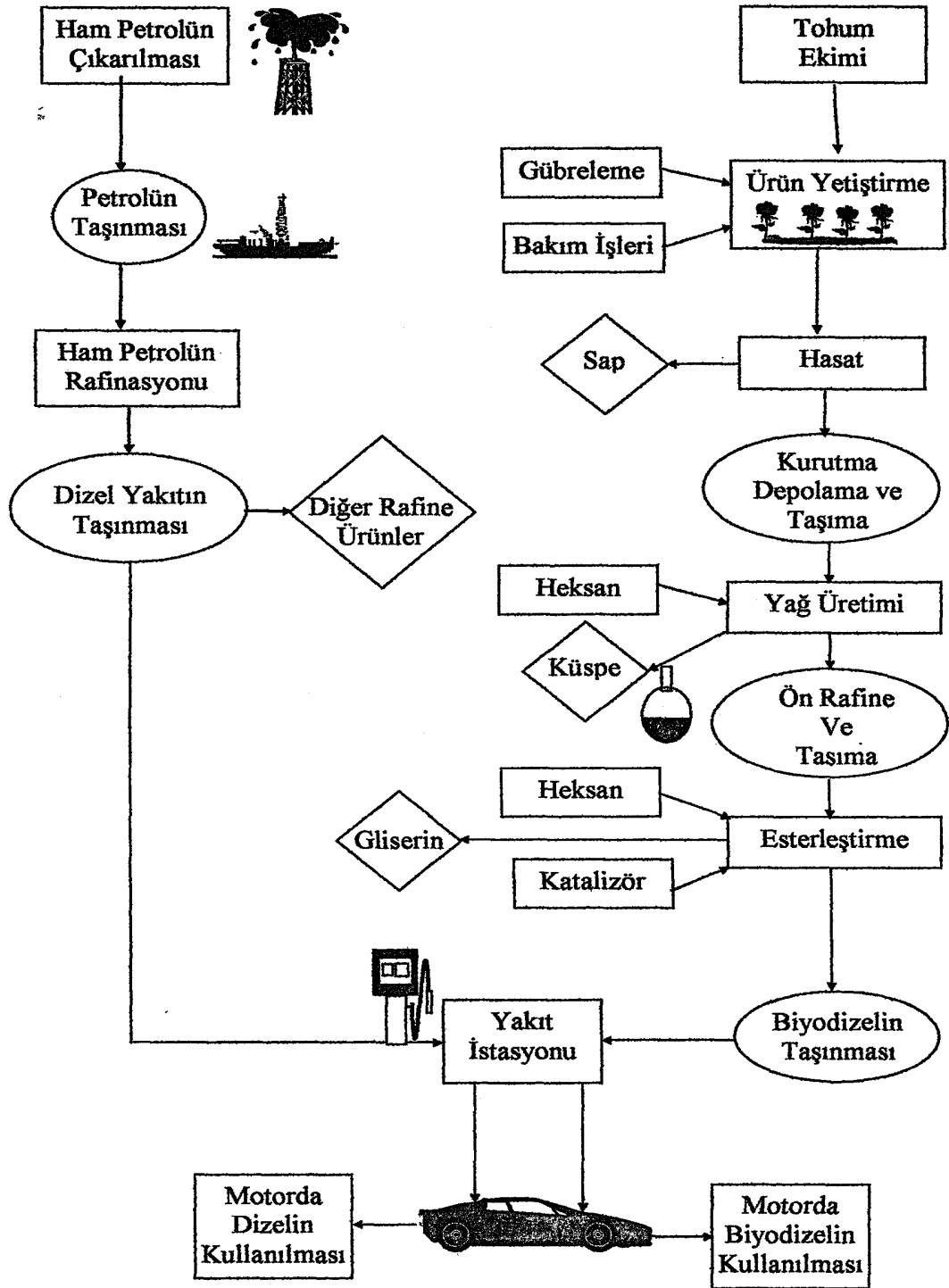
Atık bitkisel yağlar ekotoksik özelliklerinden dolayı çevreyle uyumlu olarak yönetilmesi gereken atıklar arasında yer almaktadır. Bitkisel atık yağların kontrolü yönetmeliği 19.04.2005 Tarih ve 25791 sayılı resmi gazetede yayımlanarak yürürlüğe girmiştir. Bu yönetmelikle atık yağların, geri kazanım ürünleri sabun, yem katkı maddeleri, biyodizel ve benzeri ikincil maddelere dönüştürülmesi teşvik edilmektedir.

#### **1.4.10. Biyodizel Özelliklerinin Dizel Yakıt ile Karşılaştırılması**

Özellikle 1970'li yıllarda ortaya çıkan petrol krizinden sonra hızlanma eğilimi gösteren, alternatif motor yakıtlarına olan ilginin başlıca sebepleri şunlardır;

- Fosil yakıtların tükeniyor olması ve bu nedenle petrol fiyatlarının giderek yükselmesi,
- Fosil yakıtların kullanımından doğan büyük çevre zararları ve bunların telafisi
- Ülkelerin enerji kaynaklarını çeşitlendirme ve enerjide dışa bağımlılıktan kurtulabilme strateji ve çabaları,

Bu sebeplerden dolayı, Dünyada benzin ve motorine alternatif olarak kullanılacak yakıtlar için çalışmalar sürdürülmektedir. Şekil 1.26' da dizel ve biyodizel için yaşamsal döngü analizi verilmiştir.



Şekil 1.26. Dizel ve biyodizel için yaşamsal döngü analizi (Spirinckx ve ark. 2000)

Biyodizel, ana yakıt karakteristikleri bakımından motorine oldukça yakındır. Bu nedenle motorda herhangi bir modifikasyon gerektirmez. Motor torku ve beygir gücü aynı değerleri almaktadır. Motorinle uyumludur ve tek başına kullanılabilirdiği gibi motorinle karıştırılarak da kullanılabilir. Çizelge 1.17'de motorin ve biyodizel karışımlarına ait fiziksel ve kimyasal özellikler verilmektedir.

Çizelge 1.17. Bazı biyodizel yakıtlarının ve motorinin fiziksel ve kimyasal özellikleri

	Kalori (MJ/kg)	Yoğunluk (kg/dm <sup>3</sup> )	Viskozite (mm <sup>2</sup> /s)		Setan Sayısı	Parlama Noktası (°C)	Kimyasal Formül
			27°C	75°C			
Motorin	43,35	0,815	4,3	1,5	47	58	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>
Ayçiçekeyağı(AY)	39,53	0.918	58	15	37,1	220	C <sub>57</sub> H <sub>103</sub> O <sub>6</sub>
Biyomotorin(AY)	40,56	0.878	10	7,5	45-52	85	C <sub>55</sub> H <sub>105</sub> O <sub>6</sub>
Pamuk yağı(PY)	39,65	0.912	50	16	48,1	210	C <sub>55</sub> H <sub>102</sub> O <sub>6</sub>
Biyomotorin(PY)	40,58	0.874	11	7,2	45-52	70	C <sub>54</sub> H <sub>101</sub> O <sub>6</sub>
Soya yağı(SY)	39,62	0.914	65	9	37,9	230	C <sub>56</sub> H <sub>102</sub> O <sub>6</sub>
Biyomotorin(SY)	39,76	0.872	11	4,3	37	69	C <sub>53</sub> H <sub>101</sub> O <sub>6</sub>
Mısır yağı	37,83	0.915	46	10,5	37,6	270-295	C <sub>55</sub> H <sub>103</sub> O <sub>6</sub>
Haşhaş yağı	38,92	0.921	56	13	-	-	C <sub>57</sub> H <sub>103</sub> O <sub>6</sub>
Kolza-00 yağı	37,62	0.914	39,5	10,5	37,6	275-290	C <sub>57</sub> H <sub>105</sub> O <sub>6</sub>

Yakıtların tutuşabilirliği olarak ifade edilen setan sayısı biyodizelde motorine göre daha yüksektir. Bu da motorun daha az vuruntulu çalışmasını sağlayacak bir etkidir. Setan sayısını saptamak için, setan sayısı saptanacak örnek yakıt ile bilinen iki saf hidrokarbonun karışımları karşılaştırılmalıdır. Kullanılan bu saf hidrokarbonlar sabit tutuşma kaliteli, parafin serisinden setan (C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>) ile yine değişmez bir tutuşma kalitesine sahip naftalen serisinden alfa-metilnaftalen(C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>) ile kıyaslanmalıdır. Tutuşmaya karşı eğilimi yüksek olan setanın tutuşabilirliği 100 ve setana göre tutuşma eğilimi son derece düşük olan alfa-metilnaftalenin tutuşabilirliği 0 kabul edilir. İki saf

hidrokarbonun değişik oranlarda karıştırılmasıyla hazırlanan referans yakıtlar kullanılarak deneme yoluyla örnek yakıtla (setan sayısı saptamak istenen yakıt), aynı sıkıştırma oranında, aynı tutuşma gecikmesi süresini verecek referans yakıt karışım oranları tespit edilir. Oluşan referans yakıttaki setan yüzdesi ( hacimsel olarak ) , örnek yakıtın setan sayısını gösterir (Dengiz, 1990).

Taşıtlardaki kirletici emisyonun en büyük kaynağı, yanma sonucu oluşan egzoz gazlarıdır. Hidrokarbon emisyonunun (HC) yaklaşık % 60'ı karbon dioksit (CO<sub>2</sub>), karbon monoksit (CO), azot oksitler (NO<sub>x</sub>), kükürt dioksit (SO<sub>2</sub>), partiküller (is) ve kurşun bileşiklerinin (Pb) tümü yanma sonucu oluşmakta ve egzoz gazları ile atmosfere atılmaktadır.

Otomobiller tarafından üretilen ve havayı kirleten maddeler benzin veya motorinin yanması veya buharlaşması neticesinde ortaya çıkarlar. Dizel motorlarında zararlı egzoz emisyonunun düzeyi benzinli motorlara göre daha düşüktür. Ayrıca bu emisyon oranları motorun kullanım süresince de hemen hemen hiç yükselmezler. Bunun nedeni Dizel motorunun her zaman yüksek hava fazlalık katsayısı bölgesinde çalışmasıdır. Ancak Dizel motorunda yük arttıkça (gaz pedalına bastıkça) hava fazlalık katsayısı küçülmekte, diğer bir deyişle; karışım zenginleşmektedir. Çizelge 1.18'de Avrupa birliğinin otomobiller için belirlediği emisyon standartları verilmiştir.

Çizelge 1.18. Avrupa birliğinin otomobiller için emisyon standartları (g/km)

Yıl	CO	HC	HC+NO <sub>x</sub>	NO <sub>x</sub>	PM
Motorin 1996	1,00	-	0,90	-	0,10
Motorin 2000	0,64	-	0,56	0,50	0,05
Motorin 2005	0,50	-	0,30	0,25	0,025
Benzin 1996	2,20	-	0,57	-	-
Benzin 2000	2,30	0,20	-	0,15	-
Benzin 2005	1,00	0,10	-	0,08	-

Biyomotorinin motorin karşısında üstünlük sağladığı belki de en önemli yönü, onun emisyon değerlerinin düşük olmasıdır. Fosil kökenli yakıtlarla karşılaştırıldığında bu durum daha net bir şekilde gözükmektedir. Çizelge 1.19'de saf biyodizel ve %20 oranında biyodizel kullanılması durumunda ortaya çıkabilecek emisyon değerlerinin dizel yakıtıyla karşılaştırılması verilmiştir.



Çizelge 1.19. Saf biyodizel ve %20 oranında biyodizel kullanılması durumunda ortaya çıkabilecek emisyon değerlerinin dizel yakıtıyla karşılaştırılması

	B100	B20
Yanmamış hidrokarbonlar	%-93	%-30
Karbonmonoksit	%-50	%-20
Partikül madde	%-30	%-22
Azot oksitler (NO <sub>x</sub> )	%+13	%+2
Sülfatlar	%-100	%-20
Polisiklik aromatlar Hidrokarbonlar, PAH (Kanserojen Maddeler)	%-80	%-13
nPAH (Nitratlı PAHlar)	%-90	%-50
Hidrokarbonların ozon tabakasına etkisi	%-50	%-10

Çizelge 1.20'de biyodizel ve motorinin özellikleri karşılaştırılmaktadır. Çizelgede de görüldüğü gibi ısı değerleri petrodizele göre düşüktür. Isıl değer yakıtın birim kütlesi/hacmi başına alınan enerji miktarını belirler. Ağırlık sınırlaması olan araçlar için bu değer çok önemlidir. Doymuş hidrokarbonların zincir uzunluğu arttıkça ısı değer artar (palm yağı). Doymamışlık arttıkça (hidrojen sayısı azaldıkça) ısı değer azalır (Dengiz, 1990). Bu durum motordaki yanma sonucunda bir miktar güç düşmesine yol açar. Biyodizelin ısı değeri oksijen içeriğinden dolayı (yaklaşık %11) fosil dizel yakıtına göre daha düşüktür. [ Kanola (%13 kütleli, %8 hacimsel-biyodizelin yoğunluğu yüksek)] Aynı motor çalışma şartları altında biyodizelin güç ve torku daha düşüktür. Enjeksiyon hacmi artarsa aynı motor performansı elde edilebilir. Ancak yakıt sarfiyatı artar.

Aynı zamanda yanma sonucu oluşan azot oksit emisyon miktarı biyodizelle çalışan motorlarda daha fazla olduğu gözlenmektedir. Egzoz gazları içinde bulunan NO<sub>x</sub> gazlarının %95'i azot monoksit(NO). Yanma esnasında meydana gelen NO<sub>x</sub> konsantrasyonu üzerinde etkisi büyük olan faktörler, yanma odasında ulaşılan maksimum sıcaklık ve hava-yakıt oranıdır. Bu yüzden NO<sub>x</sub> gazlarını azaltmanın en etkili yolu, yanma odası içindeki sıcaklığın 1800°C'ye ulaşmasını önlemek veya yüksek sıcaklıklarda ulaşılan süreyi mümkün olduğu kadar kısa tutmaktır.

Azot oksit oluşumunu etkileyen diğer bir faktör de hava fazlalık katsayısıdır. HFK= 1,1 civarında olursa (ki bu durum azot ile oksijenin bulunması durumudur) azot oksit

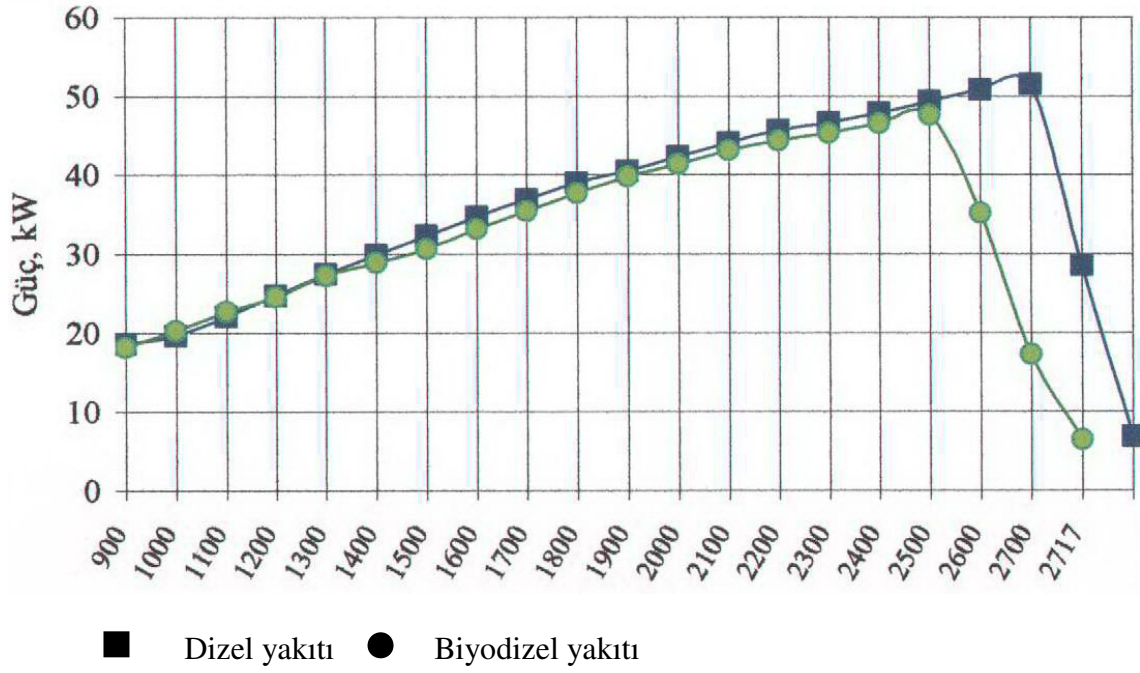
oluşumu en fazla olmaktadır. Bu değer arttıkça silindir içi sıcaklık reaksiyona giren gaz miktarının azalması ile düşecek ve NO<sub>x</sub> emisyonunda hızla bir azalma gözlenecektir.

Biyodizel geliştirilmiş bir yanma, egzoz partiküllerini engelleyerek daha az isli ve daha az kokulu bir egzoz çıkışı sağlamaktadır. Biyodizel, motoru güç azaltıcı tortu birikimlerinden önleyecek temizleyici bir etkiye sahiptir. Düşük kükürt içerikli motorinlerde gözlenen yağlayıcı azalması gibi etkiler biyodizelde görülmez. Motorine % 1'lik bir biyodizel ilavesi motorinin yağlayıcılığı % 65 geliştirebilir (Akunal ve Tolay, 2003).

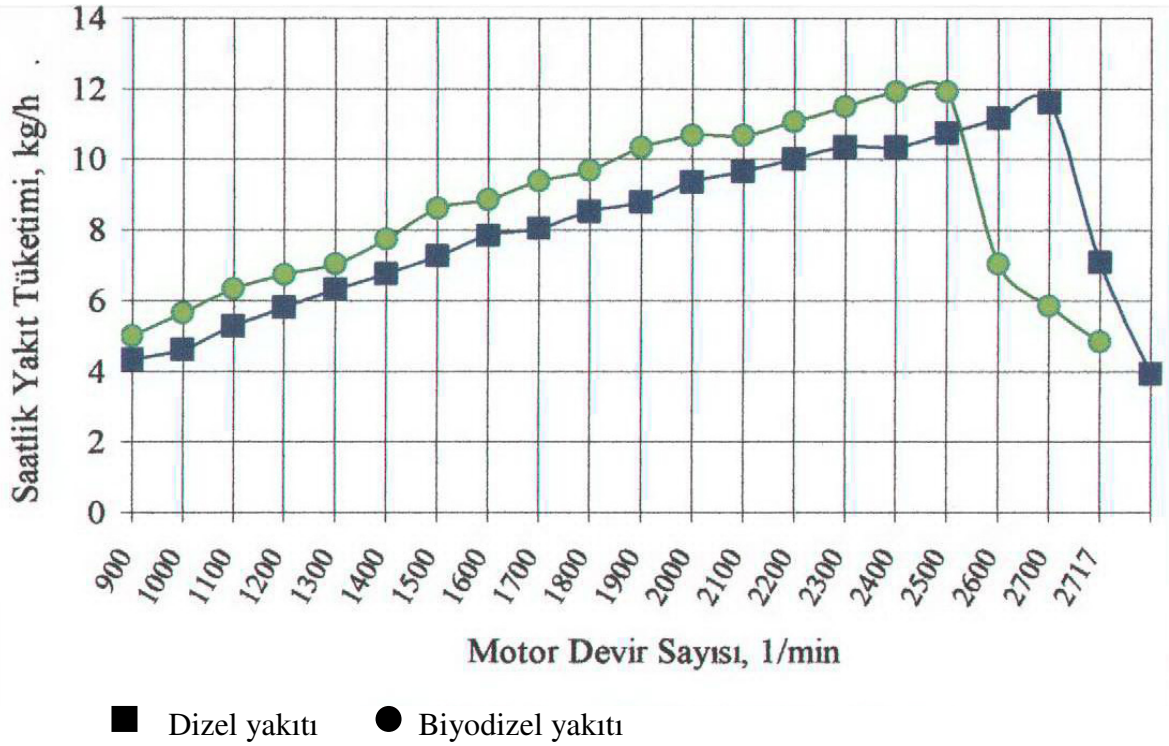
Çizelge 1.20. Biyodizel ve motorinin özellikleri karşılaştırılmaktadır.

Özellikler	Motorin	Biyodizel
Kapalı Formül	C <sub>12.226</sub> H <sub>23.29</sub> S <sub>0.075</sub>	C <sub>19</sub> H <sub>35.2</sub> O <sub>2</sub>
Molekül Ağırlığı	120-320	296
Ester değeri (milimol/g)	0.0182	3.2464
Asit değeri	0.46	1.05
Alevlenme Noktası(°C)	79	110
Yoğunluk (15°C, g/ml)	0.83-0.85	0.87-0.88
Viskozite (cSt)	2.922	4.175
Nem (%)	37	582
Setan Sayısı	44.7	48.7
Bulutlanma Noktası (°C)	-15 +15	-3 +12
Akma Noktası(°C)	-35 -15	-15 +10
Alt Isıl Değeri( Kütlesel, Mj/kg) (Hacimsel, Mj/L)	42.7 35.5	37.1 32.6
Karbon (ağırlıkça %)	86.55	77.44
Hidrojen (ağırlıkça %)	12.87	12.18
Azot (ağırlıkça %)	0.31	0.28
Kükürt (ağırlıkça %)	<0.05	<0.01
Kül (ağırlıkça %)	<0.01	<0.01

Şekil 1.27 ve Şekil 1.28 incelendiğinde motor gücü ve saatlik yakıt tüketimi değerleri açısından biyodizel ve dizel yakıt arasında bariz bir farklılığın olmadığı görülmektedir. Araştırma sonuçları biyodizelin, dizel motorlarda hiçbir değişiklik yapmadan motorinin yerine doğrudan kullanılabileceğini göstermektedir.



Şekil 1.27. Biyodizel ve motorinin güç açısından karşılaştırılması



Şekil 1.28. Biyodizel ve motorinin yakıt tüketimi açısından karşılaştırılması

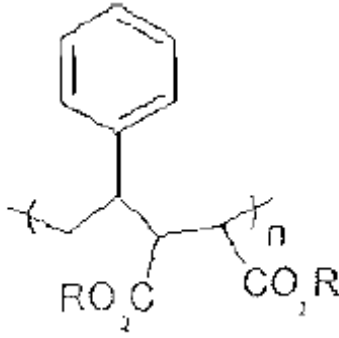
## 1.5. BİYODİZEL KATKI MADDELERİ

Elde edilen biyodizelin, daha sorunsuz kullanılabilmesi için bazı katkı maddeleri kullanılmalıdır. Bu katkı maddeleri ve kullanım amaçları aşağıda verilmiştir.

### 1.5.1 Akış İyileştirici Katkı Maddeleri

Yapılan çalışmalar göstermiştir ki hiç bir katkı maddesi, biyodizelin soğukta akış özelliklerini, örneğin soğukta kritik filtre tıkama noktasını düşürmede, biyodizeli kerosen de denilen 1 numaralı dizel yakıtı ile karıştırmak kadar etkili olamamıştır. Fakat biyodizelin kerosen ile karışımı setan sayısını düşürdüğü için ayrıca bir setan sayısını artırmak için katkı maddesine gerek duyulmaktadır (Schumacher ve ark.). Bulutlanma noktasının düşürülmesi için ya yakıt içine özel katkı maddeleri karıştırılmalı veya biyodizel üretimi esnasında kullanılacak yüksek doymuş yağ asitliğine sahip yağlar düşük yağ asitliğine sahip yağlarla karıştırılmalıdır. Biyodizel üretiminde yıkama sonunda suyun tamamen uzaklaştırılması ve filtrelenmesi de önemli bir noktadır. Soğukta akış özelliklerini artırıcı katkı maddeleri genelde şu yapıdadır:

1) Melan-Stiren Esterler:



2) Polimetakrilat

3) Etilen Vinilasetat :

Etilen vinilasetat kopolimeri, yanma boyunca, çok sayıda farklı düz zincirli hidrokarbona dönüşecek ve diğer uçucu organik bileşikler gibi havaya karışacaktır. Bu katkı maddesinin yanması sonucu ortaya çıkan koku, keskin, acı ve rahatsızlık vericidir.

Belçika'daki VJTO (Vlaams Instelling voor Technologisch Onderzoek) araştırma enstitüsünde, hindistan cevizi yağı metil esterinin %20 oranında kolza tohumu metil esterine katılması ile kritik soğukta filtre tıkama noktası  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye düşmüştür.

### 1.5.2 Korozyon Önleyici Katkı Maddeleri

Biyodizele korozyon önleyici katkı maddesinin karıştırılmasında amaç, yakıt sistemindeki filtre ve boru düzenlerini pasa karşı korumaktır.

Bu katkı maddelerinin bir ucu, sistemdeki metal yüzeye yapışırken diğer ucu da yağsı bir tabaka oluşturarak suyu metal yüzeyden uzaklaştırır.

Bu tür katkı maddeleri oldukça geniş kimyasal çeşitliliğe sahiptir. Birçok durumda yakıt sistemlerinde yalnızca koruma amaçlanıyorsa da, bu katkı maddeleri 1 ppm seviyelerinde bulunur. Genel bulunma seviyesi 5 ppm değerlerindedir. Kullanılacak katkı maddesinin cinsi ve seviyesi genellikle paslanma testi yardımı ile belirlenir. Cilalanmış çelik çubuk, 9:1 oranında yağ-su karışımına daldırılır ve 24 saat boyunca 60 °C'de bekletilir. Elde edilen neticeler kontrol edilerek karıştırılır.

### 1.5.3 Yanmayı İyileştirici Katkı Maddeleri

Setan numarası, biyodizel yakıt kalitesini belirten en önemli göstergelerden biridir. Püskürtme ile yakıtın yanma odasında spontane olarak yanmaya başlaması arasında oluşan gecikmeyi belirtir. Tutuşma gecikmesi ne kadar kısa ise setan numarası o kadar yüksektir. Setan skalası iki standart bileşiği kullanır, bunlardan birisinin setan numarası 100 (n-hekzadekan), diğerinin ise 15'tir (heptanonilnonan). Biyodizel için Avusturya'da belirlenen minimum setan numarası 48'dir. Pek çok standart dizel yakıt 40'ın altındaki setan sayılarında iyi performans göstermezler. Soğuk havada, soğuk motoru çalıştırmanın zorluğu, yakıtın setan numarasının ve sıcaklığın azalması ile artar. Setan sayısını artırıcı kimyasallar, kolayca serbest radikallere parçalanan ve bu sayede yanmayı ivmelendiren bileşiklerdir. Alkil nitratlardan, bazı peroksitlerden, tetraazollerden, tiyoaldehitlerden seçilen bazı kimyasallar setan artırıcı olarak kullanılabilir. Düşük maliyetlerinden dolayı, alkil nitratlar ticari olarak en çok, 2-etilhekzil nitrat da pek çok yıldan beri setan sayısını artırmak için kullanılmaktadır.

### 1.5.4 Buzlanmayı Önleyen Yakıt Katkı Maddeleri

Bu katkı maddeleri, yakıttan ayrılacak çok az miktarda suyun, donma noktasını düşürerek yakıt yollarında oluşabilecek buzlanmayı önlerler.

Bu amaçla kullanılan yakıt katkı maddeleri, düşük moleküler ağırlığa sahip alkoller olup, yakıtta çözünebilme özelliklerine sahiptir. Bulunma oranları 30 ppm seviyelerindedir.

### **1.5.5 Biyolojik Oluşumları Önleyici Yakıt Katkı Maddeleri**

Bu katkı maddelerinin kullanım amacı, yakıt tankının tabanında bakteri ve mantar oluşumlarını engellemektir. Bu organizmalar yakıt tabanına çöken suda yasarlar. Bunlar yakıt kanallarında yakıtın akışını engelleyen birikintilere neden olurlar. Ilık ortam koşulları bu organizmaların gelişimlerini destekler.

Yakıt tankının dibindeki suyun devamlı olarak süzülmesi, bakterilerin oluşma riskini azaltsa da, bu her zaman mümkün olmamaktadır.

Kullanılan katkı maddeleri geniş kimyasal çeşitliliğe sahiptir. Bunlardan istenilen su ve yakıt içerisinde çözünebilmesidir. Bor bileşikleri, aminler ve iminler bunlara örnek olarak verilebilir. Bu katkı maddelerinin kullanılmasında görülebilecek problem, bakterinin direnç kazanması sonucunda kullanılan katkı maddesi cinsinin zaman geçtikçe değiştirilmesi gerektiğidir. Bu katkı maddelerinin bulunma seviyeleri 200 ppm mertebelerindedir.

### **1.5.6 Koku Önleyici Yakıt Katkı Maddeleri**

Dizel yakıtlar benzine göre daha az uçuculuk özelliklerine sahiptir. Bu yüzden kokular daha kalıcı olmaktadır.

Koku davranışları daha fazla değişkenlik gösterebilir ve bu durum subjektiftir. Burada kabul edilebilir koku derecesi ise pazar tarafından belirtilen seviye olarak tarif edilebilir. Kullanılan katkı maddesi seviyesi 10–20 ppm seviyelerindedir.

## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

**Strayer ve arkadaşları (1983)**, kanola ve yüksek asitli kolza yağının direkt enjeksiyonlu dizel motorlarda kullanılması üzerine çalışmışlardır. Metil esterleri ve bu yakıtların metanol ve etanol ile karışımları hazırlanmış ve bunlar ASTM standartlarına göre incelenerek kullanılabilirliği saptanmıştır.

**Adams ve arkadaşları (1983)**, 1/1 ve 1/2 oranında karıştırdıkları reçinesi giderilmiş soya fasulyesi yağı ve dizeli, dizel motorunda kullanmış ve 1/1'lik karışım kullanılmasında jelleşme ve kalınlaşma olduğunu, 2/3 ve 1/3'lük karışımlarda ise en iyi sonuçların alındığını, dolayısıyla bu karışımların dizel yakıtı yerine kullanılabileceğini ispatlamışlardır.

**Feng ve ark. (1993)** tall yağından hidropres yöntemiyle katkı maddesi üretmişlerdir. Dizel yakıtına eklenen katkı maddesi, setan sayısının artışı sağlanmıştır. Ayrıca katkı maddesi ilavesiyle, katı partikül ve zararlı gaz emisyonlarında azalma görülmüştür.

**Yang ve ark. (1998)** Mn bazlı katkı maddesinin PAH (polisilik aromatik hidrokarbon) emisyonları üzerine etkisini araştırmışlardır. PAH tamamlanmamış yanmanın olduğu yakıtlarda ana üründür ve bundan dolayı yakıtta orijinal olarak ortaya çıkar. Deneylede turbo kompresörlü Dizel motor kullanılmıştır. Dizel yakıtı 400 mg/kg Mn bazlı katkı ilavesiyle PAH emisyon oranının %37,2 azaldığı görülmüştür. Sonuç olarak Dizel motorlarda Mn bazlı katkı maddesinin katalizör gibi davranarak oksidasyon prosesini zenginleştirdiği ve PAH emisyonunu düşürdüğü tespit edilmiştir

**Burtscher ve ark. (1998)** Ce gibi metalik katkıların motor verimini iyileştirdiğini ve emisyon değerlerini düşürdüğünü belirtmişlerdir.

**İlkılıç (1999)** pamuk yağı ve ayçiçek yağından elde ettiği biyodizeli, dizel yakıtı ile %50 oranında karıştırarak tam yük şartlarında motor performans deneylerine tabi tutmuştur. Yapılan deneylerde biyodizel yakıtın değerlerinde dizel yakıtı nazaran çok önemli farklılıkların bulunmadığını bulmuşlardır.

**Ma ve ark. (1999)** biyodizel üretiminin maliyetleri ile ilgili çalışma yapmışlardır. Maliyeti düşürmek için atık yağların kullanımını önermişlerdir. Esterleşme reaksiyonunun; gliseritlerin alkole molar oranından, reaksiyon sıcaklığı ve süresinden, katalizörlerden etkilendiğini belirtmişlerdir.

**Fukuda ve ark. (2001)** yağlardan biyodizel eldesinde enzim katalizör kullanımını önermişlerdir. Yapılan çalışmalar sonucu üretilen gliserin, kolayca ayrılmakta ve yağ

asidi esterinin saflaştırılması kolaylaşmaktadır. Burada en büyük engel, lipazın üretim maliyeti olduğunu belirtmişlerdir.

**Altın ve ark. (2001)** direkt enjeksiyonlu tek silindirli dizel motorlarda bitkisel yağların ve onların metil esterlerinin potansiyel kullanımını incelemişlerdir. Sonuç olarak, bitkisel yağlar ve onların esterleri, dizel motorlara alternatif yakıt olarak ümit vaat etmelerine karşın bitkisel yağların akış, atomizasyon ve ağır partikül emisyonları gibi problemleri olduğu tespit edilmiştir.

**Yamık (2002)** yaptığı çalışmada ayçiçeği yağından metil ve etil ester elde etmiştir. Yapılan tam yük motor performans deneylerinde metil esterinin etil estere oranla daha iyi sonuçlar verdiği gözlenmiştir.

**Demirbaş (2002)** süper kritik metanol yöntemi ile biyodizel eldesi üzerinde çalışmıştır. Katalizör kullanılmayan bu çalışmada, transesterifikasyon reaksiyonu sırasında metanol/yağ oranı, reaksiyon sıcaklığı gibi parametreler incelenmiştir. 2 numaralı dizel yakıtla karşılaştırıldığında bitkisel yağların biraz daha fazla viskoz oldukları görülmüştür.

**Gürü ve ark. (2002)** dizel yakıt performansını geliştirmek amacıyla yaptıkları çalışmada yakıt katkı maddesi olarak Mg, Ca, Cu ve Mn'nin organik bileşiklerini sentezlemişlerdir. Yapılan çalışmalar sonunda, mangan içerikli yakıt katkı maddesinin dizel yakıt üzerinde diğerlerine göre daha etkin iyileşmeler sağladığı görülmüştür. Sonuç olarak, optimum doz olarak belirlenen 54 µmol Mn/L katkı maddesi, dizel yakıtın donma sıcaklığını 12,4 °C azaltmış ve setan sayısını 46,22'den 48,24'e çıkarmıştır. Yapılan testlerde oksijen emisyonlarının %0,2 azaldığı, karbon monoksit emisyonlarının ise %14 azaldığı görülmüştür.

**Kalam ve ark. (2002)** palm yağından elde edilen anti korozyon katkılı biyodizel üzerine çalışmışlardır. Palm metil esterinin, dizel motorlarının performansı üzerine etkilerini incelemişlerdir. Sonuç olarak, katkılı ve %15 palm metil esteri içeren dizel yakıtının egzoz emisyonlarını düşürdüğü tespit edilmiştir.

**Antolin ve ark. (2002)** ayçiçeği yağının transesterifikasyonu ile biyodizel üretiminin optimum koşullarını incelemişlerdir. Sıcaklık koşulları, reaktantların oranları ve saflaştırma metotları optimizasyon için en önemli değişkenler olarak seçilmişlerdir. Ayçiçeği yağı metil esteri dizel motorlarda, viskozite, parlama noktası, soğuk filtre



tıkanma noktası ve asit değeri gibi özelliklerle yakıt olarak test edilmiştir ve biyodizelin optimum koşullar altında fosil yakıtların yerini alabileceği sonucuna varılmıştır.

**Marchetti ve ark. (2003)** oksijenli dizel katkı maddelerinin biyolojik bozunmalarını araştırmışlardır. DBM (dibütil maleat), TGME (tripropilen glikol metil eter) ve MTBE (metil ter-bütil eter) fiziksel ve kimyasal karakteristiklerinden dolayı ve de motor testlerindeki performanslarından ötürü dizel katkıları olarak sınıflandırılmışlardır. Dizel yakıttaki partikül emisyonunu düşürmeleri bilinmesine rağmen çevre üzerine etkileri tam olarak bilinmemektedir. Yapılan çalışmalar sonucunda sadece DBM'nin tam olarak biyoçözünür olduğu belirtilmiştir.

**Geivanidis ve ark. (2003)** mangan katkılarının yakıt üzerine etkilerini incelemiştir. Mn bazlı yakıtların eski tip teknolojiye sahip araçlarda kullanılabileceği fakat metilsiklopentadienil mangan trikarbonil (MMT) bazlı yakıtların hem geleneksel hem de katalitik araçlarda düşük yakıt maliyetiyle kullanılabileceği sonucuna varmışlardır.

**Dorado ve ark. (2003)** sabit hal işletim koşullarında atık zeytinyağı metil esteri ile çalışan direkt enjeksiyonlu Perkins Dizel motorunun egzoz emisyonlarının üzerine çalışmışlardır. Emisyonlar, kullanılmış zeytinyağından elde edilen biyodizel ile geleneksel dizel yakıtı kullanılarak karakterize edilmiştir. Sonuç olarak, biyodizel kullanımıyla CO, CO<sub>2</sub>, NO ve SO<sub>2</sub> emisyonlarında azalma, NO<sub>2</sub> emisyonunda ise artma tespit edilmiştir.

**Kim ve ark. (2004)** bitkisel yağların heterojen bazik katalizör aracılığıyla transesterifikasyonunu incelemiştir. Reaksiyon zamanı, karıştırma hızı, yardımcı çözücü kullanımı, yağın metanole oranı ve katalizör miktarı gibi reaksiyon koşullarının optimizasyonu üzerinde çalışmışlardır. Sonuç olarak, Na / NaOH / - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> heterojen bazik katalizörü, optimize edilmiş reaksiyon koşullarında homojen NaOH katalizörü ile hemen hemen aynı aktiviteyi göstermiştir.

**Vicente ve ark. (2004)** sodyum hidroksit, sodyum metoksit, potasyum hidroksit ve potasyum metoksit katalizörlüğünde ayçiçeğinden biyodizel elde etmişlerdir. Yapılan çalışmalarda sodyum hidroksit katalizörlüğündeki esterleşme reaksiyonu en kısa zamanda tamamlanırken, potasyum metoksit ile gerçekleşen reaksiyon en uzun zamanda tamamlanmıştır.

**Chiu ve ark. (2004)** ticari katkı maddelerinin soya biyodizeli üzerindeki etkilerini incelemiştir. Biyodizelin gerek yakıt olarak gerekse yağlayıcı olarak giderek artan

oranlarda kullanıldığını fakat soğuk iklim koşullarında çeşitli problemlerin ortaya çıktığını belirtmişlerdir. 4 çeşit katkı maddesiyle B80, B90 ve B100 soya biyodizel örneklerinde çalışmışlardır. 2 katkı maddesinin biyodizelin akma noktasını önemli ölçüde düşürdüğü fakat bütün katkı maddelerinin biyodizelin bulutlanma noktası üzerine önemli ölçüde etki etmediği sonucuna varmışlardır.

**Walter ve ark. (2005)** petrol yakıtların dizel motorların yanma performansını geliştirmek için yaptıkları çalışmalarda demir-magnezyum katalizörün motorun yanma performansında etkili olduğu, gücünü artırdığı, yakıt ekonomisini geliştirdiği ve egzoz emisyonlarını düşürdüğü sonucuna varılmıştır.

**Menezes ve ark. (2005)** eter katkı maddelerinin etil ter-bütül eter ve ter-amil etil eter (ETBE ve TAEE) dizel yakıtta etkisini ve eter/etanol/dizel yakıt karışımlarının özelliklerini incelemişlerdir. Dizel yakıt bazlı kullanılan formülasyonlar %5,%10 ve %20 v/v etil ter-bütül eter (ETBE) ile ter-amil etil eter (TAEE) ve yine %5, %10 ve %20 v/v eter/etanol karışımlarından (% 50/50 v/v) oluşmuştur. Fizikokimyasal özellikleri en tatmin edici ve motor testleri en verimli olan formülasyon %5 v/v TAEE olduğu görülmüştür. Etanol ve ETBE'nin birlikte bulunması uçuculuk karakterini önemli bir şekilde değiştirmiş ve setan sayısı ile motor performansını düşürmüştür.

**Çaynak (2005)** tek basamaklı transesterifikasyon metoduyla pirina yağından biyomotorin sentezini araştırmıştır. Yapılan çalışmada, kütlece %30 metanol/yağ oranında, 60 °C sıcaklıkta, 1 saat sürede, NaOH katalizörlüğünde, yağın kütlesine göre %80 verimle en yüksek verime ulaşılmıştır. Organik esaslı mangan bileşiğinin katkı maddesi olarak biyomotorine 12 µmol mangan/L biyomotorin oranında katılmasıyla, viskozite %20,37 azaltılmış ve akma noktası 0 °C'den -15 °C'ye düşürülmüştür.

**Felizardo ve ark. (2006)** atık kızartma yağının transesterifikasyonu üzerinde çalışmışlardır. Atık kızartma yağı, metanol ve katalizör olarak NaOH'in kullanıldığı transesterifikasyon reaksiyonları bir saat sürmüştür. Biyodizel üretimi için en iyi koşulları belirlemek amacıyla yapılan deneylerde metanol/yağ oranları (molar) 3,6 ile 5,4 arasında ve katalizör/yağ oranları (ağırlık) %0,2 ile %1,0 arasında seçilmiştir. Metil esterlerin en yüksek verimi metanol/yağ oranı için 4,8'de ve katalizör/yağ oranı için de %0,6'da verdiği gözlenmiştir. Sonuç olarak metanol veya katalizör miktarlarındaki artışın metil ester fazının ayrılmasını basitleştirdiği, viskoziteyi düşürdüğü ve saflığı %98'in üzerine çıkardığı tespit edilmiştir.

**Ramadhas ve ark. (2005)** yüksek serbest yağ asitli kauçuk tohumu yağından biyodizel üretimini araştırmışlardır. Viskozitesinin dizel yakıtına yakın olduğu görülmüştür. Çok miktarda yüksek yağ asidi içeren yağları monoesterlerine dönüştürmek için iki basamaklı bir transesterifikasyon prosesi geliştirmişlerdir. İlk basamakta asit katalizli esterifikasyon, serbest yağ asidi bileşimini %2'nin altına düşürmekte; ikinci basamakta transesterifikasyon ilk basamakta elde edilen ürünleri monoesterlerine ve gliserine dönüştürmektedir. Prosesin dönüşüm etkinliğini en çok etkileyen parametrelerin molar oran, katalizör miktarı, tepkime sıcaklığı ve tepkime süresi olduğunu savunmuşlardır.

**Usta (2005)** tütün tohumu yağından metil ester eldesini incelemiştir. Yapılan çalışmalarda, tütün tohumu yağı metil esteri 2 numaralı dizel yakıtına eklenmiş ve yakıtın dört zamanlı, dört silindirli, turbo kompresörlü dizel motoruna etkileri araştırılmıştır. Sonuç olarak tütün tohumu yağı metil esterinin motor modifikasyonuna gerek kalmadan dizel yakıtla %25–30 oranına kadar karıştırılarak kullanılabilceği belirtilmiştir.

**Çetinkaya ve ark. (2005)** kullanılmış atık yağdan ürettikleri biyodizeli Renault Megane marka otomobilde denemişlerdir ve biyodizelin kış şartlarındaki motor performanslarını incelemiştir. Biyodizel yakıt kullanımında, dizel yakıtla oranla motorda az da olsa güç kaybı yaşanmıştır.

**Abreu ve ark. (2005)** soya yağından biyodizel eldesinde katalizör olarak metalik kalay bileşiklerinin kullanılabilceğini göstermişlerdir.

**Han ve ark. (2005)** soya yağının süperkritik metanol kullanılarak, katalizör içermeyen bir ortamda, transesterifikasyonunu incelemiştir. Reaksiyon karışımına karbondioksitin yardımcı çözücü olarak katılmasıyla işlem sıcaklığının, basıncının ve alkolün bitkisel yağa olan molar oranının düştüğü gözlenmiştir. Reaksiyon sıcaklığının 280 °C çıkması, metanolün yağa oranının 24 çıkması, karbondioksitin metanole oranının 0,1 çıkması, 14,3 MPa reaksiyon basıncında ve 10 dakika içinde %98 metil ester verimi eldesi süperkritik metanol kullanılarak üretilen biyodizel prosesinde tespit edilmiştir.

**Nouredini ve ark. (2005)** soya yağının metanol ve etanol ile olan enzimatik transesterifikasyonu üzerine çalışmışlardır. 9 tür lipaz ile testler yapılmış ve Pseudomonas Cepacia'dan elde edilen lipazın en yüksek alkil ester verimi verdiği ve

hareket kabiliyeti olmayan lipazın serbest enzime oranla daha aktif olduğu sonucuna varılmıştır.

**Ramadhas ve ark. (2005)** kauçuk tohumu yağı metil esterinin dizel motordaki performans ve emisyon değerlerini incelemişlerdir. Bitkisel yağlardaki yüksek serbest yağ asitlerinden dolayı biyodizel üretiminde iki kademeli esterleşme metodunu kullanmışlardır. Asit katalizörlü ön işlemde sonra alkali katalizörlü transesterifikasyon işlemini kullanmışlardır. Kauçuk tohumu yağı metil esterleri diğer esterlerle ve dizel yakıtla karşılaştırmışlar ve performans ile emisyon karakteristiklerini analiz etmişlerdir. Yakıt içerisindeki biyodizel konsantrasyonu arttırıldıkça yakıt tüketimi ve gaz emisyonlarında azalma sonucuna varmışlardır.

**Glaude ve ark. (2005)** dizel yakıtlar için oksijene katkı maddesi olan dimetil karbonat (DMC) üzerinde çalışmışlardır. DMC'nin yüksek oksijen ihtiva ettiğini belirtmişlerdir. DMC'nin yakıt katkı maddesi olarak is emisyonlarını azalttığı ve biyodizel yakıtlarda kullanılabilceği sonucuna varmışlardır.

**Usta ve ark. (2005)** fındık yağı üretiminden çıkan yan ürün ile atık ayçiçeği yağı karışımını kullanarak biyodizel üretimi üzerine çalışmışlardır. 2 numaralı dizel yakıtına alternatif olan biyodizelin üretiminde çeşitli bitkisel yağlardan faydalanılabileceğini belirtmişlerdir. Fakat yenilebilir bitkisel yağların yüksek maliyetli olması nedeniyle atık yağların ve yenilenebilir olmayan yağların kullanımının daha uygun olacağını savunmuşlardır. Sonuç olarak, bu karışımdan elde edilen metil ester biyodizelinin dizel yakıtının yerine geçebileceğini belirtmişlerdir.

**Keskin ve ark. (2007)** tall yağının distilasyonu sonucunda elde ettikleri yağ asitlerinden asit katalizör yöntemiyle esterleştirip biyodizel üretmişler, fiziksel ve kimyasal özellikleri belirlenmiştir. Üretilen tall yağının %90 oranında dizelle karıştırılmasıyla elde edilen test yakıtı 1800/3200 devir/dakika aralığında performans ve emisyon testine tabii tutulmuş, tork ve güç değerlerinde sırasıyla %2.99 ve %2.94'e varan oranlar da azalmalar görülmüştür. Motorun özgül yakıt tüketim değerleri ortalama %7,63 oranında, CO emisyonunda %35,44' e kadar, duman emisyonlarında %13,27 ye kadar varan azalmalar tespit edilmiştir.

**Gürü ve ark. (2007)** tall yağının distilasyonu sonucunda elde ettikleri yağ asitlerinden asit katalizör yöntemiyle esterleştirip biyodizel üretmişler, reçine asitlerini de Mn ve Ni metalik yapılı katkı maddesi sentezinde kullanmışlardır. %60 tall yağı biyodizelinin

yakıt özelliklerinin metalik yapılı yakıt katkılarının eklenmesiyle iyileştiği gözlemlenmiştir. Sonuç olarak, 8 ve 12  $\mu\text{mol Mn/L}$  ve  $\text{Ni/L}$  oranlarda biyodizele eklenen katkı maddelerinin, biyodizelin donma sıcaklığında, viskozitesinde ve özgül yakıt tüketiminde azalmalar olduğu belirlenmiştir. Özellikle CO emisyon ve duman opozitesinde sırayla %64.28 ve %30.91 azalma olmuştur.

**Gürü ve ark. (2008)** tall yağının distilasyonu sonucunda elde ettikleri yağ asitlerinden asit katalizör yöntemiyle esterleştirip biyodizel üretmişler, reçine asitlerini de Mg ve Mo metalik yapılı katkı maddesi sentezinde kullanmışlardır. %60 tall yağı biyodizelinin yakıt özelliklerinin metalik yapılı yakıt katkılarının eklenmesiyle iyileştiği gözlemlenmiştir. 8 ve 12  $\mu\text{mol Mg/L}$  ve  $\text{Mo/L}$  oranlarda biyodizele eklenen katkı maddelerinin, biyodizelin donma sıcaklığında, viskozitesinde ve özgül yakıt tüketiminde azalmalar olduğu belirlenmiştir. Özellikle CO emisyonunda %19.52-%56.42 aralığında azalma tespit edilmiştir.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

Bu tez çalışmasında biyodizel üretiminde hammadde ve bitkisel yağ kaynağı olarak kanola yağı kullanıldı. Üretimi ülkemizde de devlet teşvikiyle hızla artan kanolanın toprak seçiciliği pek fazla değildir. Hem yazlık, hemde kışlık olarak yetiştirilebilen tek yıllık bir bitki olup kışlık hububatın, buğday ve arpanın yetiştirildiği bütün iklim alanlarında ve topraklarında rahatlıkla yetiştirilebilir. Deneylelerimizde kanola yağını tercih etmemizin asıl nedeni ise, içerdığı doymuş ve doymamış yağ asitlerinin oranları ve yapıları itibari ile biyodizel üretimine en uygun hammadde olarak kabul görmesidir.

Çalışmamız kapsamında ilk olarak kanola yağının yakıt özelliklerini iyileştirmek amacıyla transesterifikasyon yöntemi kullanılmıştır. Transesterifikasyon reaksiyonunda katalizör olarak NaOH, alkol olarakta metil alkol kullanılmış olup, reaksiyondaki katalizör miktarını belirlemek için titrasyon yapılmıştır. Metil esterlerin yağ asidi bileşimlerinin analizi GC-MS cihazı yardımıyla yapıldı.

Deneylelerde elde edilen biyodizelin viskozite, yoğunluk, akma noktası gibi özelliklerini iyileştirmek için biyodizele katkı maddeleri eklendi. Katkı maddelerinin hazırlanma aşamasında doğal bir reçine olan abiyetik asit MnO<sub>2</sub> (merck), CaO (merck) ve CuO (merck) ile reaksiyona sokularak metalik katkı maddeleri elde edilmiştir. Elde edilen bu katkı maddeleri 60 °C geri soğutucu altında ultrasonik karıştırıcı yardımıyla etil alkol içerisinde çözülerek belirli oranlarda biyodizel içerisine katıldı.

Bu karışımlardan belirli miktarlarda alınarak biyodizelin fiziksel ve yakıt özelliklerini etkilerini araştırmak amacıyla çeşitli analizler yapılmıştır.

#### 3.1.1. Kullanılan Kimyasal ve sarf maddeler

- Rafine kanola yağı (Özova Yağ San. Ltd. Şti)
- Metil alkol (CH<sub>3</sub>OH teknik)
- Sodyum hidroksit (NaOH ,merck, 1.06495.1000)
- Etil alkol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH Teknik)
- İzopropil alkol
- Phenolphtalein sölüsyon
- MnO<sub>2</sub> (merck), CaO (merck) ve CuO (merck)

### 3.1.2. Kullanılan Alet ve Cihazlar

- Gaz kromatografi cihazı (HP-6890)
- Geri soğutucu
- Termometre
- Viskozimetre
- Terazi
- Ayırma hunisi
- Kronometre
- Akma noktası tayin cihazı
- Soğuk filtre tıkanma noktası tayin cihazı

### 3.2. Yöntem

#### 3.2.1. Biyodizelin Elde Edilmesi

Biyodizel üretimi için alkol olarak % 99 saflıkta metil alkol ve alkali katalizör olarak da NaOH kullanılmıştır. Bitkisel yağın hacimce % 20'si kadar metil alkol kullanılmıştır. Bu oran metil alkolün bitkisel yağ trigliseritlerine molar oranı olarak yaklaşık 6:1'e tekabül etmektedir ve yüksek esterleşme miktarına ulaşılması için uygun bir orandır (Fukuda ve ark 2001). Reaksiyonda katalizör kullanılmasının amacı bitkisel yağ içerisindeki serbest yağ asitlerini nötralize etmek ve reaksiyon hızını artırmaktır. Dolayısıyla transesterifikasyon reaksiyonunda kullanılacak katalizörün miktarı, hammadde olarak seçilen yağın içerisindeki yağ asidi miktarı ile ilişkili olup, her yağda farklılık göstermektedir. Reaksiyon için gerekli katalizör miktarını belirlemek için titrasyon yapılmıştır. Titrasyon esas olarak yağ ile katalizör arasında gerçekleşen bir reaksiyondur. Biyodizel üretiminde kullanılacak katalizör miktarının belirlenmesinde, Tickell (2003)'in tavsiye ettiği titrasyon metodu takip edilmiştir. Rafine edilmiş yemeklik yağlardan biyodizel üretiminde kullanılacak katalizör miktarı 1 litre yağ için 3,5 g'dır. Bununla birlikte ham bitkisel yağlar ve atık bitkisel yağların kullanılması durumunda, 3,5 g katalizöre ilave edilmesi gereken miktar titrasyon ile tespit edilmektedir. Titrasyon işleminde alkol olarak metil alkol yerine, bitkisel yağ ile reaksiyona girmemesi sebebi ile isopropil alkol kullanılmaktadır. Öncelikle, 1 ml biyodizel hammaddesi olarak kullanılacak bitkisel yağın, 10 ml isopropil alkol karışımı içerisinde çözünmesi sureti ile yağ-isopropil alkol karışımı elde edilir, daha sonra 1 g

katalizör olarak kullanılacak sodyum hidroksitini, 1 litre saf su içerisinde çözünmesi suretiyle NaOH-su karışımı hazırlanır. pH değerini belirlemek için yağ -isopropil alkol karışımına phenolphthalein çözeltisi eklendi. Bir litre bitkisel yağdan biyodizel üretimi sırasında katalizör olarak kullanılacak NaOH miktarı, k(g)

$$k(g) = (3.5 + x) (1)$$

formülü ile bulunur. Formüldeki x değeri kaç defa 1 ml NaOH-su karışımının eklendiğinin ifadesidir (Tickell, 2003). Bu yöntem çerçevesinde, yağ numunesi ile gerçekleştirilen titrasyon işlemi sonucunda, biyodizel üretimi esnasında 1 litre yağ için kullanılması gereken NaOH miktarı 4,3 g olarak hesaplanmıştır.

Titrasyon işleminden sonra öncelikle yağın hacimce %20'si oranında metil alkol ile titrasyon sonucunda bulunan miktarlarda NaOH, manyetik karıştırıcıda karıştırılarak, "metoksit" karışımı meydana getirilmiştir.

Transesterifikasyon reaksiyonunu kolaylaştırmak için 50–55 °C sıcaklığa ısıtılmış olan yağ numunesi, hazırlanan metoksit karışımı ile cam balon içerisinde karıştırılmış ve dijital termostatlı ayarlı su banyosu ve elektrik motoru vasıtasıyla çalışan karıştırıcı ile; 1 saat 50–55 °C sıcaklıkta ısıtma ve karıştırma, daha sonra da ısıtıcı kapatılarak 1 saat sadece karıştırma işlemi yapılarak transesterifikasyon reaksiyonuna tabi tutulmuştur. Karıştırma işlemi son bulduğunda, biyodizel ve gliserin faz ayrışmasının gerçekleşmesi için karışım ayırma hunisine alınmıştır. Tam faz ayrışmasının gerçekleşmesi için en az sekiz saat ayırma hunisinde bekletilmiştir. Faz ayrışmasının gerçekleşmesi ile biyodizel üretiminde bir yan ürün olan, yoğunluğu yüksek olan gliserin dibe çökmüş, daha düşük yoğunluklu biyodizel ise gliserinin üzerinde belirgin bir çizgi ile ayrılmıştır. Dibe çöken gliserinin alınmasından sonra, biyodizelin içerisinde kalması muhtemel gliserin ve reaksiyona girmemiş alkol, katalizör gibi kalıntıları temizlemek için, biyodizel, hacimce %30'u kadar 30–35 °C sıcaklıkta ılık saf su ile üç sefer yıkama işlemine tabi tutulmaktadır. Yıkama neticesinde suyun kalıntılarla birlikte çökmesini hızlandırmak amacı ile birinci yıkamada kullanılan yağ miktarının % 0,25'i oranında fosforik asit yıkama suyuna ilave edilebilmektedir. Yıkama işlemi ayırma hunisinde, biyodizele 200 ml saf su ilave edilip, çalkalanması suretiyle yapılmış, birinci yıkamada saf suya 1,75 ml fosforik asit ilave edilmiştir. Her yıkamadan sonra karışım, biyodizel içindeki kalıntıların su ile birlikte dibe çökmesi için tekrar askıya alınmış ve en az sekiz saat bekletilmiştir. Yıkama işlemi neticesinde alınan biyodizelin içerisinde,



transesterifikasyon reaksiyonunun etkinliğini arttırmak için fazladan kullanılan metil alkol ile yıkama işlemi esnasında kullanılan suyun bir miktarı karışmış bulunmaktadır. Biyodizel yakıt içerisinde bunların bulunması, yakıtın yakılması sırasında motorda hasara sebep olabileceğinden, biyodizel içerisinde uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu nedenle üretilen biyodizel yakıtlar, 110 °C sıcaklığa kadar ısıtılarak, içinde kalan metil alkol ve suyun buharlaştırılması suretiyle bu kalıntılardan da arındırılmış ve daha sonra analizlerde kullanılmak üzere depolanmıştır.( Şekil 3.1) Elde edilen biyodizelin verim hesabı ,

$$\% \text{Verim} = \frac{\text{Elde edilen biyodizel miktarı}}{\text{Kullanılan yağ miktarı}} \times 100$$

Kullanılan yağ miktarı

Formülü ile hesaplanmış ve bu değerler GC-MS Kromatogramı sonrası elde edilen yağ asidi metil ester yüzdeleri toplamı karşılaştırılmıştır.



Şekil 3.1. Elde edilen kanola biyodizel

### 3.2.2 Katkı maddelerinin Sentezlenmesi

Değişik metal oksitlerin ( $\text{MnO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{CuO}$ ) abiyetik asitle tepkimesi ve katkılı biyodizellerin analizler için hazırlığı aşağıda açıklandığı şekilde yapılmıştır.

Metal oksitler 110 °C etüvde kurutulmuştur. Daha sonra metal oksitler, abiyetik asitle stokiometrik oranlarda reaksiyona sokulmak amacıyla hesaplanan miktarlarda sırayla hassas terazide tartıldı. Reaksiyonlar manyetik karıştırıcı yardımıyla 225 °C sıcaklıkta 1 saat süresince geri soğutucu altında gerçekleştirilmiştir ( Şekil 3.2). Sentezlenen katkı maddeleri 125 ml etil alkol ile 60 °C sıcaklıkta geri soğutucu altında ve ultrasonik karıştırıcı ile çözdürüldü. Her bir abiyetik asitin metalik tuzları 10–100  $\mu\text{mol} / \text{L}$  oran aralığında iyi bir karışım elde etmek için 60 °C kadar ısıtılmış %100 kanola biyodizele eklendi.



Şekil 3.2. Katkı maddelerinin sentezlenmesi

### 3.2.3. Performans Deneyleri

Bu bölümde, kanola biyodizelinin belli oranlarda metalik katkı maddeleri yanında performans ve yakıt özellikleri ölçüldü. Motor performans analiz ölçümleri Çukurova Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine mühendisliği laboratuvarlarında yapılmıştır. Yakıt özelliklerinin analizleri ise İskenderun Atlantik Kimya Laboratuvarlarında yapılmıştır.

#### 3.2.3.1. Kinematik Viskozite Tayini

Viskozite, akışkanların akmaya karşı gösterdiği direnç olarak tanımlanır. Oda koşullarındaki kanola biyodizel numunesi 45 °C sıcaklığa kadar ısıtıldı ve biyodizel numunesinin katkı maddesi ihtiva eden karışımları hazırlandı ve karışımlar bu sıcaklıkta homojen olarak 15'er dakika karıştırılarak oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Viskozite tayini için boyut numarası 100, sabit değeri 0,014584 olan Cannon-Fenske viskozimetresi kullanıldı. Alet her ölçümden önce yağ çözücülerle, daha sonra saf su ile temizlenmiş ve kurutulmuştur. Viskozimetre kabına haznesi kadar biyodizel konularak 40 °C sıcaklıktaki su banyosuna yerleştirilerek denge sıcaklığına gelmesi beklendi (Şekil 3.3). Bu esnada homojenitenin sağlanabilmesi için bir karıştırıcı ile ara

ara karıştırılmıştır. İstenilen sıcaklık sağlandıktan sonra üzerindeki mantar tıpa açılarak viskozimetre üzerindeki belirli olan iki aralıktaki biyodizelin akma süresi kronometre ile ölçülmüştür.



Şekil 3.3. Kinematik viskozite tayini

### 3.2.3.2. Akma Noktası (PP) Tayini

Akma noktası ürünün, belirlenmiş standart şartlar altında soğutuluyorken, akıcılığını devam ettirdiği en düşük sıcaklıktır. Oda koşullarındaki kanola biyodizel numunesi 45 °C sıcaklığa kadar ısıtılarak biyodizel numunesinin belirlenen oranlarda katkı maddesi ihtiva eden karışımları hazırlandı ve karışımlar bu sıcaklıkta homojen olarak 15'er dakika karıştırılarak oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Daha sonra hazırlanan numuneler soğutucuya yerleştirildi ve numunelerin donmaları beklendi. Fahrenheit (°F) dereceli termometre ile her 5°F sıcaklık değişiminde kontrol edilerek ilk önce saf biyodizelin akma noktası tayin edildi. Katkı maddesi eklenmiş numunelerde ise saf biyodizelin akma noktası göz önünde bulundurularak, ilk önce her 5°F sıcaklıkta daha sonra her 1 °F sıcaklıkta bir akış gözlemleri yapıldı. Akış gözlemleri, numunenin içinde bulunduğu deney tüpünün, numunenin hareketli olup olmadığı anlaşılacak şekilde yeterince eğilmesi vasıtasıyla yapıldı. Donma gerçekleştiğinde, numune cihazdan çıkarılarak donan numunenin sıvı haline geçtiği ilk andaki sıcaklık kaydedildi. Deneyler TS 1233 ISO 3016 standardına göre yapıldı (Şekil 3.4)



Şekil 3.4. Akma noktası (PP) tayini

### 3.2.3.3 Soğuk filtre tıkanma noktası (CFPP) tayini

Soğuk filtre tıkanma noktası, standart şartlarda soğutulan belirli hacimdeki bir yakıtın, verilen bir zamanda standart filtre cihazından akamadığı en yüksek sıcaklıktır. Oda koşullarındaki biyodizel numunesi 45 °C sıcaklığa kadar ısıtılarak biyodizel numunesinin katkı maddesi ihtiva eden karışımları hazırlandı ve karışımlar bu sıcaklıkta homojen olarak 30'ar dakika karıştırılarak oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Bu analiz için saf biyodizel ve hazırlanan numuneler ilk önce filtre kâğıdıyla süzüldü. Santigrat (°C) dereceli termometre kullanılarak her 3°C düşüşte ölçüm yapıldı. Deneyler TS EN 116 standartına göre yapıldı (Şekil 3.5)



Şekil 3.5. Soğuk filtre tıkanma noktası (CFPP) tayini

### 3.2.4. Motor Performans Deneyleri

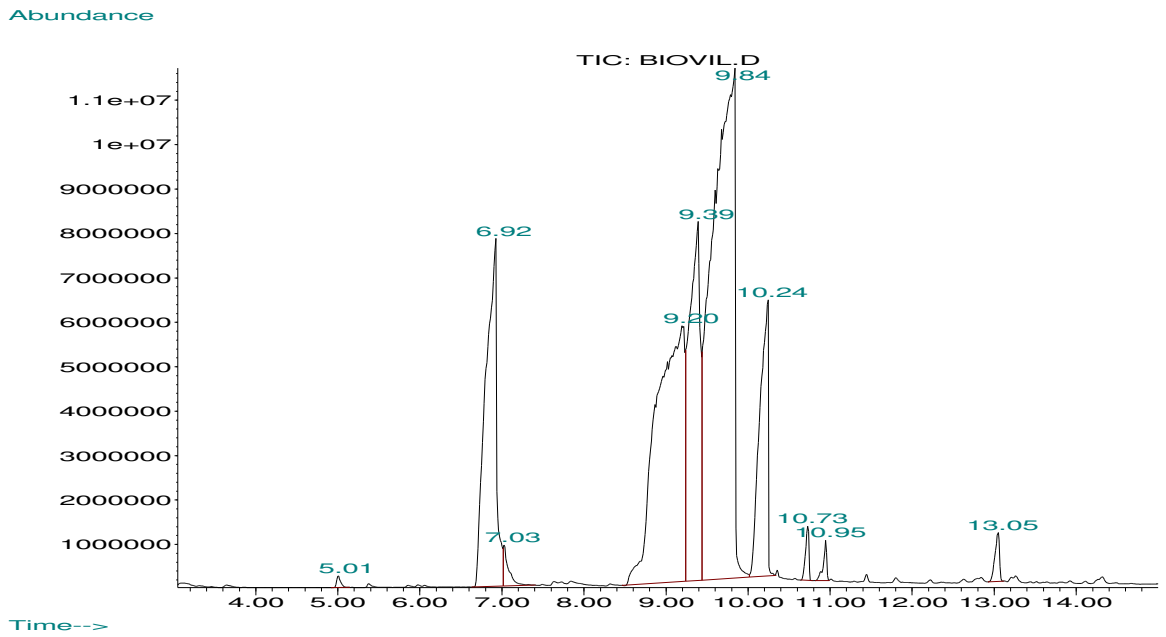
Saf biyodizel ve katkı maddesi içeren karışımlarının özgül yakıt tüketimi, güç ve tork gibi motor performans değerlerinin analiz ölçümleri Çukurova Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği Otomotiv Anabilim Dalı Laboratuvarlarında yapıldı. Ölçümler Çizelge 3.1’de teknik özellikleri verilen Fiat model motorla yapılmıştır.

Çizelge 3.1. Deney Motorunun Teknik Özellikleri

Model	Fiat
Motor Tipi	4 stroklu
Silindir Sayısı	3
Sıkıştırma Oranı	17:1
Silindir Çapı ve Stroğu	110 mm/115 mm
Toplam Hacim	2710 cc
Maksimum motor gücü	36 kW@2000 rpm
Maksimum tork	195 Nm @1400 rpm

#### 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Materyal ve metot bölümünde ayrıntılı olarak açıklandığı üzere çalışmamızda kanola yağına transesterifikasyon yöntemi uygulanarak elde edilen biyodizellerinin yağ asidi içerikleri GC-MS’de analiz edildi. Şekil 4.1’de kanola yağından elde edilen biyodizellerin bir tanesinin GC-MS Kromatogramı örnek olarak verilmiştir. Ayrıca kanola yağında bulunan yağ asitleri, karbon sayısı ve yağ asidindeki çift bağ sayısı Çizelge 4.1 verildi. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde Oleik asit (18:1) (%32.17) ‘le en yüksek değerdedir.



Şekil 4.1. Kanola Yağı Metil Esterinin Yağ Asidi İçeriğinin GC MS kromatogramı

Çizelge 4.1. Kanola Yağı Metil Esterinin Yağ Asidi İçeriği

Yağ Asidi/ Çift Bağ Sayısı	% Metil Ester
Miristik (14/0)	5.01
Palmitik (16/0)	13.97
Oleik (18/1)	32.17
Linoleik (18/2)	9.84
Linolenik (18/3)	10.23
Araşidik (20/0)	10.73
Erusik (22/1)	13.05

Elde edilen yakıtın fiziksel özellikleri kanola yağı ve dizel yakıtı ile karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.2’de verilmiştir. Çizelgede görüldüğü gibi transesterifikasyon yöntemiyle elde edilen kanola yağının metil esterinin viskozitesinde kanola yağına göre yaklaşık %85 azalma gerçekleşmektedir. Buna rağmen dizel yakıtının viskozite, akma noktası ve soğuk filtre tıkanma noktası değerleri kanola yağı metil esteri değerlerine göre daha düşük olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.2. Deney Yakıtlarının Fiziksel Özellikleri

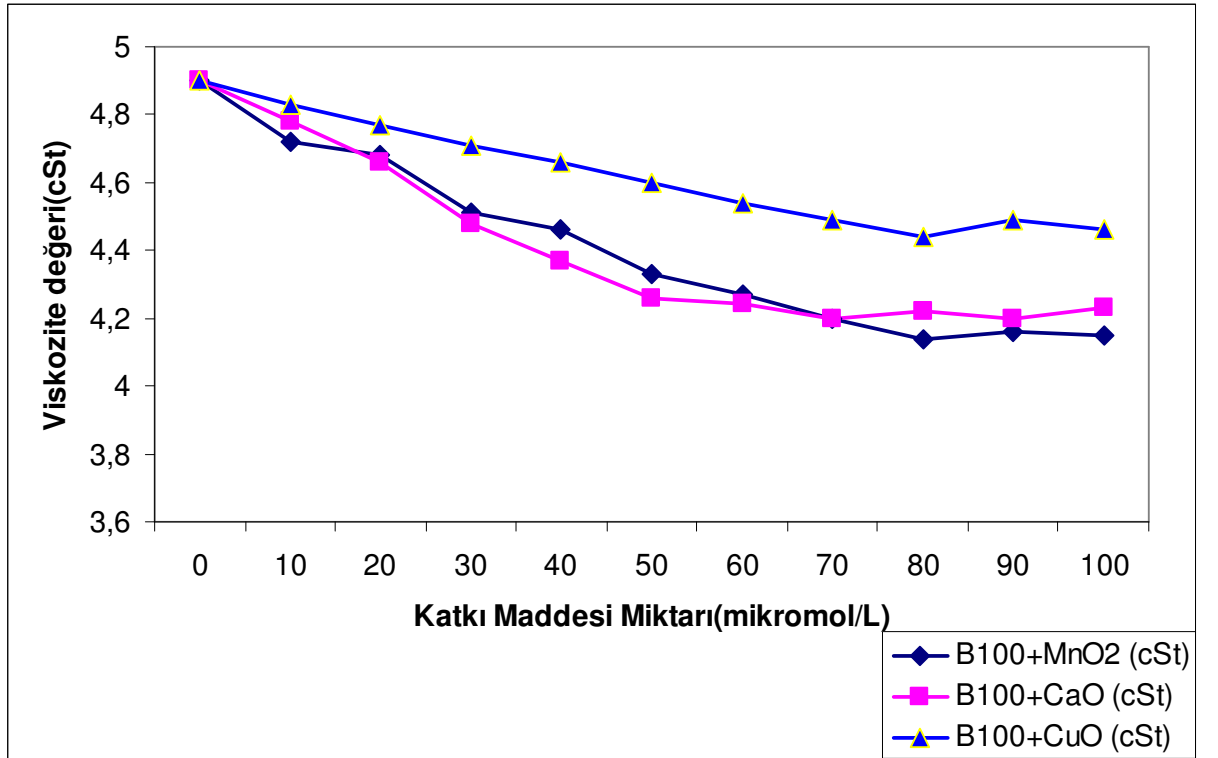
	Dizel Yakıtı	EN 590	Kanola Yağı	Kanola Yağı Metil Esteri	EN 14214
Yoğunluk 15 °C (kg/m <sup>3</sup> )	835	820—845	912	883	860—900
Viskozite 40° C(cSt)	2,6	2,0—4,5	33,4	4,9	3,5—5,0
Akma Noktası (° C)	-15	—	—	-6,7	—
Soğuk Filtre Tıkanma Noktası(° C)	-8	—	—	-3	—

#### 4.1. Katkı maddelerinin Kinematik Viskoziteye etkisi

Katkı maddelerinin nasıl sentezlendiği materyal ve metot bölümünde (5.2.2) ayrıntılı olarak açıklanmıştır. Bu katkı maddelerinin biyodizel ne oranda eklendiği ve kinematik viskoziteye yaptığı etkiler Çizelge 4.3’de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Katkı maddelerinin viskoziteye etkisi (40 °C)

Katkı miktarı (µmol/L)	B100+MnO <sub>2</sub> (cSt)	B100+CaO (cSt)	B100+CuO (cSt)
0	4,90	4,90	4,90
10	4,72	4,78	4,83
20	4,68	4,66	4,77
30	4,51	4,48	4,71
40	4,46	4,37	4,66
50	4,33	4,26	4,60
60	4,27	4,24	4,54
70	4,20	4,20	4,49
80	4,14	4,22	4,44
90	4,16	4,20	4,49
100	4,15	4,23	4,46



Şekil 4.2. Katkı maddelerinin viskoziteye etkisi

Çizelge 4.3 ve Şekil 4.2 incelendiğinde her üç katkı maddesinin artan miktarıyla kinematik viskozitesinin düştüğü görülmüştür. Ancak kinematik viskoziteyi düşürme oranı  $Mn > Ca > Cu$  sırasına göre olduğu açıkça görülmektedir. Biyodizelin viskozitesi petrol kaynaklı dizelin viskozitesinden daha yüksektir. Yüksek viskozite yakıtın düzgün biçimde püskürtülmesini engeller. Biyodizelin kinematik viskozite standartları ASTM D6751 için 1,9-6,0 mm<sup>2</sup>/s, EN 14214 için 3,5-5 mm<sup>2</sup>/s (EN: Avrupa standartları), TSE 14214 için 40°C’de 3,5-5 mm<sup>2</sup>/s olarak belirlenmiştir. Kanola yağından elde edilen biyodizel katkı maddesi olarak 10 -100 µmol aralığında abiyetik asitin Ca, Cu ve Mn tuzları eklendiğinde molar miktar arttıkça kinematik viskozitelerinin azaldığı, belirli bir mol miktarından sonrada sabitlenmeye başladığı tespit edilmiştir. Kinematik viskozitedeki en fazla azalma abiyetik asitin Mn tuzunda gözlemlenmiştir.

#### 4.2. Katkı maddelerinin Akma Noktasına etkisi

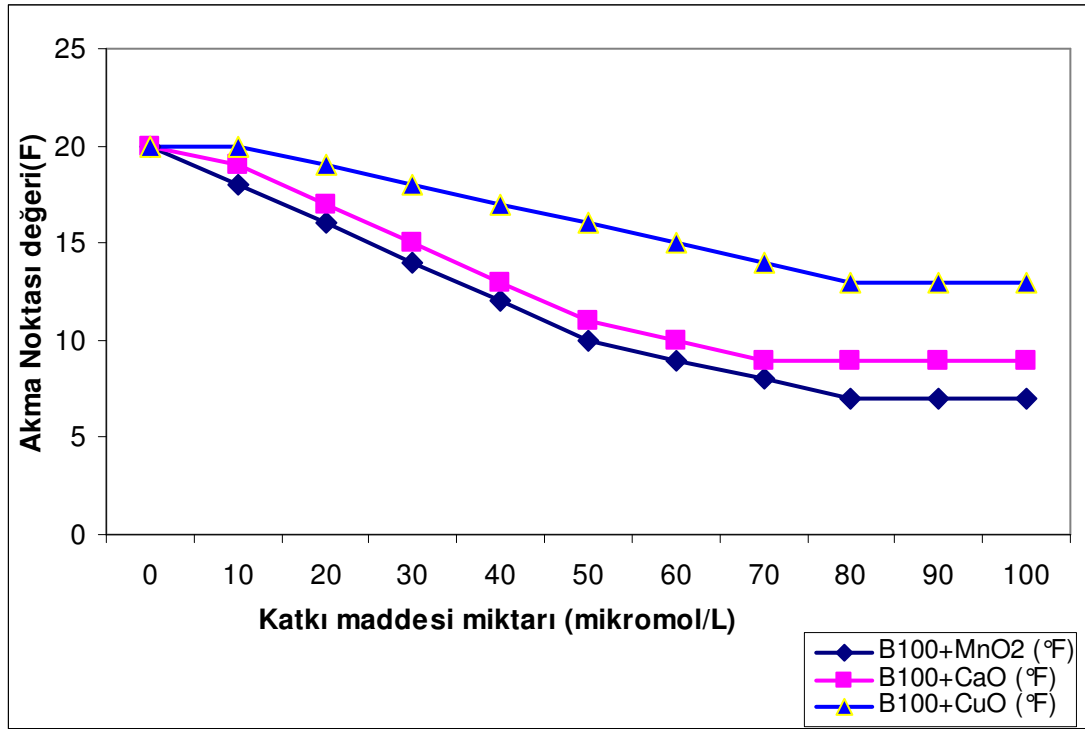
Biyodizel motorinden daha yüksek akma noktasına sahiptir. Bu durum yakıtların soğukta kullanımında problem çıkarmaktadır. Doymuş hidrokarbonların bulutlanma noktası, soğuk filtre tıkanma noktası, akma noktası değerleri yüksektir. Yüksek sıcaklıkta kristalize olurlar. Soğuk akış özelliği iyi olmayan yakıt kullanımı motorun



yakıt besleme elemanlarına hasar verir. Ayrıca motorda ilk hareket problemleri oluşur. Çizelge 4.4 ve Şekil 4.3’de kanola yağından elde edilen biyodizele 10–100  $\mu\text{mol}$  aralığında abiyetik asitin Ca, Cu ve Mn tuzları eklendiğinde molar miktar arttıkça akma noktasının azaldığı, belirli bir mol miktarından sonrada sabitlenmeye başladığı tespit edilmiştir. Akma noktasındaki en fazla azalma abiyetik asitin Mn tuzunda gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.4. Katkı maddelerinin akma noktasına etkisi

Katkı miktarı ( $\mu\text{mol/L}$ )	B100+MnO <sub>2</sub> (°F)	B100+CaO (°F)	B100+CuO (°F)
0	20	20	20
10	18	19	20
20	16	17	19
30	14	15	18
40	12	13	17
50	10	11	16
60	9	10	15
70	8	9	14
80	7	9	13
90	7	9	13
100	7	9	13



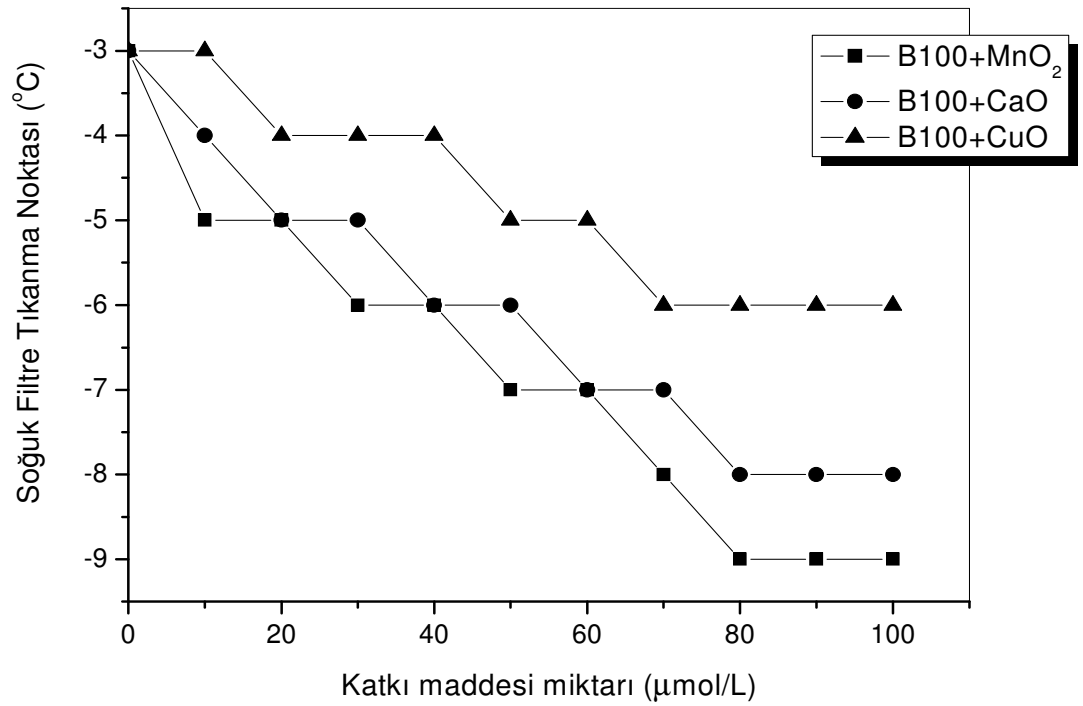
Şekil 4.3. Katkı maddelerinin akma noktasına etkisi

#### 4.3. Katkı maddelerinin Soğuk Filtre Tıkanma Noktasına etkisi

Çizelge 4.5 ve Şekil 4.4’de kanola yağından elde edilen biyodizel 10 -100  $\mu\text{mol}$  aralığında abiyetik asitin Ca, Cu ve Mn tuzları eklendiğinde molar miktar arttıkça soğuk filtre tıkanma noktasının abiyetik asitin Mn tuzu katkılı biyodizelde 6 ° C, Ca tuzu katkılı biyodizelde 5° C, Cu tuzu katkılı biyodizelde 3° C düşme gözlemlenmiştir. Soğuk filtre tıkanma noktasındaki en fazla azalma abiyetik asitin Mn tuzu katkılı biyodizelde gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.5. Katkı maddelerinin soğuk filtre tıkanma noktasına etkisi

Katkı miktarı ( $\mu\text{mol/L}$ )	B100+MnO <sub>2</sub> (°C)	B100+CaO (°C)	B100+CuO (°C)
0	-3	-3	-3
10	-5	-4	-3
20	-5	-5	-4
30	-6	-5	-4
40	-6	-6	-4
50	-7	-6	-5
60	-7	-7	-5
70	-8	-7	-6
80	-9	-8	-6
90	-9	-8	-6
100	-9	-8	-6



Şekil 4.4. Katkı maddelerinin soğuk filtre tıkanma noktasına etkisi

#### 4.4. Katkı Maddelerinin Motor Performansına Etkisi

Motor performans değişimlerini bulmak için, deney yakıtları olan dizel yakıtı, kanola yağı biyodizeli ve katkı maddeli kanola yağı biyodizeli sırasıyla tam yük ve değişik motor devirlerinde tork, güç ve özgül yakıt tüketiminin motor devrine bağlı olarak değişimleri araştırılmıştır.

Moment ve güç değerleri, deney sisteminde yer alan dinamometreye etki eden kuvvetin(N) ölçülmesi ile, bu kuvvetten hareket edilerek hesaplanmıştır. Dolayısı ile moment (T);

$$T = F \cdot L$$

şeklinde (Nm) olarak hesaplanmıştır. Formülde F, dinamometreye etki eden kuvvet (N), L,kuvvet kolu uzunluğudur (m).

Güç (P) ise;

$$P = T \times \omega$$

Formülü ile hesaplanmıştır. Formülde T moment (Nm),  $\omega$  açısal hızdır (rad/s).

Yakıt tüketimi, deney düzeneğinde bulunan 50 ve 100 ml lik ölçme büretleri ile hacimsel debi (Q) olarak ölçülmüştür. Aşağıda gösterildiği üzere, ölçülen hacimsel debi değerleri, yakıtların yoğunlukları ( $\rho$ ) ile çarpılarak kütleli debiye ( $m$ ) dönüştürölüp, güç değerlerine oranlanarak özgül yakıt tüketimi (ÖYT) değerleri elde edilmiştir.

$$\text{ÖYT} = 3600 \cdot m \text{ (g/s)} / P \text{ (kW)}$$

şeklinde (g/kW h) cinsinden hesaplanmıştır. Formülde  $m$  kütleli debidir.

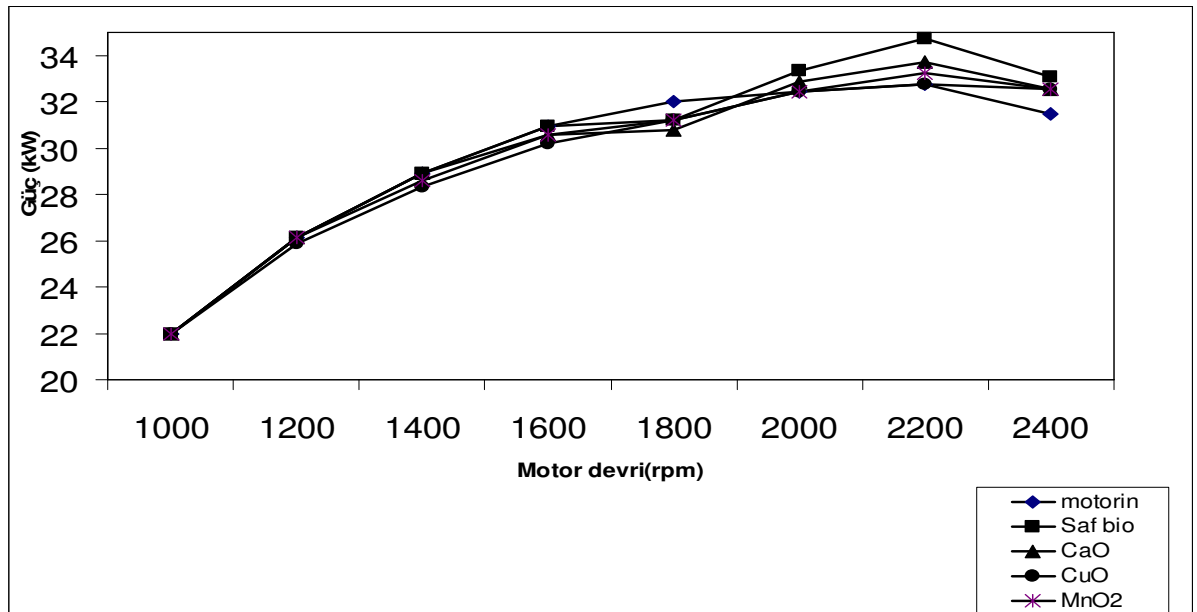
##### a) Motor devrine göre güç değişimi

Motor efektif gücünün devir sayısına bağlı olarak değişimi; dizel yakıtı, kanola yağı biyodizeli ve katkı maddeli kanola yağı biyodizeli kullanılması durumları için Çizelge 4.6. ve Şekil 4.5’de görölmektedir. Yapılan deneylerde; dizel yakıtı, kanola yağı biyodizeli ve katkı maddeli kanola yağı biyodizeli kullanıldığında tespit edilen güç değerlerinin birbirlerine çok yakın olduğu görölmüştür. Özellikle düşük devirlerde dizel yakıtı ve kanola biyodizel yakıtının ürettiği güç değerleri aynı olmakla birlikte, 1800 rpm devirde kanola biyodizelin güç değerinin dizelin güç değerine göre ortalama % 3 düştüğü gözlemlenmiştir. 1800 rpm devirden daha yüksek devirlerde çalışma yapıldığında ise kanola biyodizelin güç değerinin dizelin güç değerine göre ortalama

%3 yüksek olduğu ölçülmüştür. Kanola biyodizel yakıtıyla katkılı kanola yağı biyodizelin ürettiği güç değerleri karşılaştırıldığında düşük devirlerde değerlerin hemen hemen aynı olduğu gözlemlenmiştir. Fakat 1800 rpm devirden yüksek devirlerde katkılı biyodizel güç değerlerinin ortalama %3 daha düştüğü ölçülmüştür. Dizel yakıtına göre, katkılı biyodizel yakıtı ve kanola biyodizel kullanıldığında ortaya çıkan güç değerleri arasındaki farklar önemsiz kabul edilebilecek düzeyde olup, bu farklılıkların kanola yağı metil esterinin, düşük ısıl değeri ile yüksek yoğunluk ve yüksek viskozitesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca kanola yağı metil esterinin ısıl değerinin, dizel yakıtının ısıl değerinden düşük olması, kanola yağı metil esteri kullanıldığında elde edilen güç değerlerinin düşük çıkmasına sebep olmaktadır.

Çizelge 4.6. Motor Gücünün Devir Sayısıyla değişimi

<b>GÜÇ</b>		Motorin	B100	B100+CaO	B100+CuO	B100+MnO2
kW	Devir					
	1000	22,00	22,00	22,00	22,00	22,00
	1200	26,13	26,13	26,13	25,87	26,13
	1400	28,93	28,93	28,93	28,31	28,62
	1600	30,93	30,93	30,58	30,22	30,58
	1800	32,00	31,20	30,80	31,20	31,20
	2000	32,44	33,33	32,89	32,44	32,44
	2200	32,76	34,71	33,73	32,76	33,24
	2400	31,47	33,07	32,53	32,53	32,53



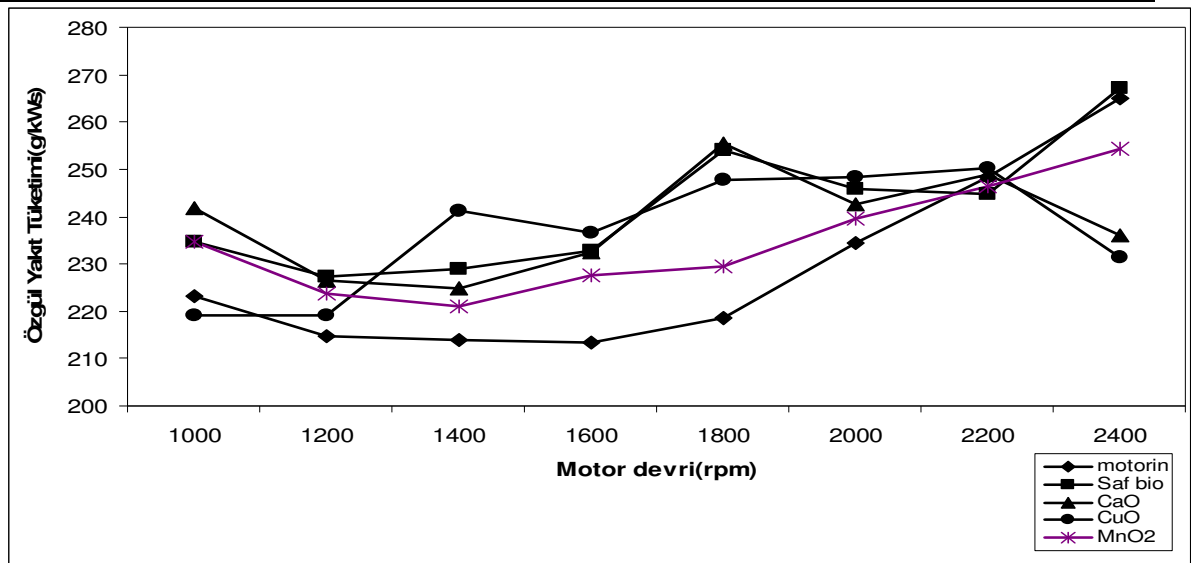
Şekil 4.5. Motor Gücünün Devir Sayısıyla değişim grafiği

### b) Motor devrine bağı olarak özgül yakıt tüketimi değişimi

Birim güç başına tüketilen özgül yakıt tüketimi, motorun önemli performans parametrelerinden biridir. Çizelge 4.7 ve Şekil 4.6 'da Saf kanola biyodizel yakıtın özgül yakıt tüketiminin dizel yakıtına göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Ancak 1800 rpm devirde güç düşüşü 2000 rpm devirde yeniden yükselmesi nedeniyle özgül yakıt tüketiminde ani bir azalma görülmektedir. Alternatif yakıtların özgül yakıt tüketimindeki artışın temel nedeni; dizel yakıtına göre daha düşük bir ısıl değere sahip olmaları nedeni ile birim güç başına tüketilen yakıt miktarının artması olarak düşünülmektedir. Metalik katkılı biyodizelerde özgül yakıt tüketimi en fazla 1800 rpm devirde Ca tuzu katkılı biyodizelde en düşük değer ise 1000 rpm devirde Cu tuzu katkılı biyodizelde görülmektedir. Şekil 4.6 'da görüldüğü gibi katkı maddeli biyodizel yakıt örneklerinin özgül yakıt tüketimi saf kanola biyodizele göre biraz daha düşüktür. Yakıt tüketiminin az olmasının sebebi muhtemelen metalik yapılı katkı maddelerinin katalitik etkisinin ve biyodizelin iyi yakıt özelliklerinin motorun ısıl verimini arttırmasıdır.

Çizelge 4.7. Özgül Yakıt Tüketiminin devir sayısı ile değişimi

Özgül Yakıt Tüketimi	Devir	Motorin	B100	B100+CaO	B100+CuO	B100+MnO <sub>2</sub>
	1000	223,20	234,81	241,75	219,09	234,81
g/kWs	1200	214,82	227,22	226,52	219,17	223,76
	1400	213,83	228,83	224,95	241,34	220,90
	1600	213,30	232,76	232,56	236,46	227,50
	1800	218,45	253,94	255,48	247,81	229,62
	2000	234,52	245,80	242,57	248,30	239,59
	2200	248,37	244,75	248,91	250,14	246,46
	2400	264,91	267,17	236,07	231,44	254,38



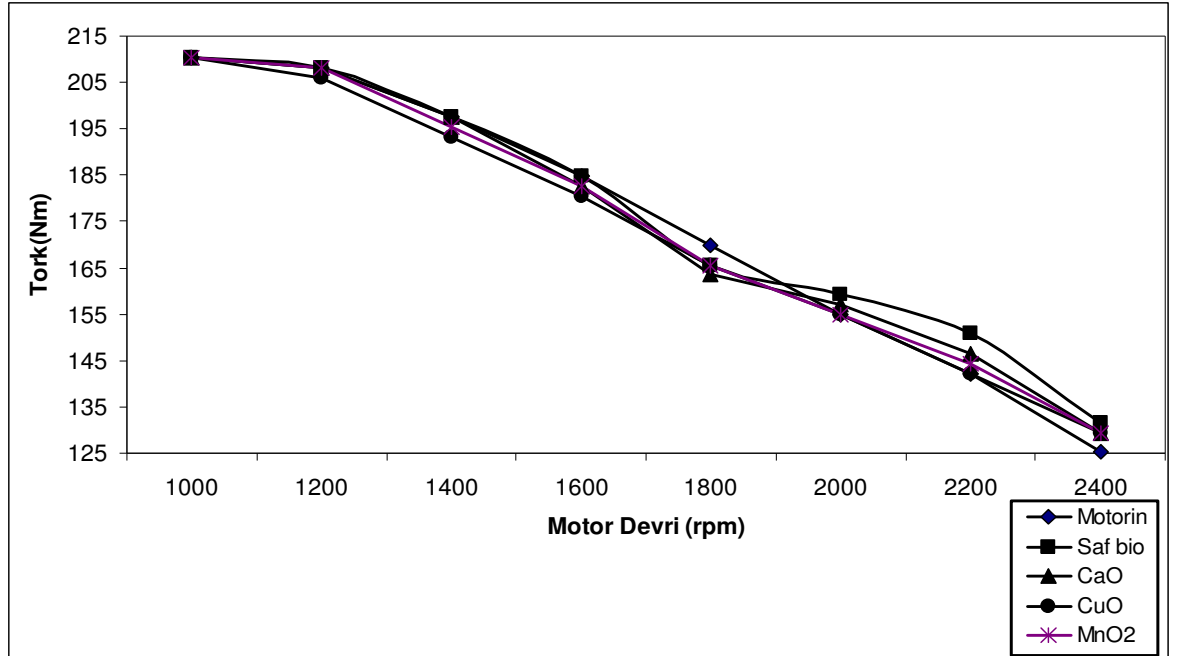
Şekil 4.6. Özgül Yakıt Tüketiminin devir sayısı ile değişim Grafiği

### c) Motor devrine bağı tork değişimi

Çizelge 4.8 ve Őekil 4.7 incelendięinde, dizelin motor tork deęerleri ile saf kanola biyodizelin tork deęerleri arasında 1800 rpm devre kadar olan dūřuk devirlerde dikkate deęer bir deęiřme olmadıęı gōzlemlenmiřtir. 1800 rpm devirde yaklařık %2,5 bir dūřuř olmakla birlikte yūksel devirlerde ortalama %3 bir yūkselme olduęu gōzlemlenmiřtir. Metalik katkıli biyodizel tork deęerleri ile saf kanola biyodizel tork deęerleri karřılařtırıldıęında; metalik katkı maddelerinin biyodizelin tork deęerlerinde dūřuk devirlerde dikkate deęer bir deęiřime sebep olmamakla birlikte yūksel devirlerde azda olsa dūřuřlere sebep olduęu gōzlemlenmiřtir.

Çizelge 4.8. Tork Değişiminin devir sayısıyla değişimi

Tork	Devir	Motorin	B100	B100+CaO	B100+CuO	B100+MnO <sub>2</sub>
Nm	1000	210,19	210,19	210,19	210,19	210,19
	1200	208,07	208,07	208,07	205,94	208,07
	1400	197,45	197,45	197,45	193,21	195,33
	1600	184,71	184,71	182,59	180,47	182,59
	1800	169,85	165,60	163,48	165,61	165,61
	2000	154,99	159,24	157,11	154,99	154,99
	2200	142,25	150,74	146,50	142,25	144,37
	2400	125,27	131,64	129,51	129,51	129,51



Şekil 4.7. Tork Değişiminin devir sayısıyla değişim Grafiki

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Her geçen gün artan enerji taleplerinin, bilinen mevcut enerji kaynakları ile karşılanması belirli bir süre sonra mümkün olmayacaktır. Fosil kaynaklı enerji tüketimindeki artış, gün geçtikçe küresel ısınma ve iklim değişikliğine de neden olmaktadır. Tüm bu nedenlerle yeni, yenilenebilir ve temiz enerji kaynaklarına ciddi bir ihtiyaç duyulmaktadır.

Referans yakıt olan dizel yakıtı ile bitkisel yağların yakıt özelliklerinin karşılaştırılması, bitkisel yağların yakıt özelliklerinin belirlenmesi ve iyileştirme çalışmaları, bitkisel yağların yakıt olarak kullanılması ile ilgili araştırmaların temelini oluşturmaktadır. Bu açıdan, özellikle tarımsal potansiyeli yüksek olan ülkelerde bitkisel yağlar ön plana çıkmıştır.

Ülkemiz tarım sektörü, özellikle kanola, ayçiçeği, soya gibi yağlı tohumlu bitkilerin enerji kaynağı oluşturmak üzere yetiştirilmesi açısından uygun görünmektedir. Bu bağlamda çiftçilere yönelik çeşitli teşvikler ve çalışmalar yapılmaktadır.

Bu çalışmada yakıt olarak kullanılan kanola yağı, Avrupa standardı olarak kabul edilmesi, ülkemizde de bu standardın geçerli olması, çiftçiye teşviki yapılan bir ürün haline gelmesi ve özellikle yeniden esterleşme yöntemi ile elde edilen kanola yağı metil esterinin yakıt özelliklerinin, referans yakıt olan dizel yakıtına yakın değerlere sahip olması nedeniyle kanola yağının seçilmesinde oldukça doğru bir seçim yapıldığı görülmüştür.

Kanola yağı % 51 – 71 oranında oleik asit ve %15 – 30 linoleik asit içeren bir yağdır. Araştırma ve uygulamalar, kimyasal yapı olarak uzun, dallanmış ve tek çift bağlı yağ asitlerini içeren yağların uygun dizel yakıtı alternatifi olduğunu ve artan doymamışlık derecesinin setan sayısını olumsuz yönde etkilediğini ortaya koymuştur. Bu durum oleik asitçe zengin yağların alternatif yakıt olarak ön plana çıkmasına sebep olmuştur. Yüksek oleik asitli bitkisel yağların oksitlenme direnci daha iyidir. Her bir yağda yağ asidi zincirinin farklı tiplerinin oranı olarak bitkisel yağların kompozisyonları değişmektedir. Monodoymamış zincirler oksitlenme direnci için iyidir. Polidoymamış zincirler fakir oksitlenme direnci verir, fakat düşük sıcaklıkta davranış özelliği iyileşmektedir. Doymuş yağ asidi zincirinin düşük sıcaklık direnci çok azdır. Bu yüzden istenen yağ çoğunlukla monodoymamış, polidoymamış zincirler ve minimum doymuş zincirlerin karışımına sahip olması istenmektedir.



Yukarıda ifade edilen bu durum göz önüne alınarak bu çalışmada; kanola bitkisi yağından metil alkol ve sodyum hidroksit kullanılarak standart alkali transesterifikasyon metodu uygulanması sureti ile ortalama %95 verimle kanola yağı metil esteri elde edilmiştir. Bitkisel yağların transesterifikasyonundaki temel amaç; yağ içerisindeki gliserini ayırmak, yağın kaynama noktasını, parlama noktasını, akma noktasını ve özellikle viskozitesini düşürmektir.

Transesterifikasyon yöntemi kullanılarak kanola yağının viskozite değerinde yaklaşık %85, yoğunluğunda da yaklaşık %3 bir azalma elde edilmiştir. Kanola yağının soğukta akış özellik değerleri yüksek olduğundan ölçüm yapılamamıştır. Bu yüzden transesterifikasyon sonrası elde edilen biyodizelin akma noktası ve soğuk filtre tıkanma noktası değerleri ile karşılaştırma yapılamamıştır. Fakat biyodizelin akma noktası ve soğuk filtre tıkanma noktası değerlerinin dizel yakıttan daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum biyodizel için dezavantaj olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu özellikleri iyileştirmek amacıyla piyasada değişik katkı maddeleri bulunmaktadır. Birçok katkı maddesi Ca, Cu, Sr, Pb, Ce, Fe ve Mn gibi elementleri içeren inorganik bileşiklerdir. Bu katalitik aktif bileşiklerin yakıtta eklenmesiyle çoğunlukla organometalik kompleksler oluşmaktadır. Metaller hidrokarbon yakıtların yanmasını katalizlemektedirler. Katalitik etki, yanma sırasında oluşan metal oksitlerin oluşmasından kaynaklanmaktadır. Bu çalışmamızda Gürü ve ark. tall yağı biyodizeli üzerindeki yaptıkları çalışmalardan yola çıkarak abiyetik asitin Mn, Ca ve Cu tuzları sentezlendi ve saf kanola biyodizelin bazı fiziksel, kimyasal ve motor performans değerleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Buna göre; katkı maddeleri eklendiğinde kanola biyodizelin viskozite, akma noktası ve soğuk filtre tıkanma noktası değerlerinde katkı maddesi konsantrasyonu arttıkça azalma olduğu fakat belli bir konsantrasyondan sonra değişimin olmadığı tespit edilmiştir. Donma noktasında biyodizel içerisindeki doymuş yağ asit esterleri küçük mumsu kristal yapılar oluşturmaya başlar ve bu mumsu kristal yapılar sıcaklık düştükçe büyür, bir araya gelerek yakıt filtre sisteminde tıkanmalara neden olurlar. Bazı katkı maddeleri biyodizele eklendiğinde kristal yapının şeklini bozarak ve büyüklüğünü azaltarak akma noktası sıcaklığını düşürmektedir. Bu katkı maddeleri kristallerin büyüklüğünü düşürmekte fakat onların oluşumlarını engelliyememektedirler. Bu nedenle belirli bir konsantrasyona kadar akma noktası ve soğuk filtre tıkanma noktası sıcaklığında azalma gözlenmekte ve sonrasında sıcaklık

değerleri sabitlenmeye gitmektedir. Mn tuzu katkı maddesinin özellikler üzerinde Cu ve Ca tuzu katkı maddelerine göre daha fazla azalmaya neden olduğu gözlemlenmiştir.

Bununla birlikte; biyodizelin ve dizelin motor performans değerleri incelendiğinde güç, tork ve özgül yakıt tüketim değerlerinde fazla bir değişim görülmemektedir. Kanola biyodizelin viskozitesinin dizelden fazla olmasına rağmen ölçümlerde kullanılan motorun püskürtme basıncının yüksek olması biyodizelin güç değerlerinin dizelin güç değerlerine yakın olmasına sebep olmuştur.

Isıl değeri dizele göre düşük olan biyodizelin eşit güç üretebilmesi için daha fazla yakıt tüketmesini gerektirir. Kanola biyodizelin ısıl değeri dizele göre düşüktür. Fakat kanola yağının içerdiği oksijen miktarı nedeni ile silindir içinde bir miktar daha iyi yanma sağlayarak güç, tork ve özgül yakıt tüketim değerleri bakımından dizel yakıtı ile yaklaşık sonuçlar elde edilmiştir.

**KAYNAKLAR**

- Abreu, F.R., Alves, M.B., Maceddo, C.C.S., Zara, L.F., Suarez, P.A.Z., “New multi phase catalytic systems based on tin compounds active for vegetable oil transesterification reaction”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 227: 263-267 (2005).
- Acaroglu, M., “Biyomotorin Yakıtı”, *Alternatif Enerji Kaynakları, Atlas Yayın Dağıtım*, 75-78, 229-256 (2003) , İstanbul.
- Adams, C., Peters, J.F., Rand, M.C., Schroer, B.J., Ziemke, M.C., (1983), “Investigation of soybean oil as a diesel fuel extender: endurance tests”, *JAACS*, 60, 1574-1579.
- Akünel, T. ve Tolay, M., (2003), *Biyomotorin, Avusturya ve Türkiye, Bitirme Tezi*, İTÜ, İstanbul.
- Altın, R., Çetinkaya, S., Yücesu, H.S., “The Potential of Using Vegetable Oil Fuels as Fuel for Diesel Engines”, *Energy Conversion & Management*, 42: 529-538 (2001).
- Altınsoy, A.S., "Biyodizel Üretimi, Motorlarda Kullanımı ve Türkiye'deki Kaynakların İncelenmesi", İTÜ, Yüksek Lisans Tezi, Aralık 2006
- Anon., Filtered used frying fat powders diesel fleet, *J. Am. Org. Chem. Soc.*, 59 (1982) 780-781
- Anonim *Biyoyakıt Dünyası Dergisi*, Kasım 2006, Sayı:4, Sayfa 25 (a)
- Anonim <http://www.biyomotorin-biodiesel.com/biomoto.html>, 2006 (b)
- Anonim [http://www.eie.gov.tr/biyodizel/bd.\\_uretım.html](http://www.eie.gov.tr/biyodizel/bd._uretım.html), 2006 (c)
- Anonymous [http://www.biodiesel.org/pdf\\_files/prod.\\_quality.pdf](http://www.biodiesel.org/pdf_files/prod._quality.pdf), 2005
- Antolin, G., Tinaut, F.V., Briceno, Y., Castano, V., Perez, C., Ramirez, A.I., “Optimisation of Biodiesel Production by Sunflower Oil Transesterification”, *Bioresource Technology*, 83: 111-114 (2002).
- Burtscher, H., Matter, U., Skillas, G. and Zhiqiang, Q., “Particles in Diesel Exhaust Caused by Fuel Additives”, *J. Aerosol Science*, 29: 955-956 (1998).
- Chiu, C.W., Schumacher, L.G., Suppes, G.J., “Impact of Cold Flow Improves on Soybean Biodiesel Blend”, *Biomass & Bioenergy*, 27: 485-491 (2004).
- Çaynak, S., “Pirina Yağının Transterifikasyonu ile Biyomotorin Sentezinin Optimizasyonu ve Performans Özelliklerinin Değerlendirilmesi”, *Yüksek*

- Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 49-66 (2005), Ankara.
- Çetinkaya, M., Ulusoy, Y., Tekin, Y., Karaosmanoglu, F., “Engine and Winter Road Test Performances of Used Cooking Oil Originated Biodiesel”, *Energy Conversion & Management*, 46: 1279-1291 (2005).
- Çıldır, O., Çanakcı, M., “Çesitli Bitkisel Yağlardan Biyodizel Üretiminde Katalizör ve Alkol Miktarının Yakıt Özelliklerine Etkisi” *J.Fac. Eng. Arch. Gazi Univ.*, Vol 21, No 2 367-372 2006
- Demirbaş, A., “Biodiesel From Vegetable Oils Via Transesterification in Supercritical Methanol”, *Energy Conversion & Management*, 43: 2349-2356 (2002).
- Demirbaş A. Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey, *Energy Conversion and Management*, 44 (2003) 2093-2109
- Dengiz, T., (1990), Ağır Yakıtların Diesel Motorlarında Kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- Dizar, Ö., (2003), Kullanılmış Kızartma Yağı Metil Esterinin Alternatif Dizel Yakıtı olarak Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Dorado, M.P., Ballesteros, E., Arnal, J.M., Gomez, J., Lopez, F.J., “Exhaust Emissions From A Diesel Engine Fueled With Transesterified Waste Olive Oil”, *Fuel*, 82: 1311-1315 (2003).
- Dunn R. O., Effect of Antioxidants on The oxidative Stability of Methyl Soae (Biodiesel), *Fuel Processing Technology* 86 (2005) 1071-1085
- Felizardo, P., Correia, M., Raposo, I., Mendes, J., Berkemeier, R., Bordado, J., “Production of Biodiesel from Waste Frying Oils”, *Waste Management*, 26(5): 487-494 (2006).
- Feng, Y., Wong, A., Monnier, J., “Chemical composition of tall oil-based cetane enhancer for diesel fuels”, *First Biomass Conference of the Americas: Energy, Environment, Agriculture and Industry*, 81-93 (1993), Burlington.
- Fukuda H., Kondo A. ve Noda H., Biodiesel Fuel Production by Transesterification of oils, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 92, 5 (2001) 405-416
- Fukuda, H., Kondo, A., Noda, H., “Biodiesel fuel production by transesterification of

- oils”, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 92(5): 405-416 (2001).
- Geivanidis, S., Pistikopoulos, P., Samaras, Z., “Effect on Exhaust Emissions by the Use of Methylcyclopentadienyl Manganese Tricarbonyl (MMT) Fuel Additive and Other Lead Replacement Gasolines”, *The Science of the Total Environment*, 305: 129-141 (2003).
- Gerpen, J.V., Shanks, B., Pruszko, R., Clements, D., Knothe, G. (2004). “Biodiesel Production Technology, August 2002–January 2004 Subcontractor Report” NREL National Renewable Energy Laboratory, NREL/SR-510-36244, Colorado, s.22-27. [www.nrel.gov/docs/fy04osti/36244.pdf](http://www.nrel.gov/docs/fy04osti/36244.pdf)
- Glaude, P.A., Pitz, W.J., Thomson, M.J., “Chemical Kinetic Modeling of Dimethyl Carbonate in an Opposed-Flow Diffusion Flame”, *24 Proceedings of the Combustion Institute*, 30: 1111-1118 (2005).
- Gürü, M., Karakaya, U., Altıparmak, D., Alıcılar, A., “Improvement of Diesel Fuel Properties by Using Additives”, *Energy Conversion & Management*, 43: 1021-1025 (2002).
- Gürü, M., Karakaya, U., Altıparmak, D., “biodiesel production from tall oil with synthesized Mn and Ni based additives: Effects of the additives on fuel consumption and emissions” *Science Direct Fuel* 86: 1139-1143(2007)
- Gürü, M., Karakaya, U., Altıparmak, D., “Influence of tall oil with Mg and Mo based additives on diesel engine performance and emissions” *Science Direct Bioresource Technology* 99 : 6434-6438(2008)
- Han, H., Cao, W., Zhang, J., “Preparation of Biodiesel from Soybean Oil Using Supercritical Methanol and CO<sub>2</sub> as Co-Solvent”, *Process Biochemistry*, 40: 3148-3151 (2005).
- Harvey, A., P., Mackley, R., M., Seliger, T., "Process Intensification of Biodiesel Production Using a Continuous Oscillatory Flow Reactor", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 78:338-341, 2003, U.K.
- Işığür, A., (1992), *Türkiye Kökenli Aspir Tohum Yağlarının Transesterifikasyonu ve Dizel Yakıt Alternatifi Olarak Değerlendirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- İlkılıç, C., “Çesitli Alternatif Yakıtların Dizel Motoru Emisyonlarına Etkilerinin Teorik ve Deneysel İncelenmesi”, *Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen*

- Bilimleri Enstitüsü, 109-112 (1999), Elazığ.
- Kalam, M.A., Masjuki, H.H., “Biodiesel from Palm Oil-an Analysis of its Properties and Potential”, *Biomass & Bioenergy*, 23: 471-479
- Karahan, S., “Biyodizel Kalitesi ve Biyodizel Kalitesinin Dizel Motorlara Etkileri”, *Biyodizel Çalıştayı*, 18-20, 49 (2005), Ankara.
- Karaosmanoğlu, F., “Biyokökenli Endüstriyel Ürünler-2: Biyodizel”, *Kimya Teknolojileri*, 57 (2005).
- Keskin, A., “Tall Yağı Biyodizelinin Dizel Yakıtı ile %90 Oranındaki karışımın alternatif Dizel Yakıtı olarak incelenmesi ”, *J. Fac. Eng. Arch. Gazi Univ. Vol 22. No 1. 57-63 (2007).*
- Kim, H.J., Kang, B.S., Kim, M.J., Park, Y.M., Kim, D.K., Lee, J.S., Lee, K.Y., “Transesterification of Vegetable Oil to Biodiesel Using Heterogeneous Base Catalyst”, *Catalysis Today*, 93-95: 315-320 (2004).
- Knothe G., Dunn, R.O., Bagby, M.O. (1996). *Biodiesel: The Use of Vegetable Oils and Their Derivatives as Alternative Diesel Fuels. The Official Site of The National Biodiesel Board,*
- Körbitz, W., (2002), “New Trend in Developing Biodiesel World – Wide”, *Asia Biofuels – Evaluating & Exploiting The Commercial Uses of Ethanol , Fuel Alcohol & Biodiesel , Singapore.*
- Ma F., Hanna M. A., *Biodiesel production: a review, Bioresource Technology*, 70 (1999) 1-15
- Marchetti, A., Knize, M., Zucca, M., Pletcher, R., Layton, D., “Biodegradation of Potential Diesel Oxygenate Additives: DBM and TGME”, *Chemosphere*, 52: 861-868 (2003).
- Meher L.C., D. Vidya Sagar ve S. N. Naik, Technical aspects of biodiesel production by transesterification:A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* , 10 (2006) 248-268
- Menezes, E.W., Silva, R., Cataluna, R., Ortega, R.J.C., “Effect of Ethers and Ether/Ethanol Additives on the Physicochemical Properties of Diesel Fuel and On Engine Tests”, *Fuel*, 85: 815-822 (2005).
- Noureddini, H., Gao, X., Philkana, R.S., “Immobilized *Pseudomonas Cepacia* Lipase for Biodiesel Fuel Production from Soybean Oil”, *Bioresource*

- Technology, 96: 769-777 (2005).
- Ögüt, H.ve Oguz, H. (2005). Üçüncü Milenyum Yakıtı Biyodizel, Nobel Yayın Dağıtım, s.43-98, Ankara.
- Ramadhas, A.S., Jayaraj, S., Muraleedharan, C., “Biodiesel Production from High FFA Rubber Seed Oil”, Fuel, 84: 335-340 (2005).
- Saka S., Kusdiana D., Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical ethanol treatment, Biosource Technology, 91 (2004) 289-295
- Schumacher, L.G., Borgelts, W.G., ‘Project Uptade: Fueling 5, 9 L Cummins Engines With %100 Biodiesel’ American Society of Agricultural Engineers Summer Meeting, pp. 956740,
- Spirinckx, C., Nocker. L. D., Panis, L.İç, 2000 Comparative Externality Analysis and Life Cycle Assesment of Biodiesel and Fosil Diesel Fuel 1st World Conference and Exhibition on biomass for Energy and Industry , 5-9 June Sevilla, Volume I, P.171-173, Spain.
- Srivastava A., Prasad, R., Trigliserides-based disel fuels, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 4 (2000) 111-133
- Süzer, S. (2004). Kanola Tarımı ve Biyomotorin Üretimi, Trakya Tarımsal Arastırma Enstitüsü, [www.ziraatci.com/editor/editsayfa.asp?editid=119&katid=1&kategori=Tarla%20Bitkileri](http://www.ziraatci.com/editor/editsayfa.asp?editid=119&katid=1&kategori=Tarla%20Bitkileri) TAGEM (Tarımsal Arastırmalar Genel Müdürlüğü) (2004).
- Strayer, R.C., Blake, J.A., Craig, W.K., (1983), “Canola and high erucic rapseed oil as substitutes for diesel fuel: preliminary tests. JAOCS, 60, 1587-1592.
- Şen, Z., Karaosmanoğlu, F., Şahin, A. D., Öztopal, Ahmet., Çetinkaya, M., (2004), “V. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu”, Su Vakfı Yayınları, 26-28 Mayıs 2004, İstanbul.
- Thuneke K. Rmmele E. Widmann B., Wilharm Th. 2000 Standardisation of rapeseed oil as a fuel 1st World Conference and Exhibition on biomass for Energy and Industry , 5-9 June Sevilla, Spain. Volume I, P.532-535 4 (2000) 111-133
- Tickell, J. (2003) From the fryer to the tank-The complete guide to using vegetable oil as an alternative fuel. Roman, K., Joshua Tickell Publications, s. 66-67.
- TSE EN 14214, Otomotiv Yakıtları-Yağ asidi Metil Esterleri (YAME/BİYODİZEL)- Dizel Motorlar için – Gereklere ve deney yöntemleri, ANKARA, Ekim 2005
- Tüzün C., Organik Kimya, Yedinci Basım , Palme Yayın Dağıtım, 1996, Ankara.

- Tyson, K.S., Biodiesel Handling and Use Guidelines, National Renewable Energy Laboratory, 2001, U.S.A.
- Ulusoy Y., Tekib Y., Kullanılmış yağ asidi metil esterlerinin Türkiye şartlarında dizel motorlu bir araçta kullanımı ve emisyon sonuçları, [www20.ulugdag.edu.tr](http://www20.ulugdag.edu.tr), 24 Nisan 2006
- Usta, N., "An Experimental Study on Performance and Exhaust Emissions of a Diesel Engine Fuelled With Tobacco Seed Oil Methyl Ester", *Energy Conversion & Management*, 46: 2373-2386 (2005).
- Usta, N., Öztürk, E., Can, Ö., Cankur, E.S., Nas, S., Çan, A.H., Can, A.Ç., Topçu, M., "Combustion of Biodiesel Fuel Produced from Hazelnut Soapstock / Waste Sunflower Oil Mixture in a Diesel Engine", *Energy Conversion & Management*, 46: 741-755 (2005).
- Yamık, H., "Dizel Motorlarda Alternatif Yakıt Olarak Yağ Esterlerinin Kullanılma imkanlarının Araştırılması", Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 71-142 (2002), Ankara.
- Yang, H.H., Lee, W.J., Mi, H.H., Wong, C.H., Chen, C.B., "Pah Emissions Influenced by Mn Based Additive and Turbocharging from a Heavy Duty Diesel Engine", *Environment International*, 24: 389-403 (1998).
- Vicente, G., Martinez, M., Aracil, J., "Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems", *Bioresource Technology*, 92: 297-305 (2004).
- Walter R. May, Edward A. Hirs, "Catalyst for Improving the Combustion Efficiency of Petroleum Fuels in Diesel Engines" 11 th Diesel Engine Emissions Reduction Conference
- Warabi, Y., Kusdiana, D., Saka, S., "Reactivity of Triglycerides and Fatty Acids of Rapeseed Oil in Supercritical Alcohols", *Bioresource Technology*, 30 June 2003, Japan
- Zhang, Y., Dube, M.A., McLean, D.D., Kates, M. (2003). Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. *Bioresource Technology*, 89:1-16
- Zhou W. Production of sunflower oil ethyl ester for use as a biodiesel fuel, Master of applied science, University of Toronto, (2000)



Ziejewski, M. ve Kaufman, K. R., (1983), "Laboratuary Edurance Test of a Sunflower Oil Blend in a Diesel Engine", *Jaocs*, 60: 1567-1573.

**TEŞEKKÜR**

Tez alıŐmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren danıŐman hocam, Sayın Prof. Dr. Nureddin ÇOLAK'a (M.K.. Fen-Edb. Fak. Kimya Anabilim dalı) , çalıŐmalarım sırasında değerli fikir ve yardımlarımı esirgemeyen M.K.. Fen-Edb. Fak. Kimya bölümündeki bütün hocalarıma teŐekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalıŐmalarımı gerçekleŐtirme imkanı veren değerli hocam, Sayın Yrd. Doç. Dr. Mustafa Kemal SANGN'e (M.K.. Fen-Edb. Fak. Kimya Anabilim dalı) ve uzman Seher ERİŐEN MISIRLIOğLU başta olmak üzere merkez laboratuvar çalıŐanlarının tümüne teŐekkürü bir borç bilirim.

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı: KOCA YENİOĞLU, Vildan

Uyruğu: T.C.

Doğum tarihi ve yeri: 24.04.1980 İskenderun

Medeni hali: Evli

Telefon : 0 (505)844 24 45

e-mail: [vildankoca80\\_24@hotmail.com](mailto:vildankoca80_24@hotmail.com)

Eğitim Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Abant İzzet Baysal Üni./ Kimya Bölümü	2002
Lise	İskenderun Lisesi	1998

### İŞ Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2002–2003	Emel Akçay İlköğretim Okulu	İngilizce Öğretmeni
2003–2004	İskenderun Dersanesi	Kimya Öğretmeni
2004–2005	Altun Gıda	Kimyager
2005–2006	Atlantik Survey Lab.	Kimyager
2006–2009	Saadetdere İlköğretim Okulu	İngilizce Öğretmeni

### Yabancı Dil

İngilizce

### Hobiler

Müzik, Sinema, Kitap Okumak