

T.C.
SİNOP ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DİSİPLİNLERARASI NÜKLEER ENERJİ VE ENERJİ SİSTEMLERİ
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ATIK KIZARTMA YAĞLARINDAN FARKLI YÖNTEMLERLE BİYODİZEL ELDE
EDİLMESİ VE YAKIT ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YAZAR

Makbule Gülşah KÖKDEMİR

DANIŞMAN

DR. ÖĞR. ÜYESİ MUSTAFA KEMAL BALKİ

SİNOP – 2019

TEZ KABUL

Makbule Gülşah KÖKDEMİR tarafından hazırlanan “Atık kızartma yağlarından farklı yöntemlerle biyodizel elde edilmesi ve yakıt özelliklerinin incelenmesi” başlıklı bu çalışma, 01.08.2019 tarihinde yapılan savunma sınavı sonucunda başarılı bulunarak, jürimiz tarafından **YÜKSEK LİSANS tezi** olarak kabul edilmiştir.

Başkan Doç. Dr. Murat SARIKAYA
Sinop Üniversitesi / Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi



Üye Dr. Öğr. Üyesi Mustafa Kemal BALKİ
Sinop Üniversitesi / Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi



Üye Dr. Öğr. Üyesi Mustafa AYYILDIZ
Düzce Üniversitesi/Teknoloji Fakültesi



ETİK BEYANI

Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu, bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Makbule Gülşah KÖKDEMİR

İÇİNDEKİLER

Sayfa

İÇİNDEKİLER	i
ŞEKİLLER LİSTESİ	iii
TABLolar LİSTESİ	iv
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	vii
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Amacı	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Biyodizel Hammadde Kaynakları	4
2.1.1. Birinci Jenerasyon Kaynaklar	4
2.1.2. İkinci Jenerasyon Kaynaklar	4
2.1.3. Üçüncü Jenerasyon Kaynaklar	5
2.2. Biyodizelin Çevresel Etkileri	6
2.3. Biyodizelin Yakıt Özellikleri	7
2.4. Biyodizelin Dünyadaki Yeri	10
2.5. Biyodizelin Türkiye'deki Yeri	11
2.6. Biyodizel Hammaddesi Olarak Kullanılan Yağların İçeriği	12
2.6.1. Yağ Asitleri	12
2.6.1.1. Doymuş Yağ Asitleri	12
2.6.1.2. Doymamış Yağ Asitleri	13
2.7. Biyodizel Üretim Yöntemleri	14
2.7.1. Geleneksel Yöntem	17
2.7.2. Mikrodalga Yöntemi	22
2.7.3. Ultrasonik Yöntem	23
2.7.4. Süperkritik Yöntem	25
2.7.5. Elektrokimyasal Yöntem	26
2.8. Biyodizel Dönüşümünde Kullanılan Katalizör Çeşitleri	31
2.8.1. Homojen Katalizörler	31
2.8.2. Heterojen Katalizörler	31
2.8.3. Asit Katalizörler	32
2.8.4. Bazik Katalizörler	32
2.8.5. Enzim Katalizörler	33
2.9. Literatür Özetleri	33

3. METARYEL ve METOD.....	38
3.1. Atık Kızırtma Yağlarının Toplanması ve Özellikleri.....	38
3.2. Biyodizel Üretimi.....	39
3.2.1. Kullanılan Kimyasal ve Araç-Gereçler.....	39
3.2.2. Geleneksel Yöntem ile Biyodizel Elde Edilmesi.....	40
3.2.3. Elektrokimyasal Yöntem ile Biyodizel Elde Edilmesi.....	41
3.3. Ürünlerin Analiz Yöntemi.....	42
3.3.1. Göz İle Kontrol.....	42
3.3.2. Yoğunluk Ölçümü.....	43
3.3.3. pH Ölçümü.....	43
3.3.4. Asit Sayısının Belirlenmesi.....	44
3.3.5. GC-MS ile Metil Ester İçeriğinin Belirlenmesi.....	44
3.3.6. Isıl Değerin Belirlenmesi.....	45
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	47
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	57
6. KAYNAKLAR.....	59
ÖZGEÇMİŞ.....	64

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2. 1. Kızartma sırasında yağda oluşan değişimler (Warner, 2002).....	5
Şekil 2. 2 Ülkelere göre biyodizel üretimi dağılımı (Arslan, 2015).....	11
Şekil 2. 3 Yağ asidinin gliserinle esterleşmesi (Erdoğan, 2007)	14
Şekil 2. 4 Bitkisel yağların yakıt özelliklerinin iyileştirilmesi (Yamık, 2002)	16
Şekil 2. 5. Yağ-alkol transesterifikasyon reaksiyonu.....	17
Şekil 2. 6. Asidik katalizli ester değişimi reaksiyon mekanizması	18
Şekil 2. 7. Ön iyileştirme reaksiyonu.....	19
Şekil 2. 8 Ultrasonik ses dalgası oluşumu	23
Şekil 2. 9 Kabarcığın büyümesi ve patlaması (Mason, 1997)	24
Şekil 2. 10 Elektrokimyasal biyodizel üretim düzeneği ve gerçekleşen tepkimeler.....	28
Şekil 2. 11 Metil alkol/Yağ molar oranı ve elektroliz hücresine uygulanan potansiyel farka karşılık elde edilen FAME verimleri.....	29
Şekil 2. 12 THF/metil alkol molar oranı ve elektroliz süresinin FAME verimi üzerine etkisi	29
Şekil 2. 13 Mısır yağı ve atık kızartma yağının karşılaştırılması.....	30
Şekil 3. 1 Patates kızartma atık yağı a) süzme öncesi b) süzme sonrası.....	38
Şekil 3. 2 Balık kızartma atık yağı a) süzme öncesi b) süzme sonrası.....	38
Şekil 3. 3 Geleneksel yöntem ile biyodizel üretim deney düzeneği	40
Şekil 3. 4 Geleneksel yöntem ile edilen örnek bir ürün.....	41
Şekil 3. 5 Ayırma hunisinden gliserinin alınması	41
Şekil 3. 6 Elektrokimyasal yöntem ile biyodizel üretim düzeneği	41
Şekil 3. 7 Elektrokimyasal yöntem ile patates atık kızartma yağından elde edilen metil ester ve gliserin fazları	42
Şekil 4. 1 Geleneksel yöntem ile balık kızartma atık yağından elde edilen metil ester GC-MS	47
Şekil 4. 2 Elektrokimyasal yöntem ile balık kızartma atık yağından elde edilen metil ester GC-MS kromatogramı	48
Şekil 4. 3 Geleneksel yöntem ile patates kızartma atık yağından elde edilen metil ester GC-MS kromatogramı	50
Şekil 4. 4 Elektrokimyasal yöntem ile patates kızartma atık yağından elde edilen metil ester GC-MS kromatogramı	51
Şekil 4. 5 Patates ve balık atık kızartma yağından elde edilen biyodizele ait linoleik ve oleik asit miktarları.....	52
Şekil 4. 6 Patates ve balık atık kızartma yağından elde edilen biyodizele ait stearik ve palmitik asit miktarları.....	53

TABLolar LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 2. 1 Biyodizel üretiminde kullanılabilir yağ bitkileri (Kitani, 1988 ve Tickell, 2000)	4
Tablo 2. 2 Algler ve ısı değerleri (Acaroğlu, 2007)	6
Tablo 2. 3 Yağ asidi metil esterlerine ait TSE 14214 standardının belirlediği genel özellikler	8
Tablo 2. 4 Doğada bulunan bazı yağ asitleri (Nas ve ark. 1992)	13
Tablo 2. 5 Doğada Bulunan Başlıca Bir Çift Bağlı Yağ Asitleri (Nas ve ark. 1992)	13
Tablo 2. 6 Dizel motorlarda bitkisel yağların kullanımında karşılaşılabilecek bilinen problemler, muhtemel sebepler ve olası çözümler (Harwood, 1984)	15
Tablo 2. 7 Yağ asitlerin organik ve sulu çözücülerde gerçekleştirilen elektrokimyasal dekarboksilasyon işlemi sonucu elde edilen ürünler	27
Tablo 3. 1 Hassas terazinin teknik özellikleri	43
Tablo 3. 2 pH ölçerin teknik özellikleri	43
Tablo 4. 1 Balık kızartma atık yağından geleneksel yöntem ile elde edilen metil esterinin yağ asidi bileşimi	47
Tablo 4. 2 Balık kızartma atık yağından elektrokimyasal yöntem ile elde edilen metil esterinin yağ asidi bileşimi	49
Tablo 4. 3 Patates kızartma atık yağından geleneksel yöntem ile elde edilen metil esterinin yağ asidi bileşimi	50
Tablo 4. 4 Patates kızartma atık yağından elektrokimyasal yöntem ile elde edilen metil esterinin yağ asidi bileşimi	51
Tablo 4. 5 Atık kızartma yağlarının ve metil esterlerinin pH değerleri	53
Tablo 4. 6 Atık yağ metil esterlerinin (biyodizel) asit sayıları	54
Tablo 4. 7 Atık yağ metil esterlerinin (biyodizel) yoğunluk değerleri	54
Tablo 4. 8 Atık yağ metil esterlerinin (biyodizel) kapalı kimyasal formülleri	55
Tablo 4. 9 Atık yağ metil esterlerinin (biyodizel) alt ısı değerleri (kJ/kg)	55

ÖZET

ATIK KIZARTMA YAĞLARINDAN FARKLI YÖNTEMLERLE BİYODİZEL ELDE EDİLMESİ VE YAKIT ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Çevre kirliliği ve dizel yakıt fiyatlarının hızla arttığı modern dünyada alternatif yakıt ihtiyacı kaçınılmaz olmuştur. Alternatif yakıtların başında biyokütleden elde edilen biyoyakıtlar gelmektedir. Bu çalışmada biyoyakıt çeşitlerinden olan biyodizel incelenmiştir. Bu amaç için patates kızartma ve balık kızartma yağları olmak üzere iki farklı atık kızartma yağı toplanmıştır. Bu yağların biyodizele dönüşümünde farklı yöntemler araştırılmıştır. Bunun için geleneksel yöntem ve elektrokimyasal yöntem karşılaştırılmıştır. Her iki kızartma yağından bu yöntemler ile atık yağ metil esteri (biyodizel) elde edilmiştir. Yöntemlerde kullanılan katalizör ve oranı, alkol cinsi, uygulanan gerilim değerleri, reaksiyon sıcaklığı ve süreleri literatüre göre optimize edilerek deneyler gerçekleştirilmiştir. Atık kızartma yağlarından farklı yöntemler kullanılarak elde edilen biyodizelin yakıt özellikleri incelenerek uygun yöntem belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Biyodizel, patates kızartma atık yağı, balık kızartma atık yağı, elektrokimyasal yöntem, geleneksel yöntem.

ABSTRACT

DETERMINATION OF DIFFERENT METHODS FOR BIODIESEL PRODUCTION FROM WASTE FRYING OILS AND INVESTIGATION OF FUEL PROPERTIES

In the modern world, where environmental pollution and diesel fuel prices are increasing rapidly, the need for alternative fuel has become inevitable. Biofuels obtained from biomass are the most important alternative fuels. In this study, biodiesel which is one of the biofuel types was investigated. For this purpose, two different frying oils were collected: frying potatoes and frying oils. In addition, the suitable method for the conversion of waste frying oils to biodiesel was investigated. For this, the conventional method and the electrochemical method were compared. Waste oil methyl ester (biodiesel) was obtained by these methods in both frying oils. The catalysts used in the methods and its ratio, alcohol type, applied tension values, reaction temperature and times were optimized according to the literature and experiments were carried out. The suitable method was determined by examining the fuel properties of biodiesel obtained by using different methods from waste frying oils.

Key Words: Biodiesel, waste oil of fried potatoes, waste oil of fish frying, electrochemical method, traditional method.

TEŞEKKÜR

Lisans eğitimim sürecinde desteklerini sürekli hissettiğim değerli hocalarım Sn. Prof. Dr. Yüksel SARIKAYA ve Prof. Dr. Ali SINAĞ'a (Ankara Üniversitesi, Kimya Bölümü), Yüksek Lisans eğitimim ve tez danışmanlığı sürecinde bana her konuda yardımcı olan, tecrübesini, bilgisini ve hoşgörüsünü esirgemeyen danışman hocam Sn. Dr. Öğr. Üyesi Mustafa Kemal BALKİ'ye, laboratuvar çalışmalarımnda bilgisi ve tecrübesinden yararlandığım Sn. Arş. Gör. Dr. Tuğrul YUMAK'a, hayatımın her anında desteklerini bir an olsun esirgemeyen sevgili annem Gülşen ÇİLİNGİR, babam Raci ÇİLİNGİR ve ağabeyim Güray ÇİLİNGİR'e ve tüm akademik hayatım boyunca manevi desteğini esirgemeyen değerli hayat arkadaşım Gökberk KÖKDEMİR'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Makbule Gülşah KÖKDEMİR

1. GİRİŞ

İnsanoğlu gereksinim duyduğu enerjiyi günümüzde çoğunlukla fosil kaynaklardan karşılamaktadır. Fosil yakıtların küresel ısınmayı artırıcı etkisi ve kaynaklarının hızla tükenmesi gibi nedenler, yenilenebilir alternatif enerji kaynaklarına yönelimi artırmıştır. Mevcut bilgiler ışığında biyokütle, güneş, dalga, gel-git, rüzgar, hidroelektrik ve jeotermal gibi unsurlar yenilenebilir enerji kaynakları olarak değerlendirilmektedir. Yenilenebilir enerji kaynaklarından olan biyokütle; 100 yıldan daha kısa sürede tekrarlanabilen, suda ve karada yaşayan bitkiler, hayvansal atıklar, orman yan ürünleri ve gıda endüstrisi ürünleri ile kentsel atıkları içeren, fosil olmayan biyolojik kökenli organik madde kütlesi olarak tanımlanmaktadır (Eryaşar, 2007). Tarımsal ve hayvansal atıklar, bitkisel kaynaklar, organik kökenli atıklar gibi biyokütle kaynaklarından elde edilen enerji biyokütle enerjisi olarak tanımlanır. Biyokütle enerjisi bitkilerin fotosentez olayı temeline dayandığı için, güneş enerjisinin kimyasal enerji olarak kullanıldığı organik maddelerin enerjisi olarak da ifade edilebilir. Biyokütle enerji kullanımı, modern ve geleneksel olmak üzere iki başlıkta ele almak mümkündür. Hayvansal atık olan tezek ve orman ürünlerinin doğrudan yakılarak enerji elde edilmesine geleneksel biyokütle enerjisi adı verilirken, biyokütle kaynağının farklı fiziki ve kimyasal işlemlerden sonra kullanılmasına modern biyokütle enerjisi adı verilmektedir (Kutlu, 2009). Modern biyokütle enerjisi üretmek için hidrogazifikasyon, hidrojenlendirme, piroliz, parçalayıcı distilasyon ve asit hidroliz teknikleri kullanılmaktadır (Erdoğan, 2003). Biyokütlenin oksijenle reaksiyona girmesi sonucu ısı ortaya çıktığı için “Biyoyakıt” olarak da isimlendirilebilir. Tüm biyokütle, doğal ekolojide metabolizma ve çürüme sonucunda normal evre sıcaklığında ısı ortaya çıkartarak temel maddelere znr. Bu nedenle biyokütle sonucunda açığa çıkan enerji yenilenebilir bir enerji kaynağıdır ve herhangi bir yan ürünle evre kirliliğine neden olmaz. Bu nedenle biyoyakıtlar “Yeşil Enerji” olarak ta tanımlanır.

1.1. Çalışmanın Amacı

Atık kızırtma yağlarının sebep olduğu çevresel zararlar, fosil yakıt kaynaklarının azalması, dizel yakıt fiyatlarının yükselmesi gibi nedenlerden dolayı atık yağlar biyodizel hammadde kaynağı olarak değerlendirilmektedir. Bu çalışmada atık kızırtma yağlarından biyodizel üretiminde uygun yöntemin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bunun için geleneksel ve elektrokimyasal yöntem tercih edilmiştir. Elektrokimyasal yöntemin biyodizel üretiminde

yeni çalışılan bir alan olması sebebiyle bu yöntemin biyodizel üretiminde geleneksel yönteme göre kıyaslanması çalışmanın diğer amacını oluşturmaktadır.



2. GENEL BİLGİLER

Biyodizel; biyolojik kökenli bir yakıt olduğunu ifade eden “Biyo” kelimesi ile günümüzde yakıt türü olan “dizel” kelimesinin birleştirilmesiyle türetilmiştir. biyolojik olarak bozunabilen ve toksik olmayan biyodizel, düşük emisyon profiline sahip ve çevreye yararlı bir yakıt türüdür (Krawczyk, 1996). Kimyasal ve fiziksel özellikleri bakımından petrol kökenli dizel yakıtla benzerdir. Bu benzerlikleri sayesinde dizel motorlarında doğrudan yakıt olarak kullanılabilirler.

Gıda amaçlı kullanılan bitkisel yağlar dizel motorlarında kullanılmayacak kadar pahalıdır. Petrolün yeterli olmadığı, bulunmadığı ya da çok acil ihtiyaç duyulan zamanlarda kullanılmaktadır. Böyle zamanlarda atık yağların kullanılması bütçe bakımından avantajlı olur. Ayrıca, atık yağlar çevre problemlerine sebep olur. Oteller, lokantalar, restoranlar, aş evleri, balık kızartılan yerler, hazır yemek yapan işletmeler, restoranlar ve hastanelerin mutfaklarından çıkan bitkisel yağların lavaboya dökülmesi sonucu atık yağlar kanalizasyon sistemine karışır. Bu durum sistemdeki boruların çeperlerine yapışmasıyla birlikte zaman içinde tıkanmalara yol açar (Anonim, 2007). Bu yüzden biyodizel üretiminde atık yağların kullanılması maliyeti düşürdüğü gibi çevreye olan olumsuz etkileri de azaltılabilmektedir.

Biyodizel, hayvansal ya da bitkisel kökenli yağların bir katalizör eşliğinde etanol ya da metanol ile reaksiyonu sonucunda ortaya çıkan, yakıt amaçlı kullanılan üründür. Dizel araçlarda doğrudan kullanılabilirdiği gibi her oranda karıştırılarak da kullanılabilir.

Diğer yakıt türlerine göre biyodizelin avantajlarını aşağıdaki gibi özetlemek mümkündür;

- Dışa bağımlı olmadan üretebilecek bir yakıttır.
- Kırsal alandan göçü azaltarak tarımsal sanayinin güçlenmesini sağlar.
- Atıklardan ve tarımsal ürünlerden elde edilebilir.
- Üretimi kolaydır.
- Zehirli atık içermez.
- Doğada güvenli ve hızlı çözünür.
- Egzoz emisyonunu azaltır.
- Asit yağmurlarına yol açmaz.

Bu bölümde biyodizel kaynakları ve üretim yöntemleri detaylı olarak başlıklar altında anlatılmıştır. Ayrıca, konuyla ilgili literatürde yapılan çalışmalardan özetlenmiştir.

2.1. Biyodizel Hammadde Kaynakları

Biyodizel kaynağı olarak hayvansal ve bitkisel kaynaklı yağlar, bakteri ve algler, yağ rafinasyon atıkları ve atık yağlar kullanılmaktadır. Bitkisel yağlar ticari olarak en çok tercih edilendir. Biyodizel kullanımına en uygun yağlar ayçiçeği yağı, soya yağı, kanola yağı ve palm yağıdır. Bu yağlar tekli doymamış yağ asidi içerir. Hayvansal yağlar oda sıcaklığında katı haldedir. Bunun nedeni bitkisel yağlara göre daha fazla miktarda doymuş yağ içerdikleri içindir. Hayvansal yağların direkt yakıt olarak kullanımlarını bu özellik imkânsız hale getirir (İşcan, 2006). Biyodizelin çalışılmaya başladığı ilk günden bugüne kadar birçok kaynak türü değerlendirilmiştir. Bu kaynak türleri hammaddenin niteliğine göre birinci, ikinci ve üçüncü jenerasyon kaynaklar başlıkları altında toplanmıştır.

2.1.1. Birinci Jenerasyon Kaynaklar

Birinci jenerasyon kaynakları gıda amaçlıda kullanılabilen bitkisel yağları ve hayvansal yağları içermektedir. Günümüzde bilinen dört binden daha fazla yağı çıkarılan bitki çeşidi vardır. Ürünler tarımsal girdiler ve yetiştirme tekniklerine göre farklılıklar göstermektedir. Tablo 2.1’de biyodizel üretiminde kullanılabilen bazı yağlı bitkilerin yağ içerikleri verilmiştir (Kitani, 1988 ve Tickell, 2000).

Tablo 2. 1 Biyodizel üretiminde kullanılacak yağ bitkileri (Kitani, 1988 ve Tickell, 2000)

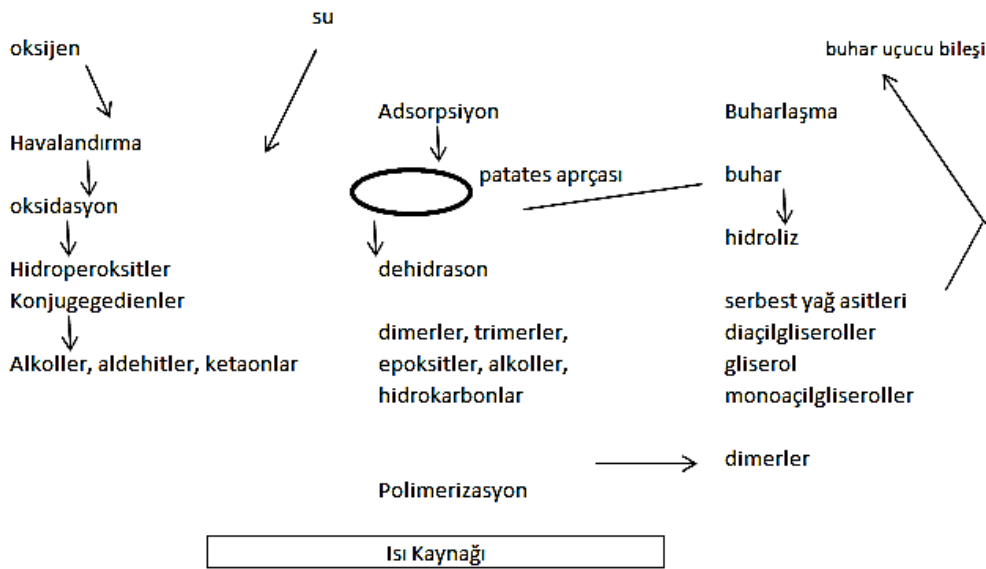
Yağ Bitkisi Adı	Latince Adı	Kg yağ/ha	Yağ İçeriği (%)
Mısır	<i>Zeamays</i>	145	5-6
Palm	<i>Erythea salvadorensis</i>	189	50
Pamuk	<i>Gossypium spp.</i>	273	20
Fındık	<i>Corylus avellana</i>	405	65-75
Aspir	<i>Carthamus tinctorius</i>	655	25-37
Kolza	<i>Brassica napus</i>	1000	33-40
Ayçiçeği	<i>Helianthus anmis</i>	800	35-40
Keten	<i>Linum usitatissimum</i>	402	38
Susam	<i>Sesamun indicum</i>	585	50
Soya	<i>Glycine max</i>	375	17-26

2.1.2. İkinci Jenerasyon Kaynaklar

Bu gruba gıda niteliği kalmamış atık kızartma yağları girmektedir. Bu yağların Biyodizel üretiminde kullanımı gerek temin maliyetleri açısından gerekse de çevresel bir sorunun çözümü olması sebebiyle yaygın olarak tercih edilmektedir (Singh, 2010). Restoran

atıklarından elde edilen yağlar, evde kullanılan kızartma yağları, yağ fabrikalarından çıkan atık yağlar hammadde olarak kullanılabilir.

Atık kızartma yağı; yüksek sıcaklıkta okside olmuş, tekrar kullanılması sağlık açısından sakıncalı olan yağ olarak tanımlanır. Kızartma esnasında yağda oluşan değişimler sonucunda, renk koyulaşır, viskozite artar, dumanlanma noktası azalır ve köpürme olur. Karbonil bileşikleri, serbest yağ asitleri ve yüksek molekül ağırlıklı maddeler fazlalaşır. Göz ile bazı değişimler görülebilse bile, kızartma esnasında yağlar polar madde tayin cihazıyla sağlık açısından kontrol edilebilir. Kızartmalık yağın evsel kullanımında kısa aralıklarla iki defa kullandıktan sonra değiştirilmesi gerekir. Yağın ilk kullanımından sonra ve bir miktar zaman geçtikten sonra, bekleme sırasında polimerizasyon devam ettiği için tekrar kullanılması uygun değildir. Kullanılan kızartma yağının toplam polar madde ve toplam oligomer madde değerleri sınır verilere eriştiğinde atık kızartmalık yağ sınıfına geçer. Kanserojen etki toplam polar madde %25'i aştığı zamandan başlar. İnsan sağlığı açısından kızartmada bitkisel yağ kullanımı kontrolünün çok önemli olduğu kızartmalık yağlar, gıda kullanımı bittiği andan itibaren ekotoksik özelliklerinden dolayı çevre açısından da tehlikeli birer atık olur (Türkay, 2008).



Şekil 2. 1. Kızartma sırasında yağda oluşan değişimler (Warner, 2002)

2.1.3. Üçüncü Jenerasyon Kaynaklar

Biyodizel elde edilmesinde kullanılan üçüncü jenerasyon kaynaklar ise alglerdir. Algler, çöl kumlarından kaynar yer altı kaynaklarına, denizden tatlı suya, kar ve buz altına kadar her ortamda bulunabilen, fotosentez yapan organizmadır. Dev kelp yosununda tek hücreli

formlarına kadar değişen türlere sahiptir. Algler üreme şekilleri ve diğer bitkilerle yaptıkları ortak yaşam şekilleri ile bütün dünyaya yayılmıştır. Tek hücreli algler çıplak gözle görülemez ve ortalama 0,5 mikrometre çapındadır. Küçük boyutlara sahip olsalar da dünyada çok sayıdadırlar. Okyanuslardaki canlı organizmaların %90'ını oluştururlar. Planktonlarla birlikte yılda yaklaşık 130 milyon ton organik karbon üreterek dünyadaki besin zincirinin temelini oluştururlar. Doğal koşullarda alglerin yıllık verimi hektar başına 2 tondur. Besin maddelerince zengin göllerde bu rakam yılda 10 t/ha Kuru Madde (KM) değerine kadar çıkabilmektedir. Alglerde yüksek verim elde etmek için modern sistemlere gereksinim vardır. Alg yetiştirme sistemleri oldukça değişkendir. Açık havuzlarda ve karmaşık chemostat sistemleri AB Enerji komisyonları tarafından desteklenmekte ve araştırılmaktadır. Açıkta kültüre almada başlıca sorunlar; diğer alglerde kontaminasyon, gaz kontrolü, üretimde artışı sağlamak için CO₂ verilmesi, resirkülasyon, karıştırma, hasat için gerekli enerji giderleridir. Buna rağmen hektara 70 ton KM verimine ulaşılabilir. Pratikte bir diğer sorun ışık azlığıdır. Işık azlığı verimi etkileyen bir faktördür. Verim; gelen güneş ışınım şiddetine ve alglerin ışık yoğunluğuna doyumuna bağlıdır. Işık yoğunluğunun doyumunu ise türe, büyüme koşullarına, yosun yoğunluğuna bağlıdır. Alglerin ısı değerleri Tablo 2.2'de verilmiştir (Acaroğlu, 2007).

Tablo 2. 2 Algler ve ısı değerleri (Acaroğlu, 2007)

Alg türü	Isıl Değer (MJ/kg)
Plankton Algleri	19,23-20,48
Deniz Yosunu	18,39-18,88
Kara Yosunu	15,88-17,56

2.2. Biyodizelin Çevresel Etkileri

Fosil yakıtlar petrolün birçok işlemde geçirilmesiyle kullanılabilir hale gelmektedir. Bu esnada çevreye salınan emisyon oranları dikkate değer şekilde fazladır. Biyodizel ise bitkisel kaynaklı olduğu için hammaddenin yetişmesi, yağının elde edilmesi ve biyodizel dönüşüm süreci bütün olarak değerlendirildiğinde oluşan emisyon salınımları petrol esaslı yakıtlara göre oldukça azdır. Hatta bitkilerin fotosentez yaptığı da düşünüldeğinde çevreci özelliği oldukça ön plana çıkmaktadır. Ayrıca, motorlarda yakıt olarak kullanımında oluşan egzoz emisyonları da genel olarak petrol yakıtlarından daha az seviyede oluşmaktadır.

Motorlarda yanma sonu ortaya çıkan egzoz emisyonlarından CO₂ küresel ısınmaya sebep olan unsurlardan biridir. Ayrıca, yanma sonunda ortaya çıkan ve sera gazları içinde bulunan CO, SO_x ve NO_x emisyonları insan sağlığı için tehlikelidir (Çetinkaya, 2005). Biyodizelin sera etkisini artırıcı etkisi yoktur. Çünkü biyodizel elde etmek için tarımsal bitkiler kullanılır ve bitkiler CO₂'i kullanarak karbon çevrimini hızlandırırlar. Biyodizel CO₂ emisyonları için doğal bir yutak şeklinde değerlendirilebilir. Biyodizel kullanıldığında CO ve SO_x, emisyonlarının, partikül madde ve yanmamış hidrokarbonların (HC) daha az salındığı ortaya konulmuştur. Dahası biyodizellerin kükürt bileşenleri çok azdır. Yanma ürünlerinden olan kükürt dioksit atmosferde su buharı ile bileşik oluşturarak asit yağmurlarına neden olur (Noureddini, 2005).

Biyodizelin suda yaşayan canlılara zehirli bir etkisi bulunmamaktadır. Fakat bir litre ham petrol bir milyon litre içme suyunun kirlenmesine sebep olur. Biyodizel suya bırakıldığında 28 günlük bir sürecin sonunda %95'i çözünür iken, bu oran dizelde %40 seviyelerine düşer. Bunun için, başta ABD'nin birçok eyaletinde olmak üzere, nehir ve göller gibi sulak alanlarda kullanılan tekne ve ulaşım araçlarında saf biyodizel kullanımı mecburi hale gelmiştir (Kafadar, 2010).

2.3. Biyodizelin Yakıt Özellikleri

Önceki konularda da belirtildiği üzere biyodizel üretiminde çok fazla kaynaktan yararlanılmaktadır. Kaynakların farklı olması biyodizel dönüşümde bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri değiştirmektedir. İçten yanmalı motorlarda üretilen biyodizelin kullanılabilmesi için yakıt özelliklerinin belirli sınır değerler arasında kalması gerekir. Bu kapsamda farklı kuruluşlarının geliştirdiği standarttan yararlanılarak ülkemizde TSE 14214 standardı uygulanmaktadır. Biyodizel bir esterleşme işlemi ile üretildiğinden teknikteki adı yağ metil esteri olarak geçmektedir. Herhangi bir yağlı kaynaktan metanol ilavesi ile üretilen ürün metil ester olarak isimlendirilir ve onun kullanılabilir bir biyodizel olmasını TSE 14214 standarttaki değerler içerisinde kalması belirler. Tablo 2.3'de yağ metil esterlere ait sınır değerler gösterilmiştir.

Belli başlı bazı yakıt özelliklerinden olan setan sayısı, yakıtın tutuşma kabiliyetini belirleyen bir değerdir. Bu değer yüksek olması yakıtın enjeksiyonu ile yanmaya başlaması arasındaki zamanın (tutuşma gecikmesi) kısılmasına neden olur.

Tablo 2. 3 Yağ asidi metil esterlerine ait TSE 14214 standardının belirlediği genel özellikler

Özellik	Birim	Sınır değerler	
		En az	En çok
Ester içeriği	% (m/m)	96,5	-
Yoğunluk, 15°C'de	kg/m ³	860	900
Viskozite, 40°C'de	mm ² /s	3,5	5
Parlama noktası	°C	120	-
Kükürt içeriği	mg/kg	-	10
Karbon kalıntısı	mg/kg	-	0,3
Setan sayısı	-	51	-
Sülfatlaşmış kül içeriği	%(m/m)	-	0,02
Su içeriği	mg/kg	-	500
Toplam kirlilik	mg/kg	-	24
Bakır şerit korozyonu, 50°C'de 3 saat	derece	Sınıf 1	
Oksidasyon kararlılığı, 110°C'de	saat	6	-
Asit sayısı	mg KOH/g	-	0,5
İyot sayısı	g/iyot/100g	-	120
Linolenik asit metil esteri	%(m/m)	-	12
Çoklu doymamış (≥4 çift bağ) metil esteri	%(m/m)	-	1
Metanol içeriği	%(m/m)	-	0,2
Monogliserit	%(m/m)	-	0,8
Digliserit	%(m/m)	-	0,2
Serbest gliserin	%(m/m)	-	0,02
Toplam gliserin	%(m/m)	-	0,25
Grup I metaller (Na+K)	mg/kg	-	0,5
Grup II metaller (Ca+Mg)	mg/kg	-	0,5
Fosfor içeriği	mg/kg	-	10

Bu değer 51'den az olması yanmayı olumsuz etkileyeceğinden üretilen biyodizelin 51 ve daha yukarıda bir setan sayısına sahip olması istenir (Giraboski, 1998). Setan sayısının belirlenmesi için dünya çapında standartlar hazırlanmıştır. Bu standartlara Amerika'da ASTM D613, uluslararası olarak da ISO 5165 örnek verilebilir. 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 değişir. Setan sayılarındaki bu değişiklik trigliseritlerin metil esterine dönüşümünden ve yakıtta bulunan metanol ve gliserin varlığından ileri gelir. Kullanılmış kızartma yağları ve hayvansal yağlarından elde edilen yağ metil esterlerinin doymamışlıkları yüksek olduğu için setan sayıları diğer ester türlerine göre daha fazladır. Kimyasal yapıdaki zincir uzunluğunun artması ve çift bağ sayısı azalması ile çift bağlar ve karbonil grubun zincirin merkezine yaklaşması setan sayısını artırır (Anonim, 2013).

Parlama noktası: Yakıt buharının yakıt üzerindeki hava ile yanıcı bir karışım meydana getirmesi için yakıtın ulaşması gereken sıcaklık değeridir. Biyodizelin parlama noktası 90 °C' den fazladır. Eğer biyodizelin içerisinde metanol içeriğinin parlama noktasını değiştirir. Şayet metanol içeriği fazla olursa parlama noktası azalır (Peker, 2009).

Yoğunluk: Yoğunluk yakıt sistemi için önemli bir parametredir. Dizelin yoğunluk değeri genel olarak 850 kg/m³ seviyelerindedir. Biyodizelin yoğunluğu ise Tablo 2.3'de görüldüğü gibi 860 kg/m³ ile 900 kg/m³ arasında olmalıdır. Literatürde biyodizelin yoğunluğu genellikle 880 kg/m³ seviyelerinde çıktığı görülmüştür (Yıldız, 2008).

Düşük sıcaklıkta akış özellikleri: Bulutlanma ve akma noktası yakıtların kış şartları için çok önemli akış özelliklerindedir. Bulutlanma noktası yakıtın puslanmaya başladığı ve mumsu bir hal aldığı sıcaklık olarak tanımlanır. Akma noktası ise yakıtın jelleşme noktası olarak tanımlanır. Akma noktası, donmuş yakıtın ilk pompalanabildiği veya akışkan özelliği gösterdiği sıcaklıktır. Bulutlanma noktası akma noktasından daima daha yüksektir. Biyodizel yakıtların bulutlanma ve akma noktaları geleneksel dizel yakıta kıyasla 20-25 °C yüksektir. Bu değerler kış mevsimi sıcaklıkları için oldukça yüksektir. 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 °C, 0 °C ve akma noktası sıcaklıkları -4 °C ve -10 °C olarak belirlenmiştir. Don yağı metil esterinin bulutlanma noktası 14 °C ve akma noktası 10 °C' dir. Zincir uzunluğunun kısılması veya dallanmadaki artış da akış özelliklerinin iyileşmesine katkıda bulunur.

Viskozite: Genel olarak sıvıların akmaya karşı göstermiş olduğu direnç olarak tanımlanır. Bu değer sınırlarının Tablo 2.3'de 3,5-5 mm²/s aralığında olduğu görülmektedir. Viskozite yakıt sistemi için önemli bir değerdir ve yanma olayına doğrudan etki eder. Petrol kaynaklı dizelin viskozitesi biyodizelin viskozitesinden daha düşüktür. Yüksek viskozite yakıtın düzgün biçimde püskürtülmesini engellemektedir. Biyodizel ve karışımlarının viskozitesi sıcaklık ve doymamışlık arttıkça azalır. Ayrıca zincir uzunluğu arttıkça biyodizel ve karışımlarının viskozitesi artar (Tillem, 2005).

İyot numarası: İyot numarası yakıttaki doymamışlığın ölçüsüdür. İyot sayısının çok yüksek olması yanma sonrasında aşırı karbon tortusuna neden olur. Diğer taraftan doymamışlığın hidrojenlemeyle giderilmesi soğukta akış özelliklerinin kötüleşmesine sebep olmaktadır (Türker, 2006).

2.4. Biyodizelin Dünyadaki Yeri

Avrupa'nın çeşitli ülkelerinde 1980'li yıllar ile birlikte küçük miktarlarda da olsa biyodizel üretimi başlamıştır. İlk başlarda biyodizel için belli bir kalite standardı olmaması ve üretimin günümüzdeki üretim şekillerine kıyasla ilkel şekilde yapılması neticesinde çok kaliteli olmayan biyodizel ortaya çıkmıştır. Biyodizel üretim tekniklerinin gelişmesi ve biyodizele bir standart getirilmesiyle biyodizel kalitesi artmaya başlamıştır. Günümüzde yapılan incelemeler, araştırmalar ve analizler sonucunda biyodizel için Almanya'da DIN 51606 ve A.B.D.'de soya bitkisinden elde edilen biyodizel için ASTM' nin normları ortaya konmuştur. Bu standartlara göre elde edilen biyodizel problemsiz olarak kullanılmaktadır. Günümüzde büyük ülkeler önde olmak üzere 36'dan fazla ülkede biyodizel üretimi yapılmaktadır (Kaya, 2006).

2015 yılındaki verilere göre dünyadaki biyodizel üretim ve kullanımına göre Almanya'da yıllık yaklaşık 1.200.000 ton biyodizel üretimi yapmaktadır ve %100 biyodizel içeren yakıt 1900'den fazla benzin istasyonunda tüketicilerin hizmetine sunulmaktadır. Almanya'da DIN 51606 sayılı norm kullanılmaktadır. AUDI ve VW motorlu araçların 1996 yılından itibaren piyasaya sürülen modellerinde, Mercedes kamyonlarında ve taksi amaçlı kullanılan Mercedes otomobillerinde biyodizel kullanımı tamamen serbest bırakılmıştır (Kaya, 2006).

Avusturya'da biyodizel üretimi yıllık yaklaşık 850.000 tondur. Devlet tarafından biyodizelin petrol kaynaklı yakıt ile %2 oranında karıştırılması önerilmektedir. Almanya ve Avusturya'da biyodizelden fosil yakıt vergisi alınmaz (Kaya, 2006).

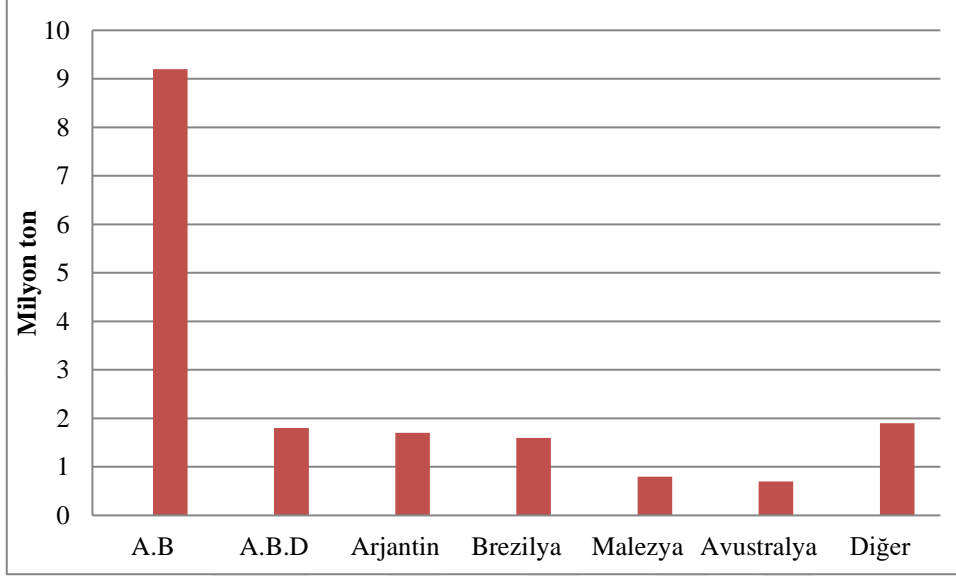
Çek Cumhuriyeti'nde yıllık yaklaşık 200.000 ton biyodizel üretimi yapılmaktadır. Benzin istasyonlarında %70 dizel+ %30 biyodizel karışımı bionafta ismiyle ucuza satılmaktadır.

Fransa'da yıllık biyodizel üretimi 600.000 tondan fazladır. Benzin istasyonlarında %95 dizel+%5 biyodizel karışımı satılmaktadır. %5'lik biyodizel bölümü fosil yakıt vergisine tabii değildir ve her yıl bu oran arttırılır (Kaya, 2006).

A.B.D.'de özellikle soya bitkisi yağı kullanılarak biyodizel üretimi yapılmaktadır. ASTM kuruluşunun normlarına uygun üretilen biyodizel araçlarda yakıt olarak problemsiz kullanılmaktadır (Kaya, 2006).

Belçika'da ise yıllık biyodizel üretimi yaklaşık 400.000 tondur (Kaya, 2006). Uzakdoğu' da biyodizel üretimi son zamanlarda artmaktadır. Malezya, dünyanın en büyük palmiye yağı ihracatına ve önemli petrol rezervlerine ülkesidir. Malezya'nın çevresinde biyodizel üretiminde kullanılmak üzere palmyelerin dikilmesi için vatandaşlara büyük kolaylıklar

sağlanmış ve 100'e yakın şirkete yatırım lisansı verilmiştir. Öyle ki kendi yerel yakıtına sahip olan ülke, başka ülkelere bağlı olmaksızın ülke için gerekli enerjisini üretebilmekte ve aynı zamanda diğer ülkelere ürettiği yakıtı ihraç ederek ekonomisini hızla geliştirmektedir (Anonim, 2014).



Şekil 2. 2 Ünelere göre biyodizel üretimi dağılımı (Arslan, 2015)

2.5. Biyodizelin Türkiye'deki Yeri

Yerli üretim ile petrol tüketimimizin ancak % 15'i karşılanabilmektedir (Kafadar, 2010). Dizel yakıt tüketim oranı %34 tür. Türkiye'de biyodizel üretimi ve kullanımı mümkündür. Ülkemizde ayçiçeği, kolza (kanola), aspir, soya gibi yağlı tohum bitkilerinin enerji amaçlı tarımı yapılabilir (Karaosmanoğlu, 2002). Ayrıca, yıllık 350.000 ton hayvansal ve bitkisel atık yağ oluşmaktadır. Bu atıkların biyodizel üretiminde kullanılması ile ekonomiye katkı yıllık 300 milyon Euro civarında olacağı tahmin edilmektedir. 2012 yılı itibari ile 34 adet biyodizel üretimi için İşletme Lisansı almış tesis vardır. EPDK tarafından bu tesislerin toplam biyodizel üretim kapasitelerinin 561.217 ton olduğu açıklanmıştır (T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, 2017).

Ocak-Aralık 2013 döneminde gerçekleşen 858.802 ton biyodizel içeren motorin satışı, Ocak-Aralık 2014 döneminde 1.338.039 seviyesine çıkarak %55,80'lik bir artış göstererek, mevcut akaryakıtlar arasındaki payını da %4,48 den %6,72 ye yükseltmiştir (Akman, 2015)

2.6. Biyodizel Hammaddesi Olarak Kullanılan Yağların İçeriği

Yağları bitkisel ve hayvansal yağlar olarak iki ana grupta toplamak mümkündür. Bitkisel yağlar; bitkilerin tohumlarından elde edilmekte olup katı ve sıvı olarak iki şekilde bulunur. Bitkisel yağlar çoğunlukla sıvıdır, ancak hindistan cevizi ve kakaonun yağları oda sıcaklığında katı fazdadır. Hayvansal yağlar ise; büyükbaş ve küçükbaş hayvanlar ile balıklardan elde edilen yağlardır. Genellikle yüksek viskoziteli olan bu yağ grupları oda sıcaklığında çoğunlukla katı fazdadır. Her iki grupta yer alan yağların içeriğinde belli başlı yağ asitleri bulunmaktadır. İçerdikleri bu asit türleri biyodizel dönüşümünde tekniğin belirleyici bir unsuru olduğu gibi, elde edilen biyodizelin yakıt kalitesini de doğrudan etki etmektedir. Bu bölümde belli başlı yağ asitleri açıklanmıştır.

2.6.1. Yağ Asitleri

Yağ asitleri kapalı formülü R-COOH olan ve genelde uzun zincirli monokarboksilik asitlerdir. En az iki en çok yirmi altı karbon atomu içermektedirler. Daha uzun zincirli yağ asitleri de mevcuttur ve bunlar genellikle mumların yapısında bulunur. Yağ asitleri karbon atomları arasındaki bağ sayısına göre doymuş ve doymamış yağ asitleri olarak iki gruba ayrılır.

Yağ asitlerinin kimyasal yapısı yakıtın birçok özelliğini etkiler. Zincir uzunluğu, doymuşluk derecesi ve dallanma derecesi soğuk akış özelliklerine etki eder. Zincir uzunluğunun kısalması veya karbon zincirindeki dallanmanın artmasıyla birlikte akma noktası, soğuk filtre tıkanma noktası ve bulutlanma noktası gibi yakıt özellikleri iyileşir. Doymuş bir yağın, daha az doymuş bir yağa göre erime noktası daha yüksek olur. Zincir uzunluğu artarsa erime noktası artar. Setan sayısı doymuşluk oranının artmasıyla artar (Kafadar, 2010).

2.6.1.1. Doymuş Yağ Asitleri

Kapalı formülleri $C_nH_{2n}O_2$ olan doymuş yağ asitleri çok kararlıdır. Düzenli bir konfigürasyona sahiptirler. İstenilen sıcaklıkta katı bir kristal oluşturabildikleri için erime noktaları yüksektir. Karbon atomları arasında çift bağ bulunmaz. Fiziksel özellikleri molekül ağırlığına göre değişir. Molekül ağırlığı arttıkça erime noktası artar.

Yağ asidi zincir uzunluğu arttıkça viskozite artar, doymuşluk arttıkça setan sayısı artar. Doymamış yağ asitlerine göre daha kötü soğuk akış özellikleri gösterirler (Graboski and McCormick, 1998).

Tablo 2. 4 Doğada bulunan bazı yağ asitleri (Nas ve ark. 1992)

Yaygın Adı	Sistemantik Adı	Kapalı Formülü	Doğada Bulunduğu Yerler
Bütirik asit	Tetranolik asit	C ₄ H ₈ O ₂	% 2,5-4,5 inek sütünde
Kaproik asit	Heksanolik asit	C ₆ H ₁₂ O ₂	% 1-2 inek sütü, eser palm çekirdeği yağı
Kaprilik asit	Oktanolik asit	C ₈ H ₁₆ O ₂	% 1-2 inek sütü, %6-8 koko yağı
Kaprik asit	Dekanolik asit	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	Memeli süt yağı ve palm yağı
Laurik asit	Dodekanolik asit	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	Defne yağı, süt yağı ve palm yağı
Miristik asit	Tetradekanolik asit	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	Pek çok bitkisel ve hayvansal yağda
Palmitik asit	Heksadekanolik asit	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	Farklı oranlarda pek çok yağda
Stearik asit	Oktadekanolik asit	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	Çoğunlukla hayvan depo yağlarında
Araşidik asit	Aykosanolik asit	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	Yaklaşık %3 yer fıstığı yağında
Behenik asit	Dokosanolik asit	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	%1 den az yer fıstığı ve kolza yağında

2.6.1.2. Doymamış Yağ Asitleri

Doymamış yağ asitleri yapısında bir ya da daha fazla çift bağ ya da üçlü bağ bulundurlar. Doymamış yağ asitleri insan vücudunda sentezlenmez ve dışarıdan alır. Doymamış yağ asitleri içerisinde doğada en çok bulunanı, çift bağ içeren doymamış yağ asitleridir (Peker, 2009).

Dizel motorlarında karbon oluşumunu azaltan faktör bitkisel yağların yağ asidi içeriğidir. Yağ asitleri yapısında bir çift bağ bulduğunda, 20 °C ve 100 °C arasında, iki çift bağ bulunan bir yağ asidine göre oksitlenme açısından on kat yavaştır. Üç çift bağ bulunan bir yağ asidine göre ise, on beş kat daha yavaş oksitlenir. Oksitlenme stabilitesi, depolama anında sakızlaşma oluşumu ile ilgili bilgi veren önemli bir parametredir. Oksitlenmeyle, viskozite artar ve setan sayısı yükselir (Peterson, 1983).

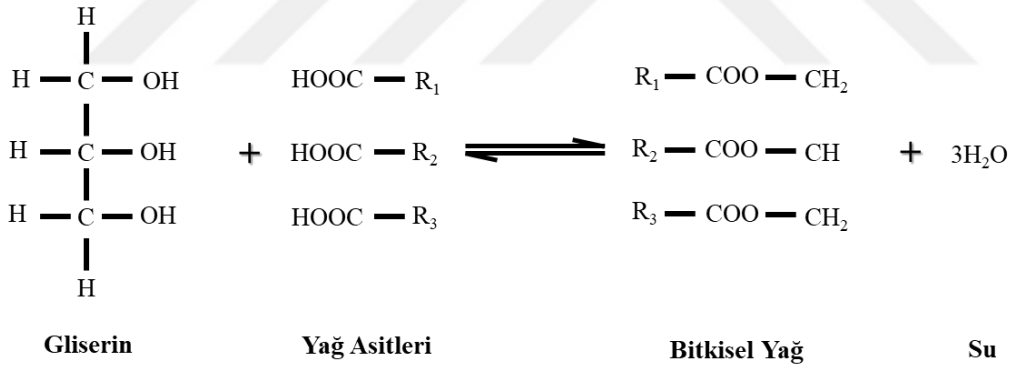
Tablo 2. 5 Doğada Bulunan Başlıca Bir Çift Bağlı Yağ Asitleri (Nas ve ark. 1992)

Yaygın Adı	Sistemantik Adı	Kapalı Formülü	Doğada Bulunduğu Yerler
Miristoleik asit	9-Tetrandesenoik asit	C ₁₄ H ₂₆ O ₂	Balık ve balina yağında
Palmitoleik asit	9-Heksadesenoik asit	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	Balık, balina, tereyağı ve bitkisel yağlar
Petroselinik asit	Tr-6-Oktadesenoik asit	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	Şemsiyegiller familyası tohum yağlarında (yaban havucu)
Oleik asit	9-oktadesenoik asit	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	Tüm bitkisel ve hayvansal yağlarda
Erusik asit	13-Dokosenoik asit	C ₂₂ H ₄₂ O ₂	Haçlıgiller familyası tohum yağlarında (kolza)

2.7. Biyodizel Üretim Yöntemleri

Dizel motorun mucidi Rudolph Diesel'in 1900'daki Paris sergisinde yakıt olarak fıstık yağının kullanıldığı bir motoru sergilemiştir. Bitkisel yağlar tarihi gelişim içinde belirli dönemlerde dizel yakıt yerine kullanılmıştır. Ancak kullanımının çok iyi sonuç vermediği ve elverişsiz olduğu tespit edilmiştir. Bu elverişsizliğin temel nedenleri; yüksek viskozite, asitli yapı, serbest yağ asidi içeriği, depolama ve yanma esnasında polimerizasyon ve oksidasyonun yol açtığı sakızlaşma, karbon tortusu ve motor yağının yoğunlaşması gibi problemlerdir. Problemlerin muhtemel nedenleri ve olası çözümleri Tablo 2.6'da gösterilmiştir. Ayrıca ham yağın kullanımı ile enjektör uçlarında tıkanma, yanma odasının karbon kurumu ile kaplanması, depolama sonucu tortu oluşumu gibi motor problemleri ortaya çıktığı gözlemlenmiştir (Harwood, 1984).

Bitkisel yağların kimyasal yapısı %90–98 trigliseridlerden ve az miktarda di ve monogliseridlerden oluşur (Srivastava ve Prasad, 1990). Trigliseritler, trigliserin olarak da isimlendirilir ve yağ asitlerinin gliserinle yapmış olduğu esterdir. Gliserinin yağ asidi ile esterleşme denklemi Şekil 2.3'deki gibidir (Erdoğan, 1997).



Şekil 2. 3 Yağ asidinin gliserinle esterleşmesi (Erdoğan, 2007)

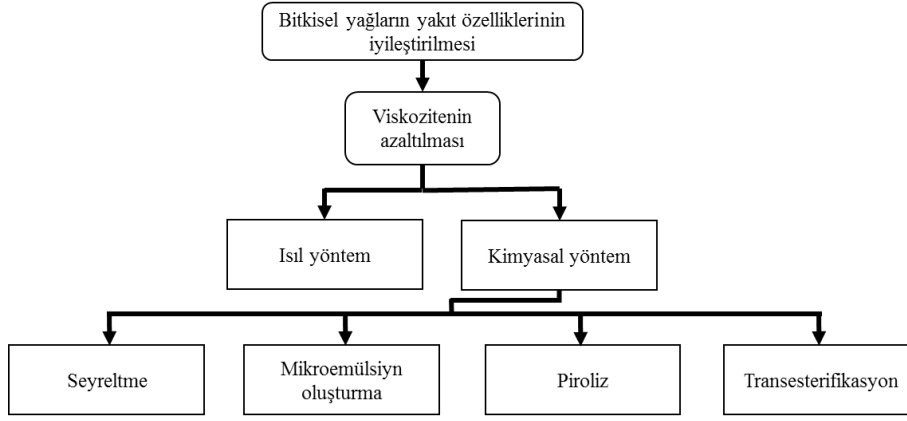
Bitkisel yağın özelliklerini trigliseritteki doymamış yağ asitlerinin miktarı ve cinsi belirler. Doymamış yağ asidinde bulunan çift bağ sayısı, bir ya da daha fazla olabilir. Yağ asitlerinin içerdikleri karbon atomu sayısına göre, uzunluğu farklı zincirleri vardır. Bitkisel yağlarda en çok bulunan yağ asitleri; 16 karbonlu palmitik ile 18 karbonlu stearik, oleik, risinoleiktir. Palmitik asitte çift bağ bulunmaz, doymuştur. Risinoleik ve oleik yağ asitlerinde bir çift bağa, diğerlerinde iki çift bağ bulunur.

Tablo 2. 6 Dizel motorlarda bitkisel yağların kullanımında karşılaşılabilecek bilinen problemler, muhtemel sebepler ve olası çözümler (Harwood, 1984)

Problem	Muhtemel Sebep	Olası Çözüm
Soğuk havada çalışmama	Yüksek viskozite, düşük setan sayısı ve bitkisel yağların düşük alevlenme noktası	Pistonlardan önce yakıtı ön ısıtma, kimyasal olarak yakıtı bir estere çevirmek
Filtrelerin tıkanması ve yapışkanlaşması	Bitkisel yağlardaki doğal sakızlar	Kısmen yağların sakızlarından filtrelenmesi
Motor vuruntusu	Bazı yağların setan sayısının çok düşük olması, hatalı enjeksiyon zamanlaması	Enjeksiyon zamanlanmasının ayarlanması, daha yüksek kompresörlü motorların kullanılması, yakıtların ön ısıtmaya tabi tutulması, kimyasal olarak yakıtı bir estere çevrilmesi
Piston ve motor kafasındaki enjektörlerde koklaşma	Yüksek viskozite ve yakıtın tam yanmaması	Yakıtın enjeksiyondan önce ısıtılması, kimyasal olarak yakıtın bir estere çevrilmesi
Piston ve motor kafasında karbon birikmesi	Yüksek viskozite ve yakıtın tam yanmaması	Yakıtın enjeksiyondan önce ısıtılması, kimyasal olarak yakıtın bir estere çevrilmesi
Motorun aşırı yıpranması	Yüksek viskozite ve yakıtın tam yanmaması, yağdaki serbest asitler	Yakıtın enjeksiyondan önce ısıtılması, kimyasal olarak yakıtın bir estere çevrilmesi

Bitkisel yağların kimyasal ve fiziksel özellikleri dizel yakıtın özelliklerine benzer. Bitkisel yağların viskozitesi aradaki farklardan biridir. Bitkisel yağların viskoziteleri 30 mm²/s ile 40 mm²/s arasındadır ve dizel yakıtının viskozitesinin 17 ile 20 katıdır. Dizel yakıtın yoğunluğu bitkisel yağların yoğunluğundan daha azdır. Dizel yakıtın ısı değerleri bitkisel yağların ısı değerlerinden %10 daha fazladır. Bitkisel yağ ile dizel yakıtın setan sayıları birbirine yakındır (Acaroğlu, 2003).

Bitkisel yağların yakıt özelliklerinin iyileştirilmesine ilişkin çalışmalar yağların viskozitelerini azaltma yönündedir. Viskozite azaltılmasında, ısı ve kimyasal yöntem olmak üzere iki yöntem kullanılmaktadır. İyileştirme yöntemleri Şekil 2.4'te gösterilmektedir (Yamık, 2002).



Şekil 2. 4 Bitkisel yağların yakıt özelliklerinin iyileştirilmesi (Yamık, 2002)

Isıl yöntem ile bitkisel yağların, ön ısıtma ile sıcaklığının artırılması ve viskozitesinin düşürülmesi amaçlanır. Fakat bunun hareketli olan bir araç motorunda yapılabilmesi zordur. Kimyasal yöntem dört bölüme ayrılır. Bunlar; inceltme, mikroemülsiyon oluşturma, piroliz ve transesterifikasyon' dur. Bu yöntemler;

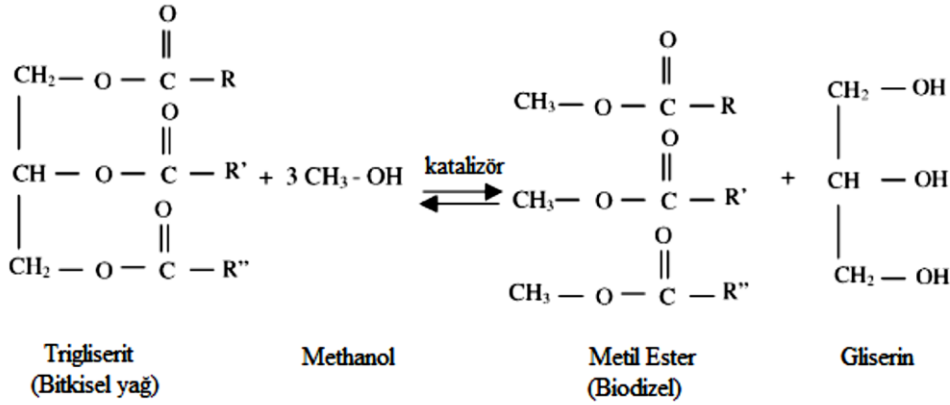
Seyreltme: Bitkisel yağlar veya atık kızartma yağları belirli oranlarda dizel yakıtı ile seyreltilir. Viskozitesi düşer ve dizel yakıtı kullanım miktarı azalır. B20 yakıtı, dizel yakıt içerisinde %20 oranında bitkisel yağ karıştırılarak meydana gelir. Bu karışım ile hazırlanan yakıtın dizel yakıtına göre maliyetinin daha düşük ve performans değerlerinin de dizel yakıtına benzer olduğu tespit edilmiştir. Bu yöntemde tercih edilen bitkisel yağlar soya, ayçiçeği, aspir, yer fıstığı, kolza yağı ve kullanılmış kızartma atık yağlarıdır (Altun, 2005).

Mikroemülsiyon Oluşturma: Mikroemülsiyon optik olarak genellikle 1–150 nm boyutlarında, iki karışmayan sıvı ve bir veya daha fazla iyonik veya iyonik olmayan organik karışımlardan, kendiliğinden şekillenmiş izotropik sıvı mikro yapılarının birbiri içerisinde dengeli koloidal dağılımı olarak tanımlanır (Schwab, 1987). Bitkisel yağların metanol veya etanol gibi alkollerle mikroemülsiyonları oluşturularak viskoziteleri azaltılır.

Pirroliz: Kraming veya piroliz kimyasal bağların daha küçük moleküller oluşturmak üzere kırılması işleminin tanımıdır. Bitkisel yağların piroliz ürünlerini elde etmek için iki yöntem kullanılır. İlki, kapalı bir kaptaki bitkisel yağı ısı etkisiyle parçalamak, ikincisi ise standart ASTM distilasyonu ile ısı parçalanma etkisinde tutmaktır. İkinci yöntem ile yapılan bir çalışmada, soya yağından elde edilen distilatının saf bitkisel yağ göre, dizel yakıtına daha benzer özellikler gösterdiği tespit edilmiştir (Altun, 2005).

2.7.1. Geleneksel Yöntem

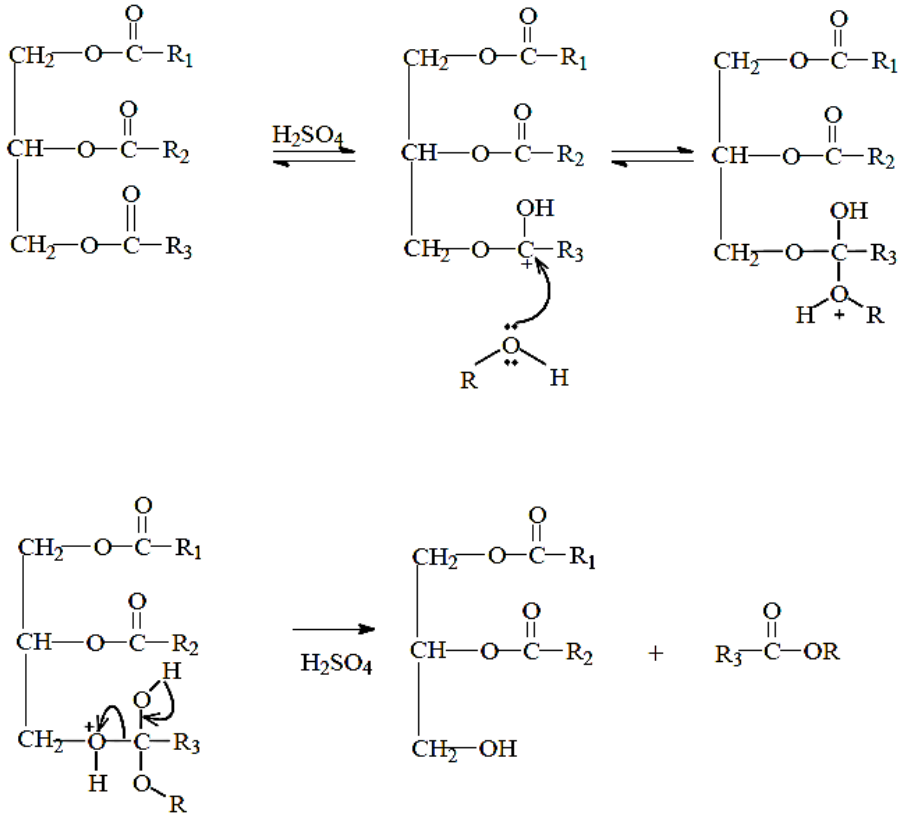
Transesterifikasyon biyodizel üretiminde kullanılan en yaygın yöntemdir. Transesterifikasyon (alkoliz) bir bitkisel yağ veya hayvansal yağın alkol ile katalizör eşliğinde, esterler ve gliserol oluşturmak üzere verdiği reaksiyon olarak tanımlanır. Reaksiyon Şekil 2.5’de gösterilmiştir.



Şekil 2. 5. Yağ-alkol transesterifikasyon reaksiyonu

Transesterifikasyon; hayvansal ve bitkisel yağları oluşturan trigliseridleri katalizör eşliğinde parçalayarak, alkollerdeki alkol radikali ile yer değiştiren ester dönüşüm reaksiyonudur (Clark, 1984). Dünyada biyodizel üretimi 36’den fazla ülkede yapılmakta olup Fransa, Almanya ve Japonya en çok üretim yapan ülkeler arasındadır (Ranses, 1999). Kullanılan alkoller 1-8 karbon atomuna sahip olan 1. ve 2. derece monohidrik alifatik alkollerdir (Sprules, Price, 1950). Metanol, etil alkol, propanol, bütanol ve amil alkol transesterifikasyon sürecinde kullanılabilir alkoller arasındadır. Metanol ve etil alkol en sık kullanılanlarıdır, özellikle düşük maliyeti ve fiziksel ve kimyasal avantajları polar ve en kısa zincirli alkol olması sebebiyle metanol çok tercih edilen alkoldür. Trigliseridlerle çabuk reaksiyona girebilirler ve içinde sodyum hidroksit kolayca çözünür. Bir transesterifikasyonu stokiyometrik olarak tamamlamak için 3’e 1 oranında alkol ve trigliserid gereklidir. Uygulamada, dengeyi maksimum ester ürününe çıkarmak için oranı daha da artırmak gerekir. Reaksiyon, asitler, alkaliler veya enzimler tarafından katalizlenebilir. Alkaliler, sodyum hidroksit, potasyum hidroksit, karbonat ve sodyum etoksit, sodyum metoksit, sodyum butoksit, sodyum propoksit gibi benzer potasyum ve sodyum alkoksitlerini içermektedir. Sülfürik asit, sülfonik asitler ve hidroklorik asit genellikle asit katalizörleri olarak kullanılır. Lipazlar biyokatalizörler olarak da kullanılabilir. Alkali-katalizörlü

transesterifikasyon, asit katalizörlü transesterifikasyondan daha hızlıdır ve genelde ticari olarak kullanılır.



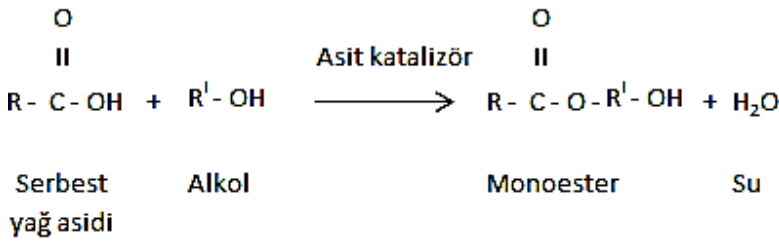
Şekil 2. 6. Asidik katalizli ester değişimi reaksiyon mekanizması

Transesterifikasyon reaksiyonu bir substitisyon reaksiyonu olup alkoldeki alkil grubunun gliserin kökünden ayrılan yağ asidine bağlanması, alkolde bulunan OH⁻ grubunun ise gliserin köküne bağlanarak gliserin ürününü oluşturması olarak tanımlanabilir. Uzun zincirli yağ asitlerinin gliserin kökünden ayrılarak bunun yerine alkil grubunun bağlanmasıyla bir mono alkil yapı elde edilir. Gerçekleşen reaksiyon Şekil 2.6'da gösterilmiştir. Reaksiyonun gerçekleşme yüzdesini ve hızını artırabilmek için katalizör kullanılır, en yaygın olarak bilinen ve kullanılanları ise NaOH ve KOH'tir. Alkali bazik katalizörlerin yanı sıra asit katalizörlerin kullanımı da mümkündür. Asit katalizörlerin etkisi bazik katalizörler kadar değildir. Reaksiyon daha yavaş gerçekleştiği gibi reaksiyon için daha fazla alkol gereksinimi söz konusudur.

Bitkisel yağlarda asit değerlikleri 1 (mg KOH/g)'in altındadır. Asit değerinin 1 (mg KOH/g) olduğu durumlarda, serbest yağ asidi miktarı % 0,5 seviyelerindedir. Atık bitkisel yağların kullanım anında özelliklerinin değişmesi sonucu serbest yağ asidi miktarı yükselir. Yağ içerisinde yüksek serbest yağ asidi varsa, alkali katalizörlerle reaksiyon gerçekleştirilirse sabun oluşumu meydana gelir. Serbest yağ asitleri ester dönüşümünü azaltır. Reaksiyon

sürecinde meydana gelen sabun reaksiyon sonunda gliserin, ester ve yıkama suyunun ayrışmasına engel olmaktadır (Canakci, Gerpen, 1999). Bu nedenle serbest yağ asidi miktarı yüksek olan yağlar direkt olarak alkali katalizör ile reaksiyona sokulmamaktadır. Yani atık bitkisel yağlar ile transesterifikasyon reaksiyonuna başlanılmadan önce, yağın serbest yağ asidi miktarı belirlenmelidir. Serbest yağ asidi miktarı % 0,5'in üzerindeyse, alkali katalizörler yerine asit katalizörler tercih edilmelidir. Bununla birlikte serbest yağ asitleri monoesterlere dönüşür. Bu işlem ön iyileştirme olarak tanımlanır ve yağın serbest yağ asidi miktarı düşürülür. Yağın içerdiği serbest yağ asidi miktarına göre ön iyileştirme reaksiyonunda kullanılacak alkol ve katalizör miktarı tespit edilir. Şekil 2.7'de ön iyileştirme reaksiyonu görülmektedir.

Serbest yağ asidi miktarı azaltıldıktan sonra transesterifikasyon reaksiyonuna başlanır. Bu reaksiyonda alkol ve katalizör miktarı reaksiyona girmemiş trigliserit miktarına göre hesaplanır. Baz katalizörler asit katalizörlere göre hızlıdır, fakat asit katalizörlerde serbest yağ asitlerini estere dönüştürmek için hızlı sayılır.



Şekil 2. 7. Ön iyileştirme reaksiyonu

1 mol gliserol ve 3 mol yağ asidinden oluşan ve trigliserid olarak adlandırılan yağlar suyu sevmeyen ve suda çözünmeyen bir maddelerdir (Sonntag, 1979). Presleme ile elde edilen yağlar serbest yağ asitleri, steroller, fosfolipitler, su, koku vericiler gibi safsızlıkları içerir. Rafine edilmiş yağlar bile küçük miktarlarda su ve serbest yağ asitleri içerirler. Su ve serbest yağ asidi muhtevası asit veya baz katalizör eşliğinde gliseridin alkolle transesterifikasyonunda önemli etkilere sahiptir. Hatta yağ asidi esterleri ve gliserolün ayrılmasına engel olurlar. Alkali katalizörlü bir transesterifikasyon reaksiyonunda, alkol ve gliseridler büyük ölçüde susuz (anhidro) olmalıdır (Wright, 1944). Su reaksiyonu belirli oranda sabunlaştırır, sabun üretir. Sabun esterlerin verimini azaltır ve esterin, gliserolün ayrılmasını ve su ile yıkamayı zorlaştırır (Keim, 1945).

Hayvansal yağ asitleri, metil esterler, mono, di ve trigliseridlerin kaynama ve erime noktaları, karbon zincirindeki karbon atomu sayısının artışıyla yükselir. Fakat çift bağların

sayısının artmasıyla da düşer. Erime noktaları, moleküller ve hidrojen bağının kutupsallaşmasına bağlı olarak tri, di ve monoglisericid sırasına göre artar.

Trigliseridlerin transesterifikasyon reaksiyonu sonucu ürünler; gliserol, ester, alkol, katalizör ve tri, di ve monoglisericidlerin bir karışım halidir. Saf esterler elde etmek, esterlerde di ve mono gliseridler gibi safsızlık olduğu için kolay değildir (Ma, 1998). Monoglisericidler, ester karışımında bulanıklığa (kristallenmeye) neden olur. Bu problem özellikle de sığır eti yağı gibi hayvansal yağların transesterifikasyonunda çok daha fazladır. Diğer taraftan, sığır eti yağı gibi esterlerinde büyük oranda doymuş yağ asidi vardır (hemen hemen %50 w/w). Bundan dolayı akma noktasını bitkisel yağ esterlerinden daha yüksektir. Ancak, doymuş bileşenlerin yiyeceklerde, deterjanlarda ve kozmetikte başka ek uygulamaları vardır. Yan ürün olan gliserolün, endüstriyel kimyasallar olarak kullanılabilmesi için belirli standart değerlere sahip olması gerekmektedir ve bu sebeple saflaştırılması gerekmektedir. Gliserol santrifüjlemeyle ayrılır (Karabulut, 2008).

Bir transesterleşme reaksiyonunu etkileyen başlıca faktörler aşağıdaki gibidir;

- Yağın cinsi; Kullanılan yağın içeriğindeki yağ asitlerinin türleri ve oranları elde edilen biyodizelin yakıt kalitesini doğrudan etkiler.
- Serbest yağ asidi ve suyun etkisi; su ve serbest yağ asidi içeriği transesterleşmeyi negatif yönde etkileyen önemli değerlerdir. Reaksiyondaki su miktarı, serbest yağ asidi varlığından daha fazla olumsuz etki yaratır. Yağın asitlik değeri yükseldikçe dönüşüm verimi düşmektedir. Katalizöre miktarı yetersiz olduğunda ya da aşırı fazla olduğunda sabun oluşur (Meher vd., 2006). Yağın bünyesinde bulunan su reaksiyon esnasında sabun oluşumuna neden olduğundan kullanılan katalizör miktarının ve dolayısıyla katalizörün etkisizleşmesine neden olur. Oluşan sabun gliserinin ayrışmasını güçleştirdiği gibi, viskoziteyi ve jelleşmeyi de arttırır. Sabunun biyodizelden ayrılması için biyodizelin su ile birkaç defa yıkanması gerekir ve bu üretim maliyetlerini arttırır.
- Katalizör cinsi etkisi; trigliseritlerin transesterleşmesinde kullanılan katalizörler asit, alkali, enzim veya heterojen katalizörler olarak gruplandırılır. Bunlar içinde sodyum metoksit, sodyum hidroksit, potasyum hidroksit, potasyum metoksit gibi alkali katalizörler daha etkindir (Meher vd., 2006). Kullanılan yağ, yüksek serbest yağ asidi ve fazla su oranı içeriyorsa, asit katalizörlü (fosforik asit, sülfürik asit, hidroklorik asit veya organik sülfonik) transesterleşme tercih edilir (Ma ve Hana, 1999). Çünkü esterleşme reaksiyonunda alkali katalizörler yağ asitleri ile çok daha hızlı bir şekilde

sabunlaşma reaksiyonu gerçekleştirirler (Tyson, 2001). Yağların serbest yağ asidi miktarı %0,5 ten fazla olduğunda asit katalizörler kullanılarak serbest yağ asitleri esterleştirilir. Serbest yağ asitlerinin esterleştirilmesi ile nötrleştirilen ürün, alkali katalizör kullanılarak esterleştirilir.

- Alkol/yağ oranı ve alkol cinsinin etkisi; alkoliz reaksiyonu stokiyometrik oran olarak, üç mol alkol ve bir mol trigliserit, üç mol yağ asidi alkil esterleri ve bir mol gliserin oluşturmak için kullanılır. Transesterleşme, reaksiyonu sağ tarafa kaydırmak için oldukça fazla alkol kullanılması gereken bir denge reaksiyonudur. Ester dönüşümünün maksimum yapılması için mol oranı 6:1 kullanılır. Molar oranın metil esterlerdeki peroksit, asit ve iyot miktarı üzerine bir etkisi bulunmaz (Tomaseviç ve Siler-Marinkoviç, 2003). Alkoliz reaksiyonlarında en çok kullanılan alkoller etil ve metil alkol olmasına rağmen butanol ve izopropanol de kullanılmaktadır. Alkali katalizör ile yapılan etil ester oluşumunun metil ester oluşumu ile karşılaştırılması güçtür. Etanoliz sırasında kararlı emülsiyon oluşumu sorun yaratır. Etanol ve metanol ortam sıcaklığında trigliseritlerle karışmaz ve reaksiyon karışımını kütle transferini artırmak için karıştırmak gerekir. Reaksiyon sırasında genellikle emülsiyonlar oluşmaktadır. Bu emülsiyonlar metanoliz reaksiyonunda düşük gliserin fazı ve yüksek metil ester fazı oluşturmak üzere çabuk ve kolay bozunurlar. Bu emülsiyonlar etanolizde daha kararlıdır ve esterlerin ayrılmasını ve saflaştırılmasını oldukça zorlaştırırlar. Bazı çalışmalarda aynı şartlar altında metil alkolün reaksiyon veriminin etil alkolün reaksiyon veriminden daha düşük olduğu ortaya çıkmıştır. Metil alkol esterlerinin yakıt özellikleri, etil alkol esterlerinin yakıt özelliklerine göre dizel yakıtı özelliklerine daha benzerdir. Yüksek kapasiteli biyodizel üretim tesislerinde metil alkolün, etil alkole göre daha iyi sonuç vermesi, daha ekonomik olması ve temininde problem olmaması tercih nedenlerini oluşturur. Esterleşme reaksiyonu sonunda alkolün az miktarlarda da olsa biyodizel içinde kalması sonucunda, conta, yakıt pompası ve plastik aksamalarda olumsuz etkiler ortaya çıkar. Ayrıca, parlama noktası ve setan sayısı düşer.
- Reaksiyon süresi ve sıcaklık etkisi; dönüşüm oranı reaksiyon zamanına bağlı olarak artmaktadır. Çeşitli çalışmalarda, reaksiyonun ilk dakikalarında, karıştırmaya ve alkolün yağ içerisindeki dağılmasına bağlı olarak farklı verimler elde edilmesine rağmen, zamanla verimlerin birbirine yaklaştığı görülmüştür. Alkali katalizör kullanıldığında transesterleşme reaksiyon süresi genelde bir saat civarında iken asit katalizörlerde daha fazla zamana ihtiyaç duyulur. Reaksiyon sıcaklığının alkoliz

verimi ve reaksiyon hızı üzerinde önemli etkisi vardır. Reaksiyon alkolizde kullanılan yağa bağlı olarak farklı sıcaklıklarda gerçekleşmektedir.

- Karıştırma şiddeti etkisi; Hayvansal veya bitkisel yağlar metanol-sodyum hidroksit çözeltisi ile karışmadığı için, karıştırma işlemi alkoliz reaksiyonunda oldukça önemli bir etkidir. İki faz karıştırılıp reaksiyon başlatıldıktan sonra daha fazla karıştırmaya ihtiyaç duyulmaz (Tomaseviç ve Siler-Marinkoviç, 2003).

2.7.2. Mikrodalga Yöntemi

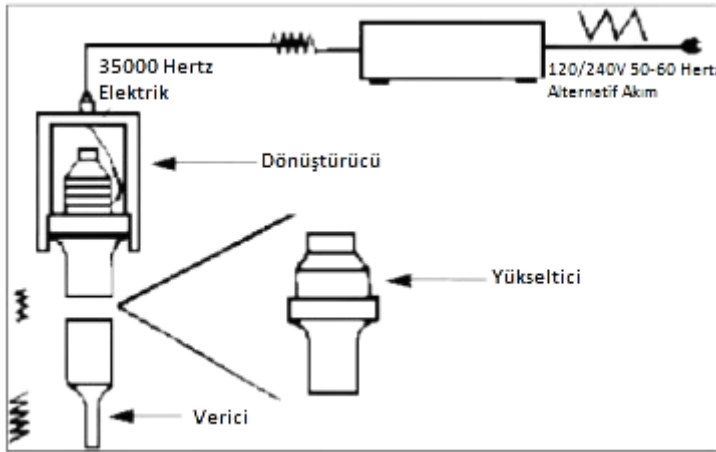
Elektromagnetik spektrumunda mikrodalgalar radyo dalgaları ile infrared dalgaları arasında yer almaktadır. Manyetik ve elektrik alandan oluşan mikrodalgalar, elektromanyetik dalgalardır. Frekans aralığı 300 MHz ile 30 GHz arasında değişmektedir. Laboratuvar reaksiyonlarında 2,45 GHz frekansı tercih edilir (Taylor, 2005).

Kimyasal bir bağa ait enerji 84-335 kJ/mol seviyeleri arasındadır. Mikrodalga fotonlarının enerjisi ise 0,123 kJ/mol değerindedir. Bu foton enerjisine sahip mikrodalgalar yapıyı direkt olarak etkileyip, iyonlaştırmaz ve bağları kıramazlar. 2450 MHz'lik frekans ile sadece moleküllerdeki dönme hareketleri etkilenir. Mikrodalga enerjisi absorbe ederek uyarılan moleküllerin sadece kinetik enerjileri artırmaktadır. Aktivasyon enerjisini geçmek için gerekli enerji bu şekilde elde edilir ve reaksiyon daha hızlı yürür (Strauss, Tranor, 1995).

Mikrodalgalar manyetik alan ve ona 90° dik olarak yer alan elektrik alan bileşenlerinden oluşmaktadır. Mikrodalgalarda ısıtma işlemi için gereken enerji transferini elektrik alanı sağlamaktadır. Manyetik alanla ilgili etkileşimler önemsiz kalmaktadır (Lidström, 2001). Klasik ısıtma yöntemlerine alternatif olarak günümüzde, kimyasal sentezlerde mikrodalga ışınlarının ısıtma özelliğinden faydalanılır. Mikrodalga ısıtma ile hem reaksiyon hızında hem de reaksiyonun veriminde artış sağlanmaktadır. Önemli avantajlara sahip olmasına rağmen mikrodalga ile biyodizel eldesinin bazı dezavantajları söz konusudur. Sadece laboratuvar ortamında küçük ölçekte üretilmeye imkan vermesi, endüstriyel boyutta üretim olanağının olmaması bu yöntemin en büyük dezavantajıdır. Başka bir önemli dezavantajı ise materyalin mikrodalga ışınmayı absorbe edebilmesi, elektrik özelliğine göre değişkenlik gösterebilmesidir. Endüstride kullanımının emniyet açısından da cazip olmaması bir diğer dezavantajıdır (Yoni, Aharon, 2008).

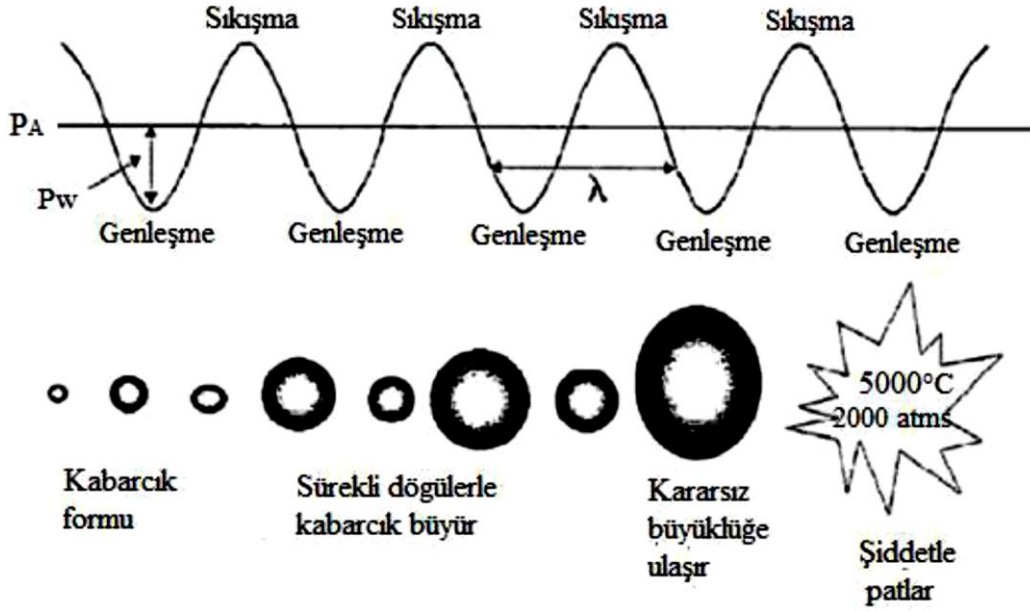
2.7.3. Ultrasonik Yöntem

Kulağımızla duyamadığımız ses dalgalarına ultrasonik adı verilmektedir. İnsan kulağı 16-18 kHz frekans aralığındaki sesleri işitebilirken ultrasonik ses dalgaları 20 kHz-100 kHz frekans aralığında oluşmaktadır (Mason, 1997). Şekil 2.8'de ultrasonik ses dalgasının çalışma prensibi şematik olarak gösterilmiştir. Sistemde bulunan güç jeneratörü 120/240 V gerilim ve 50/60 Hz'lik frekansa sahip alternatif akımlı şehir şebeke elektrikliğini doğru akımlı 35000 Hz titreşimli yüksek frekansa dönüştürecek şekilde tasarlanmıştır. Endüstride kullanılan jeneratörler 20-120 kHz arasında ultrasonik frekans üretir. Bu yüksek frekanslı akım, bir dönüştürücü tarafından alınmakta ve mekanik titreşime çevrilmektedir. Böylece elektrik enerjisi, mekanik enerjiye dönüştürülür (Ay, Anaç, 2002).



Şekil 2. 8 Ultrasonik ses dalgası oluşumu

Bu şekilde tasarlanan ultrasonik cihazları akış olmayan sistemlerde sıvıya uygulandığında ortam basıncını değiştirerek moleküller arasında ilerlerken sıkışma ve gerilmelere yol açar. Bu durum sıvı içerisinde yüksek ve düşük basınç alanları meydana getiren bir dizi sıkışma genişleme döngüsüne neden olmaktadır. Bu sıkışma ve genişleme döngüleri sıvıda kabarcıklar meydana getirir. Ultrasonik etki ile etkileştirilen küçük kabarcıklar ses dalgalarından enerji absorblarlar. Bu kabarcıkların rezonans frekansları, uygulanan ses dalgasının frekansıyla eşleşinceye kadar ortamda bulunan buhar ve gazı absorblayarak büyürler. Ultrasonik etkiyle meydana getirilen kabarcıklar, çevresinde meydana gelen diğer kabarcıklar sebebiyle kararlı değildir. Bunun sonucu olarak bazı kabarcıklar aniden kararsız bir yapı meydana getirecek şekilde büyür ve çok güçlü bir şekilde patlar, Şekil 2.9.



Şekil 2. 9 Kabarcığın büyümesi ve patlaması (Mason, 1997)

Kavitasyon olayı da denen bu güçlü patlama esnasında noktasal ama çok yüksek bir sıcaklık etkisi (5000°C) ve her yöne yayılan şok dalgalar meydana getirir. Kabarcıkların patlaması kimyasal ve mekanik etkileri olan bir enerji meydana gelmesine yol açar. Her bir kabarcık sıvı sisteminde anlık olarak 1000 atm 'i aşkın basınç ve birkaç bin derecelik sıcaklık meydana getiren küçük bir reaktördür. Kabarcığın patlamasıyla ortaya çıkan ısı, anlık olduğu için kabarcığın etrafını saran soğuk sıvı tarafından soğurur. Oluşan sıcak noktanın ömrü çok kısa olduğu için sıvının sıcaklığında ani yükselmeler meydana gelmez. Sıvı içinde meydana gelen anlık noktanın sıcaklığı yaklaşık 5000°C , basıncı 1000 atmosfer civarına ulaşabilir ve ömrü bir mikro saniyeden daha kısadır (Quintana, E.E.B., 2002).

Dönüştürücüler bir elektrik sinyali ile uyarıldığı zaman aniden şeklini değiştirebilme özelliğine sahiptir. Ultrasonik sinyal jeneratörleri yüksek frekanslı sinyaller ($20\text{-}400\text{ kHz}$) üretir ve temizleme tankı tabanına yapıştırılmış dönüştürücüler (transducers) ise üzerlerine uygulanan bu sinyallerle temizleme tankı içindeki sıvıda basıncı artırılmış ve azaltılmış ultrasonik dalgalar meydana getirir (Ay, Anaç, 2002). Düşük frekanslı bu ultrasonik etki ile transesterleşme reaksiyonunun başlaması için gereken aktivasyon enerjisi sağlanabilir. Ultrasonikasyon ile reaksiyon hızı artar ve verim yükselmiş olur (Özçimen, 2011). Ultrasonik yöntemle gerçekleşen transesterleşme reaksiyonunun avantajları:

- Daha kısa reaksiyon süresi,
- Geleneksel metoda kıyasla daha az enerji tüketimi (Jianbing, 2006),
- Asgari miktarda alkol/yağ mol oranı gereksinimi,

- Yöntemin basitliği şeklinde sıralanabilir (Siatis, 2006).

Ultrasonik yöntemle biyodizel üretiminde reaksiyon verimine etki eden unsurlar aşağıdaki gibidir;

- Güç: Ultrasonik cihazının gücü üretilen frekansın değerini belirlemektedir. Gücün yüksek olması dönüşüm sırasında sıvı içindeki etkileşimleri hızlandırarak verimi artırabilir. Ultrasonik cihazın güç değerinin biyodizel oluşumuna etkisi üzerine yapılan çalışmalarda gücün artmasıyla reaksiyon veriminin de arttığı görülmüştür (Mahamuni, 2009).
- Vuruş (Pulse): Ultrasonik sinyal, kesikli bir biçimde belli periyotlarla veya kesiksiz bir biçimde gönderilebilir. Pulse' da denilen bu etki biyodizel üretiminde etki eden önemli bir faktördür. Yüksek pulse değerlerinde çalışıldığında yüksek dönüşümlere ulaşılmaktadır.
- Frekans: Frekans değeri biyodizel dönüşümünde etkili bir faktördür. Farklı frekans değerlerinde NaOH veya KOH katalizörlüğünde, kısa zincirli alkollerle yaptıkları dönüşümde yüksek frekans değerlerinin reaksiyon süresini kısalttığı (reaksiyon hızlanır) ancak verimi bir miktar azalttığı belirtilmiştir. 40 kHz frekansta yapılan dönüşüm 28 kHz'te yapılanaya göre reaksiyon süresini kısaltırken, 28 kHz'de daha yüksek verimlere ulaşıldığını saptamışlardır. Bunun sebebi yüksek frekansta sabun oluşumunun artmasıdır. Sabun miktarı arttıkça esterler sabun miselleri arasına sıkışır ve saflaştırma işlemi zorlaşır, dolayısıyla bu da reaksiyon verimini düşürür. Uzun zincirli alkollerle farklı frekanslarda yaptıkları deneylerde ise alkol zincir uzunluğunun artmasıyla reaksiyon veriminin arttığı görülmüştür. Sonuç olarak ultrasonik frekans değerinin yüksek olması reaksiyonu hızlandırmaktadır ancak dönüşüm verimini azaltmaktadır (Starvarache, 2005).
- Prob Ucunun Yeri: Ultrasonik biyodizel üretiminde kullanabilen ultrasonik homojenizatör prob ucunun konumu biyodizel dönüşümünü etkilemektedir. Prob ucunun farklı konumlarda kullanılmasıyla yapılan deneylerde farklı reaksiyon verimleri elde edildiği görülmüştür.

2.7.4. Süperkritik Yöntem

Süperkritik akışkan, kritik basınç ve kritik sıcaklık değerlerini aşmış maddeleri tanımlamaktadır. Bir madde için kritik sıcaklık, basınç ne olursa olsun o sıcaklığın üzerinde maddenin sıvı bir faz olarak bulunamayacağını ifade eder. Kritik basınç ise, maddenin kritik

sıcaklığındaki buhar basıncıdır. Yani süperkritik akışkan bir başka deyişle hem sıcaklığı hem de basıncı kritik noktanın üzerinde olan maddeleri ifade etmektedir. Son yıllarda zaman zaman karşılaşılan ayırma problemlerine süperkritik akışkanlar ile çözüm getirilmiştir. Süperkritik akışkanların en önemli özelliği, bu tür akışkanların çözme gücünün yoğunluk değişimi ile kontrol edilmesidir. Süperkritik akışkanın yoğunluğu, çözünürlüğü ve difüzyonu yüksektir.

Saka and Kusdiana, (2001) çalışmalarında klasik transesterleşme yönteminin tek başına 4,3 MJ/l enerjeye gerek duyarken süperkritik metanol yönteminde bunun 3,3 MJ/L olduğunu ortaya koymuştur. Klasik transesterleşme yönteminde reaksiyon boyunca karıştırma gerekli ve önemli bir kriterdir. Süperkritik metanol yönteminde tüm reaktanlar tek faz durumunda olduğu için karıştırmaya ihtiyaç duyulmaz. Ayrıca reaksiyona girmemiş metanolün uzaklaştırılması dışında başka bir saflaştırma işlemine de ihtiyaç kalmaz. Bu durum klasik yöntemle göre maliyette yaklaşık %20 azalma sağlar (Saka,Kusdiana, 2001).

Bu yöntemin en önemli avantajları şunlardır:

- Karıştırmaya gerek duyulmaması,
- Daha az atık/yan ürün oluşumu,
- Katalizöre gerek duyulmaması,
- Üründe çözücü kalıntısı bırakmadığından, kurutma basamağını ortadan kaldırması,
- İleri derecede ürün saflaştırma işlemine ihtiyaç göstermemesi,
- Enerji tasarrufu sağlaması,

Bu yöntemin en önemli dezavantajı ise yüksek sıcaklık ve basınçta çalışıldığından reaktör sistemi ve cihazların yüksek maliyet oluşturması ve endüstriyel boyutta üretime imkan vermemesidir (Jian-Zhong, 2008).

2.7.5. Elektrokimyasal Yöntem

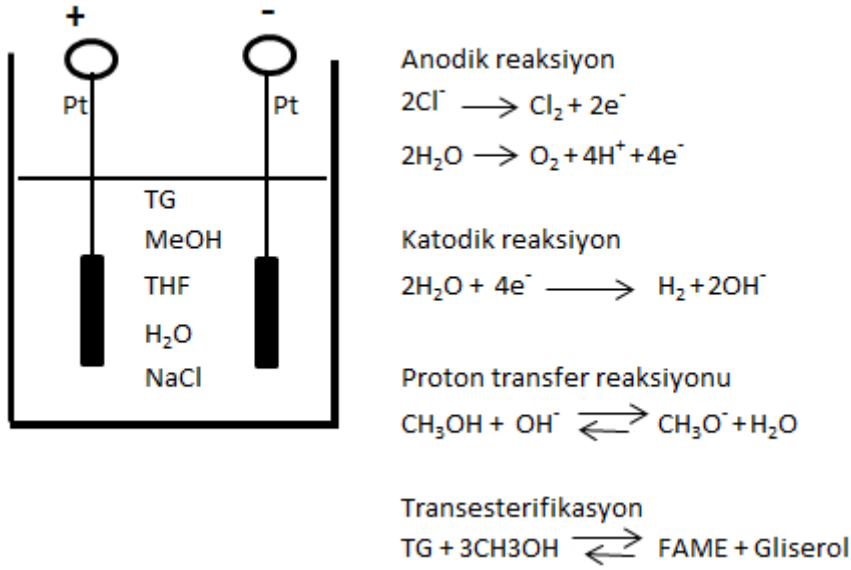
Elektrokimyasal yöntem sulu çözelti içerisine anot ve katot uçları ile verilen düşük gerilimle sentezleme yöntemidir. Bir çalışmada sulu çözelti içine grafit elektrot ve karşıt elektrot olarak platin tel levhalar kullanılmıştır. Yağ olarak doymuş bir yağ asidi olan stearik asit ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$), oleik asit ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$) ve kanola bitkisinden elde edilen yağlar kullanılmıştır. Yapılan sentez işleminde organik çözücü ve sulu çözücü ortamında gerçekleştirilen tepkimelerde gözlemlenen olaylar ve elde edilen ana ve ara ürünler Tablo 2.7'de görülmektedir. Tablo 2.7'de yer alan deneyler 3 V sabit potansiyelde ve 17 mA/cm² akım yoğunluğunda gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak organik çözeltilerde yağ asitlerinin

etkin bir şekilde dizel benzeri olefin (alken) ve eter karışımlarına dönüştürüldüğü ortaya konmuştur. Ayrıca, sulu çözeltilerde trigliseritlerin alkenlere sonoelektrokimyasal dekarboksilasyon tekniği ile direkt olarak dönüşümü sağlanmıştır. Bu çalışma kapsamında uygulanan elektrokimyasal tekniklerin klasik biyodizel üretim tekniklerine göre, ılımlı deneysel koşullar, çevre dostu bir çözücü olarak suyun kullanımı, herhangi bir kuvvetli korozif maddenin kullanılmaması, görece ucuz sayılabilecek elektrotların kullanılması ve daha az atık ürün oluşumu gibi çeşitli avantajlar sağladığı görülmektedir (Dos Santos et al., 2015).

Tablo 2. 7 Yağ asitlerin organik ve sulu çözücülerde gerçekleştirilen elektrokimyasal dekarboksilasyon işlemi sonucu elde edilen ürünler

Deney	Hammadde	Çözücü	Ana ürün	Ara ürün	Gözlemler
1	Yağ Asitleri	Organik	Alken+Eter	Ester	
2	Yağ Asitleri	Sulu	Köpük oluşumu nedeni ile başarısız deney		
3	Yağ Asitleri + Gliserol	Organik	Alken+Eter	Ester	
4	Yağ Asitleri + Gliserol	Sulu	Tepkime gerçekleşmedi		
5	Trigliserit	Sulu	Alken	-	
6	Trigliserit	Organik	-	Ester	Sadece transesterifikasyon

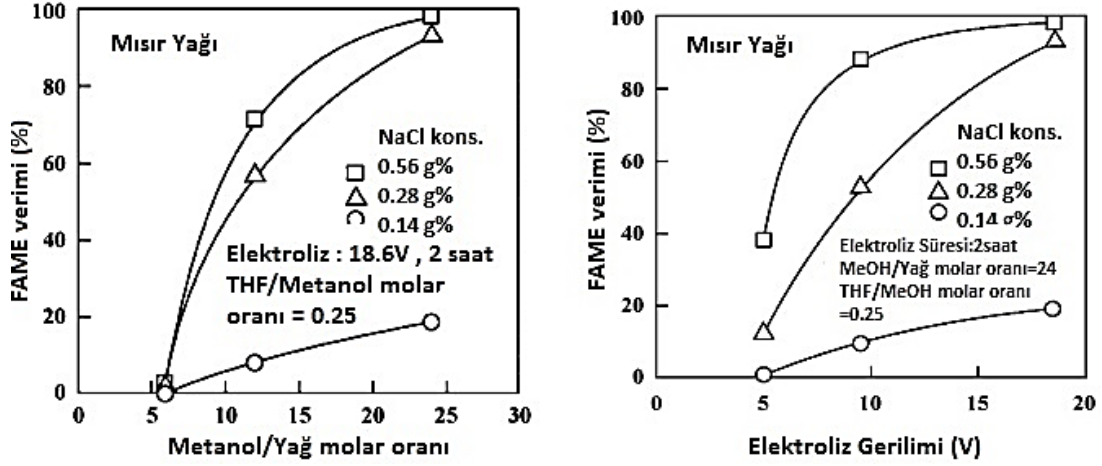
Elektrokimyasal yöntemin kullanıldığı diğer bir çalışmada mısır yağı ve atık kızartma yağlarından oda sıcaklığında gerçekleştirilen biyodizel dönüşümünde %97 gibi oldukça yüksek bir verim elde edilmiştir. Klasik tekniğe nazaran yüksek sayılabilecek su miktarı (%2) ile FAME elde edilmiştir. Yöntemde metil alkol/yağ molar oranı, yardımcı çözücü eklentisi, su miktarı, tuz miktarı ve uygulanan potansiyel gibi deneysel parametrelerin FAME verimi üzerine etkisi incelenmiştir. Elektrokimyasal deneyler için anot ve katot olarak platin levhalar kullanılmış olup, 5- 20 V aralığında potansiyel fark uygulanmıştır. Deney sonunda elde edilen karışım HPLC ile analiz edilerek FAME verimi belirlenmiştir. Şekil 2.10'da kullanılan deney düzeneği ve gerçekleşen tepkimeler görülmektedir (Guan & Kusakabe, 2009).



Şekil 2. 10 Elektrokimyasal biyodizel üretim düzeneği ve gerçekleşen tepkimeler

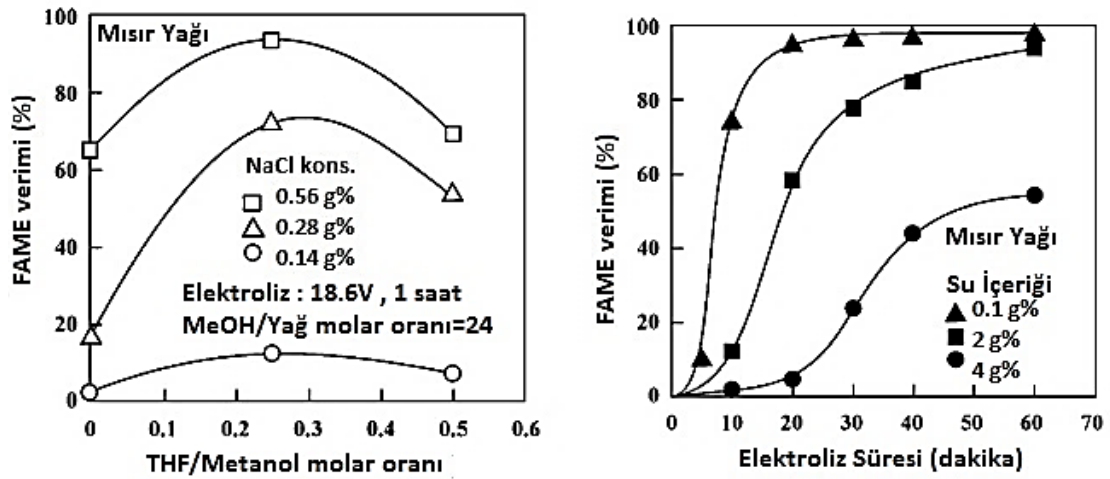
Reaksiyon karışımına su ve NaCl eklendiğinde anotta klor ve oksijen açığa çıkarken katotta hidroksil iyonları ve hidrojen oluşur. Metanol, hidroksil iyonları ile metoksit iyonlarını oluşturur. Metoksit iyonları güçlü nükleofilik yapılar olduğu için trigliseritteki karbonil grubuna saldırırlar ve metil esterleri oluştururlar.

Yapılan araştırmalar sonunda elde edilen veriler Şekil 2.11’de gösterilmektedir. Grafiklerde metil alkol/yağ molar oranı ve elektroliz hücresine uygulanan potansiyel farka karşılık gelen FAME verimleri görülmektedir. Buna göre mısır yağında yapılan denemede metil alkol/yağ oranı 24/1 olduğu zaman, çözelti içinde kütlece %2 NaCl ve yardımcı çözücü olarak THF bulunması durumunda 18,6 V potansiyel fark uygulanmasıyla 2 saat sonunda %97 verimle biyodizel sentezlendiği görülmektedir. Ayrıca, en yüksek verimin 18,6 V potansiyel farkta gerçekleştiği tespit edilmiştir. Ancak grafiklerde artan bir eğilim devam etmektedir. Bu nedenle artan potansiyel fark ve buna bağlı olarak çözeltinin değişen iletkenliği ve çözeltilen geçen akım ile birlikte verimin daha da artacağı düşünülmektedir.



Şekil 2.11 Metil alkol/Yağ molar oranı ve elektroliz hücresine uygulanan potansiyel farka karşılık elde edilen FAME verimleri

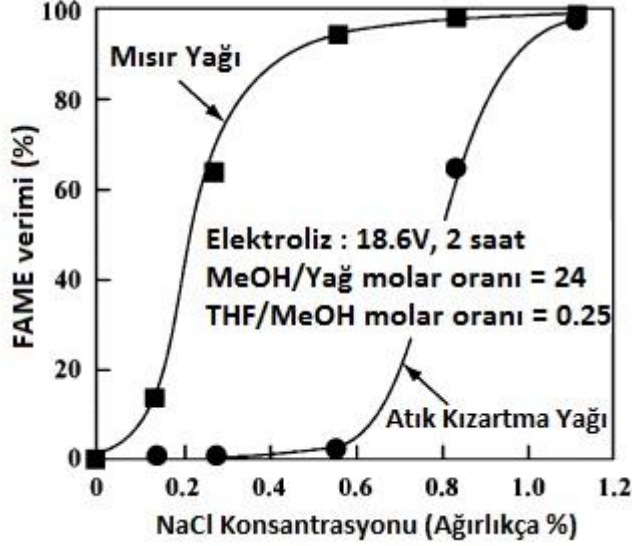
Şekil 2.12’ de THF/metil alkol molar oranı ve elektroliz süresinin FAME verimi üzerine etkisi görülmektedir. Şekilden görüleceği gibi, mısır yağından elde edilecek en yüksek biyodizel verimi için THF’ nin metil alkole göre molar oranının 0,25, çözeltideki NaCl miktarının kütlece %0,56, hücreye uygulanan potansiyel farkın 18,6 V ve elektroliz süresinin 1 saat olması durumunda elde edildiği görülmektedir. Ayrıca artan elektroliz süresi ile birlikte beklendiği üzere FAME veriminin arttığı ancak transesterifikasyon tepkimesinin 60 dakika sonunda tamamlandığı görülmektedir.



Şekil 2.12 THF/metil alkol molar oranı ve elektroliz süresinin FAME verimi üzerine etkisi

Şekil 2.13’de girdi maddesi olarak kullanılan mısır yağı ve atık kızartma yağının karşılaştırılması görülmektedir. İlginç bir şekilde, 2 saat sonunda aynı verime ulaşılmasına rağmen, çözelti içinde NaCl miktarına bağlı olarak verim değerlerinin değiştiği görülmektedir. Bu durumda NaCl’ nin tepkime mekanizmasını etkileyen/belirleyen en

önemli faktörlerden biri olduğu söylenebilir. Keza ortamda bulunan su miktarının NaCl' nin çözünürlüğünü arttırdığı da bilindiğinden, ortamdaki su miktarının da tepkime mekanizması üzerinde etkin bir faktör olduğu söylenebilir.



Şekil 2.13 Mısır yağı ve atık kızartma yağının karşılaştırılması

Ürün verimi, deney süresi ve maliyeti (elektrotlar haricinde) gibi konulardan bakıldığında elektrokimyasal tekniğin biyodizel sentezinden yeni bir teknik olarak değerlendirilebileceği ve geleneksel yöntemle kıyaslandığında birçok avantaja sahip olduğu görülmektedir. Bu avantajlar aşağıdaki şekilde sıralanabilir:

- Ilımlı deneysel koşullar (Oda koşulları)
- Toksik ve çevreye zararlı çözücülerin kullanılmaması
- Herhangi bir kuvvetli korozif maddenin kullanılmaması
- Daha az atık yan ürün oluşumu

Bu avantajlarına rağmen elektrokimyasal tekniğin uygulanması için özel sistemlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu cihazların temin maliyetleri yüksek olmakla birlikte deney sırasında kullanılacak olan elektrotlar da hatırı sayılır bir maliyete sahiptir. Bu durum elektrokimyasal tekniklerin geniş çaplı uygulamaları konusunda ciddi bir kısıtlamaya neden olmaktadır. Buna ek olarak çözücüden geçen akımın, yağ asitleri ile birlikte diğer kimyasal maddeleri de etkileme durumu bulunmaktadır. Gerçekte de suyun ayrışma gerilimi 1,23 voltur ve elektrotlar arasına 1,23 volttan daha yüksek potansiyel fark uygulanması, elektrot yüzeylerinde radikal oluşumuna, istenmeyen ara ürünlerin oluşumuna ve gaz birikmesi gibi problemlere neden olabilir. Bu durum hem istenilen tepkimenin yüksek verimlerle gerçekleştirilmesini engeller hem de deney sırasında ciddi yaralanmalara sebebiyet verebilir.

Bu nedenle elektrot seçimi, incelenecek parametreler, kullanılacak olan su ve tuz miktarı konuları oldukça dikkatli belirlenmelidir.

2.8. Biyodizel Dönüşümünde Kullanılan Katalizör Çeşitleri

Biyodizel üretimi sırasında dönüşümü hızlandırmak için kullanılan katalizörler, fiziki ve kimyasal yapısına göre çok farklı türlerde bulunmaktadır. Katalizörün faz durumuna göre homojen ve heterojen katalizör olarak ayrılırken, kimyasal özelliğine göre asidik ve bazik, hammadde kaynağı ve yöntemine göre enzimatik katalizör olarak gruplandırılmaktadırlar. Katalizör türleri hakkındaki bilgiler aşağıda başlıklar halinde irdelenmiştir.

2.8.1. Homojen Katalizörler

Homojen katalizör endüstriyel ölçekli biyodizel üretiminde kullanılır. Asidik transesterleşme tepkimesinde sıklıkla kullanılan katalizör sülfürik asitken (H_2SO_4), alkali transesterleşme tepkimesinde potasyum hidroksit (KOH) ve sodyum hidroksit (NaOH) kullanılmaktadır (Sharma, 2008). Sodyum metoksit (CH_3ONa) ve potasyum metoksit (CH_3OK) de homojen katalizör olarak kullanılır ve NaOH ve KOH göre daha etkilidir. Çünkü CH_3ONa ve CH_3OK ile yürütülen transesterleşme tepkimesinde yan ürün olarak su oluşmazken, NaOH ve KOH ile gerçekleşen tepkimede az miktarda su oluşur (Leung and Guo, 2006). Homojen katalizörlerin bazı dezavantajları bulunur. Bu katalizörlerin üründen uzaklaştırılması için çok miktarda damıtılmış suyla yıkanması gerekir. Bu yıkama sonunda çok fazla miktarda atık su meydana çıkar (Granados, 2007).

2.8.2. Heterojen Katalizörler

Heterojen katalizörler tepkime sonrası karışımından ayrılıp tekrar kullanılabilen bir katalizör türüdür. Mg-Al hidrotalsit, CaO, Mg/La (magnezyum lantan oksit) gibi katalizörler heterojen katalizörlere örnektir. Heterojen katalizörler de kimyasal (asidik ve bazik) ve biyokimyasal (tutuklanmış enzim/mikroorganizma) heterojen katalizörler olmak üzere gruplandırılabilir (Sharma and Singh, 2009). Biyodizel üretiminde homojen sıvı katalizör yerine tekrar kullanılabilir katı heterojen katalizör kullanmak üretim maliyeti açısından büyük avantaj sağlar (Suppes, 2004) ve ayrıca transesterleşme ve esterleşme tepkimelerinin eş zamanlı yürütülmesine olanak sağlayabilir (Furuta, 2004). Heterojen katalizör kullanımının diğer bir avantajı ise daha az katalizör kullanımına olanak sağlamasıdır. Örneğin; 8000 ton biyodizel üretimi için 88 ton sodyum hidroksit gerekirken (Mbraka and Shanks, 2006), 100.000 ton biyodizel üretimi için sadece 5,7 ton katı MgO kullanılmaktadır

(Dossin, 2006). Heterojen katalizör kullanımı ile, yağ ve alkolle birlikte ortamda üç faz oluşmaktadır. Bu durum difüzyon sınırlamasına sebep olur ve reaksiyon hızı düşer (Mbraka and Shanks, 2006).

Bu kütle transfer sınırlaması; ortama tetrahidrofuran (THF), dimetil sülfoksit (DMSO), n-hekzan, etanol gibi çözücüler eklenerek ortadan kaldırılabılır. Çözücü, yağ ve alkolün birbiri içinde çözünmesini sağlayarak reaksiyon hızını artırır. Reaksiyon ortamında katalizör desteklerinin kullanılması, özel bir yüzey alanı ve gözeneklilik sağlayarak aktif grupların büyük trigliserid molekülleriyle reaksiyona girmesine olanak sağlayarak kütle transfer sınırlamasını engeller (Zabeti, 2009).

2.8.3. Asit Katalizörler

Fosforik asit, sülfürik asit, hidroklorik asit ve organik sülfonik asit transesterleşme tepkimesinde kullanılan asitlere örnektir. Bu katalizörler ile yüksek verim elde edilebilir fakat tepkime çok yavaş ilerler. Asit katalizörler, katalizledikleri tepkimenin uzun sürmesinin yanında, fazla miktarda serbest yağ asidi ve su içeren gliseridlerin transesterleşme tepkimesi için kullanılabilen uygun katalizörlerdir (Felizardo, 2006).

2.8.4. Bazik Katalizörler

KOH, NaOH, karbonatlar, sodyum etoksit, sodyum metoksit, sodyum propoksit, sodyum butoksit gibi alkaliler transesterleşmede kullanılan katalizörlerdir (Fukuda, 2001). Asit katalizöre göre, alkali katalizli transesterleşme 4000 kez daha hızlıdır ve daha az aşındırıcı etkiye sahiptir. Bu nedenle biyodizel üretiminde daha çok alkali katalizörler kullanılır. Alkali katalizör ile biyodizel üretiminde kullanılacak alkol ve yağ sulu olmamalıdır. Ortamda bulunan serbest yağ asitleri ve su sabun oluşumuna sebep olarak katalizörün etkinliğinin azalmasına ve gliserolün ayrılma gücüne sebep olmaktadır (Ma and Hanna, 1999).

Bazik katalizör ile gerçekleşen transesterleşme tepkimesinde ilk olarak bazik katalizör ile alkol tepkimeye girerek alkoksit oluşur ve katalizöre proton transferi gerçekleşir. Oluşan alkoksit trigliseridin karbonil grubuna nükleofilik tutulma ile tutunur ve tetrahedral ara ürün meydana gelir. Bir sonraki aşamada ara üründen alkil ester ve ilgili digliseridin anyonu ayrılır. Son basamakta katalizör proton kaybederek diğer bir alkol molekülüyle tepkimeye girmek üzere aktif hale gelir. Digliseridler ve monogliseridler aynı mekanizma ile alkil ester ve gliserole dönüşürler (Schuchardt, 1998).

Bazik katalizörler arasında, alkali metal alkoksitler (metanoliz için CH_3ONa) kısa sürede (30 dakika.) yüksek verim (>%98) elde edilebilmesi nedeniyle en aktif katalizörlerdir. Alkali metal alkoksitler, alkali metal hidroksitlerden (KOH, NaOH) daha pahalıdır. Fakat daha fazla aktiftirler. Ancak bitkisel yağ dönüşümünde bu katalizörler ortama daha yüksek derişimlerde eklenerek, metal alkoksitlerle elde edilen verime ulaşılabilirdiği için iyi bir alternatiftir.

2.8.5. Enzim Katalizörler

Enzim katalizli biyodizel üretimi hem hücre içi hem de hücre dışı lipazlarla gerçekleşebilmektedir. Hücre dışı lipaz, öncelikle sıvı besi yerindeki mikroorganizmadan elde edilen enzimin saflaştırılmasıyla üretilir. Lipaz üreten başlıca mikroorganizmalar; *Rhizpus oryzae*, *Mucor miehei*, *Candida antarctica* ve *Pseudomonas cepacia*'dır. Hücre içi lipaz ise mikroorganizmanın kendisini ifade eder. Reaksiyon ortamında mikroorganizma kullanılır. Lipazlar trigliserid hidrolizi, transesterleşme ve esterleşme tepkimelerinde kullanılabilir. Enzim katalizli transesterleşme tepkimesi, yan ürün oluşumunun olmaması, ürünün reaksiyon ortamından kolay ayrılması, ılımlı reaksiyon koşulları, yüksek serbest yağ asidinden etkilenmemesi ve katalizörün tekrar kullanılabilirliği gibi avantajlara sahiptir (Kulkarni and Dalai, 2006). Bu sebeple, enzim katalizli biyodizel üretimi çevre dostu bir proses olarak kimyasal proseslere alternatif olarak düşünülebilmektedir. Ancak; enzimin yüksek maliyeti, yavaş reaksiyon koşulları ve enzim etkinliğinin kaybolması gibi endüstride kullanımını engelleyen bazı etkenler bulunmaktadır (Bajaj, 2010).

2.9. Literatür Özetleri

Farklı yağ türlerinden biyodizel üretimine yönelik literatürde birçok çalışma mevcuttur. Bu çalışmalardan bazıları bu bölümde özetlenmiştir. Nye ve arkadaşları tarafından 1983 yılında yayınlanan çalışmada, kullanılmış bir magrin ile bir kısmı hidrojenlenmiş soya yağının çeşitli monohidroksi alkollerle bazik ve asidik koşullarda transesterleşmesini inceleyerek, katalizörün ve alkol cinsinin ester verimi üzerine etkisini ortaya koymuşlardır. Buna göre KOH ve metanol kullanımı ile en iyi sonuçların elde edildiğini açıklamışlardır (Nye vd., 1983).

Fangrui ve Milford, biyodizel üretim maliyetinin düşürülmesi için atık yağların ve atık kızartma yağlarının kullanılması, sürekli transesterleşme reaksiyonunun kullanılması ve yüksek kalitede biyodizel üretimi için, ayırma ve saflaştırma işlemlerinin hassasiyetle yapılmasını önermişlerdir. Transesterleşme reaksiyonunun gliserit ve alkol mol oranından,

katalizörlerden, reaksiyon sıcaklığından ve süresinden, yağ asitlerinden ve yağların su içeriğinden etkilendiğini tespit etmişlerdir (Fangrui, Milford, 1999).

Mittelbach ve Tritthart, restoran ve evlerden aldıkları kullanılmış karışık atık yağı, metanol ve KOH ile esterleştirip elde ettikleri yakıtı bir dizel motorda kullanmış ve CO, HC, NO_x ve partikül emisyonlarını dizel yakıtınkilerle kıyaslamışlardır. Rafinasyon işlemi uygulamadıkları bu yakıt kullanıldığında, CO ve HC emisyonlarının az miktarda azaldığını, NO_x emisyonunda artma olduğunu, partikül emisyonunun büyük oranda azaldığını ortaya koymuşlardır (Mittelbach, Tritthart, 1988).

Leung ve Guo, 2006 atık yağlardan biyodizel üretimi ile ilgili kapsamlı bir optimizasyon çalışması yapmışlardır. Bu çalışmada; sadece atık yağı değil kanola yağını da karşılaştırma amaçlı kullanmışlardır. Biyodizelin yakıt kalitesini değerlendirirken ester içeriğini, viskozitesini ve asit değerini dikkate almışlar. Katalizör olarak sodyum hidroksit, potasyum hidroksit ve sodyum metoksiti, mol oranı olarak da 3-11:1 oranlarını kullanmışlardır. Bunun sonucunda katalizörler içinde en iyi sonucun sodyum metoksit ile elde edildiğini ancak sodyum hidroksit fiyatının da ucuz olması nedeniyle daha kullanışlı katalizör olduğunu belirtmişlerdir. Maximum ester içeriğini veren mol oranı ise kanola yağı için 6:1 kızartma yağı için ise 7:1 olarak tespit etmişlerdir. Bütün deneylerde atık yağdan elde edilen biyodizelin daha düşük ester içeriğine sahip olduğunu bunun da yağın safsızlığından kaynaklandığını belirtmişlerdir. Sıcaklık ve zamanın katalizör ve alkol:yağ mol oranına göre daha az etkili parametre olduğunu gözlemlemişlerdir. Biyodizel üretiminde eski çalışmaların aksine reaksiyon sonrasındaki karışımı yaklaşık bir gün bekletip ondan sonra gliserin fazını ayırma ve yıkama işlemine geçmişler; bunu bütün örneklerle uygulayarak optimizasyonda herhangi bir hata olmasını engellemişlerdir. Bu bir günlük bekleme süresi boyunca reaksiyonun devam ettiğini sonuçların değerlendirilirken bunun da dikkate alınması gerektiğini belirtmişler (Leung, Guo, 2006).

Mittelbach ve arkadaşları tarafından 1999 yılında yayınlanan çalışmada; 180 °C de ve farklı sürelerde ısıttıkları yemeklik kanola yağından aldıkları numunelerle aynı koşullarda biyodizel elde ederek yakıt özelliklerini belirlemişlerdir (Mittelbach, Enzelsberger, 1999). Çalışmada yağın başlangıç polar madde içeriği %2,8 olarak saptanmış ve 20 saat ısıtma tamamlandığında bunun %16,8'e ulaştığı bulunmuştur. Ürettikleri metil esterlerde safsızlık olarak sadece dimerik yağ asidi metil esterlerinin bulunması ve dimerik yağ asidi esterlerinin miktarının yağdaki polimer madde miktarlarından çok düşük olması nedeniyle, transesterleşme sırasında dimerik ve trimerik trigliseritlerin, monomerik ve dimerik yağ

asidi esterlerine dönüştüklerini tespit etmişlerdir. Yakıt özelliklerine biyodizelin muhteva ettiği oligomerik maddelerin etkisini de araştırdıkları çalışmalarında, biyodizelin 40 °C’de ki viskozitesini ölçerek, 16 saat ısıtılmış yağdan üretilen biyodizel viskozitesinin standartlarda (EN 14214) sınır değere ulaştığını tespit etmiştir. Araştırmacılar biyodizelin içerdiği serbest yağ asitleri, kısmi gliseritler, sabunlar ve katalizör gibi safsızlıkların en önemli ölçüsünün Konradson Karbon Bakiyesi tayini olduğunu ve pek çok spesifikasyonda biyodizel için bu değer maksimum %0,05 olarak verildiğini, biyodizelin içerdiği dimerlerin miktarı ile Konradson Karbon Bakiyesi arasında iyi bir korelasyon olduğunu ortaya koymuşlardır.

Wang ve arkadaşları, Çin restoranlarındaki atık yemek yağlarının biyodizel üretiminde geleneksel asit ve yeni iki aşamalı kataliz kullanma işlemi karşılaştırmalı olarak analiz etmişlerdir. Asit katalizörlü reaksiyonda, atık yemek yağlarını sülfürik asit katalizörlüğünde 95°C’de metanol ile reaksiyona sokarak, metanol miktarı, reaksiyon süresi ve katalizör miktarının reaksiyon verimi üzerine etkilerini araştırmışlardır. Çift katalizli reaksiyonda ise atık yemek yağlarını ilk aşamada demir sülfat katalizörlüğünde metanol ile karıştırmışlar, ikinci aşamada da ilk aşama sonunda elde edilen yağ fazını %1 potasyum hidroksit katalizörlüğünde metanol ile karıştırarak yine reaksiyon süresi, metanol miktarı ve katalizör miktarının reaksiyon verimi üzerine etkilerini analiz etmişlerdir. Asit katalizli işlemde %20 metanol ile 10 saat sonunda dönüşümün %90 olduğunu, çift katalizli işlemde ise %10 metanol ile 4 saat sonunda dönüşümün %97,22 olduğunu tespit etmişlerdir. Yapılan çalışmada elde edilen biyodizel, içerisindeki sabunun uzaklaşması için 80 °C’de su ile yıkanmıştır. Analizler sonucunda, iki aşamalı reaksiyonun atık yemek yağlarının biyodizele dönüştürülmesinde kolay ve ekonomik bir metot olduğu ortaya çıkmıştır (Wang, 2006).

Canakci ve Van Gerpen, çeşitli atık yağlardan biyodizel elde etmek amacıyla yaptıkları çalışmada, atık yağların önemli miktarda serbest yağ asidi içerdiklerini ve bu asitlerin alkali katalizör ile sabun oluşturarak reaksiyon sonunda gliserin, ester ve yıkama sularının ayrılmasını engellediklerini tespit etmişlerdir. Bu problemi ortadan kaldırmak için oluşturdukları pilot tesiste önce atık yağın serbest asit içeriği, bir ön hazırlama ünitesinde %1’in altına düşürmüşlerdir. Bu işlem yağın asit katalizör ortamında metanol ile esterleştirilmesi ile sağlanmıştır. Reaksiyon bir saat sürdükten sonra karışım bir dinlenme tankına alınarak, oluşan suyun ayrılması 24 saat beklenmiştir. Bir ikinci kademe asit katalizörlü esterleşme ve dinlendirmeden sonra, serbest yağ içeriği %1’in altına düşen yağ esas alkali katalizörlü esterleşme reaktörüne alınmıştır. Burada 8 saatlik bir reaksiyondan sonra karışım gliserin ayırma ve su yıkama tankına alınmıştır. Ester fazı gliserinin

ayrılmasından sonra 60°C sıcaklıktaki suyla yıkanmış ve en son kurutulmuştur. Araştırmacılar pilot tesiste %9 oranında serbest yağ asidi içeren restoran atığından %90,2 verimle biyodizel elde ettiklerini açıklamışlardır (Canakcı, Van Gerpen, 2003).

Özsezen tarafından 2007 yılında yapılan çalışmada, palmiye yağı kökenli atık kızartma yağından elde edilen biyodizeli, dört silindirli, doğal emişli, direkt püskürtmeli bir dizel motorda performans, yanma, püskürtme ve egzoz emisyon karakterlerini belirlemek amacıyla, motor tam yük, 60, 40 ve 20 Nm sabit yük ve değişik devirlerde incelemiştir. Tam yük şartlarında biyodizel ve karışımlarının kullanımı ile motor performansında az bir düşme olduğunu kaydetmiştir. Karışım içerisinde biyodizelin artan yüzdesi ile birlikte döndürme momentinde azalma olduğunu ve ortalama olarak B100, B50, B20, B5, kullanımı ile döndürme momentinde, sırasıyla %7,16, %5,6, %4,28 ve %2,01 dizele göre azalma meydana geldiğini belirtmiştir. Tam yük, 60, 40 ve 20 Nm sabit yük ve değişik devirlerde yapılan tüm testlerde maksimum döndürme momenti ve minimum özgül yakıt tüketimi 2000 d/d’de elde edildiğini bildirmiştir.

Tomasevic ve Siler-Marinkovic viskoziteleri 90,2 ile 179,9 m²/s ile ve asit değerleri 3,81 ile 4,91 arasında değişen üç farklı atık yağın esterleşmesini inceleyerek, optimum üretim koşullarını tespit etmişlerdir. Buna göre; metanol:yağ mol oranı 6:1, katalizör miktarı %1 KOH, reaksiyon süresi 25°C ve reaksiyon süresi 30 dakika olduğunda, kızartma yağının kalitesinin üretilen ester kalitesini önemli ölçüde etkilemediği açıklanmıştır (Tomaseviç ,Siler-Marinkoviç, 2003).

Zhang ve arkadaşları atık ve ham yağların metanol ile asit ve alkali katalizör ortamında esterleşmelerinin simülasyonlarını yaparak tasarım ve ekonomik analizlerini incelemiştir. Çalışmaya göre, ham yağın alkali katalizör ile esterleşmesi en az ve en küçük donanım, fakat en yüksek ham madde maliyeti taşıdığı belirtilmiştir. Araştırmacılar biyodizel üretiminin ekonomikliğinin temel olarak üretim kapasitesi, hammadde ve biyodizel satış fiyatlarıyla ilgili olduğunu açıklamışlardır (Zhang, 2003).

Yapılan diğer bir çalışmada atık ayçiçeği yağından transesterifikasyon yöntemi ile biyodizel elde edilmiş, kimyasal ve fiziksel özellikleri ortaya çıkartılmıştır. Ayrıca üretilen biyodizel doğrudan saf olarak (B100) ve %50 oranında dizel yakıt ile karıştırılarak (B50) sıkıştırma ateşlemeli bir motorda yakıt olarak kullanılmıştır. Dizel yakıtın 40°C’ deki viskozitesi belirlenmiş ve bu değer referans alınarak B100 ve B50 yakıtlarına ön ısıtma yapılmıştır. Dizel yakıtı 40°C’ de, B50 yakıtı 40°C ve 50°C’ de, B100 yakıtı 40°C, 50°C ve 60°C’ de ön ısıtma uygulanarak motor performans ve egzoz emisyonlarına etkisi belirlenmiştir.

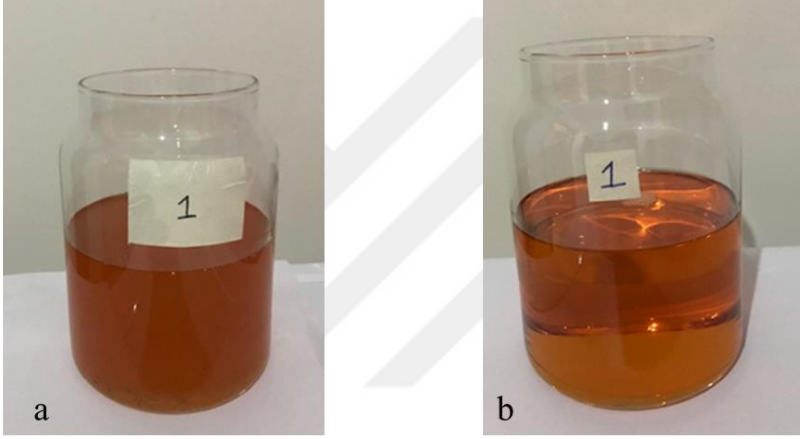
Biyodizele ön ısıtma uygulama sonucunda 60°C' deki B50 yakıtı viskozitesinin 40°C' deki dizel yakıtın viskozitesine eşit olduğu bulunmuştur. B50 ve B100 yakıtlarına ön ısıtma uygulandığında ve dizel yakıt ile karşılaştırıldığında, motor momenti ve gücünün azaldığı, özgül yakıt tüketiminin ise arttığı tespit edilmiştir (Mesut, 2011).



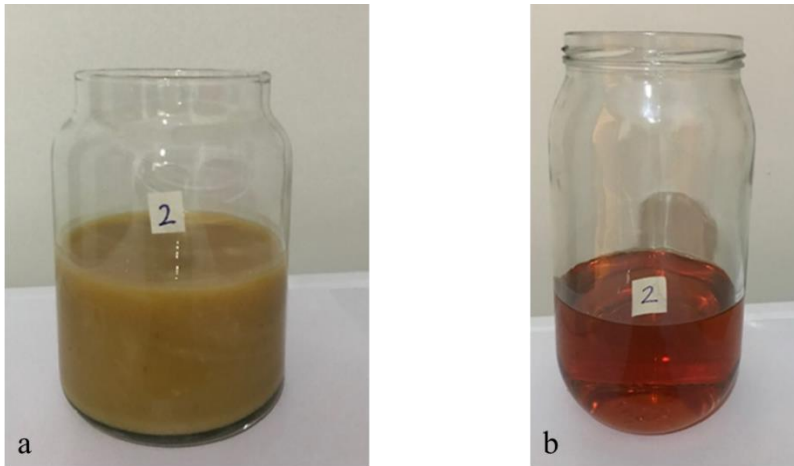
3. METARYEL ve METOD

3.1. Atık Kızartma Yağlarının Toplanması ve Özellikleri

Bu çalışmada iki farklı tür kızartma yağı tercih edilmiştir. Bunlar balık kızartmada ve patates kızartmada kullanılan atık yağlardır. Patates atık kızartma yağları Sinop ilinde faaliyet gösteren bir otelden, balık kızartma atık yağları ise balık restoranından temin edilmiştir. Kızartma işleminde kullanılan yağlar bitkisel kaynaklı olup ayçiçek ve palm yağı içermektedir. Atık kızartma yağları biyodizel üretiminde kullanılmadan önce içerisindeki partiküllerden temizlenmesi için filtre kağıdı kullanılarak süzme işlemine tabi tutulmuştur. Şekil 3.1 ve 3.2’de atık kızartma yağların süzme öncesi ve sonrası resimleri gösterilmektedir.



Şekil 3. 1 Patates kızartma atık yağı a) süzme öncesi b) süzme sonrası



Şekil 3. 2 Balık kızartma atık yağı a) süzme öncesi b) süzme sonrası

3.2. Biyodizel Üretimi

3.2.1. Kullanılan Kimyasal ve Araç-Gereçler

Biyodizel dönüşümünde geleneksel ve elektrokimyasal olmak üzere iki farklı yöntem tercih edilmiştir. Geleneksel yöntemde transesterifikasyon işlemini gerçekleştirebilmek için alkol olarak metanol kullanılmıştır. Sigma-Aldrich marka Metanol %99,7 saflıktadır. Katalizör olarak da Isolab marka potasyum hidroksitten yararlanılmıştır. Geleneksel yöntemde ısıtma ve karıştırma işlemi Thermomac marka manyetik karıştırıcı ile sağlanırken anlık sıcaklık değeri termometre ile gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sırasında alkolün ortamdan uzaklaşmaması için geri soğutucu kullanılarak buharlaşan alkolün reaksiyon kabına geri dönmesi sağlanmıştır.

Elektrokimyasal yöntem için Merck marka yardımcı çözücü Tetrahidrofur ve sodyum klorür kullanılmıştır. Ayrıca, çözelti içine gerilim SS304 paslanmaz çelik elektrotlarla verilmiştir. Uygulanan gerilim bir güç kaynağından sağlanmıştır. Her iki yöntemde de farklı hacimlerde cam beher kaplar ve ayırma hunisi kullanılmıştır.

Yöntemlerden elde edilen dört farklı biyodizel numunelerinin asitlik değeri 0,01 pH ölçme hassasiyetine sahip Hanna HI 2211 marka pH ölçer ile belirlenmiştir. Çalışmada kullanılan araç-gereç ve sarf malzemeler aşağıda özetlenmiştir.

- Metanol, GC saflıkta (%99,7) Sigma-Aldrich marka
- Sodyum Klorür, Merck marka
- Potasyum Hidroksit, Isolab marka
- Tetrahidrofur, Merck marka
- Hanna HI 2211 pH Ölçer (0,01 pH hassasiyetine sahip, masa tipi)
- Manyetik karıştırıcılı ısıtıcı
- Geri soğutucu
- Termometre
- Farklı hacimlere sahip cam beherler
- Ayırma hunisi
- Paslanmaz çelik (SS 304) elektrod

3.2.2. Geleneksel Yöntem ile Biyodizel Elde Edilmesi

Bu yöntemde tercih edilen alkol oranı, katalizör çeşidi, reaksiyon sıcaklığı ve süresi literatür taraması sonucunda dönüşüm verimi açısından optimum olan değerler alınmıştır. Buna göre alkol oranı 6:1, katalizör olarak potasyum hidroksit ve 45 °C reaksiyon sıcaklığı yapılan deneylerde uygulanmıştır. Ayrıca, her iki yöntemde de reaksiyon süresi 2 saatle sabitlenmiştir.

Bu yöntemde 16 ml metil alkol 0,6 gram potasyum hidroksit içerisinde çözdürüldükten sonra 70 gram atık kızartma yağına ilave edilerek 45 °C de 2 saat Şekil 3.3'de görünen deney düzeneğinde reaksiyona sokulmuştur. İki saatlik reaksiyon süresi boyunca sıcaklık değeri termometre ile sürekli kontrol edilmiş ve manyetik karıştırıcı ile çözelti sabit bir devirde karıştırılmıştır.



Şekil 3. 3 Geleneksel yöntem ile biyodizel üretim deney düzeneği

Reaksiyon sonucu oluşan ham ürün Şekil 3.4'de gösterilmektedir. Elde edilen değişik fazlara ayrılmış ham ürün içerisinde gliserini ayırmak için Şekil 3.5'deki gibi bir ayırma hunisine alınarak bir süre bekletilmiştir. Böylece alt fazda gliserin üst fazda yağ asidi metil esteri ayrılmıştır. Bu işlemler hem patates atık kızartma yağı için hem de balık atık kızartma yağı için ayrı ayrı yapılmıştır.



Şekil 3. 4 Geleneksel yöntem ile edilen örnek bir ürün



Şekil 3. 5 Ayırma hunisinden gliserinin alınması

3.2.3. Elektrokimyasal Yöntem ile Biyodizel Elde Edilmesi

Bu yöntemde, güç kaynağı, SS304 paslanmaz çelik elektrotlar, elektrik bağlantı aparatları, manyetik karıştırıcı, metanol, yardımcı çözücü, sodyum klorür, az miktarda saf su, cam beher ve termometre kullanılmıştır. Kullanılan kimyasalların oranları literatürden optimize edilmiştir. Deney düzeneği Şekil 3.6’da verilmiştir.



Şekil 3. 6 Elektrokimyasal yöntem ile biyodizel üretim düzeneği

Paslanmaz çelik elektrotlar ile hazırlanan deney düzeneğinde 34 gram atık kızartma yağı 30 gram metil alkol, 0,2 gram NaCl ve 17 gram THF ve su varlığında 2 saat reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyon sonunda ortaya çıkan ürün ayırma hunisinde bekletilerek gliserin ve yağ asidi metil esterinin ayrılması sağlanmıştır. Reaksiyonda; THF çözelti karışımının çok daha iyi karışması için kullanılırken, su NaCl çözünürlüğünün artırmasını ve katodik tepkimenin başlamasını sağlaması için tercih edilmiştir. Patates atık kızartma yağı ve balık atık kızartma yağı aynı şartlarda ayrı ayrı reaksiyona sokulmuştur. Her iki atık yağda yöntemin uygulanışı sırasında elektrot mesafesi ve uygulanan gerilimde eşit şartların sağlanabilmesi için değişiklik yapılmıştır. Buna göre, patates atık kızartma yağında elektrotlar arası mesafe 1 cm ve uygulanan güç 15,5 V iken balık kızartma atık yağında elektrotlar arası mesafe 1,2 cm ve uygulanan güç 18,6 V olmuştur. Bu yöntemle elde edilen örnek bir metil esterin görünümü Şekil 3.7’de gösterilmektedir.



Şekil 3. 7 Elektrokimyasal yöntem ile patates atık kızartma yağından elde edilen metil ester ve gliserin fazları

3.3. Ürünlerin Analiz Yöntemi

3.3.1. Göz İle Kontrol

Göz ile kontrol da cam beher kap içerisindeki çözeltinin faz ayrımı olup olmadığına bakılabilir. Eğer transesterifikasyon reaksiyonu sonunda reaksiyon kabında iki ayrı faz gözlemleniyorsa reaksiyon gerçekleştiği anlamına gelmektedir. Genellikle üst faz alt faza göre daha açık renkli ve oran olarak %80-%90 seviyelerindedir. Bu faz biyodizel (metil ester) fazıdır. Bu faz içerisinde reaksiyon durumuna göre bir miktar alkol, yağ ve gliserin kalmış olabilir. Alt faz gliserin, katalizör ve alkol içermektedir. Gözle kontrol ettiğimizde reaksiyon kabındaki karışım homojen bir halde duruyor ise reaksiyonun gerçekleşmediği

anlamına gelir. Yapılan bütün çalışmalarda gözle yapılan kontrollerde faz ayrımlarının gerçekleştiği gözlemlenmiştir.

3.3.2. Yoğunluk Ölçümü

Yoğunluk yakıt tüketim miktarına ve yanma ısısına etki eden bir parametredir. Bu nedenle elde edilecek biyodizelin yoğunluğu belirlenmeli ve sonuçların EN1424 standardına uygunluğu kontrol edilmelidir. Yoğunluğun yüksek çıkmasının nedenlerinden biri gliserinin tamamen uzaklaştırılmamasından kaynaklanmaktadır. Yapılan deneysel çalışmada üretilen yağ metil esterlerinin yoğunlukları belirli bir hacmin ağırlığı ölçülerek formül ile hesaplanmıştır. Ağırlık ölçümünde Shimadzu ATX 224 marka analitik hassas terazi kullanılmıştır. Kullanılan hassas terazinin teknik özellikleri Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3. 1 Hassas terazinin teknik özellikleri

Özellik	Değer
Tartım kapasitesi	220 g
Hassasiyet	0,1 g
Tekrarlına bilirlilik	0,1 g
Doğrusallık	±0,2 g
Tipik stabilizasyon süresi	3 s

3.3.3. pH Ölçümü

Transesterleşme reaksiyonunda kullanılacak atık kızartma yağlarının ilk pH değerleri ve reaksiyon sonrasında elde edilen biyodizel (metil ester) örneklerinin pH ölçümleri yapılarak biyodizelin olması gereken 7-10 pH aralığına uygunluğu kontrol edilmektedir. Yağ metil esterinin pH değeri Hanna HI 2211 pH ölçer ile tespit edilmiştir. pH ölçerin teknik özellikleri Tablo 3.2’de gösterilmiştir.

Tablo 3. 2 pH ölçerin teknik özellikleri

Özellik	Değer
Ölçüm aralığı	-2 ile 20 pH
Çözünürlüğü	0,01 pH
Doğruluğu	±0,01 pH

3.3.4. Asit Sayısının Belirlenmesi

Çalışmada üretilen metil esterlerin asit sayıları eşitlik 3.1 ile hesaplanmıştır. Asit sayısı 1g yağ içindeki serbest yağ asitlerinin nötralize edilmesi için gereken potasyum hidroksitin mg sayısı olarak ifade edilir.

$$AD = \frac{56,1 \cdot N \cdot V}{W} \quad (3.1)$$

Burada;

AD: Asit değeri (mg KOH/g)

N: NaOH normalitesi

V: NaOH hacmi (ml)

W: Yağın ağırlığını (g) ifade etmektedir.

3.3.5. GC-MS ile Metil Ester İçeriğinin Belirlenmesi

Yapılan çalışmada elde edilen yağ metil esterlerinin yağ asit değerleri Sinop Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezinin GC-MS Laboratuvarında bulunan GC-MS cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Kullanılan cihaz Thermo Scientific ISQ LT model GC/MS gaz kromatografisi kütle spektrometresidir.

Analiz yapılmadan önce metil ester (biyodizel) numunesindeki metanol 50° C’de su banyosunda rotary evaporatör kullanılarak uçurulmuştur. Daha sonra numuneyi içeren balonlar etüvde 1 saat süreyle 90 °C’de bekletilmiş ve ardından bir desikatör içerisinde oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Numunenin GC-MS cihazında (Thermo Scientific Trace 1310) analize uygun hale gelmesi için yağ asitleri, metil esterlerine dönüştürülerek türevlendirme yapılmıştır. Bunun için, elde edilen yağdan 0,25 g alınarak 4 ml heptan ilavesiyle çözdürülmüş ve üzerine 0,4 ml 2N KOH eklenmiştir. Bu karışım santrifüj edilmiştir. Santrifüj işleminin ardından oluşan örnekten 1,5-2 ml alınarak GC/MS analizi için cam tüplere aktarılmıştır. Örneğin cihaza enjeksiyonu otomatik örnekleyici (Autosampler AI 1310) ile gerçekleştirilmiştir. Örnekler Thermo Scientific ISQ LT modeli GC/MS gaz kromatografisi kütle spektrometresi ile analiz edilmiştir. Bu analiz için sarmal şekilde 60 m uzunluğunda 0,25 µm iç çapında, 0,25 µm film kalınlığına sahip Trace Gold TG-WaxMS kapiller kolon (Thermo Scientific kod: 26088-1540) kullanılmıştır. Enjeksiyon bloğu sıcaklığı 240 °C ye ve kolon sıcaklık programı da 100°C den 240 °C ye yükselecek şekilde ayarlanmıştır. Taşıyıcı gaz olarak sabit akışta helyum gazı (1 ml/dk) kullanılmış ve

1:20 split oranı uygulanmıştır. MS unitesi (ISQ LT), elektron iyonizasyon modunda kullanılmıştır. Yağ asitleri, 37 bileşenden oluşan standart FAME (Fatty acid methyl esters) karışımının gelme zamanlarına bağlı olarak karşılaştırılmasıyla tanımlanmıştır.

3.3.6. Isıl Değerin Belirlenmesi

Isıl değer, yakıtın birim kütlesine denk gelen enerji miktarıdır. İçten yanmalı motorlarda kullanılmak üzere üretilen alternatif yakıtların bu değeri motor performansı açısından oldukça önemlidir. Isıl değer üretilen yakıtın hammadde kaynağı, üretim yöntemi ve içeriğine göre değişmektedir. Doymuş hidrokarbonların zincir uzunluğu arttıkça ısıl değer artmakta, doymamışlık arttıkça (hidrojen sayısı azaldıkça) ısıl değer azalmaktadır. Bu çalışmada üretilen metil esterin ısıl değeri GC/MS den elde edilen yağ asitlerindeki C, H ve O sayılarının ağırlıkları oranından türetilen yakıtın kimyasal formülünden yararlanılmıştır. İlk önce her bir metil esterin C, H ve O elementlerinin atom sayıları belirlenmiş ve daha sonra eşitlik 3.2 ve 3.2 formülleri kullanılarak alt ısıl değerleri belirlenmiştir.

Transesterifikasyon sonucunda elde edilen biyodizellerin ısıl değerleri hesabında kullanılan Dulong formülü aşağıdaki gibidir.

$$\text{ÜID} = 337 \cdot C + 1429 \cdot (H - 0,125 \cdot O) + 93 \cdot S + 23 \cdot N \quad (3.2)$$

$$\text{AID} = \text{ÜID} - \left(\frac{9 \cdot H \cdot 2466}{100} \right) \quad (3.3)$$

Burada;

ÜID: Üst ısıl değer (kJ/kg)

AID: Alt ısıl değer (kJ/kg)

C: Karbonun bileşikteki yüzdesi (%)

H: Hidrojenin bileşikteki yüzdesi (%)

O: Oksijenin bileşikteki yüzdesi (%)

S: Karbonun bileşikteki yüzdesi (%)

N: Karbonun bileşikteki yüzdesini (%) ifade etmektedir.

Örneğin, patates kızartma atık yağından geleneksel yöntemle elde edilen yağ metil esterinin kimyasal formülü $C_{17,94}H_{34,76}O_2$ olarak bulunmuştur. Buna göre yakıtın ısıl değeri;

Öncelikle her bir atomun bileşikteki yüzdesini bulacak olursak,

Bileşiğin mol ağırlığı

$$C_{17,94}H_{34,76}O_2 = 17,94 \cdot 12 + 34,76 \cdot 1 + 2 \cdot 16 = 282,04 \text{ kg/kmol}$$

Buradan C atomunun bileşikteki yüzdesel ağırlık oranı

$$C_{17,94} = 17,94 \cdot 12 = 215,28 \text{ kg/kmol ise}$$

$$\%C = \frac{215,28}{282,04} \cdot 100 = \%76,3296 \text{ oranında C bulunmaktadır}$$

$$H_{34,76} = 34,76 \cdot 1 = 34,76 \text{ kg/kmol ise}$$

$$\%H = \frac{34,76}{282,04} \cdot 100 = \%12,3245 \text{ oranında H bulunmaktadır}$$

$$O_2 = 2 \cdot 16 = 32 \text{ kg/kmol ise}$$

$$\%O = \frac{32}{282,04} \cdot 100 = \%11,346 \text{ oranında O bulunmaktadır}$$

Yakıtın üst ısı değeri (ÜİD) ise formülden

$$\text{ÜİD} = 337 \cdot C + 1429 \cdot (H - 0,125 \cdot O) + 93 \cdot S + 23 \cdot N$$

Burada yakıt bileşiği içinde kükürt (S) ve azot (N) bulunmadığından sıfır (0) olarak alınmalıdır. Böylelikle ÜİD;

$$\text{ÜİD} = 337 \cdot 76,3296 + 1429 \cdot (12,3245 - 0,125 \cdot 11,346) + 93 \cdot 0 + 23 \cdot 0$$

$$\text{ÜİD} = 41308,11 \text{ kJ/kg}$$

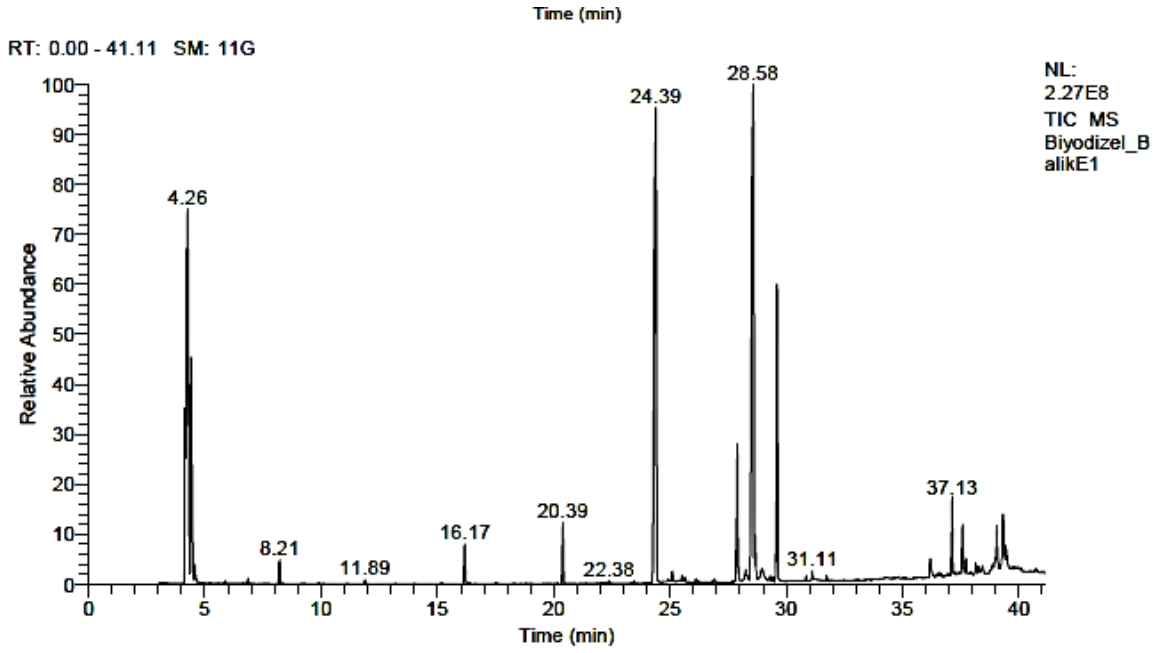
Altı ısı değeri ise,

$$\text{AİD} = \text{ÜİD} - \left(\frac{9 \cdot H \cdot 2466}{100} \right) \text{ denkleminde}$$

$$\text{AİD} = 41308,11 - \frac{(9 \cdot 12,324 \cdot 2466)}{100}$$

AİD = 38572,81 kJ/kg olarak hesaplanır.

Toplam alandaki payı %1'den fazla alana sahip olan metil ester yağ bileşimleri dikkate alınarak hazırlanan bu tablo incelendiğinde elde edilen metil esterlerin %55,02 oranında doymuş yağ asidi içerdiği doymamış yağ asidi oranının ise %44,98 olduğu belirlenmiştir. Tabloda yer alan oleik asit, eikosenoik asit ve linoleik asit doymamış yağ asidi sınıfında olup C atomları arasında çift bağ bulundurur. Diğerleri ise C atomları arasında çift bağ bulundurmaz ve doymuş yağ asidi sınıfındadır. Balık kızartma atık yağından üretilen yağ metil esteri (biyodizel) içerisinde yer alan yağ asitlerinin GC-MS kromatogramı Şekil 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4. 2 Elektrokimyasal yöntem ile balık kızartma atık yağından elde edilen metil ester GC-MS kromatogramı

Şekil 4.2 incelendiğinde yağ asitlerinin deney sırasında ortaya çıkan yağ asitleri görülmektedir. Ağırlık oranları belirlenen değerlerin üzerinde olan bazı asitlerin isimleri ve ağırlık oranları Tablo 4.2'de gösterilmektedir.

Tablo 4. 2 Balık kızartma atık yağından elektrokimyasal yöntem ile elde edilen metil esterinin yağ asidi bileşimi

Yağ asitleri	Alan %	RT
Laurik asit metil ester (C12:0)	1,57	16,18
Linoleik asit metil ester (C18:2n6c)	11,83	29,59
Elaidik asit metil ester (C18:1n9t)	1,01	28,67
Oleik asit metil ester (C18:1n9c)	34,73	28,57
Stearik asit metil ester (C18:0)	5,81	27,89
Miristik asit metil ester (C14:0)	2,29	20,39
Kaprilik asit metil ester (C8:0)	1,01	8,21
Palmitik asit metil ester (C16:0)	38,39	24,39

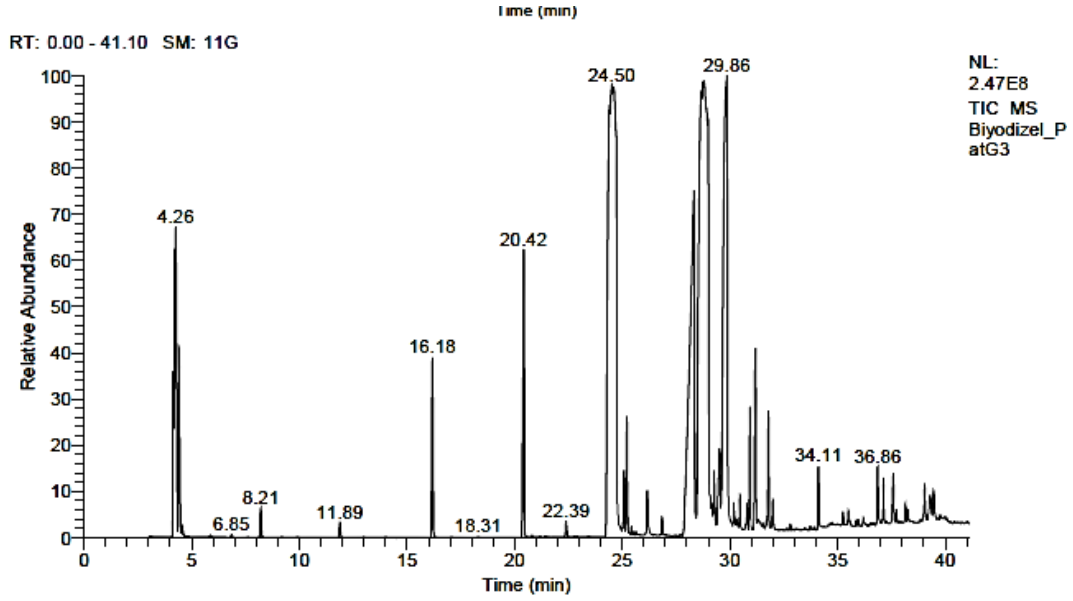
Tablo 4.2 incelendiğinde balık kızartma atık yağ metil esterinin %49,74 oranında doymuş yağ asidi içerdiği, doymamış yağ asidi oranının ise %50,26 olduğu tespit edilmiştir.

Balık kızartma atık yağından elde edilen biyodizeller yağ asidi metil ester içeriği bakımından değerlendirildiğinde;

- Elektrokimyasal yöntem ile elde edilen biyodizel içeriğinde daha fazla doymamış yağ asidi olduğu,
- Geleneksel yöntem ile elde edilen biyodizel içeriğinde ise daha fazla miktarda doymuş yağ asidine sahip olduğu belirlenmiştir.
- Elektrokimyasal yöntem ile elde edilen biyodizel içerisindeki doymamış yağ asitleri nedeniyle setan sayısı, geleneksel yöntem ile elde edilen biyodizel setan sayısından daha fazla olacağı tahmin edilmektedir.

Sonuçlara göre balık kızartma atık yağından elektrokimyasal yöntemle biyodizel eldesinin geleneksel yöntemle göre daha iyi olduğu görülmüştür.

Patates kızartma atık yağından geleneksel yöntemle elde edilen metil estere ait GC-MS sonuçları Şekil 4.3’de verilmiştir. Ayrıca bu grafikte yer alan yağ asitlerinin belirli bir değerinden yukarıda olan kısımları Tablo 4.3’de belirtilmiştir.



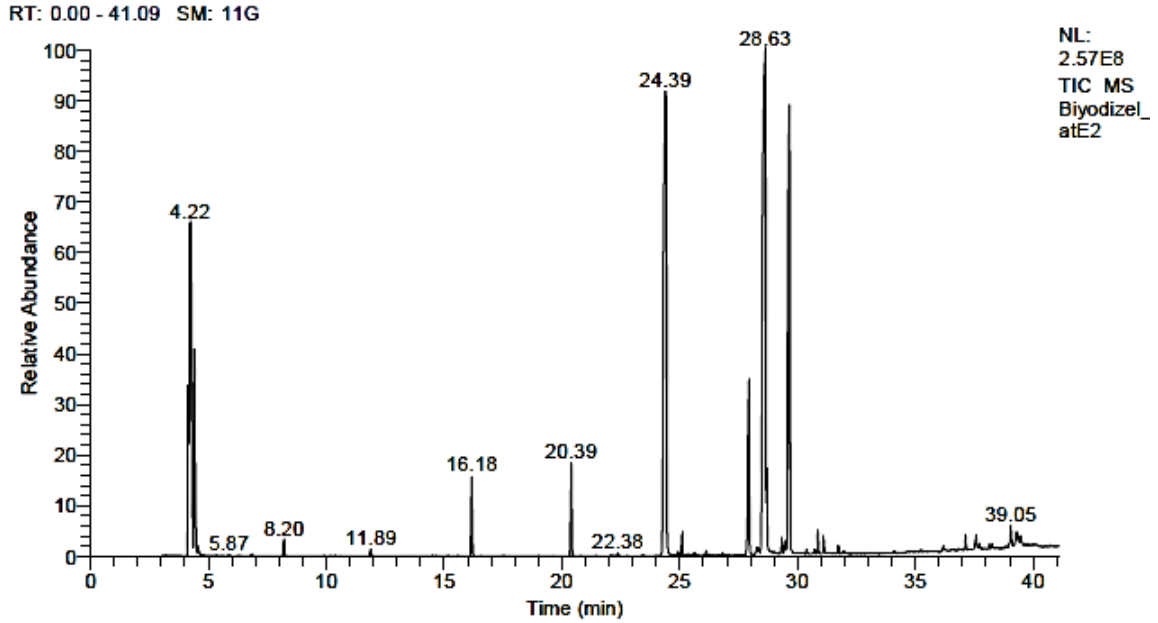
Şekil 4. 3 Geleneksel yöntem ile patates kızartma atık yağından elde edilen metil ester GC-MS kromatogramı

Tablo 4. 3 Patates kızartma atık yağından geleneksel yöntem ile elde edilen metil esterinin yağ asidi bileşimi

Yağ asitleri	Alan %	RT
Laurik asit metil esterleri (C12:0)	2,13	16,18
Linoleik asit metilesteri (C18:2n6c)	16,14	29,86
Oleik asit metil esterleri (C18:1n9c)	17,51	28,79
Arasidik asit metil esterleri (C20:0)	2,35	31,18
Stearik asit metil esterleri (C18:0)	7,05	28,33
Miristik asit metil esterleri (C14:0)	4,1	20,42
Gama_linolenik asit metil esterleri (C18:3n6)	1,39	30,93
Cis_11_eikosenoik asit metil esterleri (C20:1)	1,32	31,79
Palmitik asit metil esterleri (C16:0)	43,10	24,50

Geleneksel yöntemle patates kızartma atık yağından elde edilen metil ester içerisindeki %1'den fazla alana sahip olan yağ asit bileşimleri dikkate alınarak hazırlanan bu Tablo 4.3 incelendiğinde elde edilen metil esterinin %61,76 oranında doymuş yağ asidi içerdiği, doymamış yağ asidi oranının ise %38,24 olduğu belirlenmiştir. Tabloda yer alan linoleik asit, oleik asit ve gama linolenik asit C atomları arasında çift bağ içerdiği için doymamış yağ asidi sınıfındadır. Diğerleri C atomları arasında çift bağ içermediği için doymuş yağ asidi sınıfında yer almaktadır. Elektro kimyasal yöntem ile patates kızartma atık yağın metil esterleri

içerisindeki yağ asit dağılımları Şekil 4.4’de verilirken bu yağ asitleri içerisinde alanca %1’den yüksek olan yağ asitlerin isimleri ve alanları Tablo 4.4’de gösterilmektedir.



Şekil 4. 4 Elektrokimyasal yöntem ile patates kızartma atık yağından elde edilen metil ester GC-MS kromatogramı

Tablo 4. 4 Patates kızartma atık yağından elektrokimyasal yöntem ile elde edilen metil esterinin yağ asidi bileşimi

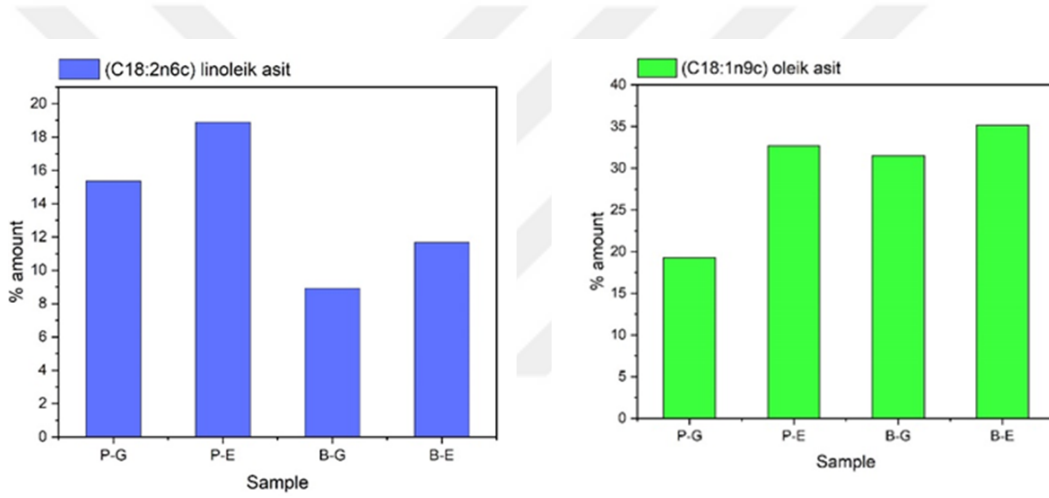
Yağ asitleri	Alan %	RT
Laurik asit metil esteri (C12:0)	2,07	16,18
Linoleik asit metil esteri (C18:2n6c)	18,85	29,65
Elaidik asit metil esteri (C18:1n9t)	1,00	28,70
Oleik asit metil esteri (C18:1n9c)	32,70	28,63
Stearik asit metil esteri (C18:0)	5,78	27,93
Miristik asit metil esteri (C14:0)	2,35	20,39
Palmitik asit metil esteri (C16:0)	34,12	24,40

Patates kızartma atık yağından elektrokimyasal yöntem ile üretilen biyodizelin Şekil 4.4 ve Tablo 4.4 deki yağ asit oranları incelendiğinde doymuş yağ asidi içerdiğinin toplam yağ asitlerinin %45,75’i olduğu, doymamış yağ asidi oranının ise %54,25 olduğu belirlenmiştir. Patates kızartma atık yağından elde edilen biyodizeller yağ asidi içeriği bakımından değerlendirildiğinde;

- Elektrokimyasal yöntem ile elde edilen biyodizel içeriğinde daha fazla doymamış yağ asidi olduğu,

- Geleneksel yöntem ile elde edilen biyodizel içeriğinde ise daha fazla miktarda doymuş yağ asidi olduğu belirlenmiştir.
- Elektrokimyasal yöntem ile elde edilen biyodizel içerisindeki doymamış yağ asitleri nedeniyle setan sayısı, geleneksel yöntem ile elde edilen biyodizel setan sayısından daha fazla olacağı literatürdeki bilgiler doğrultusunda tahmin edilmektedir.

GC-MS cihazından alınan veriler neticesinde elde edilen biyodizel örnekleri içerisindeki doymamışlık içeren (C=C) yağ asidi metil esterleri en fazla linoleik asit ve oleik asit olarak belirlenmiştir. Balık kızartma ve patates kızartma atık yağlardan geleneksel yöntem ve elektrokimyasal yöntemle elde edilen metil ester içerisindeki linoleik ve oleik asitlerinin yüzde ağırlık oranları Şekil 4.5’de verilmiştir.

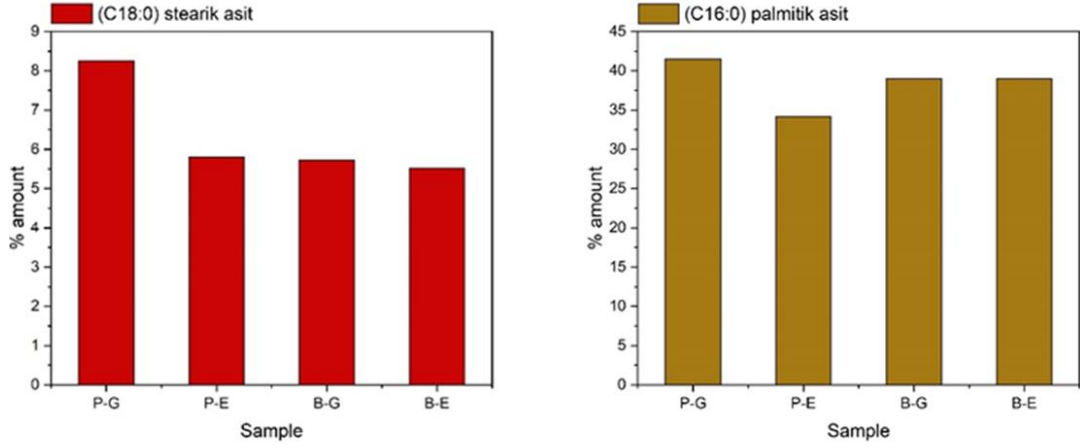


Şekil 4. 5 Patates ve balık kızartma atık yağından elde edilen biyodizele ait linoleik ve oleik asit miktarları

Grafiklerde; P-G: geleneksel yöntem patates kızartma atık yağ metil ester örneğini, P-E: elektrokimyasal yöntem patates kızartma atık yağ metil ester örneğini, B-G: geleneksel yöntem balık kızartma atık yağ metil ester örneğini ve B-E: elektrokimyasal yöntem balık kızartma atık yağ metil ester örneğini ifade etmektedir.

Şekil 4.5 incelendiğinde oleik asit miktarı artışı patates atık kızartma yağında balık atık kızartma yağına göre çok daha fazla olduğu görülmektedir. Linoleik asit miktarı ise her iki yağ tipinde hemen hemen aynı oranlarda olduğu tespit edilmiştir.

GC-MS cihazından alınan veriler neticesinde elde edilen biyodizel örnekleri içerisindeki doymuş yağ asidi metil esterleri en fazla stearik asit ve palmitik asit olarak belirlenmiştir. Bu asitlerin toplam asitler içerisindeki alan oranları Şekil 4.6’da gösterilmiştir.



Şekil 4. 6 Patates ve balık kızartma atık yağından elde edilen biyodizele ait stearik ve palmitik asit miktarları

Stearik asit ve palmitik asit grafikleri incelendiğinde ise balık atık kızartma yağında önemli bir değişiklik oluşmamasına rağmen patates atık kızartma yağında yağ asidi metil ester miktarının arttığı tespit edilmiştir.

Atık kızartma yağlarının biyodizel dönüşümü öncesi ve sonrası pH ölçer ile yapılan ölçüm sonuçları Tablo 4.5’de verilmiştir. Tablo’da pH değerleri her iki üretim yönteminden elde edilen sonuçlar görülmektedir.

Tablo 4. 5 Atık kızartma yağlarının ve metil esterlerinin pH değerleri

Ürün	Patates kızartma atık yağı	Balık kızartma atık yağı
Ham Yağ	6,4	6,6
Geleneksel yöntem sonrası biyodizel	8,7	8,9
Elektrokimyasal yöntem sonrası biyodizel	8,2	8,3

Tablo 4.5 incelendiğinde pH değerlerinin genel olarak balık kızartma atık yağında yüksek çıktığı tespit edilmiştir. Ayrıca, elektrokimyasal yöntemde geleneksel yöntemle göre pH değerleri düşük kalmıştır.

Yapılan çalışmada atık kızartma yağlarından geleneksel ve elektrokimyasal yöntemlerle elde edilen biyodizellerin eşitlik 3.1’deki formül kullanılarak elde edilen asit değerleri Tablo 4.6’da verilmiştir.

Tablo 4. 6 Atık yağ metil esterlerinin (biyodizel) asit sayıları

Üretim yöntemi	Patates kızartma atık yağı	Balık kızartma atık yağı	TSE 14214 en az/en çok
Geleneksel Yöntem	0,35	0,36	- / 0,5
Elektrokimyasal Yöntem	0,32	0,33	

Atık kızartma yağlarının biyodizele dönüşüm sonrası asit sayısı ölçümü için belirli miktardaki yağ 1:1 hacim oranındaki etanol/dietil eter karışımı içinde çözdürüldükten sonra fenolftaleyn indikatörlüğünde ayarlı NaOH çözelti ile titre edilmiştir. Sonuçlara göre elektrokimyasal yöntem ile elde edilen metil esterlerin asit sayısının geleneksel yöntemle göre düşük kaldığı görülmüştür. Dahası balık kızartma yağının asit sayısı patates kızartma yağına göre bir miktar yüksek çıktığı görülmektedir. Asit sayısı bakımından bu çalışmada elde edilen biyodizellerin Tablo 2.3’de verilen TSE 14214 yağ metil esteri standardındaki sınır değer içerisinde kaldığı tespit edilmiştir.

Her iki yöntemle üretilen biyodizellerin yoğunlukları Tablo 4.7’de görülmektedir. Atık kızartma yağlarının metil esterleri belli miktardaki biyodizelin mezüre alınıp hacminin belirlenmesi ve bu hacmin hassas terazide tartılması sonucu yoğunluk formülü ile hesaplanmıştır.

Tablo 4. 7 Atık yağ metil esterlerinin (biyodizel) yoğunluk değerleri

Üretim yöntemi	Patates atık yağ metil esteri yoğunluğu (kg/m ³)	Balık atık yağ metil esteri yoğunluğu (kg/m ³)	TSE 14214 en az / en çok (kg/m ³)
Geleneksel Yöntem	895	890	
Elektrokimyasal Yöntem	880	870	860 / 900

Yoğunluk değerlerine bakıldığında biyodizel üretim reaksiyonunda gliserinin ortamdan uzaklaştırıldığı söylenebilir. Sonuçlara göre balık kızartma atık yağından üretilen biyodizelin yoğunluğu patates kızartma atık yağına göre düşük kalmıştır. Özellikle elektrokimyasal yöntemde yoğunlukların daha az olduğu tespit edilmişti. Bütün numunelerin yoğunluk değeri TSE 14214 standardındaki sınır değer içerisinde kaldığı gözlemlenmiştir.

Atık kızartma yağlarından elde edilen biyodizelin kapalı kimyasal formülleri GC-MS kromatogramları sonuçlarından yararlanılarak aşağıdaki yöntemler ile bulunmuştur. Bulunan değerler Tablo 4.8’de gösterilmektedir.

- Yağ asidi metil esterlerinin molekül ağırlıkları hesaplanmıştır.
- Her bir yağ asidi metil esterinin toplam karışımdaki ağırlığı bulunmuştur.
- Her bir yağ asidi metil esterinin kütlece C, H ve O yüzdeleri hesaplanmıştır.
- %C, %H ve %O miktarları karışım içindeki kütle miktarı ile çarpılarak toplam karışım içindeki kütlece C, H ve O miktarları bulunmuştur.
- Toplam molekül ağırlığı, hesaplanan %C, %H ve %O miktarları ile çarpılıp atom ağırlığına bölüldüğünde toplam karışımın C, H ve O sayıları ortaya çıkarılmıştır.

Tablo 4. 8 Atık yağ metil esterlerinin (biyodizel) kapalı kimyasal formülleri

Üretim yöntemi	Patates atık yağ metil ester formülü	Balık atık yağ metil ester formülü
Geleneksel Yöntem	$C_{17,94}H_{34,76}O_2$	$C_{17,95}H_{34,84}O_2$
Elektrokimyasal Yöntem	$C_{18,02}H_{34,61}O_2$	$C_{17,93}H_{34,65}O_2$

Tablo 4.8 incelendiğinde, genel olarak elektrokimyasal yöntem ile elde edilen biyodizel örneklerinde H sayısının daha az olduğu tespit edilmiştir. Bunun nedeni elektrokimyasal yöntemde doymamış yağ asidi metil esterlerinin daha çok oluşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Kapalı kimyasal formülü belli olan biyodizel numunesinin eşitlik 3.2 ve 3.3’deki formüller kullanılarak hesaplanmış olan alt ısıl değerleri Tablo 4.9’da verilmiştir.

Tablo 4. 9 Atık yağ metil esterlerinin (biyodizel) alt ısıl değerleri (kJ/kg)

Üretim yöntemi	Patates atık yağ metil ester Alt Isıl Değerleri (kJ/kg)	Balık atık yağ metil ester Alt Isıl Değerleri (kJ/kg)
Geleneksel Yöntem	38572,81	38594,02
Elektrokimyasal Yöntem	38512,72	38542,83

Tablo 4.9 incelendiğinde alt ısıl değerlerin geleneksel yöntemde bir miktar fazla olduğu gözlemlenmiştir. Doğrudan yakıt bileşenlerine göre hesaplanan bu değerlere yağ asitlerinin türü ve bileşendeki ağırlıkları etki etmektedir. Ayrıca atık yağlar arasında bir kıyaslama yapıldığında her iki yöntemde de balık kızartma atık yağından elde edilen biyodizelin daha

yüksek çıktığı tespit edilmiştir. Aradaki bu farklılığın kızartma esnasında balık yağının atık yağa karışmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Fosil yakıt kaynaklarının hızla tükendiği günümüzde alternatif yakıt ihtiyacı son derece önem kazanmıştır. Bu amaç için kullanılabilir en uygun hammadde atık yağlardır. Çünkü atık yağlar asıl işlevini tamamlamış atık duruma gelmiştir. İmhası zor olan bir atık türüdür. Gerekli önlemler alınmadan kanalizasyona döküldüğünde tıkanmalara ve çevre kirliliğine neden olmaktadır.

Bu çalışmada iki farklı atık kızartma yağı kullanılarak transesterifikasyon reaksiyonu hem geleneksel hem de elektrokimyasal yöntem ile gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonucu elde edilen ürün yakıt özelliklerinden bazılarının sonuçları irdelenmiştir. Çalışma esnasında balık kızartma atık yağı ve patates kızartma atık yağından geleneksel ve elektrokimyasal yöntem ile toplamda dört farklı ürün elde edilmiştir. Sonuçlara göre;

- Geleneksel yöntem ile elde edilen biyodizellerin pH değerleri Elektrokimyasal yöntem ile elde edilen biyodizele göre daha yüksek çıkmıştır. Her iki ürünün pH değerleri TSE 14214 standardındaki sınır değer içerisinde kalmıştır.
- Yoğunluk değerleri incelendiğinde geleneksel yöntem ile elde edilen biyodizel ürünlerinin yoğunluk değerleri elektrokimyasal yöntem ile elde edilen değerlerden yüksek çıktığı görülmüştür. Ayrıca, patates kızartma atık yağdan elde edilen biyodizel yoğunluğu genel olarak daha fazla çıktığı görülmüştür. Bütün yoğunluk değeri ilgili standardın limitleri arasında kalmıştır.
- Asit sayısı geleneksel yöntemde elektrokimyasal yöntem ile elde edilen biyodizellere göre daha yüksek bulunmuştur.

Metil ester içeriği incelendiğinde;

- Geleneksel yöntem ile atık patates kızartma yağından elde edilen biyodizel örneklerinde stearik asit ve palmitik asit metil esterleri miktarları, elektrokimyasal teknik ile elde edilen örneklere göre çok daha fazla çıkmıştır.
- Atık patates kızartma yağından elde edilen biyodizel örneğindeki oleik asidin artış miktarı atık balık kızartma yağında elde edilene göre çok daha yüksek olmuştur.
- Doymamış yağ asidi metil esterleri miktarlarının elektrokimyasal sentez tekniği ile arttığı, doymuş yağ asidi metil esterleri miktarlarının ise geleneksel sentez tekniği ile arttığı belirlenmiştir.
- Yapılan çalışmalar sonucunda atık kızartma yağlarından biyodizel elde edilmesinde seçilecek yöntemin belirlenmesindeki önemli parametrenin atık yağın içerdiği

doymuşluk oranı olduğu bunun belirlenmesi için de analizlere atık yağın yağ asidi analizi yapılarak başlanması gerektiği ortaya çıkmıştır.

- Bir başka ifade ile, doymamışlık oranı yüksek olan yağlarda elektrokimyasal dönüşüm tekniğinin daha etkin, doymuş yağ oranı yüksek yağlarda ise geleneksel dönüşüm tekniğinin daha etkin olduğu sonucuna varılmıştır.
- Elektrokimyasal yöntem ile elde edilen biyodizel setan sayısı geleneksel yöntem ile elde edilen biyodizel setan sayısından içerdiği doymamış yağ asitleri nedeniyle daha fazla olacağı tahmin edilmektedir. Literatüre bakıldığında doymamış yağ asitlerinden olan oleik asitin yakıtta yüksek setan sayısı kazandırdığı belirtilmektedir (Shahidi, 2005).
- Isıl değerler incelendiğinde ise elde edilen biyodizel molekül formülüne göre ürünler arasında fark olmasına rağmen ısıl değerlerinin uygun kalite de olduğu tespit edilmiştir.
- Çalışma sonunda elde edilen veriler değerlendirildiğinde hem geleneksel yöntem hem de elektrokimyasal yöntem ile elde edilen biyodizellerin yakıt özelliklerinin standart değerler arasında olduğu tespit edilmiştir.
- Elektrokimyasal yöntemin, su gibi çevre dostu bir çözücü kullanılması ve oluşan ürünün kalitesi de değerlendirildiğinde kullanılabilir bir yöntem olduğu sonucuna varılmıştır.
- Elektrokimyasal yöntemde biyodizel dönüşümünde farklı elektrot, alkol veya katkı maddesi kullanılarak her bir hammadde türüne göre optimizasyon yapılmalıdır.
- Biyodizel dönüşümünde doğru yöntemi kullanabilmek için hammaddenin yağ asitleri önceden belirlenmelidir.

6. KAYNAKLAR

- Acaroğlu, M., 2003. "Biyomotorin Yakıtı", Alternatif Enerji Kaynakları, Atlas Yayın Dağıtım, İstanbul, 75-78, 229-256
- Akman, S. 2015. Türkiye Biyodizel Piyasası İncelenmesi, Düzenlenmesi ve 2020 Projeksiyonu. Yüksek Lisans Tezi, TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, Ankara, 152 s.
- Altun, Ş. ve Gür, A. M., 2005. "Bitkisel Yağların Alternatif Yakıt Olarak Dizel Motorlarında Kullanılması", Harran Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 35-42.
- Anonim, 2013. Türkiye'de Enerji (2012-2013), Yayın No:2014, Ankara.
- Anonim, 2014. Dünyada üretilen biyodizelin ülkelere göre dağılımı <http://www.albiyobir.org.tr/biyoyakitlar.htm> (Erişim tarihi:11.05.2014)
- Anonim, 2007. www.cevreorman.com.tr (Erişim tarihi:29.08.2007)
- Arslan, M., 2015. Laboratuvar Ölçekli Biyodizel Üretim Tesisinin Projelendirilerek İmal Edilmesi Ve Yabani Zeytinden (Oleaoleaster) Üretilecek Biyodizelin Yakıt Özelliklerinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- Ay, Ş., ve Anaç, N., 2002. "Ultrasonik yöntemle parça temizleme", IV. Mühendislik- Mimarlık Sempozyumu, Balıkesir, 11-13 Eylül
- Bajaj, N., Lohan, P., Jha, P. N., and Mehrotra, R., 2010 "Biodiesel production through lipase catalyzed transesterification: overview", J. Mol. Catal. B. Enzyme, 62: 9-14.
- Canakci, M., and Van Gerpen, J., 1999. Biodiesel production via acid catalysis. Trans. ASAE 42 (5), 1203–1210.
- Clark, S.J., Wagner L., Schrock M.D., and Pinnaar P.G., 1984. Methyl and ethyl esters as renewable fuels for diesel engines. JAOCS 61, 1632–1638.
- Çetinkaya M.,Ulusoy Y.,Tekin Y.,Karaosmanoglu F., 2005. Engine and winter road test performances of used cooking oil originated biodiesel Energy conversion and management Vol 46,1279-129.
- Dos Santos, T. R., Harnisch, F., Nilges, P., & Schröder, U. (2015). Electrochemistry for Biofuel Generation: Transformation of Fatty Acids and Triglycerides to Diesel-Like Olefin/Ether Mixtures and Olefins. *ChemSusChem*, 8(5), 886–893.
- Dossin, T. F., Reyniers, M. F., Berger, R. J., and Marin, G. B., 2006 "Simulation of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification for fine-chemical and biodiesel industrial production", *Appl. Catal. B: Gen.*, 67: 136–148.
- Erdogan, S., 2003. Alternatif Enerji Kaynakları ve Türkiye Enerji Potansiyeli, 3e Dergisi Sayı, 110.
- Erdoğan, D.; Muhammed, A., 1997. "Yakıt Olarak Kullanılan Bazı Bitkisel Yağların Dizel Motor Performanına Etkileri", Tarımsal Mekanizasyon 17. Ulusal Kongresi, Tokat.

- Eryaşar, A., 2007. Kırsal Kesime Yönelik Bir Biyogaz Sisteminin Tasarımı, Kurulumu, Testi ve Performansına Etki Eden Parametrelerin Araştırılması. Doktora Tezi, Ege Üniversitesi, İzmir, 302.
- Fukuda, H., Kondo, A., and Noda, H., 2001 "Biodiesel fuel production by transesterification of oils", *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 92 (5):405- 416.
- Guan, G., & Kusakabe, K. (2009). Synthesis of biodiesel fuel using an electrolysis method. *Chemical Engineering Journal*, 153(1–3), 159–163.
- Giraboski M. S. (1998), Mc Cormic R.L., Combustion of Fat and Vegetable Oil Derived Fuels in Diesel Engine, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 24: 125-164
- Granados, M. L., Poves, M. D. Z., Alonso, D. M., Mariscal, R., Galisteo, F. C., and Tost, R. M., et al., 2007 "Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide", *Applied Catalysis B Environmental*, 73: 317–326.
- Hanna, M. A., Ma, F., ve Clements, L. D., 1999 "The effect of mixing on transesterification of beef tallow", *Bioresource Technology*, 69: 289-293.
- Harwood, H.J., 1984. Oleochemicals as a fuel: Mechanical and economic feasibility. *JAOCS* 61, 315-324.
- H.Noureddini, X.Gao, R. S. Philkana, 2005. İmmobilized Pseudomonas cepacia lipase for biodiesel fuel production from soybean oil *Bioresource Technology Vol 96.769-777*
- Kafadar, A. 2010. Yağlardan Biyodizel Elde Edilmesine Etki Eden Faktörlerin Araştırılması. Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır, 96 s.
- Karabulut, A. 2008. Pamuk Yağından Biyodizel Üretiminin Optimizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 77 s.
- Karaosmanoglu, F., 2002. "Türkiye için Çevre Dostu-Yenilenebilir Bir Yakıt Adayı: Biyomotorin", *Ekojenerasyon Dünyası-Kojenerasyon Dergisi*, İstanbul, 10: 50-56.
- Kaya, C. 2006. Bitkisel Yağlardan Biyodizel Üretimi. Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır, 91 s.
- Keim, G.I., 1945. Process for treatment of fatty glycerides. US Patent 2, 383-601.
- Kulkarni, M. G., and Dalai A. K., 2006 "Waste cooking oil- an economical source for biodiesel: a review", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45: 2901-2913.
- Kutlu, Ö., 2009. Bir Biyogaz Üretim Prosesinin Ekserji Analizi. Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, İzmir, 148 s.
- Kitani, O., (1998). "CIGR Handbook Of Agricultural Engineering Energy And Biomass Engineering". ASAE, 5: 182.
- Krawczyk, T., 1996. Biodizel-Alternative fuel makes inroads but hurtles remain. *Inform* 7, 801-29.
- Jian-Zhong, Y., Min, X., and Ji-Bin, S., 2008. "Biodiesel from soybean oil in supercritical methanol with co-solvent", *Energy Conversion and Management*, 49:908-912.

- Leung DYC., Guo Y., 2006. "Transesterification of Neat and Used Frying Oil:Optimization for Biodiesel Production", *Fuel Process Technol.*, 87:883–90.
- Lidström, P., Tierney, J., Wathey, B. ve Westman, J., 2001. "Microwave Assisted Organic Synthesis. Review", *Tetrahedron*, 57: 9225-9283.
- Ma, F., 1998. Biodiesel fuel: The transesterification of beef tallow. PhD dissertation. Biological Systems Engineering, University of Nebraska-Lincoln.
- Ma, F., Hana, ve M.A., 1999. "Biodiesel Production: a Review", *Bioresource Technology*, 70:1-15.
- Mahamuni, N. N., and Adewuyi, Y. G., 2009. "optimization of the synthesis of biodiesel via ultrasound-enhanced base-catalyzed transesterification of soybean oil using a multifrequency ultrasonic reactor", *Energy & Fuels*, 23: 2757-2766.
- Mason, T. J., 1997. "Ultrasound in synthetic organic chemistry", *Chemical Society Reviews*, 26: 443–451
- Mbaraka, I. K., and Shanks, B. H.,2006 "Conversion of oils and fats using advanced mesoporous heterogeneous catalysts", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 83: 79–91.
- Meher, L.C., Vidya Sagar, D. ve Naik, S.N., 2006. "Technical Aspect of Biodiesel Production by Transesterification – A Review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 248-268.
- Mesut, E., (2011) "Atık ayçiçeği yağından biyodizel üretimi ve ön ısıtma uygulaması" Yüksek Lisans Tezi, Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Karabük, 67-78.
- Nas S., Gökalp H Y., Ünsal M., 1992, Bitkisel Yağ Teknolojisi, Atatürk Üniversitesi Yayınları, No 723, Ziraat Fakültesi, No 312, Ders Kitapları Serisi, No; 64, Erzurum.
- İşcan, N E., (2006). Süperkritik Ortamda Biyodizel Üretimi. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 99 s.
- Jianbing, J., Jianli, W., Yongchao, L., Yunliang, Y., and Zhichao, X., 2006. "Preparation of biodiesel with the help of ultrasonic and hydrodynamic cavitation", *Ultrasonics*, 44: 411-414.
- Özçimen, D., ve Karaosmanoğlu, F., 2002. "Avrupa birliği, temiz enerji ve biyomotorin", IV. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, 16-18 Ekim, İstanbul.
- Peker, A. 2009. Gıda Niteliği Olmayan Zeytinyağından Elde Edilen Biyodizelin ve Karışımlarının Yakıt Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 77 s.
- Peterson, C. L.; Wagner, G. L.; Auld, D. L., 1983. "*Vegetable Oils Substitutes for Diesel Fuel*", *Trans. Of ASAE*, 322-327.
- Quintana, E. E. B., 2002. "Optimisation studies for the alkaline transesterification biodiesel reaction using ultrasound mixing", Master of Science Thesis, University of Puerto Rico, Puerto Rico.
- Saka, S., ve Kusdiana, D., 2001. "Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol", *Fuel*, 80: 225-231.
- Schuchardta, U., Serchelia, R., and Vargas, R. M.,1998 "Transesterification of egetable oils: a Review", *J. Braz. Chem. Soc.*, 9: 199–210.

- Schwab, A.W., Bagby, M.O., and Freedman, B., 1987. Preparation and properties of diesel fuels from vegetables oils. *Fuel* 66 (10), 1372–1378.
- Shahidi F., 2005. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, Volume 6, Wiley-Interscience, New Jersey, USA.
- Sharma, Y. C., Singh, B., and Upadhyay, S. N., 2009 "Advancements in development and characterization of biodiesel: a review", *Fuel*, 87: 2355–2373.
- Sharma, Y. C., and Singh, B., "Development of biodiesel: Current scenario", 2009 *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13: 1646–1651.
- Siatis, N. G., Kimbaris, A. C., Pappas, C. S., Tarantilis, P. A., and Polissiou, M. G., 2006. "Improvement of biodiesel production based on the application of ultrasound: monitoring of the procedure by FTIR spectroscopy", *Journal of American Oil Chemists' Society*, 83: 53-57.
- Singh, S. P. ve Singh, D., (2010). "Biodiesel Production Through The Use Of Different Sources And Characterization Of Oils And Their Esters As The Substitute Of Diesel: A Review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14:200–216.
- Sonntag, N.O.V., 1979. Reactions of fats and fatty acids. *Bailey's industrial oil and fat products*, vol. 1, 4th edition, ed. Swern, D., John Wiley & Sons, New York, p. 99.
- Sprules, F.J., and Price, D., 1950. Production of fatty esters. US Patent 2, 366-494.
- Srivastava, A., and Prasad, R., 1990. Triglycerides- based diesel fuels. *Renewable and sustainable Energy Reviews*.
- Starvarache, C., Vinatoru, M., Nishimura, R., and Maeda, Y., 2005. "Fatty acids methyl esters from vegetable oil by means of ultrasonic energy", *Ultrasonics Sonochemistry*, 12: 367-372.
- Strauss, C. R. ve Trainor, R. W., 1995. "Developments in Microwave-assisted Organic Chemistry. Review" *Aust. J. Chem.*, 48:1665-1692.
- Ranses, A.R., Glaser, L.K., and Price, J.M., 1999. Potential biodiesel markets and their economics effect on the agricultural sector. *Indust. Crop Prod.* 9, 151–162.
- Taylor, M., Atri, B., S. ve Minhas, S., 2005. "Developments in Microwave Chemistry", *Evalueserve*. T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, Biyodizel, <http://www.eie.gov.tr/yenilenebilir/biyodizel>, 2 Aralık 2017.
- Tickell, J., 2000. *From the Fryer to the Fuel Tank The Complete Guide To Using Vegetable Oil As An Alternative Fuel*, Tickell Energy Consulting. USA.
- Tillem, İ. 2005. Dizel motorlar için alternatif yakıt olarak biyodizel üretimi ve kullanım. Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, Denizli.
- Tomasevic, A.V. ve Siler-Marinkovic, S.S., 2003. "Methanolysis of Used Frying Oil", *Fuel Proc. Tech.*, 80: 1-6.

- Türkay, S., 2008 "Atık bitkisel yağların insan sağlığına etkileri. Atık bitkisel yağların insana sağlığı ve çevreye etkileri". Biyodizelin Önemi Sempozyumu.
- Türker, H., T. 2006. Bazı Bitkisel Yağlardan Biyodizel Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Tyson K. S., 2001. "Biodiesel Handling and Use Guidelines", Report of National Renewable Energy Laboratory, NREL/TP-580-3004 U.S., 1-3.
- Yamık, H., 2002. "Dizel Motorlarda Alternatif Yakıt Olarak Yağ Esterlerinin Kullanılma İmkanlarının Araştırılması", Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 205 s.
- Yıldız, M. 2008. Atık yağlardan biyodizel üretimi ve karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Tekirdağ.
- Yoni, G., ve Aharon, G., 2008. "Continuous flow, circulating microwave system and its application in nanoparticle fabrication and biodiesel synthesis", Journal of Physical Chemistry C, 112: 8802–8808.
- Zabeti, M., Daud, W., and Aroua M. K., 2009 "Activity of solid catalysts for biodiesel production: a review", *Fuel Process. Technol.*, 90: 770–777.
- Wright, H.J., Segur, J.B., Clark, H.V., Coburn, S.K., Langdon, E.E., and DuPuis, R.N., 1944. A report on ester interchange. *Oil and Soap* 21, 145-148.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	:Makbule Gülşah KÖKDEMİR
Doğum Tarihi ve Yeri	:24.05.1988 - SİNOP
Yabancı Dili	:İngilizce
E-posta	:gulsahcilingir@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Disiplinlerarası Nükleer Enerji ve Enerji Sistemleri	Sinop Üniversitesi	2019
Lisans	Kimya	Ankara Üniversitesi	2011

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2015	Simfleks Tekstil ve Ambalaj San. Tic.A.Ş.	Üretim Planlama ve Kalite Güvence Sorumlusu
2011	Kunt Elektronik	Yarımamül Üretim Sorumlusu