

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

SÜPERKRİTİK ORTAMDA BİODİZEL ÜRETİMİ

Kimya Mühendisi Emine İŞCAN

**FBE Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Nalan AKGÜN

Jüri Üyesi: Prof. Dr. Ayşe AKSOY

Jüri Üyesi: Yrd. Doç. Dr. Muammer ÖZKAN

İSTANBUL, 2006

***Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü (BAPK, proje no: 25-07-01-03) tarafından desteklenmiştir.**

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	iv
KISALTMA LİSTESİ.....	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
ÇİZELGE LİSTESİ	viii
ÖNSÖZ	ix
ÖZET	x
ABSTRACT	xi
1 GİRİŞ	1
2 BİODİZEL	5
2.1 Dünyada ve Ülkemizde Biodizel Üretimi.....	6
2.2 Biodizel Üretiminde Kullanılan Hammaddeler.....	8
2.3 Biodizel Özellikleri.....	11
3 BİODİZEL ÜRETİM TEKNOLOJİLERİ	21
3.1 Transesterifikasyon.....	21
3.1.1 Reaksiyon Mekanizması	21
3.1.2 Proses Değişkenleri	23
3.1.3 Katalizör(lü)süz Ortamlarda Biodizel Üretimi.....	27
3.2 Ekonomik Analiz.....	31
3.2.1 Transesterifikasyon Yöntemi İle Biodizel Üretimi	31
3.2.2 Süperkritik Alkol Ortamında Biodizel Üretimi.....	33
4 SÜPERKRİTİK ALKOL ORTAMINDA BİODİZEL ÜRETİMİ	34
4.1 Süperkritik Akışkan Ortamında Reaksiyon	34
4.2 Süperkritik Reaksiyonlarda Kullanılan Akışkanlar.....	37
4.3 Süperkritik Ortamda Biodizel Üretimi	38
5 DENEYSEL ÇALIŞMA	44
5.1 Transesterifikasyon Yöntemiyle Biodizel Üretimi.....	44
5.1.1 Deney Planı	44
5.1.2 GC-MS Analizi.....	47
5.1.3 Deney Sonuçları	49
5.2 Süperkritik Alkol Ortamında Yapılan Deneysel Çalışma.....	55
5.2.1 Deney Planı	56
5.2.2 GC Analizi	60
5.2.3 Deney Sonuçları	60
6 SONUÇ ve ÖNERİLER	65

KAYNAKLAR.....	66
İNTERNET KAYNAKLARI.....	70
EKLER.....	71
EK 1 Biodizel Üretim Teknolojileri	72
EK 2 Biodizel ile İlgili Alınan Patentler ver Yapılan Yayınlar	76
EK 3 Ticari Uygulamalar.....	78
EK 4 Kuru Yıkama Yöntemi: Magnesol	82
EK 5 Serbest Yağ Asidi Tayini	84
EK 6 Literatür Özeti	85
ÖZGEÇMİŞ.....	87

SİMGE LİSTESİ

P	Basınç
P_c	Kritik basınç
T	Sıcaklık
T_c	Kritik sıcaklık
w/w	Ağırlıkça
$\$$	Dolar
$\rho_{20^\circ C}$	20°C'deki yoğunluk (g/mL)
$KI_{20^\circ C}$	20°C'deki kırılma indisi

KISALTMA LİSTESİ

ASTM	American Society for Testing and Materials
BM	Birleşmiş Milletler
BTU	British Thermal Unit
CO	Karbon Monoksit
CFPP	Filtre tıkama noktası
CME	Kanola metil esteri
CP	Bulutlanma noktası
DIN	Deutsches Institut für Norming e. V.
EERE	Energy Efficiency and Renewable Energy
EIA	Energy Information Administration
EPA	U.S. Enviromental Protection Agency
ETME	Yemeklik don yağı metil esteri
FFA	Serbest yağ asidi
GC-MS	Gaz Kromatografisi- Kütle Spektroskopisi
HC	Yanmamış Hidrokarbon
HFFA	Yüksek serbest yağ asidi içeriği
HPLC	Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi
HYGME	Yüksek serbest yağ asidi içerikli gres yağı metil esteri
IEO	International Energy Outlook
ITME	Yenilebilir nitelikte olmayan don yağı metil esteri
İDÇS	İklim Değişikliği Çerçeve Sözleşmesi
K.İ.	Kırılma indisi
kPa	Kilo Pascal (10^3 Pa)
kWh	Kilo Watt Saat (10^3 Wh)
L	Litre
LME	Domuz yağı metil esteri
LFFA	Düşük serbest yağ içeriği
LYGME	Düşük serbest yağ asidi içerikli gres yağı metil esteri
MJ	Mega Joule (10^6 J)
MPa	Mega Pascal (10^6 Pascal)
NREL	National Renewable Energy Laboratory
THF	Tetrahidrofuran
THC	Toplam Hidrokarbon
TPM	Toplam partikül içeriği
PP	Akma noktası
PM	Partikül içeriği
SME	Soya metil esteri
WMO	World Meteorological Organization
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
UNEP	United Nations Enviroment Programme

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1 Enerji kaynaklarına göre dünyada enerji kullanımı	1
Şekil 1.2 Nihai tüketicilere göre dünya petrol tüketimi	1
Şekil 1.3 Dünyadaki CO ₂ emisyonlarının bölgelere göre dağılımı	3
Şekil 1.4 Dünyada yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımına ait dağılım	3
Şekil 2.1 Dünyadaki biodizel üretim miktarının yıllara göre değişimi	7
Şekil 2.2 Avrupa'da üretilen biodizelin bitkisel yağ kaynaklarına göre dağılımı	9
Şekil 2.3 Mikroalglerden biodizel üretimi	11
Şekil 2.4 Soğuk ortamdaki biodizel numunesinde meydana gelen bulutlanma	12
Şekil 2.5 Biodizelde katkı maddesi kullanımı	12
Şekil 2.6 Harmandaki biodizel konsantrasyonunun PP'ye etkisi	13
Şekil 2.7 Tek tip yağ asidinden elde edilmiş B100 kullanımında NO _x emisyonları	16
Şekil 2.8 CO emisyonlarına biodizel konsantrasyonunun ve kaynağının etkisi	17
Şekil 2.9 PM emisyonlarına biodizel konsantrasyonunun ve kaynağının etkisi	17
Şekil 2.10 Biodizel konsantrasyonunun emisyonlar üzerindeki etkisi	18
Şekil 3.1 Yıkama sırasında ara fazda gözlenen sabun oluşumu	22
Şekil 3.2 Hibrit sistem modeli	27
Şekil 3.3 Tipik bir asidik katalizör kullanımı içeren reaksiyon akış şeması	28
Şekil 3.4 Tipik bir bazik katalizör kullanımı içeren reaksiyon akış şeması	29
Şekil 3.5 BIOX prosesi	30
Şekil 4.1 Akışkanın kritik noktası civarında reaksiyonun ilerleyişi	36
Şekil 4.2 Süperkritik faz oluşumu	36
Şekil 4.3 Kesikli sistemde süperkritik metanolle biodizel üretimi	39
Şekil 4.4 350°C'de Süperkritik metanol ile kolza yağının reaksiyonundan elde edilen esterlerin hacimce değişimi	39
Şekil 4.5 Trigliseritlerin transesterifikasyonunda su içeriğinin dönüşüm üzerine etkisi	41
Şekil 4.6 İki kademeli (Saka-Dadan Prosesi) süperkritik biodizel üretimi akış diyagramı	41
Şekil 4.7 İki kademeli süperkritik biodizel üretim sistemi	42
Şekil 4.8 Süperkritik metanol ve propan sistemi	42
Şekil 4.9 Süperkritik şartlarda, farklı Propan/Metanol molar oranlarında oluşan metil ester yüzdesinin sıcaklığın fonksiyonu olarak değişimi	43
Şekil 4.10 Süperkritik alkol ortamında değişen sıcaklıklarda biodizel sentezi (a) Metanol, (b) Etanol	43
Şekil 5.1 Transesterifikasyon deney düzeneği	45
Şekil 5.2 Transesterifikasyonla biodizel üretimi akış şeması	45
Şekil 5.3 Nötralizasyon aşaması ve tuz oluşumunun gözlenmesi	46
Şekil 5.4 Alkol geri kazanımı	46
Şekil 5.5 Biodizel numunelerini yıkama aşaması	47
Şekil 5.6 Gliserin örneklerinin karşılaştırılması	50
Şekil 5.7 Metanol ortamında gerçekleşen transesterifikasyon deneylerinden elde edilen dönüşüm değerleri ile K _İ değerleri arasındaki ilişki	52
Şekil 5.8 Biodizel verimi üzerine x ₁ ve x ₂ 'nin etkileri	52
Şekil 5.9 Biodizel verimi üzerine x ₁ ve x ₃ 'ün etkileri	53
Şekil 5.10 Biodizel verimi üzerine x ₁ ve x ₄ 'ün etkileri	53
Şekil 5.11 Biodizel verimi üzerine x ₁ ve x ₅ 'in etkileri	54
Şekil 5.12 Biodizel verimi üzerine x ₂ ve x ₅ 'in etkileri	54
Şekil 5.13 Sürekli sistemde süperkritik alkol ortamında biodizel üretimi	55
Şekil 5.14 Atık zeytinyağına ait GC-MS kromatogramı	58
Şekil 5.15 Analiz edilmek üzere ayrılmış numuneler	59
Şekil 5.16 Düşük dönüşüm içeren bir biodizel üretim aşaması (2 faz)	61
Şekil 5.17 Yüksek dönüşüm içeren bir biodizel üretim aşaması (tek faz)	61

Şekil 5.18 Basınç ve debinin dönüşüm üzerindeki etkisi.....	62
Şekil 5.19 Sıcaklık ve debinin dönüşüm üzerindeki etkisi	62
Şekil 5.20 Sıcaklık ve basıncın dönüşüm üzerindeki etkisi	63
Şekil 5.21 20 no'lu deney koşulundan elde edilen biodizele ait GC kromatogramı	64
Şekil E1.1 Esterleşme reaksiyonunun mekanizması	74
Şekil E1.2 Serbest yağ asidinin sabunlaşma mekanizması	74
Şekil E1.3 Esterin sabunlaşma mekanizması	74
Şekil E1.4 Trigliseritlerin hidrolizi	75
Şekil E1.5 Trigliseritlerin aminolizi	75
Şekil E2.1 Biodizel ile ilgili alınan patentler ve yapılan yayınların yıllara göre değişimi	76
Şekil E2.2 Alınan patentlerden bazılarına ait akış diyagramları	77
Şekil E3.1.1 Dünyadaki biodizel tesislerinden örnekler	79
Şekil E3.2.1 Elektrik işleri etüt idaresi biodizel üretim pilot tesisi	80
Şekil E3.2.2 Anahtar teslimi biodizel tesisi kuran bir firma	80
Şekil E3.2.3 Anahtar teslimi biodizel tesisi kuran bir firma	81
Şekil E4.1 Magnesol kullanılarak saflaştırılmış biodizel numunesindeki farklılık	83
Şekil E4.2 Magnesol kullanımının ardından filtrede kalan biodizele ait safsızlıklar	83

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 1.1 İklim değişikliği konulu uluslar arası görüşmeler sürecindeki önemli dönüm noktaları ve gelişmeler	2
Çizelge 1.2 Bitkisel yağlar ve dizel yakıt özelliklerinin karşılaştırılması	4
Çizelge 2.1 Biodizel kullanımının garanti dahilinde olduğu araçlar	5
Çizelge 2.2 Avrupa ülkelerinde biodizel üretim miktarının ($\times 10^3$ ton) son yıllara göre dağılımı	7
Çizelge 2.3 Biodizel standartlarının içerik olarak karşılaştırılması	8
Çizelge 2.4 Çeşitli yağ bitkilerinin özellikleri	10
Çizelge 2.5 Değişik kaynaklardan üretilen B100 örneklerine ait soğuk akış özellikleri	13
Çizelge 2.6 Enerji içeriği açısından biodizel ve dizelin karşılaştırılması	14
Çizelge 2.7 Biodizelin sahip olduğu özelliklerin kullanımda etkileyeceği özellikler	20
Çizelge 3.1 Asit katalizörlü reaksiyonda FFA ve su içeriğinin verim üzerindeki etkisinin karşılaştırılması	26
Çizelge 3.2 Bazik ve asidik katalizör ortamında üretilmiş metil ester dönüşümünün süperkritik metanol ortamında üretilenlerle karşılaştırılması	26
Çizelge 3.3 Yatırım maliyeti detayları	31
Çizelge 3.4 Biodizel tesisi enerji ihtiyacı	31
Çizelge 3.5 Biodizel tesisi işgücü ihtiyacı	32
Çizelge 3.6 Dünya gliserin fiyatları	32
Çizelge 4.1 Yöntemlerin karşılaştırılması	40
Çizelge 5.1 Transesterifikasyon yöntemi ile biodizel üretimi çalışmasında kullanılan yağlara ait özellikler	44
Çizelge 5.2 Transesterifikasyon deneylerine ait deneysel tasarım	47
Çizelge 5.3 Deney planı	48
Çizelge 5.4 Dönüşüm yüzdelerinin reaksiyon koşullarıyla ilişkisi	51
Çizelge 5.5 Süperkritik alkol ortamında biodizel üretimi sırasında kullanılan yağlara ait özellikler	56
Çizelge 5.6 Süperkritik alkol deneylerine ait deneysel tasarım	56
Çizelge 5.7 Deney planı	59
Çizelge E1.1 Yağların pirolizinin bileşimi	73
Çizelge E1.2 Pirolize uğratılan soya yağının yakıt özellikleri	73

ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince her zaman yanımda olan değerli hocam Yrd.Doç.Dr.Nalan Akgün'e, transesterifikasyon yöntemi ile biodizel üretimi aşamasında ortak çalışmalarda bulunduğumuz ve bize her türlü desteği göstermiş olan Sayın Celal Yılmaz ve Yaşar Ortaç'a (Soya Ayyıl Yağ San. ve Tic. A.Ş.), elde edilen ürünlerin analizleri konusunda yardımcı olan Kimya Mühendisi Neslihan Sözer'e, desteğini esirgemeyen hocam Arş.Gör.Dr. Seyfullah Keyf'e, yardımlarından dolayı hocam Yrd.Doç.Dr.Mesut Akgün'e, çalışma arkadaşlarım Gözde Dere ve Filiz Özdemir'e, sabır ve destekleri için aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

ÖZET

Kullanılacak bitkisel yağ kaynağının azlığı ve “ekonomi” adına transesterifikasyon yöntemine getirilen keyfi kısıtlamalar nedeniyle ülkemizde biodizel üretimi, standartlara uygunluk açısından beklenen performansı yakalayamamıştır. Bu nedenle, bu çalışma kapsamında iki farklı biodizel üretim teknolojisi ve farklı bitkisel kaynaklı yağlar kullanılarak sonuçların ürün özelliklerine kazandırdığı katkılar, deneysel tasarım çerçevesinde incelenmiştir. Transesterifikasyon yöntemini esas alan deneyler, değişik katalizörlerin kullanıldığı metanol ortamında 65°C’de gerçekleştirilmiş olup deneylerde yağın cinsi, katalizör cinsi, reaksiyon süresi, alkol-yag hacimsel oranı ve katalizör miktarı parametre olarak seçilmiş ve x_1 , x_2 , x_3 , x_4 ve x_5 şeklinde kodlanarak 5 seviyede (-2, -1, 0, 1 ve 2) incelenmiştir. Ayrıca, pH-metre kullanımının nötralizasyon adımına getirdiği ekonomik katkı da ürünlerin kalitesi dikkate alınarak belirlenmiştir. Süperkritik alkol ortamında biodizel üretimi ise dünya çapında ilk defa ele alınan şekliyle sürekli sistemde gerçekleştirilmiş olup yağ cinsini, basınç, sıcaklık ve alkol-yag molar oranını içeren parametreler 5 seviyede incelenmiştir. Reaksiyon 7.2- 9.2 dakikada tamamlanmaktadır. Elde edilen biodizel örnekleri, GC analizleriyle tanımlanmış olup dönüşüm oranı %99’un üzerindedir, gliserin oluşumu ise ihmal edilir seviyededir. Sonuçlar, ne üretim öncesi ne de sonrasında herhangi bir saflaştırma aşamasını içermeyen ve çok kısa sürede son derece yüksek dönüşüm oranlarına ulaşan süperkritik alkol teknolojisinin biodizel üretimi konusunda ulusal yağ kaynakları kullanıldığı müddetçe ülkemiz adına oldukça ekonomik bir üretim teknolojisi sunacağını göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: biodizel, bitkisel yağ, deneysel tasarım, süperkritik alkol, sürekli sistem, transesterifikasyon

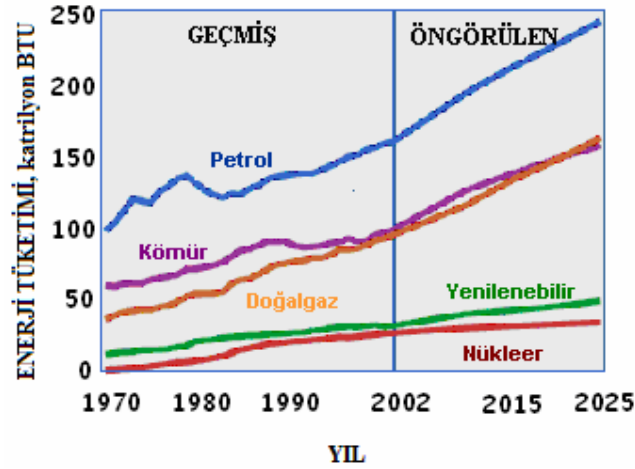
ABSTRACT

The output of biodiesel in our country couldn't turn out to be quite a good performance, as expected, due to the deficiency of the vegetable oil resources and the arbitrary constraints imposed on the method of transesterification. For that reason; the contributions that the results made to the product's characteristics were investigated according to the experimental design by using two different production technologies and different vegetable oil resources. The transesterification experiments were examined using methanol at 65°C. Parameters selected were the kinds of oils and catalysts, agitation time, volumetric ratio of alcohol to oil and amount of catalyst, and investigated at 5 levels (-2, -1, 0, 1 and 2), and coded as x_1 , x_2 , x_3 , x_4 and x_5 . Moreover, the economical contribution to neutralization step depending on pH-meter controller was obtained considering quality of the products. The production of biodiesel in supercritical alcohol, which is considered as a flow process in the world for the first time, was investigated including the parameters of the kind of the oil, pressure, temperature and alcohol-oil molar rate at 5 levels. The reaction was completed within 7.2-9.2 minutes. The biodiesel samples were characterized by using GC, conversion was over 99%, and the amount of glycerin was negligible. The results have shown that the supercritical alcohol technology, which has an extremely high conversion in shorter reaction time, will present an economical production technology via national oil resources because it does not need to further purification step and pre- or post treatments.

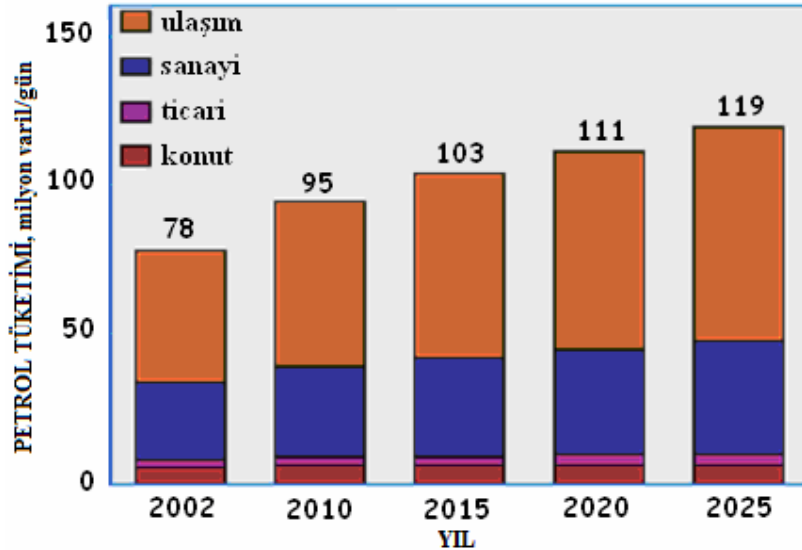
Keywords: biodiesel, vegetable oil, experimental design, supercritical alcohol, flow system, transesterification

1. GİRİŞ

Birincil enerji tüketimindeki payı, 70'li yıllara göre göreceli olarak azalmasına rağmen petrol, halen en önemli ve stratejik enerji kaynağı olma özelliğini korumaktadır. Dünya enerji tüketiminin kullanılan kaynaklar itibariyle dağılımında yıllara göre küçük değişiklikler gözlenmekle birlikte petrolün payı %44, doğal gazın payı %26 ve kömürün payı %30 civarındadır (Şekil 1.1). Pastadan en büyük payı alan petrolün sektör bazındaki dağılımında ise 2002-2025 yılları arasında öngörülen artış; ulaşım sektöründe %61, sanayi sektöründe ise %28 olarak tahmin edilmektedir (Şekil 1.2). Bunun anlamı, petrol ihtiyacındaki bu hızlı artış ve rezervlerin kısıtlı olması, günümüzde çözüm bulunması gereken önemli bir sorunu oluşturmaktadır, alternatif çözümler üretilmediği takdirde gelecekte de oluşturmaya devam edecektir.



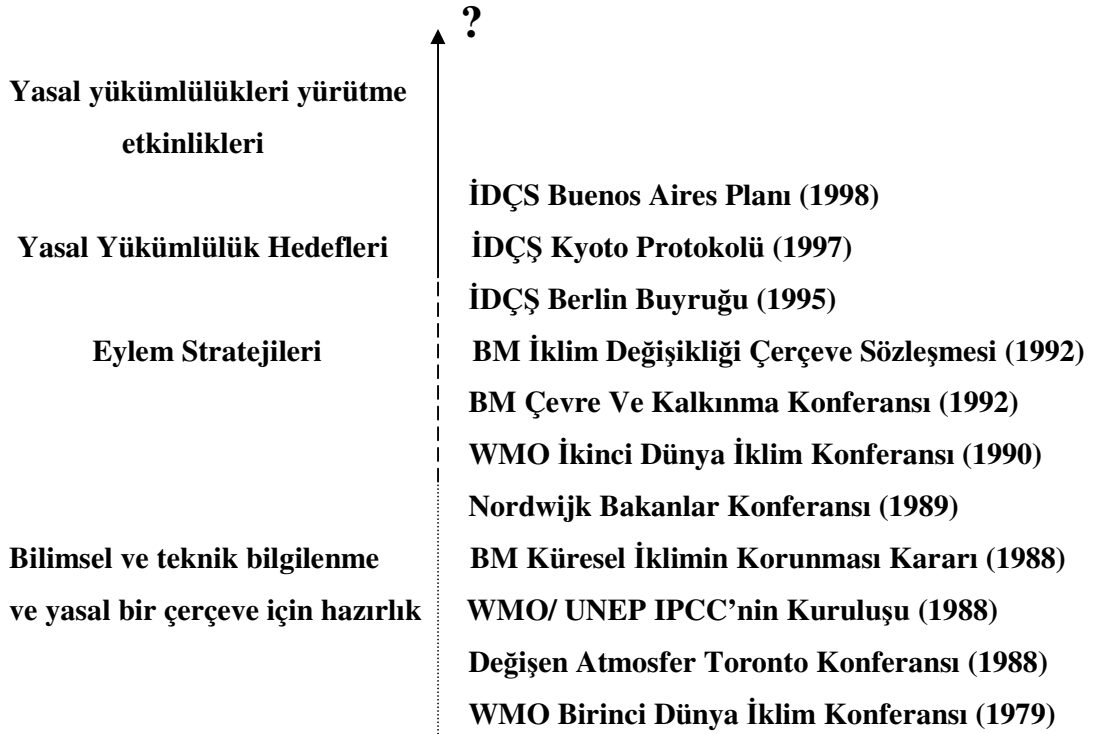
Şekil 1.1 Enerji kaynaklarına göre dünyada enerji kullanımı [1]



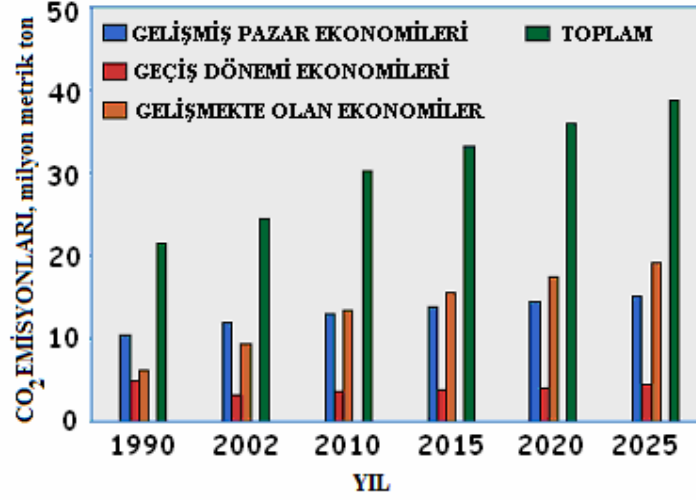
Şekil 1.2 Nihai tüketicilere göre dünya petrol tüketimi [1]

Diğer taraftan, petrol ve petrol türevli kaynakların çevreye verdikleri zararlar da sık sık gündeme (Çizelge 1.1) gelen başka bir sorunu oluşturmaktadır. Bu zararlardan en büyüğü küresel ısınma ile ilgilidir (Lindhjem ve Pollack, 2003; Nabi vd., 2006; NREL, 1998). Yanma ürünlerinden olan CO₂ ve NO_x'ler, güneşin atmosfere yaydığı kızılötesi enerjiyi absorblayıp bir kısmını tekrar dünyaya yaymak suretiyle, sıcaklık değişimlerine ve küresel sıcaklığın artmasına neden olmaktadır (Şekil 1.3). Küresel iklim sisteminin korunması ve iklim değişikliğinin önlenmesi açısından önemli olan, bu tür emisyonların artışıdaki büyük tarihsel sorumlulukları dikkate alarak gelişmiş ülkelerin yaşam tarzlarında önemli değişiklikler yapması ve sera gazlarının azaltılması yönünde önceliği ulusal kaynaklara ve önlemlere vermeleridir (Türkeş vd., 2000).

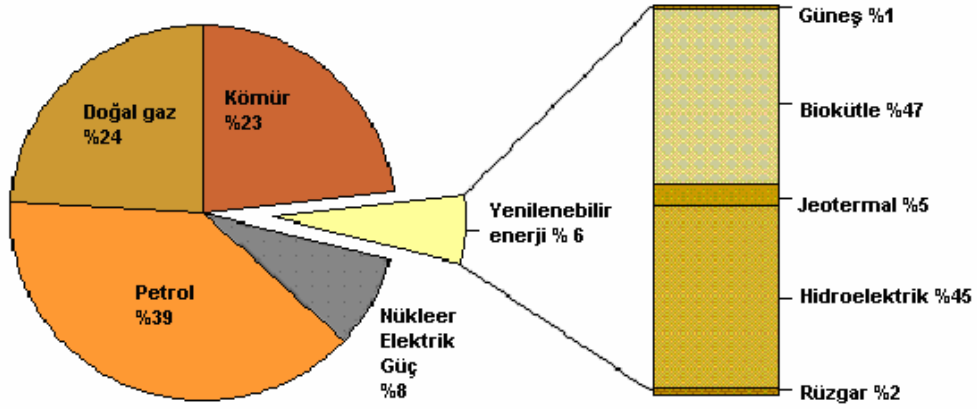
Çizelge 1.1 İklim değişikliği konulu uluslar arası görüşmeler sürecindeki önemli dönüm noktaları ve gelişmeler (Türkeş vd., 2000)



Yenilenebilir enerji kaynaklarına, alternatif çözüm yolu olarak bakılıyor ve yaklaşık yüzyıldır bu konuda araştırmalar yapılıyor olsa da çözüm arayışları, son yirmi yılda daha kapsamlı bir hal almıştır. 90'lı yılların başından itibaren yenilenebilir enerji kaynaklarından olan nükleer, rüzgâr ve güneş enerji kaynakları, kullanımda giderek artan bir değere sahip olmuştur. Son zamanlarda ise yakıt pilleri, hidrojen kullanımına yönelik araştırmalar ve biokütle kaynaklar yeniden gündeme gelmeye başlamıştır (Şekil 1.4).



Şekil 1.3 Dünyadaki CO₂ emisyonlarının bölgelere göre dağılımı, 1990-2025 [1]



Şekil 1.4 Dünyada yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımına ait dağılım [1]

Bitkisel kaynaklı yağların yakıt olarak kullanımı da yenilenebilir bir özellik taşımasına rağmen 30'lu ve 40'lı yıllarda petrol fiyatlarının düşük olması ve kolay bulunabilirliği nedeniyle kullanımları pek fazla ilgi çekmemiştir. Daha sonra yapılan pek çok araştırma ise,

- 600-800 g/mol aralığında değişen yüksek molekül ağırlıklarına bağlı olarak yüksek viskozite içermelerini,
- yüksek oksijen içerikleri nedeniyle yaklaşık %10 daha düşük ısı değere sahip olmalarını,
- yapılarında bağlı halde bulunan doymamış hidrokarbonların reaktifliği dolayısıyla meydana gelen koklaşma ve kalıntı oluşumunun düzgün püskürtmeye engel olmasını,

bahane göstererek bitkisel yağların dizel motorlarda acil durumlarda kısa süreli kullanılabileceği fakat uzun süreli kullanımların motor ömrü ve performansı açısından olumlu

sonuçlar vermeyeceği sonucuna varmışlardır (Ma ve Hanna, 1999). Çizelge 1.2, bitkisel kaynaklı yağların dizel yakıt ile karşılaştırmasını ve motorda yaşanan orifis tıkanıklığı, karbon kalıntısı, jelleşme vb. problemlerin haklı nedenlerini göstermektedir (Barnwal ve Sharma, 2005). Bu problemleri gidermek adına yeni dönüşüm teknolojileri arayışlarına başlanılmıştır.

Çizelge 1.2 Bitkisel yağlar ve dizel yakıt özelliklerinin karşılaştırılması
(Barnwal ve Sharma, 2005; Knothe vd., 1997)

Bitkisel yağ	Kinematik viskozite (38°C, mm ² /s)	Setan sayısı (°C)	Isıl değeri (MJ/kg)	Bulutlanma noktası (°C)	Akma noktası (°C)	Alevlenme noktası (°C)	Yoğunluk (kg/l)
Mısır	34.9	37.6	39.5	-1.1	-40.0	277	0.9095
Pamuk	33.5	41.8	39.5	1.7	-15.0	234	0.9148
Keten tohumu	27.2	34.6	39.3	1.7	-15.0	241	0.9236
Fıstık	39.6	41.8	39.8	12.8	-6.7	271	0.9026
Kolza	37.0	37.6	39.7	-3.9	-31.7	246	0.9115
Aspir	31.3	41.3	39.5	18.3	-6.7	260	0.9144
Susam	35.5	40.2	39.3	-3.9	-9.4	260	0.9133
Soya	32.6	37.9	39.6	-3.9	-12.2	254	0.9138
Ayçiçeği	33.9	37.1	39.6	7.2	-15.0	274	0.9161
Palm	39.6	42.0	-	31.0	-	267	0.9180
Babassu	30.3	38.0	-	20.0	-	150	0.9460
Dizel	3.06	50	43.8	-	-16	76	0.855

Bu çalışma kapsamında ise ticari uygulama alanı bulan transesterifikasyon yöntemi ile süperkritik alkol ortamında reaksiyonu içeren iki dönüşüm teknolojisi karşılaştırmalı olarak ele alınmıştır. Transesterifikasyon yöntemine ekonomik bir bakış açısı getirmek adına “pH kontrollü nötralizasyon adımı” ilavesi yapılırken süperkritik alkol ortamında gerçekleştirilen çalışmalar ise mevcut örneklerin aksine (dünyada ilk defa) sürekli sistemde ve etanol ortamında gerçekleştirilmiştir.

2. BİODİZEL

Biodizel, bitkisel ve hayvansal kaynaklı yağlar ile kullanılmış kızartma yağları gibi biolojik kaynaklardan değişik üretim teknolojileri kullanılarak üretilen ve *yağ asidi metil esterleri* (YAME) olarak da adlandırılan alternatif bir yakıttır. Kullanımı, birçok avantajı da beraberinde getirir. Örneğin;

- Hammadde kaynağı yenilenebilir özelliklere sahiptir,
- Enerji verimlidir,
- 94 sonrası üretilmiş pek çok dizel araçta modifikasyona gerek duyulmadan veya çok küçük değişiklikler yapılarak kullanılabilir (Çizelge 2.1),
- Zararlı emisyonların oranını azaltır,
- Toksik olmayan, çevreyle uyumlu bir yakıttır, kısa sürede bozunabilme özelliğine sahiptir,

Çizelge 2.1 Biodizel kullanımının garanti dahilinde olduğu araçlar [2]

Firmalar	TAŞITLAR
Audi	Otomobiller: Tüm TDI Modelleri – 1996’dan beri
Case-IH	Traktörler- Tüm Modeller-1971’den beri
BMW	Otomobiller: Model 525 TDS-1997’den beri
Claas	Biçerdöverler- Traktörler
Farvman	Dizel Motorlar
Fiatagri	Traktörler: Yeni modeller için
Ford AG	Traktörler: Yeni modeller için
Holder	Traktörler
Iseki	Traktörler: 3000 ve 5000 Serileri
John Deere	Traktörler- 1987’den beri
John Deere	Biçerdöverler-1987’den beri
KHD	Traktörler
Kubota	Traktörler: OC, Super Mini, 05, 03 Serileri
Lamborghini	Traktörler: 1000 Serisi
Mercedes-Benz	Otomobiller: C, E 220, C 200 ve 220 CDI Serileri
Mercedes-Benz	Kamyon, Otobüs: BR 300, 400, Unimog Serileri-1988’den
Same	Traktörler-1990’dan beri
Seat	Otomobiller: Tüm TDI Serisi- 1996’dan beri
Skoda	Otomobiller: Tüm TDI-Serisi- 1996’dan beri
Stevr	Traktörler- 1988’den beri
Stevr	Botlar: M 16 TCAM ve M 14 TCAM Serileri
Valmet	Traktörler- 1991’den beri
Volkswagen	Otomobiller: Tüm TDI Serisi- 1996’dan beri
Volkswagen	Otomobiller: Tüm yeni SDI Serisi (EURO- 3)
Volvo	Otomobiller: S80-D, S70-TDI ve V70-TDI Serileri

- Petrol kökenli olmasına rağmen dizel ile belli oranlarda ve uygun koşullarda harmanlanarak kullanılabilir. Bu durumda tanımlama, şu şekilde yapılmalıdır:

%5 biodizel + %95 dizel $\Rightarrow$ **B5**

%20 biodizel + %80 dizel $\Rightarrow$ **B20**

%50 biodizel + %50 dizel $\Rightarrow$ **B50**

%100 biodizel $\Rightarrow$ **B100**

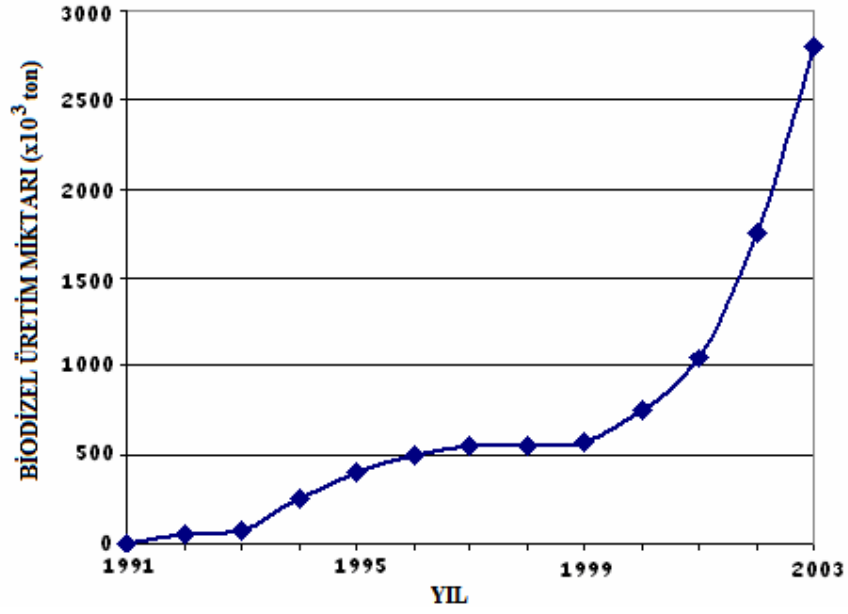
- Bitkisel ve hayvansal kaynaklı yağlardan elde edildiği için ulusal kaynaklıdır, dışa bağımlılığı azaltır,
- Kullanılmış kızartma yağlarının bir çeşit bertaraf edilme yöntemi olarak ta düşünülebilir,
- Yakıt olarak kullanımı ve depolanması güvenli ve kolaydır.

2.1 Dünyada ve Ülkemizde Biodizel Üretimi

Petrol kaynaklarının tükenmesine yönelik senaryoların ve çevreye verdiği zararların gün geçtikçe daha fazla gündeme gelmesiyle birlikte biodizel de dünya gündemine yerleşmeye başlamıştır (Şekil 2.1). Gelişmiş ülkeler ise “biodizel” konusuna, hammaddeyi kullanarak yaklaştıkları için klasik yağ üretim teknolojilerini yenilemeyi ve tarım politikalarına yön vermeyi öncelikli olarak ele almışlardır [3,4]. Diğer bir öncelikli konu ise yürüttükleri enerji politikaları gereği biodizelin kullanım payını artırma çabalarıdır. Bu nedenle teşvik ve destek programları yasalar tarafından belirlenmektedir. Örneğin, ABD’de değişik programlar çerçevesinde biodizel üretimi ve tüketimi desteklenmektedir. Teşvikler daha çok üretim maliyetlerini düşürmeyi amaçlamaktadır. Avusturya, Fransa, Almanya, İtalya, İrlanda, Norveç, İsveç, Polonya, Slovakya ve Çek Cumhuriyeti’nde ise biodizel yasal olarak vergiden muaftır [5]. Oysa Avrupa’da 80’li yıllarda üretime geçilmesine rağmen kalitenin belli standartlara bağlanmaması yüzünden biodizel kullanan araçlarda bazı sorunlar yaşanmıştı. Bu da biodizelin o yıllarda hak ettiği yere gelememesine neden olmuştu. Günümüzde ise kapasite Çizelge 2.2’de görülen boyutlara ulaşmış olup üretim, EN 14214 standardına uygun olarak yapılmaktadır. Çizelge 2.3, Avrupa standardı ile ABD’de geçerli olan ASTM 6751 standardı arasındaki içerik karşılaştırmasını detaylı olarak göstermektedir.

Tüm dünyada çevre, tarım ve stratejik yakıt özellikleriyle birlikte ele alınmasına rağmen enerjide %90 dışa bağımlı olan ülkemizde hala daha biodizelin sadece “dağıtım ve satış” boyutuyla ilgilenilmektedir. Hatta pek çok biodizel üreticisi hammadde ihtiyacını ithal yağdan sağlamayı tercih etmekte, yeni yağ kaynakları oluşturma ve kaliteli üretim gerçekleştirme açısından ise sınırlı sayıda araştırma yapılmaktadır. Bununla birlikte, ülkemizde tamamen yerli hammaddeyle üretilen biodizelin kullanımı; fiyatları sürekli artan petrole olan bağımlılığı azaltacak ve düşük orandaki egzoz emisyonu nedeniyle de çevreye daha az zarar

verilecektir. Bu noktada, yağlık tohum üretimindeki açığın kapatılması ve gerekli mevzuatın hazırlanması, bu yeni sektörün önündeki en büyük hedefleri oluşturmaktadır.



Şekil 2.1 Dünyadaki biodizel üretim miktarının yıllara göre değişimi (Körbitz, 2002)

Çizelge 2.2 Avrupa ülkelerinde biodizel üretim miktarının (x10³ ton) son yıllara göre dağılımı [6]

	1999	2000	2001	2002	2003
Avusturya	20	31	40	49	57
Çek Cumhuriyeti	55	55	55	55	55
Fransa	232	232	388	388	388
Almanya	103	229	314	625	985
İngiltere	0	0	0	150	250
Macaristan	0	0	0	20	40
İtalya	107	107	153	241	293
Polanya	0	0	0	10	30
Slovakya	8	8	25	29	31
İspanya	0	0	0	20	30
İsviçre	6	6	16	20	25
Toplam	532	668	992	1607	2184

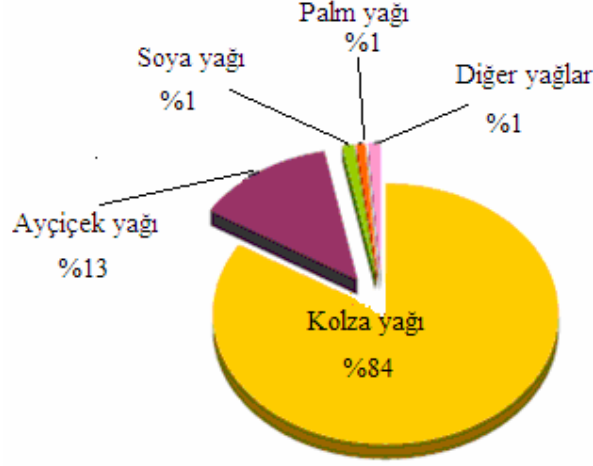
Çizelge 2.3 Biodizel standartlarının içerik olarak karşılaştırılması (Tyson, 2001; 2004)

Özellik	min.-max. değerleri (EN 14214)	min.-max. değerleri (ASTM 6751)
Yoğunluk (15°C)	860-900 (kg/m ³)	-
Viskozite (40°C)	3.50-5.00 (mm ² /s)	1.9-6.0 (mm ² /s)
Alevlenme noktası	min. 120 (°C)	min. 130 (°C)
Karbon kalıntısı	max.% 0.3 (w/w)	max.% 0.5 (w/w)
Bakır korozyonu (50°C’de 3 h)	-	max. no 3
Toplam kirlilik	max. 24 (mg/kg)	-
Oksidasyon kararlılığı, 110°C	min. 6.0 h	-
Setan sayısı	min. 51.0	min. 47.0
Asit sayısı	max. 0.5 (mg KOH/g)	max. 0.8 (mg KOH/g)
İyot değeri	max. 120	-
Sülfatlı kül içeriği	min. % 0.02 (w/w)	min. % 0.02 (w/w)
Su içeriği	max. 500 mg/kg	max. %0.050 (v/v)
Metanol içeriği	max. %0.2 (w/w)	-
Kükürt içeriği	max. 10.0 (mg/kg)	max. 15.0 (mg/kg)
Fosfor içeriği	max. 10.0 (mg/kg)	max. %0.001
Ester içeriği	min. % 96.5 (w/w)	-
Linolenik asit metil ester	max. %12 (w/w)	-
Çoklu doymamış	max. %1 (w/w)	-
Monogliserit içeriği	max. %0.8 (w/w)	-
Digliserit içeriği	max. %0.2 (w/w)	-
Trigliserit içeriği	max. %0.2 (w/w)	-
Serbest gliserin	max. %0.02 (w/w)	max. %0.02 (w/w)
Toplam gliserin	max. %0.25 (w/w)	max. %0.24 (w/w)

2.2 Biodizel Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

Biodizel hammaddesi olarak bitkisel ve hayvansal kaynaklı yağlar, alg ve bakteriler, atık yağlar ve yağ rafinasyon atıkları kullanılmakla birlikte ticari olarak en çok tercih edileni bitkisel yağlardır (Şekil 2.2). Standartlar oluşturulurken o ülkede en çok bulunan yağlı tohumlar esas alındığı için (kanola ve soya vb.) üretilen biodizelin yakıt performansı ve soğuk akış özellikleri de daha çok bu yağ kaynaklarına dayandırılmıştır. Diğer taraftan, yüzlerce

bileşen içeren dizel yakıtın kimyasıyla karşılaştırıldığında biodizel üretiminde kullanılan farklı yağların kimyasal yapıları birbirine benzerdir çünkü yağların temel yapısı, %90–98 oranında trigliseritlerden ve az miktarda di- ve monogliseritlerden oluşmaktadır. Esas fark ise yağ asitlerinin karbon zincir uzunluklarından ve çifte bağ sayısından (doymamışlık oranı) kaynaklanmaktadır (Çizelge 2.4).



Şekil 2.2 Avrupa’da üretilen biodizelin bitkisel yağ kaynaklarına göre dağılımı (Singh, 2004)

Kullanıma en uygun biodizel, tekli doymamış yağ asidi içeren yağlardan üretilmekte (Çanakçı ve Şanlı, 2004) olup bu tip yağların içerisinde ise en çok kullanılanlar soya yağı (Freedman vd, 1986; Nouredini ve Zhu, 1997), ayçiçek yağı (Antolín vd., 2002; Mohamed ve Bornscheuer, 2003), palm yağı (Darnoko ve Cheryan, 2000a,b), kolza yağı (Saka ve Kusdiana, 2001), kanola yağı (Zhou vd., 2003) ve pamuk yağıdır (Köse vd., 2002).

Haas vd. (2003) ise rafinasyon atıklarının biodizel üretiminde kullanılabileceğine dair çalışmalar yapmışlardır. Rafinasyon atıkları su, sabun ve yağ karışımı olup biodizel üretimi sırasında suyu uzaklaştırılır, sabunlaştırılır ve daha sonra organik veya inorganik asit katalizör yardımıyla transesterifikasyona uğratılır (Haas, 2005). Usta vd. (2005) fındık yağı rafinasyon atığı ve ayçiçek yağı karışımından elde edilen biodizelin emisyon testlerini gerçekleştirmiş ve sonuçta elde edilen biodizelin dizel yakıt ile harmanlanarak kullanımının mümkün olduğunu göstermişlerdir.

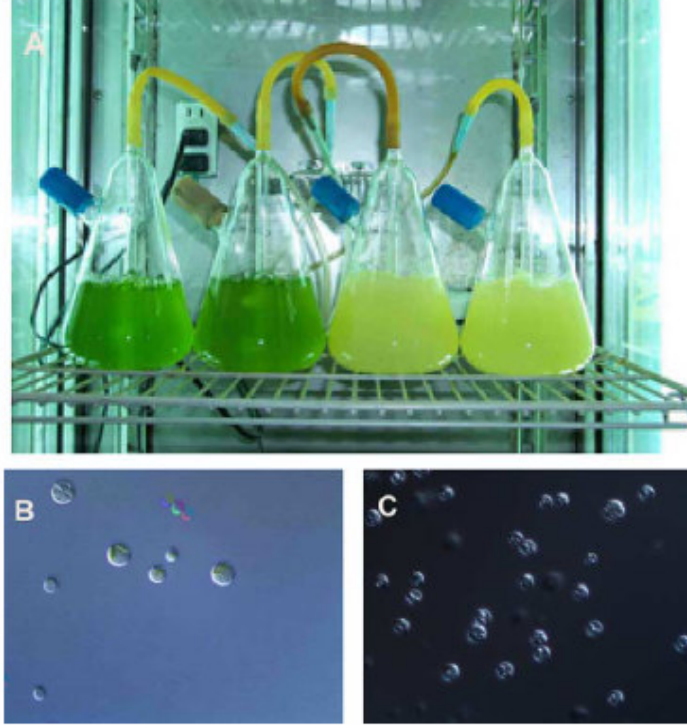
Hayvansal yağlar, daha fazla miktarda doymuş yağ içerdikleri için oda sıcaklığında katı halde bulunurlar. Bu özellikleri hayvansal yağların direkt yakıt olarak kullanımlarını imkânsız kılar.

Çizelge 2.4 Çeşitli yağ bitkilerinin özellikleri (Nas, 2001)

Yağ bitkileri	Yağ içeriği (%)	Katılma noktası (°C)	İyot sayısı
Hindistan cevizi	65–68	20–24	250–264
Çiğit	30–38	30–37	99–113
Yerfıstığı	45–55	26–32	84–100
Zeytin	35–70	17–26	80–88
Ayçiçek	22–36	16–20	125–136
Susam	40–54	20–25	103–116
Mısır	-	14–20	103–128
Aspir	25–37	-	140–150
Kolza	22–49	11.5–15	97–108
Keten tohumu	35–45	19–21	165–204
Soya fasulyesi	20	24	120–140
Kenevir tohumu	30–35	15–17	140–175

Karbon kalıntısı, motor dayanıklılığı, yağlama yağının kirlenmesi gibi problemler nedeniyle dizel motorlarda kullanılabilmeleri açısından değişikliğe uğratılmaları gerekmektedir (C.T. Donovan Associates Inc., 1998; Enviromental Australia, 2003).

Alg, bakteri, funguslar, terpenler ve latekslerden elde edilen yağların biodizel üretiminde kullanımına yönelik çalışmalar da mevcuttur (Ma ve Hanna, 1999). Miao ve Wu (2006) *Chlorella protothecoides* mikroalglerinin heterotropik olarak yetiştirilmesi (Şekil 2.3) ve yaklaşık %50 gibi yüksek yağ içerikli hücrelerden biodizel üretiminin sağlanmasını amaçlayan bir çalışma yapmışlardır. Mikroalglerin yağlarının serbest yağ asidi miktarının yüksek olması nedeniyle transesterifikasyon bazik yerine asidik ortamda gerçekleştirilmiştir. Sonuçta, 30°C’de, ağırlıkça %100 katalizör miktarı (H₂SO₄), 56:1 metanol: yağ molar oranı kullanıldığında 4 saat sonunda elde edilen biodizelin özgül ağırlığının 0.8637 olduğunu gözlemlemişlerdir. Yakın gelecekte yüksek yağ içerikli mikro alglerin geliştirilmesinin veya biomühendislik mikro algleri ile biyoyakıt üretiminin mümkün olduğu araştırmacılar tarafından vurgulanmaktadır.



Şekil 2.3 Mikroalglerden biodizel üretimi (A) *C. protothecoides* hücrelerinin ototropik (solda, yeşil) ve heterotropik (sağda, sarı) kültürlerde yetiştirilmesi. (B, C) Diferansiyel Interference Mikroskop altında *C. Protothecoides* hücrelerinin görünümü (B) Ototropik şartlarda oluşan az miktardaki yağ hücreleri (C) Heterotropik şartlarda oluşan yağ molekülleri (oldukça fazla olduğu görülmektedir) (Miao ve Wu, 2006)

2.3. Biodizel Özellikleri

B100 iyi bir çözücüdür: Yakıt tankındaki tortular, yakıt deposu duvarlarında ve borulardaki kalıntılar, B100 tarafından çözülebildiği için ilk kullanım esnasında filtrede tıkanmalara neden olabilir. Bununla birlikte tıkanıklık problemi, zamanla veya dizel kullanımıyla aşılabılır. Tortu içeren bir sistemde, biodizel kullanılmadan önce tank ve yakıt sistemi mutlaka temizlenmelidir (Tyson, 2004; Wain, 2004).

Soğuk akış özellikleri: Bu özellikleri ölçmeye yarayan başlıca 3 test vardır (Tyson, 2004):

- **Bulutlanma noktası (CP):** Soğutulmaya başlandığı zaman sıvıda ilk kristal bulutunun görülmeye başladığı sıcaklık olarak tanımlanmaktadır (Şekil 2.4). Bu soğuk akış özellikleri içerisindeki en kritik parametredir ve ester bileşimine bağlı olarak kestirimi $\pm 5^{\circ}\text{C}$ mümkün olsa da pek çok üretici bu değerini deneysel olarak belirlenmesini ister. Birçok yakıt, CP değerinin altında ama soğuk filtre noktasının üstünde problemsiz olarak kullanılabilir (Tyson, 2004; Chiu, 2004). Kullanılan yağ asidinin karbon sayısı ve doymuşluk oranı arttıkça bulutlanma noktası yükselir (Zappi vd., 2003). Genellikle setan sayısı arttıkça da bulutlanma noktası artmaktadır.



Şekil 2.4 Soğuk ortamdaki biodizel numunesinde meydana gelen bulutlanma (Foto: Akgün, 2005)

- **Akma noktası (PP):** Yakıtın jelleştiği ve artık akamayacak kadar kristaller içerdiği noktadır ve bu yakıtın pompalanması açısından bilinmesi gerekli olan bir özelliktir. Ticari olarak satılan ve biodizelin soğuk akış özelliklerini iyileştirmede kullanılan katkı maddeleri mevcuttur. Şekil 2.5’de -10°C ’de bekletilen örneklerde katkı maddesi kullanılan biodizelin halen kristaller içerdiği fakat katkısız olanla karşılaştırıldığında akışkanlığının daha fazla olduğu görülmektedir.



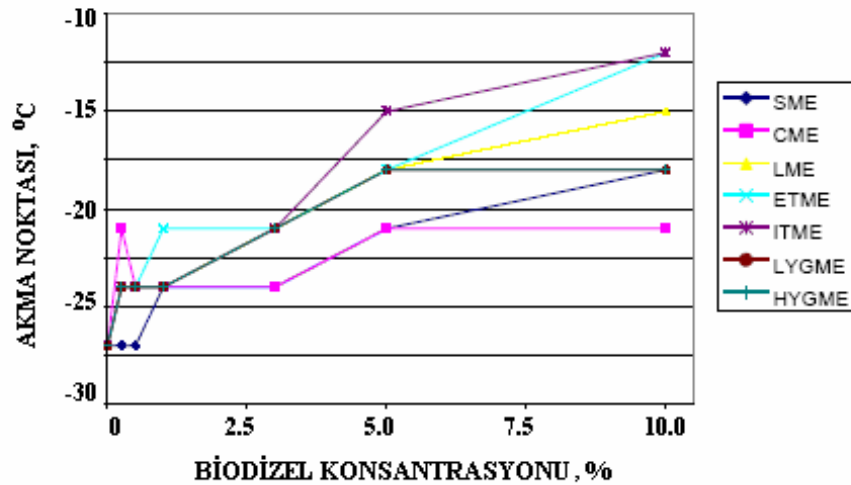
Şekil 2.5 Biodizelde katkı maddesi kullanımı; Katkı maddesi (Wintron X30) katılarak (sağdaki) ve katkı maddesi katılmadan -10°C ’de bekletilen B100 örnekleri [7]

- **Filtre tıkkama noktası (CFPP):** Bir test filtresinin ateşlenmesini sağlayacak kadar yakıt kristalleri içerdiği noktadır ve pratikte CP’den daha az kritik olan bir parametredir. Bazı üreticiler, düşük sıcaklıklardaki çalışma özelliklerini daha iyi tanımladığını düşünmektedirler.

Çizelge 2.5 Değişik kaynaklardan üretilen B100 örneklerine ait soğuk akış özellikleri (Tyson, 2004)

B100	Bulutlanma noktası (CP) (°C)	Filtre tıka noktası (CFPP) (°C)	Akma noktası (PP) (°C)
Soya Metil Esteri (SME)	2	-2	-1
Kanola Metil Esteri (CME)	-3	-4	-4
Domuz Yağı Metil Esteri (LME)	14	11	11
Yemeklik Donyağı Metil Esteri (ETME)	20	14	13
Yenilebilir Nitelikte Olmayan Donyağı Metil Esteri (ITME)	23	10	8
Düşük Serbest Yağ Asidi İçerikli Gres Yağı Metil Esteri (LYGME)	42	11	12
Yüksek Serbest Yağ Asidi İçerikli Gres Yağı Metil Esteri (HYGME)	8	1	8

Çizelge 2.5, değişik kaynaklar için B100'ün sahip olduğu soğuk akış özelliklerini göstermekte olup bu kötü özellikler nedeniyle daha çok harmanlanarak kullanımı tercih edilmektedir. Şekil 2.6 ise değişik yağ kaynaklarından elde edilen biodizelin, dizelle harmanlanma oranına bağlı olarak akma noktasında kazandığı iyileşmeyi göstermektedir.



Şekil 2.6 Harmandaki biodizel konsantrasyonunun PP'ye etkisi (Tyson,2004)

B100 enerji içeriği: B100 enerji içeriği, üretim ve harmanlama yöntemlerinden bağımsız olduğu için klasik yağ kaynağından üretilmiş biodizel örneklerinde yakıt ekonomisi, güç ve

devir özellikleri de benzer davranışlar gösterecektir (Tyson, 2004; EPA, 2002). Çizelge 2.6 ise enerji içeriği açısından biodizel ile dizel arasındaki karşılaştırmayı göstermektedir.

Çizelge 2.6 Enerji içeriği açısından biodizel ve dizelin karşılaştırılması (Anonim)

	Enerji içeriği (MJ/m ³)	Değişim (%)
Dizel yakıt	36,094	-
Hayvansal yağ kaynaklı biodizel	32,253	-10.6
Bitkisel yağ kaynaklı biodizel	33,227	-7.9

B100 kararlılığı: Yakıtların oksidasyon kararlılığı hem depolama süresince hem de yakıtın motorda sirküle olduğu sürece etkili ve önemlidir. Isıl kararlılık ise değişen sıcaklıklardaki kararlılığı ifade eder. Biodizelde yakıtın yaşlanması ve oksidasyonu; yüksek asit indisine, yüksek viskoziteye ve çökeltilerin oluşmasına bu da filtrelerin tıkanmasına sebep olur. Depolama süresince asit indisinin ve viskozitenin gözlemlenmesi yakıtın oksidasyona uğrayıp uğramadığı hakkında fikir verir. Yağ asitlerindeki yüksek doymamışlık oranı yüksek oksidasyon ile orantılıdır. Yakıtın kararlılığı doymamışlığın derecesine göre 10'un katları şeklinde azalır. Örneğin C18:1 içerikli metil esterleri C18:3 içerikli metil esterlerinden 100 kat daha karardır (Tyson, 2004).

Harmanlama: Biodizelin özgül ağırlığı 0.88 iken dizel yakıtınki 0.85'tir. Yakıtın iyi karışabilmesi için biodizel, dizel yakıt üzerine 4°C üzerindeki sıcaklıklarda eklenmelidir. Soğukta harmanlama sırasında biodizelin dizel üzerine eklenmesi, sıcakta harmanlamada ise karışımın daha fazla olan kısmın az kısım üzerine eklenmesi önerilmektedir. Eğer harmanda soğumaya bağlı olarak kristal yapılar oluşursa, harmanın tekrar normal görünümünü kazanması için bulutlanma noktası üzerine ısıtılması ve karıştırılması istenir. Biodizelin değişiklik göstermemesinin nedeni; biodizeli üretmek için kullanılan sıvı ve katı yağların dizel yakıtı üretmek için kullanılan öğeler kadar farklı olmamasıdır (Tyson, 2001; 2004).

Biodizelin depolanması ve taşınması: Depolamada ise dizelde olduğu gibi kuru, temiz ve karanlık ortam aranır. Aşırı sıcakla temastan mümkün olduğu kadar kaçınılmalıdır. Depo tank malzemesi olarak yumuşak çelik, paslanmaz çelik, florlanmış polietilen ve florlanmış polipropilen seçilebilir, beton tanklar ise tercih edilmemelidir. Bakır, çinko, bronz, kurşun, kalay gibi metallerle temas oksidasyonu arttırdığından bunların yerine alüminyum esaslı ekipmanlar tercih edilmelidir (Tyson, 2004; Bondioli vd., 2002, 2003, 2004). Biodizel ve harmanları ise 15°C ve üzerindeki sıcaklıklarda depolanmalıdır.

Tüm yakıtların belirli bir raf ömrü vardır. Bu durum B100 ve dizel ile harmanlanmış karışımlar için de geçerlidir. Hayvansal ve bitkisel kaynaklı olduğundan biodizel zaman içerisinde okside olarak bozunabilir. B100 için uygun depolama süresi 2 – 4 ay arasındadır. Bununla beraber uygun antioksidanların kullanımı depolama süresini arttırır.

Yeryüzünde depolama: B20'nin yerüstünde depolanması için *dizel*, B100'ün depolanması içinse *bitkisel yağ* depolama kuralları geçerlidir.

Yeraltında depolama: Hem B100 hem de B20 için EPA standartları geçerlidir. Soğuk iklim koşulları tercih edilir.

Emisyon değerleri: Dizel motorlar, kükürt dioksit ve partiküllerin en başta gelen üreticisidir. Karbon monoksit gazı, kapalı yerlerde insanları öldürebilmekte, azot bileşikleri ise tarım ürünlerine zarar vermekte ve binalarda aşınmalara yol açmaktadır. Havadaki hidrokarbonlar ise güneş altında azot oksit gibi değişik bileşenlerle reaksiyona girip kanser yapıcı bir tabaka oluşturabilmektedir (Tyson, 2004; Canakci, 2001; Canakci ve Van Gerpen, 2001).

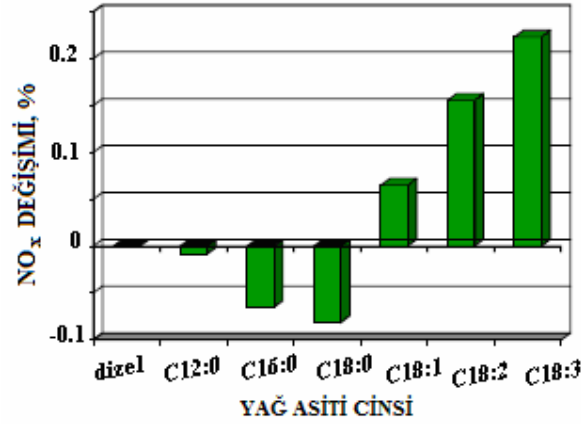
Taşıtlardan gelen kirletici emisyonlar ilk defa ABD'de ciddi olarak ele alınmış ve egzoz gazlarının içerebileceği toksik madde miktarına yasal bir sınırlama getirilmiştir. 1983 yılına gelindiğinde ise Hollanda, Kanada, Japonya ve Avusturya gibi pek çok ülke bu standartları benimsemiştir. Avrupa topluluğu ise, bu değerleri 1989 yılı içinde kabullenmiştir. Ülkemizde de emisyon değerleri sınırları belirlenmiş ve kontrol edilmektedir (Çetinkaya ve Karaosmanoglu, 2004).

CO₂ esaslı emisyonlar: Biodizel, petrol kökenli yakıtların yerini aldıkça, bunlardan kaynaklanan ve atmosfere yayılan CO₂ emisyonlarının miktarı da azalacaktır. Bitkiler gelişirken, köklerinin, gövdelerinin ve yapraklarının oluşması için havadan CO₂ alırlar. Sonra bu bitkilerin yapısındaki yağ, ekstrakte edilerek biodizel üretiminde kullanılır. Biodizel yakıldığında ise açığa çıkan CO₂ miktarı, dizel yakıtunkine göre yaklaşık %80 daha azdır. Böylece havadaki net CO₂ konsantrasyonu korunmuş olmaktadır (Tyson, 2004; EPA, 2002).

SO₂ esaslı emisyonlar: Günümüzde ısıtma amacıyla kullanılan yakıtlar 5000 ppm'den daha fazla kükürt içermektedir. Biodizelde ise asit yağmurlarına neden olan kükürt bileşenleri yok denecek kadar azdır. Dolayısıyla, biodizelin bu tür yakıtlara %20 oranında karıştırılması SO₂ emisyonlarında %20 oranında azalmaya neden olacaktır (Tyson, 2004; EPA, 2002).

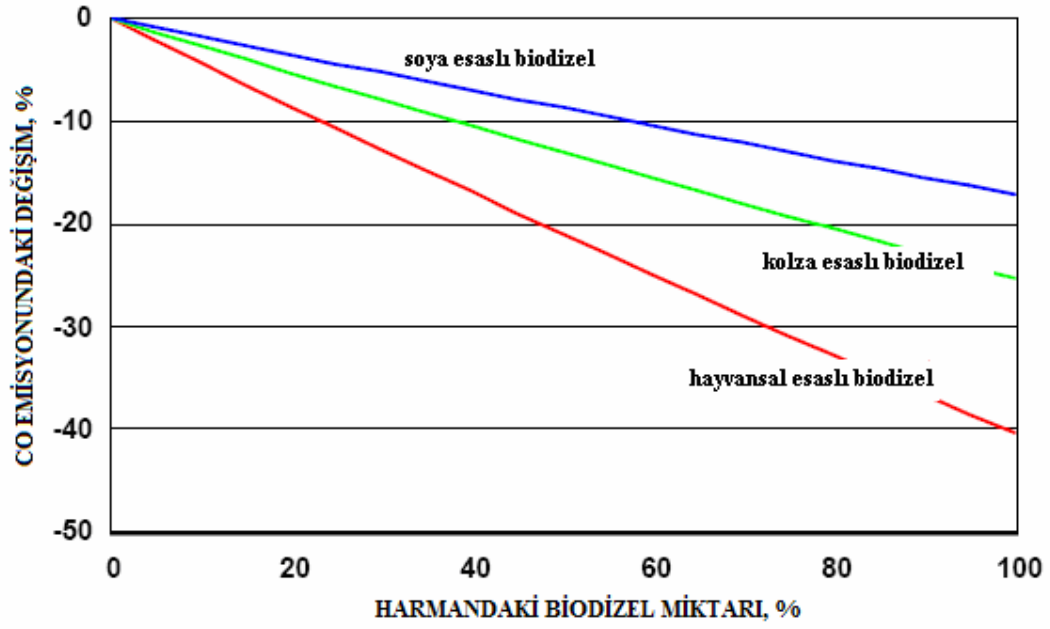
NO_x esaslı emisyonlar: Biodizel azot içermediği halde hava ile gelen azotun yüksek yanma sıcaklığındaki (genellikle T>1800K) reaksiyonu sonucu motorda NO_x oluşur ve miktarı dizel yakıtı kıyasla daha yüksektir. Harmanlanmış örneklerde ise biodizel konsantrasyonuna bağlı olarak NO_x konsantrasyonunda %15 oranında değişim gözlenebilmektedir. Bununla birlikte,

en yüksek seviyede NO_x miktarına, soya ve kullanılmış kızartma yağlarından yapılan biodizel örneklerinde ulaşılmıştır. Bu arada emisyon miktarının motorun biodizele uygunluğuna ve yakma koşullarına bağlı olarak ta değişeceği dikkate alınmalıdır (Tyson, 2004; EPA, 2002).

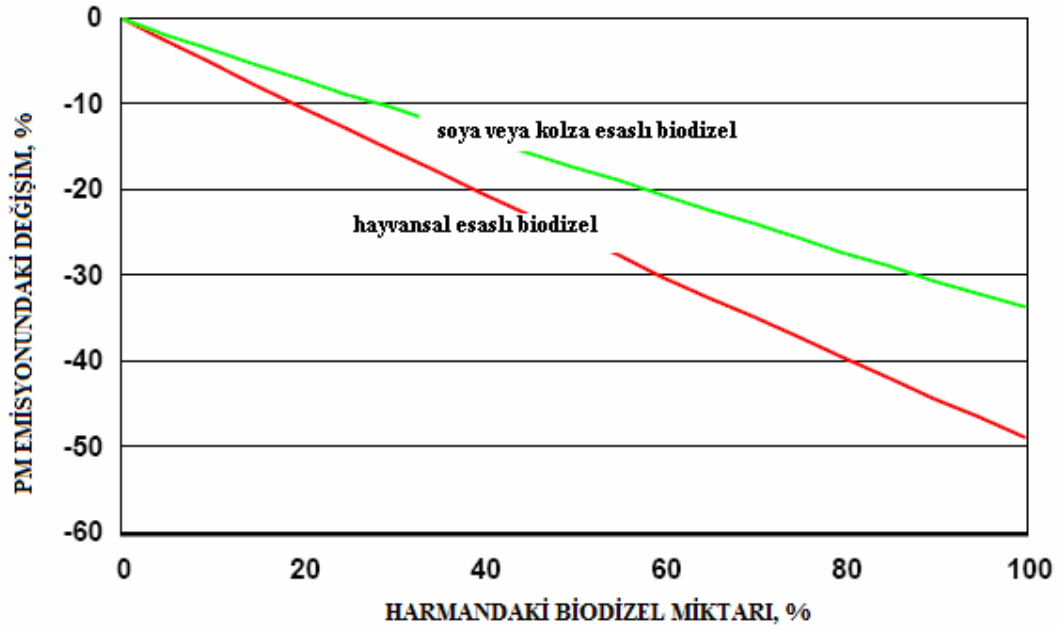


Şekil 2.7 Tek tip yağ asidinden elde edilmiş B100 kullanımında NO_x emisyonları (Tyson, 2004)

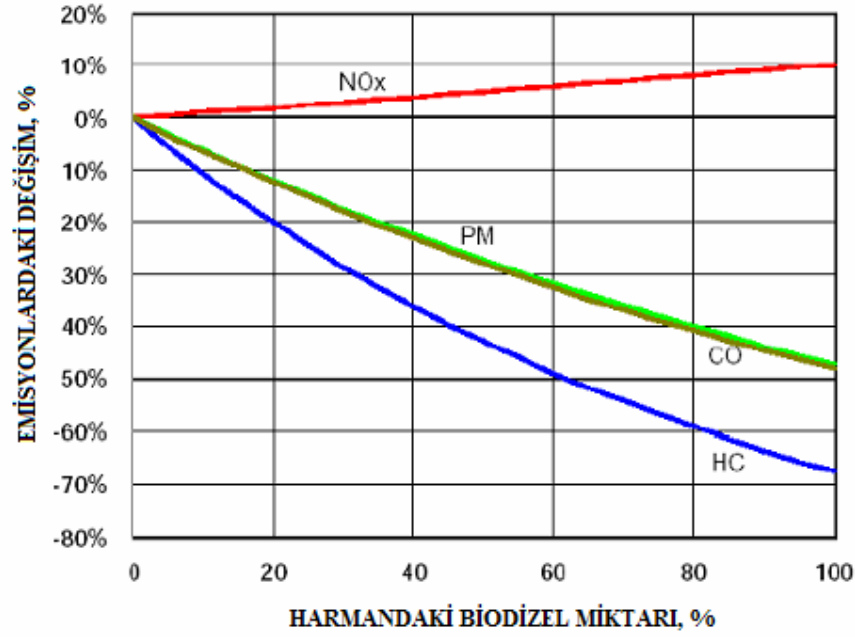
Diğer emisyonlar: Biodizel, dizel yakıtına göre daha yüksek setan sayısına sahip, aromatik içermeyen ve yapısında ağırlıkça %11 oksijen bulunduran alternatif bir yakıttır. Yakıt içerisinde oksijenin bulunması yakıtın tam olarak yanmasına izin verir ve bu da sonuçta daha az yanmamış emisyonların oluşmasına neden olur. Biodizelin bu özellikleri, egzoz emisyonlarında partikül içeriğinin (PM), yanmamış hidrokarbon (HC) ve karbon monoksit (CO) miktarının daha az olmasını sağlar, yanma sonucu oluşan CO oranı ise dizel yakıtlarinkinden %50 oranında daha azdır. Aynı şekilde biodizel havada bulunan toksik miktarını da düşürür, çünkü havadaki toksik miktarı yanmamış veya kısmi yanmış HC ve PM emisyonları ile ilgilidir. Araştırmalar, PM, HC, CO miktarlarının azalmasının biodizel üretiminde kullanılan hammaddeden bağımsız olduğunu göstermektedir (Şekil 2.8-2.9). Diğer taraftan kullanılan motorun cinsi ve biodizelin harmanlanıp harmanlanmadığı konusu, bu emisyonların miktarında değişime neden olabilir. Örneğin, B20 kullanan iki zamanlı bir motor, aşırı miktarda yağ harcamadığı sürece PM, HC ve CO miktarlarını azaltabilir (Şekil 2.10).



Şekil 2.8 CO emisyonlarına biodizel konsantrasyonunun ve kaynağının etkisi (EPA, 2002)



Şekil 2.9 PM emisyonlarına biodizel konsantrasyonunun ve kaynağının etkisi (EPA, 2002)



Şekil 2.10 Biodizel konsantrasyonunun emisyonlar üzerindeki etkisi (Tyson, 2004)

Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri:

Asit İndisi (EN 12634): Yakıtta mevcut olan reaksiyona girmemiş yağ asitlerinin veya asit kalıntısının bir göstergesidir. Asit indisinin artması yakıtın oksidatif bozunmaya uğradığı konusunda da ipucu verir. Dolayısıyla asit indisi kalitenin bir göstergesidir (Tyson, 2004; Kinast, 2003). Asit indisi 0.8'den büyük olan yakıtlar; pompa ve filtrelerin ömrünü kısaltır (Tyson, 2004).

Serbest ve Toplam Gliserin: Yağların reaksiyon koşullarına bağlı olarak biodizele tam olarak dönüşmemesi halinde gliserin miktarı yüksek olacağı gibi (Tyson, 2004) reaksiyonda oluşan gliserinin tam olarak uzaklaştırılamaması da toplam gliserin miktarının yüksek olmasına neden olur. Eğer serbest ve toplam gliserin miktarı yüksek ise depolama tankı, yakıt sistemi ve motorun yanma performansında problemler söz konusu olabilir.

Su ve Kalıntı Miktarı: Yakıt içerisinde kalan su ve kalıntı miktarını gösterir. İzin verilen limit, petrol kökenli dizel ile aynı seviyedir. Üretim sırasındaki kötü kurutma teknikleri, depolama ve taşıma sırasında su ile temas durumu B100'ün kolaylıkla limit değerler dışına çıkmasına neden olur. Yakıt içerisindeki fazla miktardaki su, korozyona neden olur ve mikroorganizmaların gelişmesi için ortam yaratır. Yakıt oksidasyonu ve kalıntı miktarı artar. Dolayısıyla depolama sırasındaki oksidasyonun tespiti için bu test, asit sayısı ve viskozite değerleri ile birlikte kullanılır (Tyson, 2004).

Minimum Viskozite: Bazı motorlarda enjeksiyon pompası ve sızıntıdan kaynaklanan güç kayıpları için gerekli olan minimum viskozite değeridir. Maksimum viskozite ise enjeksiyon sistemine göre belirlenmektedir. Yüksek viskozite yakıtta zayıf yanma özelliklerine, bu da kalıntı oluşumuna neden olur. ASTM D 975'e göre maksimum kabul edilebilir viskozite 2 nolu dizel için $4.1 \text{ mm}^2/\text{s}$ 'dir (40°C) (Tyson, 2004).

Sülfatlı Kül İçeriği: Numunenin yanmasından sonra kalan külün tayin edilmesi ile elde edilir. Külün varlığı, safsızlığın ve kirlenmenin (daha fazla miktarda katalizör kalıntısının) bir göstergesidir. ASTM D975 tarafından maksimum kabul edilebilir değer, farklı kaynaklı birçok biodizel tarafından kolaylıkla karşılanabilen %0.01 kül içeriğidir (Kinast, 2003).

Bakır Korozyonu: Yakıtların çeşitli metalleri korozyona uğratma derecesinin bir ölçüsüdür. Ölçülen değerler arasında biodizel en düşük koroziyona sahiptir ve bu, kullanım sırasında herhangi bir probleme yol açmayacağına bir göstergesidir. Serbest yağ asitlerinin fazla olması veya kalan asit miktarının fazla olması bu testte yanıltıcı sonuçlar elde edilmesine neden olabilir. Bu nedenle, biodizelin gerçek değeri görmeyi engelleyen bileşenleri içermediğinden emin olmak için D664-Asit indisi gibi testler de beraberinde yapılmalıdır.

Fosfor Miktarı: Fosfor katalitik dönüştürücülere zarar verebilir. Bu nedenle fosfor miktarı 10 ppm ile sınırlandırılmıştır (Tyson, 2004).

Setan Sayısı: Setan, basınç altında çok kolay tutuşabilen alkan molekülü olup setan sayısı "100" olarak kabul edilmektedir. Dizel yakıt içerisindeki diğer tüm hidrokarbonların setan sayısı basınç altında tutuşabilirliklerine göre belirlenmiştir. Dizel yakıt içerisinde farklı setan sayısına sahip birçok hidrokarbon olduğundan, dizel yakıtın setan sayısı kendisini oluşturan bileşenlerin setan sayısının ortalamasıdır. Bu test, dizel yakıtın tutuşma zamanını gösterir. Motor performansı açısından önemlidir. Yüksek setan sayısı, yakıtın enjeksiyonundan sonra tutuşma süresinin kısalığını gösterir, motorun vuruntulu çalışmasını azaltır ve daha düşük sıcaklıklarda tutuşmanın gerçekleşmesini sağlar. Aynı zamanda sis oluşumunu minimize etmeye yardımcı olur. No 2 dizel yakıtların setan sayısı 40–50 arasındadır, biodizel daha yüksek setan sayısına sahiptir, bu da dizelle harmanlanması halinde çalışma şartlarında iyileşme sağlar. Donyağı daha yüksek setan sayısına sahip olmakla birlikte pratikte birçok problemin oluşmasına neden olur. D975'te istenilen minimum kabul edilebilir setan sayısı 40 olup biodizel için uygundur (Tyson, 2004; Kinast, 2003).

Alevlenme ve Yanma Noktaları: Alevlenme noktası, ısıtıldığı zaman sıvı yakıt üzerinde oluşan buharların herhangi bir alevle kısa süreli temasında tutuşabileceği en düşük sıcaklık derecesi olarak tanımlanır. Bu değer, motorun çalışması ile ilgili olmayıp yakıtın depolanması ve yangın tehlikesi oluşturması açısından önemlidir. Dizel yakıtlarının en düşük alevlenme noktası 65°C iken esterlerinki daha yüksektir ($>110^\circ\text{C}$). Bu özellik esterlerin kullanım,

taşıyım ve depolanmasında daha güvenli bir yakıt olmasını sağlar. “Yanma noktası” ise yakıt buharlarının bir alevle teması sonucu tutuşması ve en az 5 saniye sürekli bir alev oluşturması için gerekli en düşük sıcaklıktır. Dizel yakıtları için müsaade edilen en düşük yanma noktası, minimum alevlenme noktasından 15-25°C kadar daha yüksektir. Sıvı bir yakıtın yanabilmesi için, bu yakıtın buharı ile havanın belirli oranları dahilinde karışmış olması gerekir.

Sonuç olarak söylemek gerekirse biodizel kullanımında üretimden kaynaklanan pek çok özelliğin dikkate alınması gereklidir, bunlar Çizelge 2.7’de kısaca özetlenmiştir.

Çizelge 2.7 Biodizelin sahip olduğu özelliklerin kullanımda etkileyeceği özellikler (Singh, 2004)

Parametreler	Etki alanı
Asitlik	Korozyon özellikleri Soğukta kararlılık Hidrolik kararlılık Yanmaya karşı direnç Termal kararlılık
Kısmi ester (yüksek hidroksil değeri)	Soğukta kararlılık Termal kararlılık Korozyon özellikleri Hidrolik kararlılık
Serbest monoalkol	Alevlenme noktası
Serbest polialkol	Çözünmeyen bileşenlerin oluşumu
Serbest metil esterler (poliester içerisinde)	Düşük viskozite Yanmaya karşı direnç Termal kararlılık
Kalıntı katalizör	Sabun oluşumu Çözünmeyen bileşenler Hidrolik kararlılık Termal kararlılık Oksidasyon kararlılığı

3. BİODİZEL ÜRETİM TEKNOLOJİLERİ

Biodizel üretimi konusunda ülkelerin sahip oldukları alt yapıya ve hammadde kaynağına bağlı olarak adı geçen Mikroemülsiyon, Piroliz, Esterleştirme, Hidroliz vb. birçok yöntem (bkz. EK 1) mevcut olmasına rağmen dünya çapında ticari olarak kabul görmüş tek yöntem Transesterifikasyondur (bkz. EK 2, 3). Bu nedenle bu bölümde daha çok Transesterifikasyon yönteminin özellikleri ve son araştırmalara yönelik sonuçlar üzerinde durulacaktır.

3.1 Transesterifikasyon

Bitkisel yağın küçük molekül ağırlıklı alkolle bir katalizör eşliğinde gliserin ve yağ asidi esteri oluşturmak üzere reaksiyona girmesini içeren bir yöntemdir. Bitkisel yağ olarak genellikle kanola, ayçiçek, soya ve kullanılmış kızartma yağları kullanılırken alkol olarak metanol, katalizör olarak ise daha çok alkali tipte olanlar (sodyum veya potasyum hidroksit) tercih edilmektedir. Transesterifikasyon, pek çok parametrenin bir arada kontrol edilmesini gerektiren bir yöntemdir. Dolayısıyla, kullanılan yağın serbest yağ asidi ve su içeriği, katalizör cinsi ve miktarı, alkol/yağ oranı, karıştırma etkinliği (karıştırıcı tipi, karıştırma süresi vb.), fazların ayrılma süreci ve ortamın özellikleri, yıkama ve kurutma süreçleri olmak üzere prosesle ilgili bu parametreler; yöntemi son derece karmaşık bir hale getirmekte, süreci yavaşlatmakta ve saflaştırma adımları için çok fazla miktarda su kullanılmasına neden olmaktadır. Yine de ticari olarak en çok tercih edilen biodizel üretim teknolojisi olma özelliğini korumaktadır.

3.1.1 Reaksiyon mekanizması

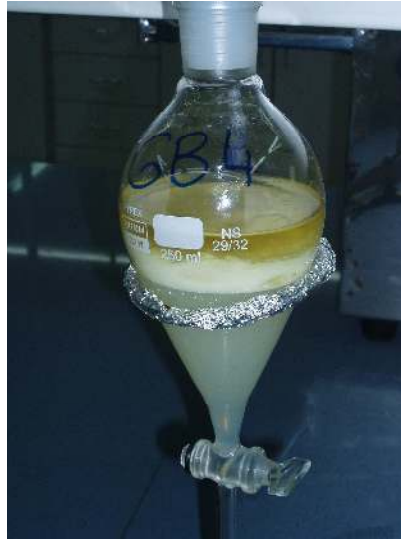
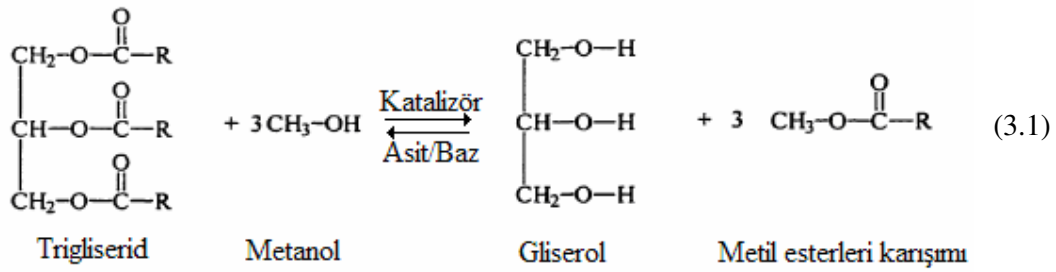
Bitkisel ve hayvansal yağlar farklı aroma içeriğine ve renge sahip olmalarına karşın kimyasal açıdan birbirlerine çok benzerler. Bunlar genellikle, C12-C20 gibi doymuş veya doymamış yağ asitleri tarafından esterleştirilmiş olan üç hidroksil grubundaki gliserol esterleridir. Bu trigliseritler; yüksek viskoziteli yağların viskozitesini düşürmek üzere transesterifikasyona uğrattılırlar. Aksi takdirde yüksek viskozite; enjektörlerde koklaşmaya, yağ halkasında yapışmalara, yağlama yağında kalınlaşmaya neden olabilir. Yüksek viskozite, aslında yağın molekül ağırlığının bir sonucudur. Transesterifikasyonla, yağın molekül ağırlığı, buna bağlı olarak da viskozitesi de düşürülmüş olur (Chi,1999; Karaosmanoglu, 1999).

Metanol ortamında transesterifikasyon reaksiyonuna ait toplam kimyasal denge, Eşitlik 3.1’de görüldüğü gibi gerçekleşse de aslında reaksiyon, yeni bir alkol ve ester oluşturmak üzere ester ve alkol arasında alkoksit grubunun yer değiştirmesini kapsayan,

1. digliseritlerin oluşumu,
2. monogliseritlerin oluşumu,

3. gliserin oluşumu,

gibi bir seri ardışık ve tersinir adımlardan oluşur. Reaksiyon sonucunda dinlenmeye alınan karışımdaki gliserin, yerçekiminin etkisiyle yavaşça reaksiyon kabının dibine çökmeye başlar (Chi, 1999). Az miktarda alkol ve bir miktar da monogliserit içeren gliserince zengin bu alt faz, ileri düzeyde saflaştırma için ayrılır. Esterce zengin üst faz ise az miktarda gliserin, reaksiyona girmemiş alkol, katalizör ve mono-, di- ve trigliseritleri içerebilir. Bu fazdan fazla alkol, vakum distilasyonu ile uzaklaştırılırken esterce zengin faz, pH'ı 7 civarında olan su ile yıkamaya alınır. Bu aşamada gözlenen sabun oluşumu ise istenmeyen bir durum olup yıkama aşamasının uzamasına neden olur (Şekil 3.1). Son yıllarda ise kuru yıkama metotları geliştirilmiştir (bkz.EK 4).



Şekil 3.1 Yıkama sırasında ara fazda gözlenen sabun oluşumu (Foto: Akgün, 2005)

3.1.2 Proses değişkenleri

Transesterifikasyonda reaksiyon süresi ve dönüşüm üzerinde en çok etkili olan değişkenler ana başlıklar halinde aşağıdaki gibi sıralanabilir (Srivastava ve Prasad, 2000) :

- Reaksiyon sıcaklığı,
- Alkol cinsi ve alkol/yağ molar oranı,
- Katalizör cinsi ve konsantrasyonu,
- Karıştırma etkinliği,
- Reaktanların saflığı,
- Reaksiyon süresi.

Reaksiyon sıcaklığı: Reaksiyon hızı, reaksiyon sıcaklığından son derece etkilense de gerektiği kadar uzun süre beklenildiği takdirde, reaksiyon oda sıcaklığında da tamamlanabilmektedir. Ticari uygulamalarda reaksiyon daha çok atmosferik basınçta metanolün kaynama noktasına yakın sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir (60–70°C arası). Sıcaklıktaki artış, belirli bir noktadan sonra dönüşümü negatif etkilemekle birlikte (Srivastava ve Prasad, 2000) maksimum ester oluşum verimi; 60-80°C sıcaklık aralığı ve 6:1 alkol/yağ molar oranında elde edilmektedir. Bununla birlikte bu olası reaksiyon şartları, yağdaki serbest yağ asitlerinin uzaklaştırılmasını veya ön esterleşme reaksiyonunu gerektirmektedir. Eğer reaksiyon yüksek basınç (9000 kPa) ve sıcaklıkta (240°C) gerçekleştirilecekse bu ön işlemlere gerek duyulmaz çünkü bu şartlar altında, esterleşme ve transesterifikasyon aynı anda gerçekleşir.

Alkol cinsi ve alkol/yağ molar oranı: Alkolün yağ içerisindeki çözünürlüğü, alkolün içerdiği alkil grubunun boyutuna ve reaksiyon sıcaklığına göre değişir. Örneğin, metanolün yağ içerisindeki çözünürlüğü oda sıcaklığında oldukça düşük olduğu için reaksiyonun başlatılması ancak etkin bir karıştırma ile mümkün olabilir. Diğer taraftan, metanol, ticari boyutta en çok kullanılan alkoldür. Ester veriminde etkili olan diğer bir değişken ise alkol/yağ molar oranıdır. Transesterifikasyonun stokiometrisi 3 mol yağ asidi esteri ve 1 mol gliserin elde edebilmek için 1 mol trigliserit 3 mol alkol gerektirir. Transesterifikasyon reaksiyonunun yönünün sağ tarafa kayması için alkol fazlası kullanmak veya reaksiyon karışımındaki ürünlerden birini uzaklaştırmak gerekir. %100 fazla metanol kullanıldığında, reaksiyon hızı en yüksek değerine ulaşır. Ticari boyutta genellikle %98'den daha yüksek oranlarda metil ester oluşumu elde edebilmek için 6:1 molar oranı kullanılmaktadır (Srivastava ve Prasad, 2000; Chi, 1999). Aslında bu oran, kullanılacak katalizörün çeşidine göre de değişmektedir. Freedman ve ark. (1986), yaptıkları çalışmalarda asit katalizör kullanıldığında 30:1 molar oranında soya

yağı/butanol gerekirken, aynı dönüşüm için baz katalizörlüğünde 6:1 molar oranının yeterli olduğunu görmüşlerdir (Ma ve Hanna, 1999).

Tomasevic ve Siler-Marinkovic (2003), kızartma yağı kullandıkları çalışmalarında molar oranın ve katalizörün ester dönüşümü üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Yağın %1.5; %1 ve %0.5 oranlarına karşılık gelen miktarlardaki NaOH ve KOH katalizörlüğünde, 4.5; 1.6 ve 1.9:1 alkol:yağ molar oranlarında 25°C’de ve 30 dak. süresince ester dönüşümünü incelemişlerdir. Sonuçta, molar oranın reaksiyon üzerine etkisinin katalizörden çok daha fazla olduğu görülmüştür (Çanakçı ve Özsezen, 2005).

Katalizör cinsi ve konsantrasyonu: Reaksiyonu hızlandırmak amacıyla baz, asit veya biokatalizör kullanılabilir. Bazik katalizörler genellikle NaOH, KOH, karbonatları ve metoksit, etoksit, propoksit ve bütoksit gibi sodyum ve potasyum alkoksitleri içerir. Sodyum hidroksit, ekonomik olması ve kolay bulunabilirliği nedeniyle en yaygın kullanılan katalizördür. Bazik katalizörlü transesterifikasyon, asidik katalizörlü olandan daha hızlıdır, hatta metanol ortamında yapılan bir reaksiyonda bu hızın 4000 kat olduğu tespit edilmiştir. Hem hız etkisi hem de bazik katalizörlerin ekipmanlarda daha az korozyon etkisinin olması, ticari üretimlerde de bazik katalizör kullanımını arttırmaktadır (Ma ve Hanna, 1999; Khan, 2002; Ebiyira vd., 2005). Transesterifikasyonda kullanılacak katalizör tipi ve miktarı yağa ve içerdiği serbest yağ asidi miktarına (bkz. EK 5) bağlı olarak hesaplanır. %0.5-1 Aralığındaki alkali katalizör konsantrasyonu, yağın esterlere dönüşümünü %94-99 arasında gerçekleştirirken daha fazla katalizör ilavesinin dönüşüme herhangi bir katkısı olmaz. Sadece reaksiyon ortamından uzaklaştırma konusunda ekstra maliyet getirir. Bunun nedeni ise fazla katalizörün yağ asitleri ile birleşerek sabun oluşturmasıdır.

Katalizörleri, homojen ve heterojen katalizörler olmak üzere iki sınıfta toplamak da mümkündür. Homojen katalizörler, ticari olarak daha fazla kullanılan NaOH, KOH gibi katalizörlerdir. Bugüne kadar üzerinde birçok deneme yapılan ve ekonomik açıdan tercih gören bu katalizörlerin kullanımı, beraberinde saflaştırma basamaklarını ve reaksiyonun sonlandırılması için nötralizasyon adımının gerçekleştirilmesini de getirdiği için son zamanlarda heterojen katalizörlerin kullanımına doğru araştırmalarda artış olmuştur (Vicente vd., 2004). Heterojen katalizör kullanımı aslında;

- atık/yan ürün oluşumunda azalma,
- katalizör maliyetlerinden tasarruf (tekrar kullanılabilir özellikleri vardır),
- reaktör hacminde artış,
- daha küçük ısı değiştirici alanları (indirgenmiş maliyet),
- otomasyon kolaylığı,

- başlangıç ve işletme maliyetlerinde azalma,
- kimyasal depolama alanında azalma (katalizör, nötralize etmek için kullanılan belirteçler vb.),

vb. avantajları da beraberinde getirir. Ayrıca dolgulu yatak tipi reaktörlerde sürekli sistem biodizel üretimine uygundurlar.

Zajdlewicz (2001) yaptığı araştırmalarda CaCO_3 (alkolde çözünmez), ZSM5 (asidik karakterde), Zeolit Y, Valfor (otokatalitik etkiye sahip), Beta Zeolit, MCM-41 vb. katalizörlerin özelliklerini denemiş ve biodizel üretimi için ümit verici olduklarını görmüştür.

Karıştırma etkinliği: Transesterifikasyon reaksiyonunda, reaktanlar önce iki faz oluşturur. Reaksiyon difüzyon kontrollüdür ve fazlar arasındaki zayıf difüzyon, düşük reaksiyon hızına neden olur. Bu aşamada karıştırmanın önemi büyüktür. Metil ester oluşurken reaktanlar çözücü gibi davranır ve tek fazlı bir sistem oluşturur. Bu aşamada ise karıştırmanın etkisi azalmaya başlar. Karıştırmanın transesterifikasyon kinetiği üzerindeki etkisini anlamak, prosesin tasarımı ve ticarileşmesi açısından son derece önemlidir (Ma ve Hanna, 1999).

Son yıllarda ise araştırmacılar, yağ ve metanolün kolaylıkla karışabilirliğini arttırmak amacıyla polar olan metanol ve apolar olan trigliseritleri çözebilen bir yardımcı çözücü (co-solvent) kullanımına yönelmişlerdir. Örneğin, Mao (1995) soya yağının bazik katalizör ortamında metanolizinde yardımcı çözücü olarak THF ve 1,4-dioksanın etkisini araştırmış ama sonra çalışmalarına kaynama noktasının düşük olmasından dolayı THF kullanımıyla devam etmişlerdir. Sonuçta, katalizör olarak ağırlıkça %1 NaOH kullanılan ve 6 dakika süren deneylerde, THF varlığında 20°C 'de %84; THF kullanılmadığı durumda 32°C 'de %64 verime ulaşılmıştır. Ayrıca reaksiyon sonucunda oluşan gliserinin uzaklaştırılması için THF kullanılmayan durumda 16-18 saat beklenirken THF'li durumda bu süre, THF ve gliserin arasında oluşan hidrojen bağlarından dolayı sadece 4 saate inmiştir.

Reaktanların saflığı: Yağ içerisindeki safsızlıklar dönüşüm oranlarını etkiler. Örneğin, aynı şartlar altında, ham yağ kullanıldığında %67-84 ester dönüşümü elde edilirken rafine yağ kullanımında beklenti %94-97 seviyesine ulaşır. Benzer etki, yağ içerisindeki serbest yağ asitlerinin varlığının katalizörün aktifliğini etkilemesi nedeniyle atık yağ kullanıldığı zaman da yaşanmaktadır. Diğer taraftan, yüksek sıcaklık ve basınç ortamında çalışıldığında bu problem kendiliğinden ortadan kalkar (Ma ve Hanna, 1999).

Transesterifikasyon yöntemi ile biodizel üretiminde, kullanılan yağ ve alkol su içermemelidir (Komers vd., 2001). Reaksiyon sırasında yağ içerisinde su bulunması, serbest yağ asidi içeriğinin yüksek olmasından daha fazla negatif etkiye sahiptir (Çizelge 3.1-3.2) (Kulkarni ve

Dalai, 2006). Su, ortamda bulunan katalizörü kullanarak sabun oluşumuna neden olur ve reaksiyon verimini düşürür. Ayrıca üründe meydana gelen bu sabun oluşumu reaksiyon sonunda yıkama aşamasının daha zor hale gelmesine neden olmaktadır. Ortamdaki su miktarı %0.06 seviyesinin altında olmalıdır (Kusdiana ve Saka, 2004).

Çizelge 3.1 Asit katalizörlü reaksiyonda FFA ve su içeriğinin verim üzerindeki etkisinin karşılaştırılması (Kulkarni ve Dalai, 2006)

	molar oran (metanol:yağ)	katalizör (%H ₂ SO ₄)	FFA (%)	sıcaklık (°C)	süre (h)	su (%)	dönüşüm (%)
FFA etkisi	6:1	3	5	60	96	0	90
			10				88
			15				80
			20				73
			33				60
Su etkisi	6:1	3	0	60	96	0.1	92
						0.5	90
						1	82
						3	32
						5	5

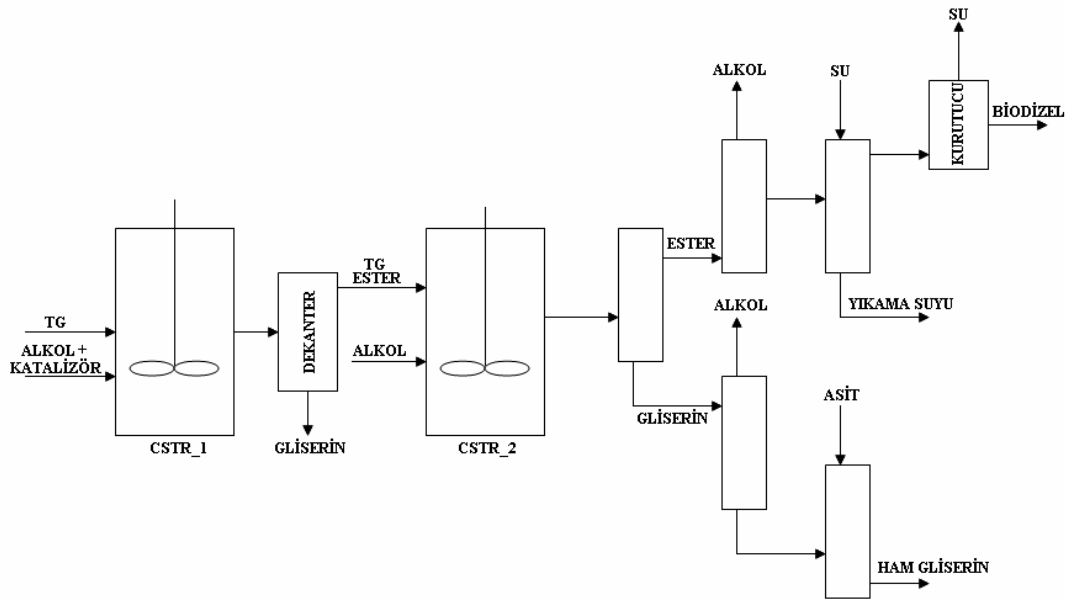
Çizelge 3.2 Bazik ve asidik katalizör ortamında üretilmiş metil ester dönüşümünün süperkritik metanol ortamında üretilenlerle karşılaştırılması (Kusdiana ve Saka, 2004)

Bitkisel yağ	FFA içeriği (%w/w)	Su içeriği (%w/w)	Metil ester dönüşümü (%w/w)		
			Bazik ortamda	Asidik ortamda	Süperkritik metanol ortamında
Kolza yağı	2.0	0.02	97.0	98.4	98.5
Hurma yağı	5.3	2.1	94.4	97.8	98.9
Kullanılmış kızartma yağı	5.6	0.2	94.1	97.8	96.9
Atık hurma yağı	20.0	61.0	Reaksiyon yok	Reaksiyon yok	95.8

Reaksiyon süresi: Dönüşüm, reaksiyon süresi ile artar. Freedman vd. (1984), 6:1 alkol/yağ molar oranı ile 60°C’de ve %0.5 sodyum metoksi katalizörlüğünde fıstık, pamuk, ayçiçek ve soya yağlarının transesterifikasyonunu karşılaştırmalı olarak incelemişlerdir. Soya ve ayçiçek yağları için 1 dakika sonra yaklaşık %80 dönüşüm elde edilirken 1 saat sonunda yağların tümü için dönüşüm miktarı aynı olmuştur (%93-98). Ma vd. (1998), sığır yağının reaksiyon süresini metanol ortamında incelemişlerdir (Ma ve Hanna, 1999). Sığır yağının metanol

içerisinde karışması ve dağılımı nedeniyle ilk dakikada reaksiyon hızı çok yavaş olmasına rağmen 1-5'inci dakikalar arasında reaksiyon çok hızlı gerçekleşmektedir. Metil ester oluşumu ise başlangıçta yavaş olmasına rağmen ve maksimum seviyeye 15'inci dakikada ulaşmıştır. Bu aşamada di- ve mono- gliserit miktarı yüksektir, daha sonra azalmıştır. Sonunda monogliseritlerin miktarı digliseritlere göre daha fazla olmuştur (Ma ve Hanna,1999).

Reaksiyonun tipi: Dört milyon L/yıl'dan daha küçük kapasiteler için kesikli sistem çalışmak daha uygundur. Kesikli sistemler ayrıca, hammadde değişikliğini içeren durumlarda, sunduğu esnek çözümler nedeniyle prosesin bu hammaddeyi kullanıma alma aşamasının daha çabuk gerçekleşmesine neden olur. Sürekli sistemlerin tek farkı ise yüksek hacimli ayırma sistemlerini de içermesidir. Bununla birlikte ticari olarak kullanımda olan hibrit sistemler de mevcuttur (Şekil 3.2).

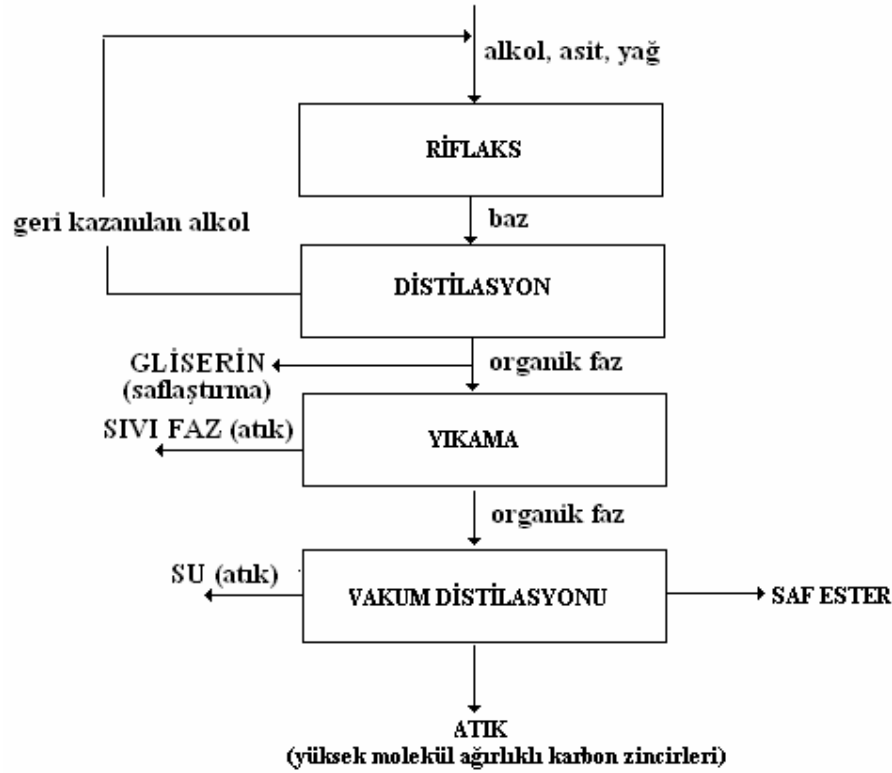


Şekil 3.2 Hibrit sistem modeli (Van Gerpen vd., 2004)

3.1.3 Katalizör(lü)süz ortamlarda biodizel üretimi

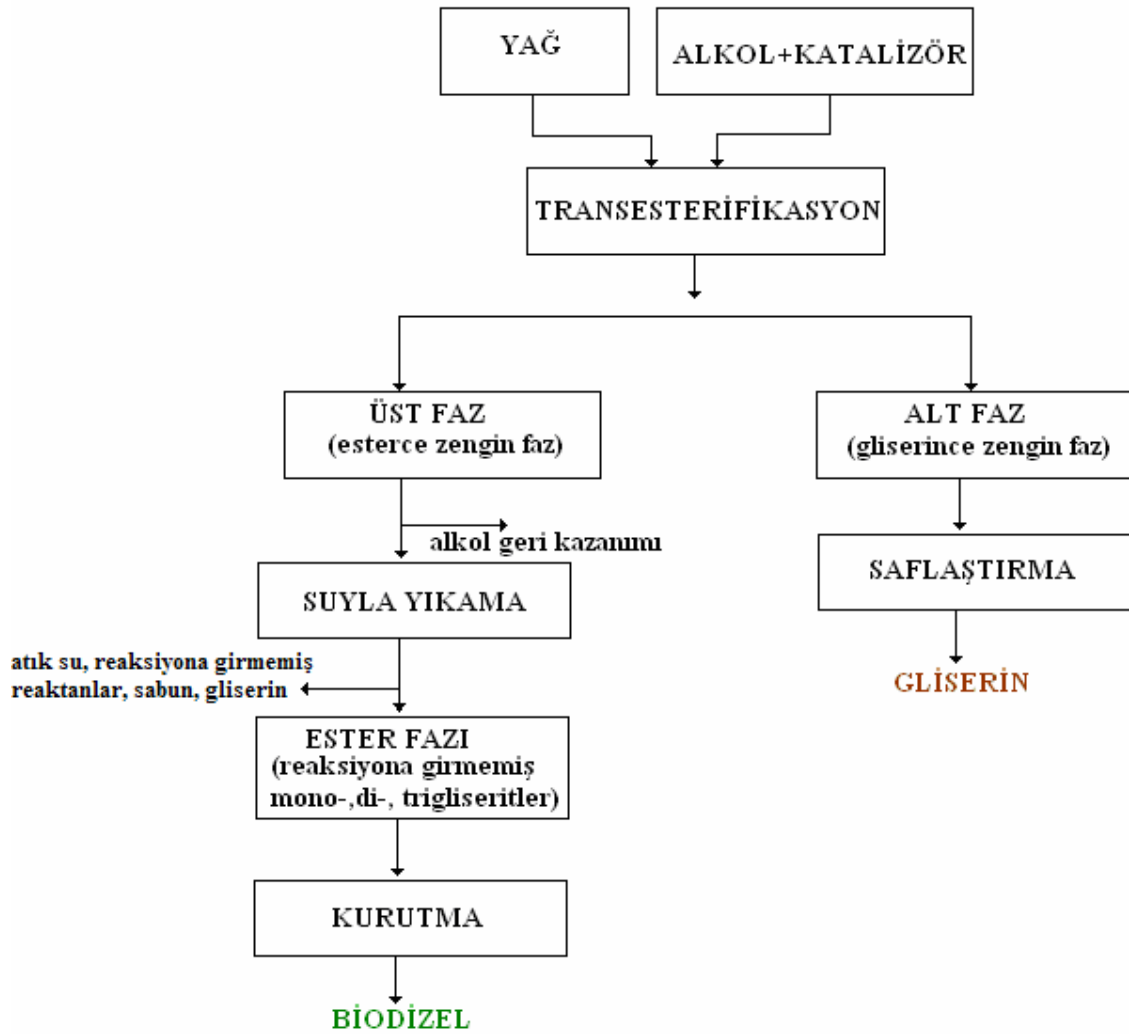
Asidik katalizör ortamında transesterifikasyon: Her ne kadar kullanılacak bazik katalizör miktarı, asitlik derecesine bağlı olarak değişse de hammaddenin düşük kalitede olduğu veya yüksek serbest yağ asidi içerdiği durumlarda katalizör kolaylıkla nötralize olur. Bu da sabun oluşumunu ve zincirleme olarak viskozitedeki artışı, jel oluşumunu veya gliserinin ayrılmasındaki zorlukları beraberinde getirdiği için asidik katalizör (sülfürik asit veya hidroklorik asit) kullanımı tercih edilmelidir (Chi, 1999). Aslında asidik katalizör kullanılan

transesterifikasyon reaksiyonları, bazik olanlardan hem daha yavaştır hem de farklı bir yol izlenir (Şekil 3.3).



Şekil 3.3 Tipik bir asidik katalizör kullanımı içeren reaksiyon akış şeması (Chi, 1999)

Bazik katalizör ortamında transesterifikasyon: Bitkisel yağlardan veya hayvansal yağlardan alkil esterlerinin oluşturulmasında bazik katalizör kullanımı hem reaksiyonu hızlandırır hem de reaksiyon *ekzotermik* olarak gerçekleştiği için daha düşük çalışma koşullarına ihtiyaç duyulur (Zhou vd., 2003; Zhou, 2000). *Ekzotermik* terimi, aslında reaksiyonun ilk dakikaları için geçerli olup alkol ve katalizör karışımına yağın eklenmesinden sonra aniden 1-2°C'lik sıcaklık artışı ile gerçekleşir, 4-5 dakika sonra sıcaklık, orijinal reaksiyon sıcaklığına döner ve reaksiyon süresince de sabit kalır. Asit katalizör kullanıldığında ise sıcaklık yaklaşık 100°C üzerindedir (Chi, 1999). Ayrıca, bazik katalizör eşliğinde iken reaksiyon; düşük serbest yağ asidi içeriğinde (<0.5%) ve susuz ortamda (<0.3%) daha iyi ilerler. Ucuz oldukları için de ticari proseslerde geniş uygulama örnekleri vardır (Chi, 1999). Şekil 3.4, tipik bir bazik katalizör kullanımını içeren reaksiyon akış şemasını göstermektedir.

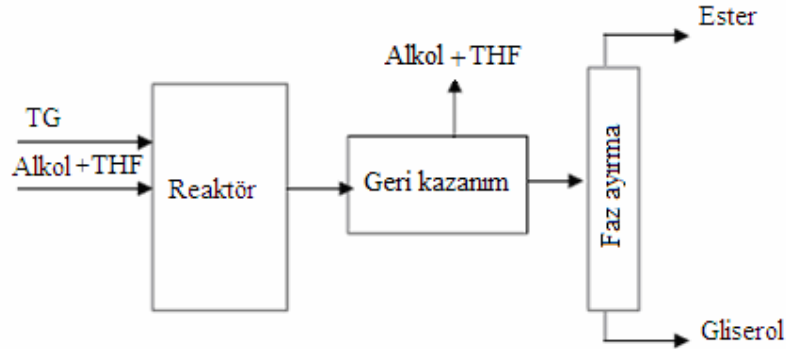


Şekil 3.4 Tipik bir bazik katalizör kullanımı içeren reaksiyon akış şeması (Chi, 1999)

Biokatalizör ortamında biodizel üretimi : Biokatalizörler genellikle lipaz enzimi olup ticari olarak kullanılanları PS 30, Amano CE ve Novozym 435'tir (Kann vd., 2002). Lipaz enzimler, oda sıcaklığında ve kalıntı katalizör oluşturmada reaksiyonu gerçekleştirmek gibi bir avantaja sahiptir. Biokatalizörler tekrar kullanılmak üzere geri kazanılabilir veya bir substrata tutuklandırılabilir. Biokatalizör ortamında gerçekleştirilen reaksiyonlar çok özel koşullar gerektirir. Reaksiyon oldukça yavaştır, süre 4-40 saat arasında değişmektedir. Reaksiyon sonucunda elde edilen ürün, genellikle ASTM standartlarını karşılamamaktadır fakat esterleşmenin daha kolay gerçekleştiği ve verimin daha iyi olduğu görülmektedir. Reaksiyona girmeyen serbest yağ asitleri bir sonraki transesterifikasyonda sabun olarak veya bazik sıyrma ile ayrılabilir (Van Gerpen vd., 2004). Du vd. (2003) soya yağından lipaz katalizörlüğünde biodizel üretimi üzerine yaptıkları çalışmalarında katalizörün kesikli sistem ve kısa süreli reaksiyonlarda etkili olduğunu fakat reaksiyon süresinin artmasıyla

enzim aktivitesinin hızla düştüğünü görmüşlerdir. Ayrıca metanol/yağ molar oranı ve gliserinin biokatalizör ortamındaki reaksiyonlar üzerinde etkili olduğu görülmüştür. Oluşan gliserin lipaz enzimi tarafından absorbe edilmekte ve enzimin aktivitesini kaybetmemesi için absorbe edilen gliserinin uzaklaştırılması gerekmektedir, bunun için kullanılabilir en iyi çözücü ise sudur. Bununla beraber bilindiği gibi su, biodizel üretiminde istenmeyen bir çözücü olup, fazla suyun da ortamdan uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu çalışmalarında kesikli sistemde enzim için en uygun çözücünün izopropanol, optimum metanol/yağ oranının 4:1, sıcaklığın ise 40–50°C arasında olduğunu görmüşlerdir (Du vd., 2003).

BIOX Prosesi: Reaksiyon süresinin kısaltılmasını, alkolün trigliserit fazı ile tam karıştırılmasını ve yardımcı çözücü kullanımını esas alan bir prosestir. En çok kullanılan yardımcı çözücü tetrahidrofuran (THF) olup sonuçta 30°C gibi düşük sıcaklıklarda 5-10 dakika arasında değişen kısa reaksiyon sürelerinde, katalizör ve su içermeyen ester/gliserin fazı elde edilebilmektedir. Reaksiyonun tamamlanmasından sonra fazla alkol ve kaynama noktası metanole yakın olan THF ise geri kazanılarak tekrar kullanılmaktadır (Şekil 3.5). Yan ürün olarak elde edilen gliserin ise %90'ın üzerinde bir saflıktadır.



Şekil 3.5 BIOX Prosesi (Van Gerpen vd., 2004)

Katalizörsüz biodizel üretimi : Katalizör kullanımı olmadan biodizel üretimi süperkritik alkol ortamında mümkündür ve bu son zamanlarda üzerinde oldukça fazla araştırma yapılan bir konu haline gelmiştir (Cao vd., 2005; Han vd., 2005; Kusdiana ve Saka, 2004; Saka ve Kusdiana, 2001; Warabi vd., 2004). Bunun nedeni karıştırmaya ve katalizör kullanımına gerek duyulmaması, yıkama basamağının ortadan kalkması, su kullanımının en aza indirgenmesi, saf ürün eldesinin sağlanması ve reaksiyonun dakikalar ile ölçülebilen sürelerde gerçekleştirilmesine bağlı olarak açıklanabilir (bkz. Bölüm 4).

3.2 Ekonomik analiz

Biodizel üretim maliyetleri büyük oranda hammadde fiyatına bağlıdır. Çünkü kullanılan bitkisel veya hayvansal yağın, son ürünün fiyatına etkisi %60-70 civarındadır. Biodizelin ekonomik olarak üretilmesi için düşük değerli hammaddeden üretilmesi, kalitesinin artırılması ve elde edilen yan ürünlerin yüksek değerde olması gerekmektedir (Althoff vd., 2003; Enguıdanos vd., 2002; Zhang, 2002).

3.2.1 Transesterifikasyon yöntemiyle biodizel üretimi

Giderler

Yatırım maliyeti: Biodizel üretim tesisinin yatırım maliyeti, etanol tesisininkine benzer. Burada en önemli parametre; kullanılacak hammaddenin serbest yağ asidi içeriğini düşürmek amacıyla önışlem gerektirip gerektirmemesidir (Dorado vd., 2006). Bugüne kadar bir çok tesis yatırım maliyet analizleri yapılmış olup bunlardan bir tanesi 56.7 milyon L/yıl üretim kapasitesi için Çizelge 3.3'te verilmiştir ((S&T)² Consultants Inc., 2004).

Çizelge 3.3 Yatırım maliyeti detayları ((S&T)² Consultants Inc., 2004)

Bileşen	Yatırım Maliyeti (Kanada Doları, milyon)
Ekipman	5.04
Binalar	1.68
Yan Hizmetler	1.01
İnşaat/ Mekanik / Elektrik	3.83
Arazi/ Hazırlık / Nakliye masrafları	0.27
Mühendislik	0.27
Süreklilik (%10)	1.34
Toplam yatırım maliyeti	13.44

Enerji: Biodizel tesisi, saflaştırma basamakları ve ısıtmada kullanılmak üzere enerji gereksinimine sahiptir. Çizelge 3.4'teki veriler, yan ürün olan ham gliserinin satıldığı varsayımında bulunularak elde edilmiştir ((S&T)² Consultants Inc., 2004).

Çizelge 3.4 Biodizel tesisi enerji ihtiyacı ((S&T)² Consultants Inc., 2004)

	Enerji tüketimi
Doğalgaz	1.4 MJ/L
Elektrik	0.025 kWh/L

İşgücü: Üretimde ihtiyaç duyulacak işgücü; tesisin kapasitesine, proses tipine ve hammaddenin işleniş biçimine göre değişmektedir (Çizelge 3.5).

Çizelge 3.5 Biodizel tesisi işgücü ihtiyacı ((S&T)² Consultants Inc., 2004)

	10 milyon L/yıl	25 milyon L/yıl	125 milyon L/yıl
Çalışan sayısı	13 kişi	18 kişi	51 kişi
Çalışan maliyeti	45,000 USD/kişi	45,000 USD/kişi	45,000 USD/kişi
Çalışan genel giderleri	Çalışan maliyetinin % 15'i	Çalışan maliyetinin % 15'i	Çalışan maliyetinin % 15'i

Kimyasallar: Kullanılan kimyasallar; alkol, katalizör ve az miktarda diğer kimyasallar olarak sıralanabilir. Kullanılan alkol teorik olandan 0.12 L alkol/L biodizel şeklinde hesaplanmalıdır ((S&T)² Consultants Inc., 2004).

Bakım: Tesisin bakım maliyeti diğer tesislerde olduğu gibidir. Yatırım maliyetinin %10'u olarak hesaplanabilir ((S&T)² Consultants Inc., 2004).

İdari giderler: Vergiler, sigorta, telefon, ofis harcamaları gibi harcamalardır ve 1.5 cent/L biodizel olarak hesaplanabilir ((S&T)² Consultants Inc., 2004).

Gelirler

Tesisten elde edilecek gelirler; biodizel satışı ve yan ürün olan gliserinin satışlarıdır. Gliserinin 1500'den fazla alanda kullanımı olduğu düşünülürse, bu ürünün yüksek kalitede olması tesis açısından büyük bir gelir kaynağı oluşturacaktır (Çizelge 3.6).

Çizelge 3.6 Dünya gliserin fiyatları ((S&T)² Consultants Inc., 2004)

	Bitkisel ve sentetik (\$/ton)	Donyağı (\$/ton)
Amerika	1,455-1,676	1,213-1,389
Avrupa	1,310-1,425	1,150-1,265
Uzak Doğu	850-900	-

Transesterifikasyonda oluşan bir diğer yan ürün ise katalizör olarak KOH kullanıldığı takdirde nötralizasyonu sonucunda oluşan tuzlardır, bunlar gübre olarak değerlendirilebilir.

3.2.2 Süperkritik alkol ortamında biodizel üretimi

Süperkritik ortamda biodizel üretiminin ticari boyutta uygulaması henüz mevcut olmadığından klasik yöntemde anlatıldığı gibi detaylı tablolar verilmesi mümkün değildir. Bununla birlikte, Kusdiana ve Saka (2001) çalışmalarında klasik transesterifikasyon yönteminin tek başına 4.3 MJ/L enerjiye gereksinim duyarken süperkritik metanol yönteminde bunun 3.3 MJ/L olduğunu göstermiştir. Klasik transesterifikasyon yönteminde reaksiyon süresince karıştırma önemli ve gerekli bir parametredir. Süperkritik metanol yönteminde ise tüm reaktanlar tek faz durumunda olduğu için karıştırmaya ihtiyaç yoktur. Ayrıca proses çok daha basit olduğu için reaksiyona girmemiş metanolün uzaklaştırılması haricinde herhangi bir saflaştırma işlemine de gerek yoktur. Bu durum ise klasik yönteme göre maliyette yaklaşık %20 azalma sağlamaktadır.

4. SÜPERKRİTİK ALKOL ORTAMINDA BİODİZEL ÜRETİMİ

4.1 Süperkritik akışkan ortamında reaksiyon

Günümüzde, süperkritik akışkanlar (SCF), pek çok reaksiyon uygulamasında ve pilot tesis aşamasında kullanılmasına rağmen sadece ekstraksiyon konusunda ticari uygulama örneklerine sahiptir. SCF'nin çevre dostu ve ekonomik özelliklerinin yanı sıra uygulamalarda reaksiyon verimini arttırıcı, reaksiyon ve ekstraksiyon süresini kısaltıcı özellikleri ön plana çıkmaktadır. Ayrıca reaksiyona girmeyenler, reaksiyon ortamından kolaylıkla ayrılabilir. Belli başlı avantajlarına ilaveten,

- reaksiyonun gidişatının reaktan yapısından etkilenmemesi,
- reaktanların ön hazırlık işlemlerinden geçmesine gerek duyulmaması,
- reaktanların süperkritik ortamda tek faz halinde olması nedeniyle karıştırmaya gerek kalmaması,
- atık/yan ürün oluşumunda azalmanın söz konusu olması,
- katalizöre ihtiyaç duyulmaması,
- kesikli klasik sistemlerle (saatler bazında) karşılaştırıldığında reaksiyonun son derece hızlı (dakika bazında) gerçekleşmesi,
- esnek çalışma şartları sunması, reaksiyon hızının ve seçiciliğin akışkanın yoğunluğu ile ayarlanabilmesi,
- üründe çözücü kalıntısı bırakmaması ve bu aşamadaki kurutma basamağını ortadan kaldırması,
- üründe daha ileri derecede saflaştırma işlemlerine ihtiyaç göstermemesi,
- enerji tasarrufu sağlaması,
- bazı durumlarda son derece az miktarda yardımcı çözücü olarak THF, CO₂ gibi akışkanların kullanılmasıyla reaktifliğin üst seviyelere taşınmasına izin vermesi,
- otomasyon nedeniyle işçilik maliyetlerinde azalma sağlaması,
- başlangıç maliyeti yüksek olmasına rağmen işletme maliyetlerini azaltması,
- mobil prosesler açısından son derece uygun olması,

vb. özellikler, süperkritik akışkanların reaksiyona yönelik uygulamalarda tercih edilmesine neden olmaktadır. Örneğin,

- atık suların arıtılması,
- polimerizasyon,
- hidrojenasyon,
- enzimatik reaksiyonlar,
- kristalizasyon,

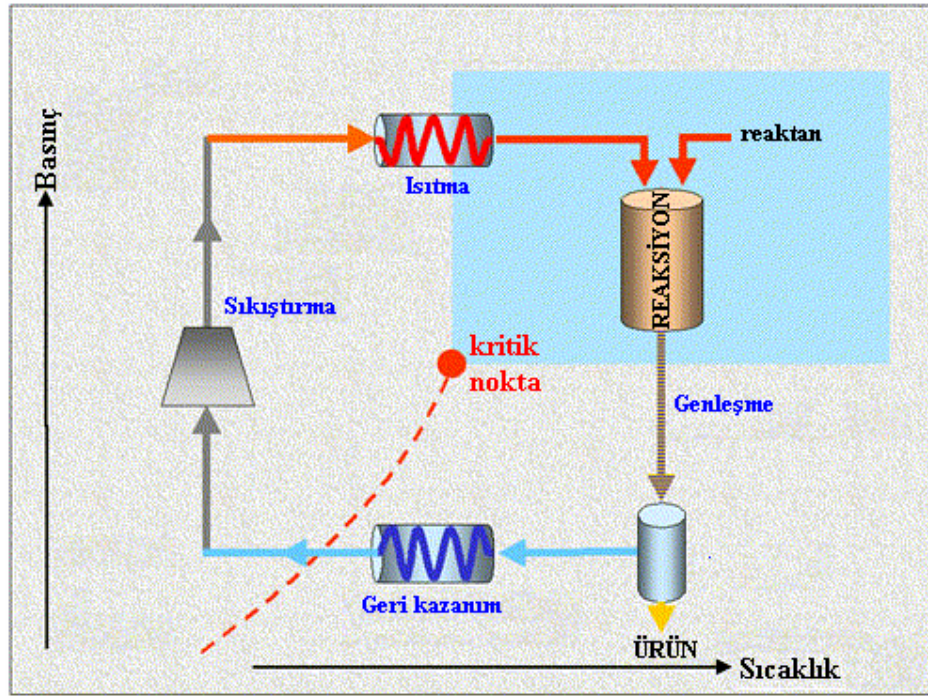
- kaplama,
- tekstil boyama,
- elektronik devrelerin, metal ve polimer malzemelerin temizliđi,
- partikül tasarımı, kontrollü ilaç salınımı,
- sterilizasyon,
- virüslerin inaktivasyonu,
- kurutma,
- implant malzeme tasarımları,
- çevresel uygulamalar: kimyasal olarak kirlemiş toprakların temizlenmesi, atık selüloz ve polimerlerin geri kazanımı

başlıkları altında inceleyebileceğimiz uygulamalar, süperkritik akışkan kullanımının rakipsiz olduğu durumları göstermektedir.

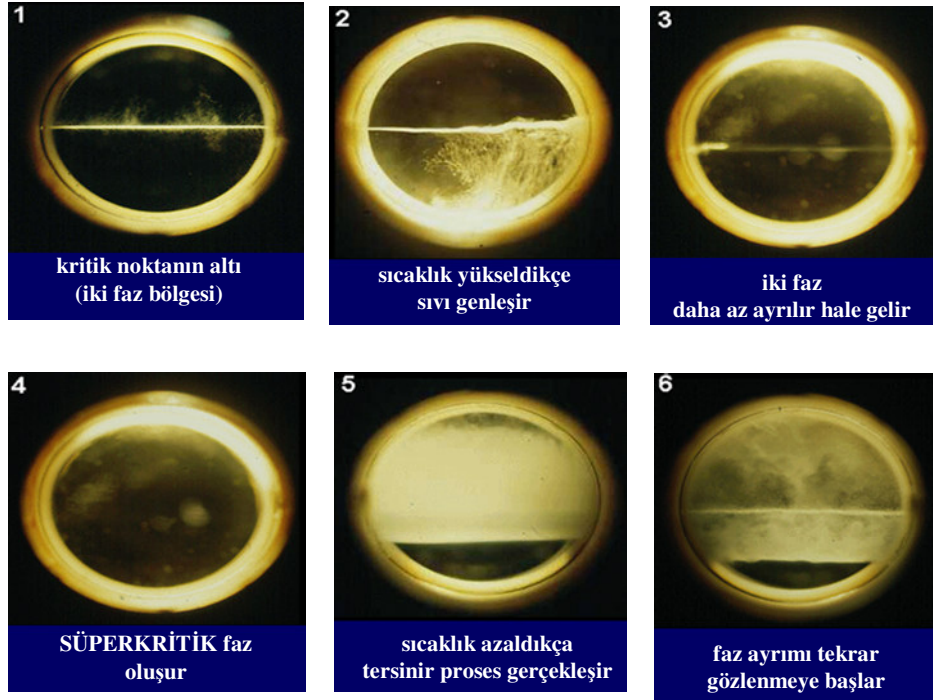
Süperkritik akışkan ortamında reaksiyonun ilerleyişı aslında Şekil 4.1’de görüldüğü gibi belli başlı dört adımdan oluşmaktadır (Akgün, 2003): akışkan (su, alkol veya CO₂), kritik noktasının üzerindeki herhangi bir P/T değerlerine getirilerek (1), reaktördeki diğ er reaktanlarla temas ettirilir (2), reaksiyonun gerçekleşmesinin ardından reaksiyon koşulları kritik noktanın altındaki bir P/T değerine getirilir (3). Bu noktada, akışkanın süperkritik özelliklerini kaybederek sistemi terk etmesi sağlanır (4). Gerekiyorsa veya imkanlar dahilinde ise reaksiyona girmemiş (fazla) akışkan, üründen geri kazanılarak basınçlandırıldıktan sonra tekrar sistemde kullanılabilir. Reaksiyonun ilerleyişı, aslında aşağıda yer alan belli başlı parametreler ışığında gerçekleşmektedir. Bunlar (Kıran ve Sengers, 1993);

Faz davranışının kontrol edilebilirliği:

Süperkritik akışkan ortamında gerçekleşen kimyasal reaksiyonların faz davranışı; basınç ve sıcaklıkla kontrol edilir. Böylelikle ürünlerin veya reaktanların tek faz (homojenizasyon) veya iki faz (ayırma) halinde bulunması sağlanır (Şekil 4.2). Tek faz durumunda reaksiyon daha hızlı ve etkilidir. Çünkü uygulanan basınç, kritik noktanın üzerine daha kolay taşınmasını sağlar. Sadece su, özel bir durum oluşturur. Çünkü süperkritik şartlar altında daha az polar yapıya sahiptir, dolayısıyla da polar olmayan organik bileşiklerin homojenizasyonunu sağlar. Diğ er reaksiyonlarda faz kontrolü ürünlerin ayrılması sırasında kullanılmaktadır. Örneğin, bir süperkritik karbondioksit ortamında çözünen hidrokarbonun katalitik oksidasyonu. Bu aynı zamanda kimyasal reaksiyonun ürünler yönüne kaydırılmasını sağlayabilir, hatta ara ürünler bile elde edilebilir.



Şekil 4.1 Akışkanın kritik noktası civarında reaksiyonun ilerleyişi (Akgün, 2003)



Şekil 4.2 Süperkritik faz oluşumu (Akgün, 2003)

Difüzyon etkisi :

Bazı reaksiyonlar, reaktanların birbirine olan difüzyon hızları ile kontrol edilirler. Örneğin, enzimatik reaksiyonlar gibi heterojen reaksiyonlar, serbest radikal reaksiyonları gibi çok hızlı gerçekleşen homojen reaksiyonlar. Süperkritik akışkanlarda difüzyon katsayıları klasik sıvılara oranla daha yüksektir bu da reaksiyon hızının artmasına neden olmaktadır. Özel bir durum yine su ile ilgilidir. Süperkritik şartlar altında hidrojen bağlı yapının kırılmasıyla çok daha hızlı difüzyon ve reaksiyon sağlanır.

Ürün kontrolü :

Kompleks reaksiyonlarda bazı reaksiyon adımları difüzyon kontrollü olurken bazıları değildir. Yoğunluk ile difüzyon katsayısının kontrolü, reaksiyon adımlarının hızlarını değiştirebilir, bu da edilen ürünler arasındaki oranı değiştirir.

Çözücü özelliklerinin sürekli olarak değiştirilebilirliği :

Sıvılardaki reaksiyon mekanizması farklı çözücüler kullanılarak araştırılmıştır. Örneğin süperkritik akışkanların çözücü özellikleri sabit sıcaklıkta basıncın değiştirilmesi ile sürekli olarak değiştirilebilmektedir.

Çevresel avantajlar :

Akademik çalışmalarda bu özellikler dikkate alınmasına rağmen endüstriyel boyutta çevresel avantajlar daha da ön plana çıkmaktadır. Çünkü en çok kullanılan karbondioksit ve su olup güvenli ve toksik olmayan çözücülerdir. Çevresel yasal yükümlülükler ve klasik çözücülerin bertaraf edilme maliyetlerinin yüksek olması süperkritik akışkanları endüstriyel boyutta daha da çekici hale getirmektedir.

4.2. Süperkritik Reaksiyonlarda Kullanılan Akışkanlar

Reaksiyon uygulamalarında en çok dikkati çeken akışkanlar; su, alkol ve CO₂ olup alkol, daha çok biodizel üretiminde karşımıza çıkmaktadır.

Su: Çevre şartlarında su yüksek dielektrik sabitine sahiptir. Düşük dielektrik sabitine sahip hidrokarbonlarla nadiren karışabilirken süperkritik şartlar altında bu değer düşer. Değişik araştırmacılar tarafından süperkritik suyun özellikleri değişik reaksiyon koşullarında taranmıştır, ama en ilgi çekici olanı Modar şirketi tarafından alınan patentle ilgili olanıdır. Amerika'da çevresel lobiler tarafından kabul gören bu patent, süperkritik su kullanılarak toksik organik maddelerin uzaklaştırılmasını içermektedir. Süperkritik sudan tuzların çöktürülmesi üzerine yapılan bir çalışmada elde edilen kristallerin morfolojisi de incelenmiştir.

Süperkritik suyun özellikleri şu şekilde sıralanabilir;

- Kritik noktası yüksek ($T_c=374^\circ\text{C}$; $P_c=218$ bar),
- Sisteme adaptasyonu kolay,
- Polar sıvıdan apolar akışkana kadar değişen özellikler,
- Yüksek asitlik özelliği nedeniyle kullanımda korozyon problemi.

CO₂ : Ekstraksiyon uygulamalarında;

- Kolay erişilebilir kritik noktasına sahip olması ($T_c=31^\circ\text{C}$; $P_c=73$ bar),
- Sisteme adaptasyonunun kolaylığı,
- Kullanımının problemsiz (korozyon vb.) olması,
- Yanmaz, parlamaz, inert ve zehirsiz özelliklere sahip olması,
- Ticari olarak kolay temin edilebilir ve ucuz olması,
- Çevre dostu olması,

gibi özellikleri taşıması nedeniyle kabul gören en önemli akışkan olmakla beraber reaksiyona yönelik uygulamalarda tek başına kullanılmamaktadır. Bununla birlikte su ve alkol ortamları için yardımcı çözücü olarak kullanımıyla ilgili çok fazla örnek vardır.

Alkol: Değişik alkollerle ilgili kritik değerler aşağıda verilmiştir.

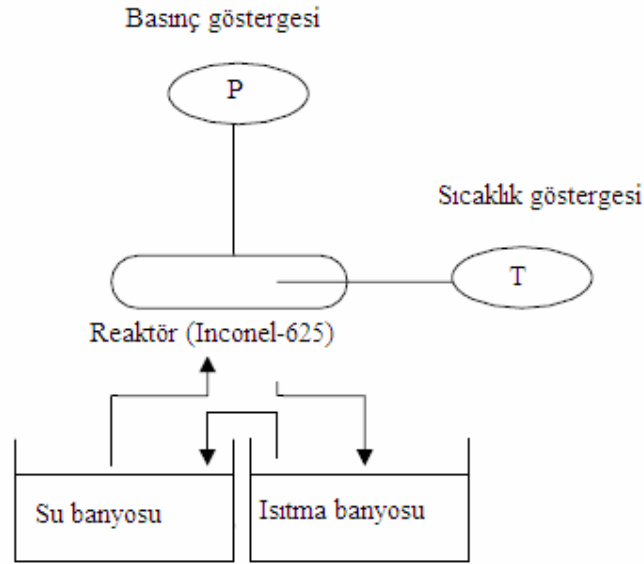
<u>Alkol</u>	<u>T_c (°C)</u>	<u>P_c (MPa)</u>
Metanol	239	8.09
Etanol	243	6.38
1-Propanol	264	5.06
1-Butanol	287	4.90
1-Oktanol	385	2.86

4.3. Süperkritik Ortamda Biodizel Üretimi

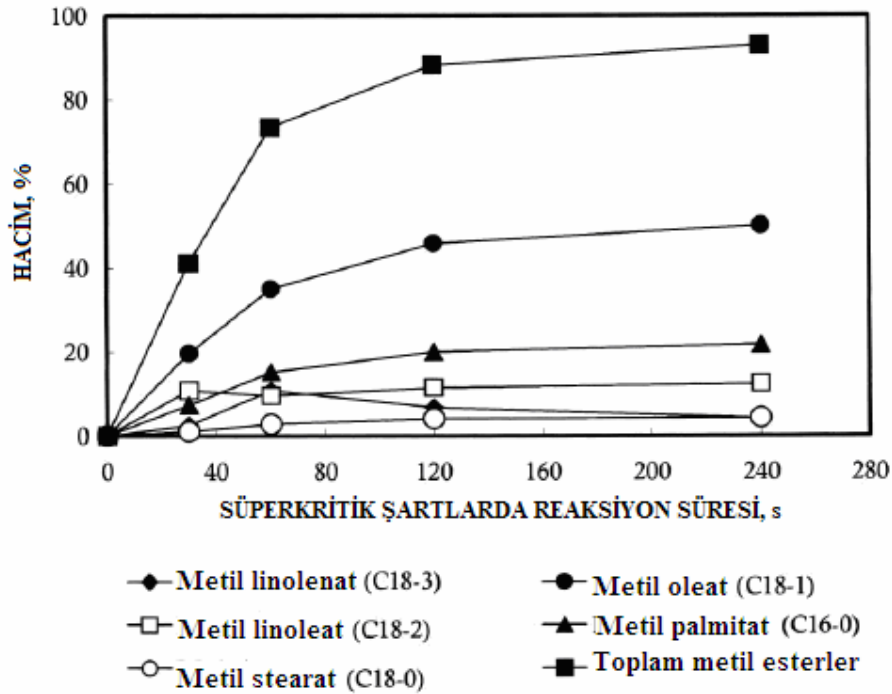
Günümüzde ticari biodizel üretiminde kullanılan transesterifikasyon yönteminde yan ürünlerin ayrılmasındaki zorluklar, ürünlerdeki safsızlıklar, ön işlem ve son işlemlerin oldukça fazla olması, reaksiyon süresinin uzun olması süperkritik ortamda biodizel yöntemi ile ilgili yapılan çalışmaların artmasına neden olmuştur.

Saka ve Kusdiana (2001) kolza yağının süperkritik metanol ortamında katalizör kullanmadan transesterifikasyon reaksiyonu üzerine yaptıkları araştırmalarında, kesikli sistemde (Şekil 4.3)

350-400°C sıcaklık ve 45-65 MPa basınç aralığında, sabit 1:42 yağ/metanol molar oranında çalışmışlar ve en yüksek verime ($> \%95$) 350°C ön ısıtma ile 240 s'de ulaşmışlardır (Şekil 4.4).



Şekil 4.3 Kesikli sistemde süperkritik metanolle biodizel üretimi (Saka ve Kusdiana, 2001)



Şekil 4.4 350°C'de süperkritik metanol ile kolza yağının reaksiyonundan elde edilen esterlerin hacimce değişimleri (Saka ve Kusdiana, 2001)

Aynı araştırmacılar tarafından reaksiyonun kinetiği de incelenmiştir. 200-500°C aralığında farklı alkol/yağ molar oranlarında yaptıkları deneyler sonucunda süperkritik bölgede dönüşümün belirgin bir şekilde arttığı, en iyi sonucun 350°C ve 42 mol oranında gerçekleştiği görülmüştür (Kusdiana ve Saka, 2001). Çizelge 4.1’de ise klasik yöntem ve süperkritik alkol ortamında transesterifikasyonun karşılaştırılması görülmektedir (Kusdiana ve Saka, 2001).

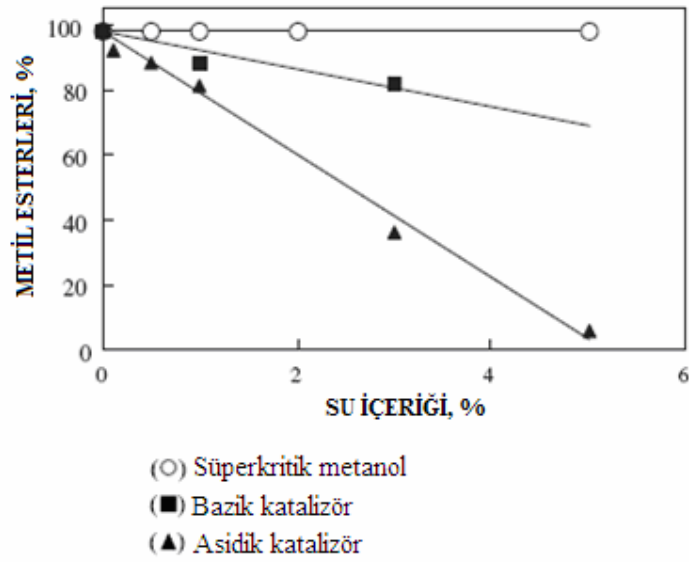
Çizelge 4.1 Yöntemlerin karşılaştırılması (Kusdiana ve Saka, 2001)

	Klasik yöntem	Süperkritik metanol
Reaksiyon zamanı	1-6 h	240 s
Reaksiyon şartları	0.1 MPa, 30-65°C	35 MPa, 350°C
Katalizör	asit veya alkali	yok
Verim	%97	%98.5
Karıştırma	son derece önemli	gerek yok
Saflaştırma adımı	metanol, katalizör ve sabunlaştırılmış ürünler	metanol
Proses tasarımı	komplike	basit
Enerji kullanımı	4.3 MJ/L	3.3 MJ/L

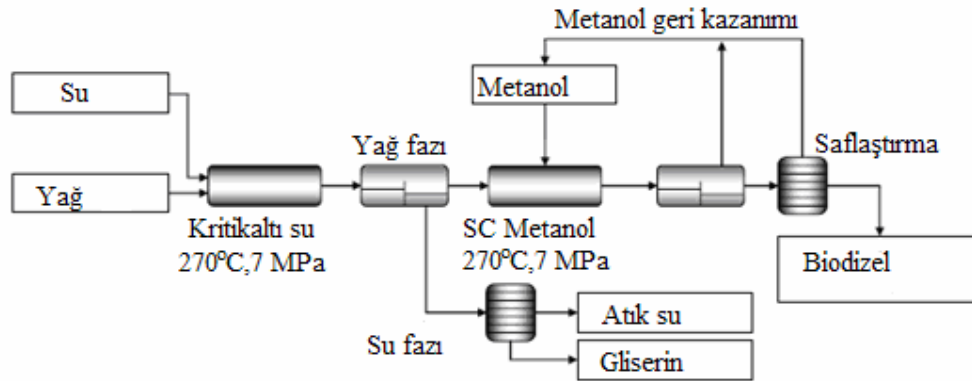
Kusdiana ve Saka (2004) ise süperkritik metanol ile bitkisel yağların transesterifikasyon reaksiyonu üzerine suyun varlığının etkisini incelemişlerdir. Bazik katalizör ve asidik katalizör kullanarak yapılan klasik transesterifikasyon yönteminde suyun varlığı; reaksiyon hızı ve verim üzerinde oldukça etkili iken süperkritik alkol reaksiyonunda suyun etkisinin olmadığını görmüşlerdir (Şekil 4.5).

Yağ içeriğinde bulunan serbest yağ asitleri yağın daha asidik olmasına neden olur. Alkali katalizörle biodizel üretiminde kullanılan katalizör miktarı yağın asitliğine bağlıdır. Bu nedenle biodizel eldesinin başarısı; pH ölçümüne veya yağın asitliğinin saptanarak ona göre katalizör kullanılmasına bağlıdır. Süperkritik yöntemde ise rafine yağdan ham yağa kadar pek çok yağ çeşidi hiçbir problemle karşılaşmadan kullanılabilir (Kusdiana ve Saka, 2004).

Saka vd. (2003) daha önce yaptıkları katalizörsüz süperkritik çalışmalarındaki reaksiyon şartlarını kolaylaştırmak amacıyla 2 kademeli bir yöntem geliştirmişlerdir (Şekil 4.6-4.7). Buna göre proses kritikaltı su ortamında trigliseritlerin hidrolizini ve süperkritik metanol ortamında serbest yağ asitlerinin metil esterlere dönüşümünü içerir. Hidroliz ve metil esterleşme aşamaları için önerilen koşullar 270°C, 7 MPa ve 20 dakikadır. Elde edilen ürünün gliserin içeriği standart değerden düşüktür.



Şekil 4.5 Trigliceritlerin transesterifikasyonunda su içeriğinin dönüşüm üzerine etkisi (Kusdiana ve Saka,2004)

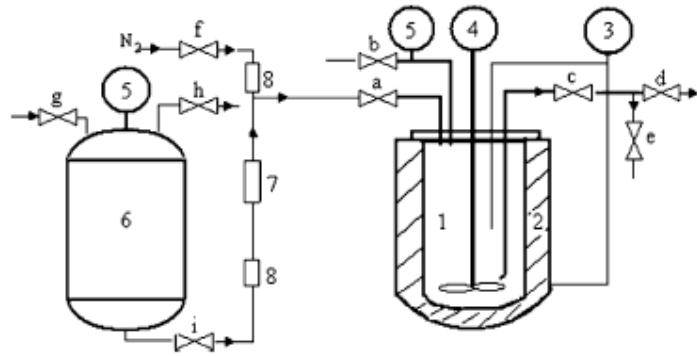


Şekil 4.6 İki kademeli (Saka-Dadan Prosesi) süperkritik biodizel üretimi akış diyagramı (Saka vd., 2003)

Cao vd. (2005) süperkritik metanol ortamında katalizör kullanmadan transesterifikasyon gerçekleştirmiş ve daha önceki çalışmalardan farklı olarak reaksiyon sıcaklık ve basıncını düşürmek amacıyla yardımcı çözücü olarak propan kullanmışlardır. Kesikli sistemde, 250 ml'lik manyetik karıştırıcılı, paslanmaz çelik otoklavda gerçekleştirilen reaksiyonda 50-70 g soya yağı, 60-80 g metanol, farklı molar oranlarda kullanılmıştır (Şekil 4.8). Sistemde süperkritik nokta, propan içeriğine göre belirlenmiş ve propan/metanol oranının artması ile süperkritik bölgenin daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştiği görülmüştür (Şekil 4.9).



Şekil 4.7 İki kademeli süperkritik biodizel üretim sistemi (Saka vd., 2003)

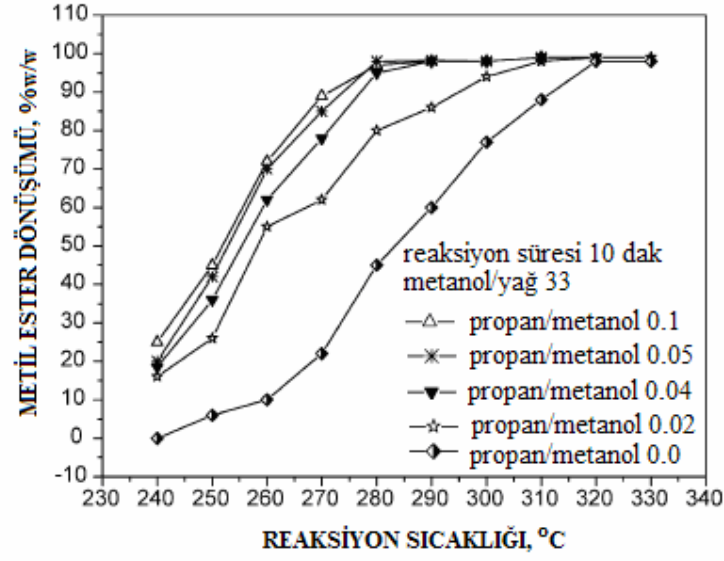


Şekil 4.8 Süperkritik metanol ve propan sistemi

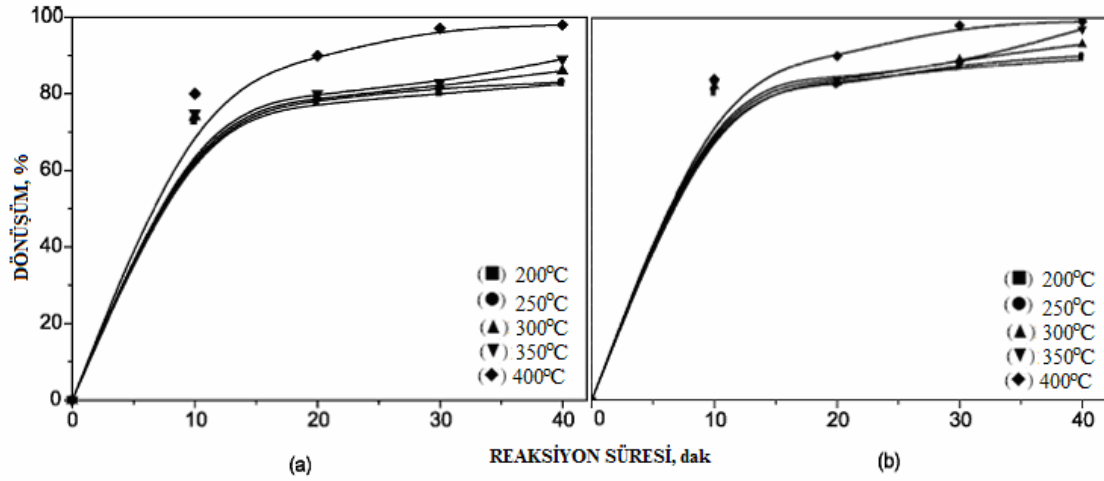
(1) otoklav, (2) elektrikli ısıtıcı, (3) sıcaklık kontrol göstergesi, (4) manyetik karıştırıcı, (5) basınç kontrol göstergesi, (6) propan tankı, (7) akış ölçer, (8) filtre, (a-i) iğne vana (Cao vd., 2005)

Han vd. (2005) katalizörsüz olarak süperkritik metanol ortamında biodizel üretiminde yardımcı çözücü olarak CO_2 'in de etkisini incelemişler ve optimum şartların 280°C sıcaklık, 24 metanol/yağ oranı, 0.1 CO_2 /metanol oranı olduğunu görmüşlerdir. Burada reaksiyon süresi 10 dakika, basınç 14.3 MPa iken %98 verim elde edilmiştir.

Ayçiçeği yağının süperkritik metanol ve etanol ortamında $200\text{-}400^\circ\text{C}$ aralığında değişen sıcaklıklarda 200 bar basınçta transesterifikasyonunu gerçekleştiren Madras vd. (2004) ise dönüşüm üzerinde reaksiyon süresi, yağ/alkol molar oranı ve sıcaklık etkisini incelemiştir (Şekil 4.10). Çalışmaları sonucunda etanolün çözünürlük parametresinin metanole göre daha düşük ve yağınkine daha yakın olması nedeniyle etanol ile reaksiyonda daha yüksek dönüşümler elde etmişlerdir.



Şekil 4.9 Süperkritik şartlarda, farklı propan/metanol molar oranlarında oluşan metil ester yüzdesinin sıcaklığın fonksiyonu olarak değişimi (Cao vd.,2005)



Şekil 4.10 Süperkritik alkol ortamında değişen sıcaklıklarda biodizel sentezi
(a) Metanol, (b) Etanol (Madras vd., 2004)

5. DENEYSEL ÇALIŞMA

5.1. Transesterifikasyon Yöntemiyle Biodizel Üretimi

Transesterifikasyon reaksiyonları, 5 farklı rafine yağ (mısır, ayçiçeği, soya, prina ve pamuk yağı) (Çizelge 5.1) ve 5 farklı katalizör (NaOH, KOH, Ba(OH)₂, pirolitik-kok ve odun külü) kullanılarak metanol ortamında gerçekleştirilmiştir. Deneyler, deneysel tasarıma dayalı olarak 120 mL yağ kullanılarak, 65°C ve 1000 rpm karıştırma hızında yapılmıştır. İlgilenilen parametreler; yağ ve katalizör cinsi, hacimsel alkol/yağ oranı, reaksiyon süresi ve katalizör miktarı olarak seçilmiş olup deney düzeneği ve deneyin işleyişi sırasıyla Şekil 5.1 ve 5.2’de görüldüğü gibidir. Reaksiyon süresinin bitiminden hemen sonra pH-metre kontrolü altında karışımın nötralizasyon işlemi gerçekleştirilmiş, oluşan tuzlar (Şekil 5.3) süzülerek ayrıldıktan sonra karışım, ayırma hunisinde beklemeye alınmıştır. Faz oluşumunun tamamlanmasının ardından ise alt “gliserin” ve üst “sıvı ürün” fazlarının içerdiği fazla metanol, vakumlu-döner buharlaştırıcıda geri kazanılmıştır (Şekil 5.4). Bu aşamalardan sonra alt faz, direkt tartıma alınırken üst faz, suyla (Şekil 5.5) yıkanıp kuru Na₂SO₄ ortamında kurutulduktan sonra tartılmıştır. Biodizel kalitesi, di-, mono- ve trigliserit ile gliserin kalıntı miktarlarının belirlendiği GC-MS analiz sonuçlarına dayalı olarak belirlenmiştir.

Çizelge 5.1 Transesterifikasyon yöntemi ile biodizel üretimi çalışmasında kullanılan yağlara ait özellikler

Rafine yağ cinsi	$\rho_{20^{\circ}\text{C}}$ (g/mL)	$KI_{20^{\circ}\text{C}}$	FFA içeriği (%)	Yağ asidi bileşimi* (%)
Ayçiçek yağı	0.8837	1.4750	0.398	6.4 / 3.6 / 19.0 / 69.8 / 0.7
Mısır yağı	0.8822	1.4744	0.429	11.2 / 2.1 / 34.7 / 50.5 / 1.5
Soya yağı	0.8898	1.4745	0.430	11.7 / 4.0 / 24.3 / 54.3 / 6.1
Prina yağı	0.8633	1.4700	0.660	13.0 / 2.1 / 65.3 / 8.3 / 0.1
Pamuk yağı	0.8682	1.4728	0.590	25.0 / 2.3 / 17.8 / 57.7 / 0.2

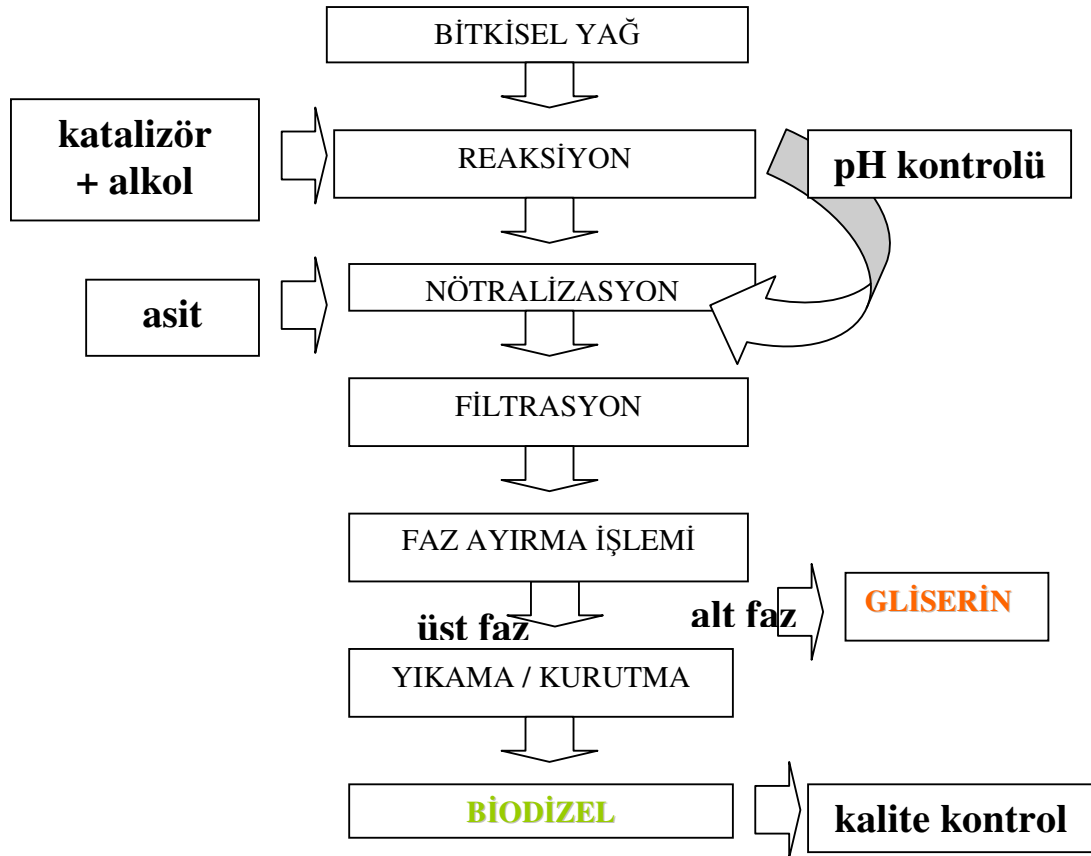
* Palmitik / Stearik / Oleik / Linoleik / Linolenik

5.1.1. Deney planı

Literatür taraması sonucu ortaya çıkan ve transesterifikasyon reaksiyonunu etkileyen en önemli parametreler ve mevcut sistemin durumu dikkate alınarak deneysel tasarıma dayalı bir deney planı oluşturulmuştur. Buna göre 5 parametre ve 5 seviye çerçevesinde, çalışma koşulları “central composite” tasarım mantığına uygun olarak Çizelge 5.2’de görüldüğü gibi düzenlenmiştir. Parametreler sırasıyla x_1 , x_2 , x_3 , x_4 ve x_5 şeklinde kodlanmış ve deneyler Çizelge 5.3’te verilen plan dahilinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.1 Transesterifikasyon deney düzeneği



Şekil 5.2 Transesterifikasyonla biodizel üretimi akış şeması



Şekil 5.3 Nötralizasyon aşaması ve tuz oluşumunun gözlenmesi



Şekil 5.4 Alkol geri kazanımı



Şekil 5.5 Biodizel numunelerini yıkama aşaması

Çizelge 5.2 Transesterifikasyon deneylerine ait deneysel tasarım

Parametreler	-2	-1	0	1	2
Rafine yağ cinsi, x_1	prina	mısır	soya	ayçiçek	pamuk
Katalizör cinsi, x_2	odun külü	KOH	Ba(OH) ₂	NaOH	pirolitik kok
Reaksiyon süresi, x_3	40	60	80	100	120
Metanol/yağ hacimsel oranı, x_4	5	4	3	2	1
Katalizör miktarı (*yağ miktarı), x_5	0.5	0.7	0.9	1.1	1.3

5.1.2 GC-MS analizi

Biodizel numunelerinin kalite kontrolü Shimadzu 2010 gaz kromatografi (GC) kullanılarak DB-5HT (15 mx0.32 mm IDx0.1µm) kolonda aşağıdaki şartlarda incelenmiştir. Enjektör sıcaklığı: 300°C; dedektör sıcaklığı: 380°C. Taşıyıcı gaz He (2.0 mL/dak.). Fırın sıcaklık programı ise şu şekilde ayarlanmıştır: 50°C’de 1 dak. bekleme, 180°C’ye 15°C/dak., 230°C’ye 7°C/dak., 370°C’ye 15°C/dak. hızla artış ve bu sıcaklıkta 15 dak. bekleme.

Çizelge 5.3 Deney planı

no	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄	x ₅	rafine yağ cinsi	katalizör cinsi	reaksiyon süresi (dak)	alkol miktarı (mL)	katalizör miktarı (g)
1	-1	-1	-1	-1	1	mısır	KOH	60	30	1.188
2	1	-1	-1	-1	-1	ayçiçek	KOH	60	30	0.756
3	-1	1	-1	-1	-1	mısır	NaOH	60	30	0.756
4	1	1	-1	-1	1	ayçiçek	NaOH	60	30	1.188
5	-1	-1	1	-1	-1	mısır	KOH	100	30	0.756
6	1	-1	1	-1	1	ayçiçek	KOH	100	30	1.188
7	-1	1	1	-1	1	mısır	NaOH	100	30	1.188
8	1	1	1	-1	-1	ayçiçek	NaOH	100	30	0.756
9	-1	-1	-1	1	-1	mısır	KOH	60	60	0.756
10	1	-1	-1	1	1	ayçiçek	KOH	60	60	1.188
11	-1	1	-1	1	1	mısır	NaOH	60	60	1.188
12	1	1	-1	1	-1	ayçiçek	NaOH	60	60	0.756
13	-1	-1	1	1	1	mısır	KOH	100	60	1.188
14	1	-1	1	1	-1	ayçiçek	KOH	100	60	0.756
15	-1	1	1	1	-1	mısır	NaOH	100	60	0.756
16	1	1	1	1	1	ayçiçek	NaOH	100	60	1.188
17	-2	0	0	0	0	prina	Ba(OH) ₂	80	40	0.972
18	2	0	0	0	0	pamuk	Ba(OH) ₂	80	40	0.972
19	0	-2	0	0	0	soya	odun külü	80	40	0.972
20	0	2	0	0	0	soya	pirolitik kok	80	40	0.972
21	0	0	-2	0	0	soya	Ba(OH) ₂	40	40	0.972
22	0	0	2	0	0	soya	Ba(OH) ₂	120	40	0.972
23	0	0	0	-2	0	soya	Ba(OH) ₂	80	24	0.972
24	0	0	0	2	0	soya	Ba(OH) ₂	80	120	0.972
25	0	0	0	0	-2	soya	Ba(OH) ₂	80	40	0.54
26	0	0	0	0	2	soya	Ba(OH) ₂	80	40	1.4
27	0	0	0	0	0	soya	Ba(OH) ₂	80	40	0.972
28	0	0	0	0	0	soya	Ba(OH) ₂	80	40	0.972
29	0	0	0	0	0	soya	Ba(OH) ₂	80	40	0.972
30	0	0	0	0	0	soya	Ba(OH) ₂	80	40	0.972
31	0	0	0	0	0	soya	Ba(OH) ₂	80	40	0.972
32	0	0	0	0	0	soya	Ba(OH) ₂	80	40	0.972

5.1.3 Deney sonuçları

Deneyel tasarım çerçevesinde gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen biodizel ve gliserin örnekleri kalite kontrol açısından TÜBİTAK-MAM'da GC-MS analizine tabi tutulmuştur. Buna göre aşağıda verilen toplu sonuçlara ulaşılmıştır :

1. Klasik reaksiyon sürecinin takip edildiği deneylerde yaratılan tek farklılık, pH-metre kontrolü altında gerçekleştirilen nötralizasyon aşamasıdır. Bilindiği üzere, nötralizasyon aşaması, biodizel kalitesini ve üretimden sonraki işlemlerin sayısını dolayısıyla ekonomiyi etkileyecek önemli bir adım olup ülkemizde pek çok tesis, bu adımı ekonomiklik adına atlamakta veya kullanılan katalizör miktarına karşılık gelecek şekilde sülfürik asit kullanarak tamamlamaktadır. Oysa kullanılan katalizör miktarına bağlı olarak asit eklemek, nötralizasyon adımının gerçekten tamamlanmasını sağlayamaz. Kullanılan yağın FFA içeriği ve seçilen reaksiyon koşulları, fazladan alkali katalizörün harcanmasına veya ortamda kalmasına neden olmuş olabilir. Bunun tespiti yapılamadığı için de nötralizasyon adımı gerektiği gibi tamamlanamaz. pH-metre kontrolü altında ve fosfat asidi kullanılarak gerçekleştirilen deneyler sonucunda nötralizasyon adımı atık yağlarda kullanılan alkali katalizörden daha fazla asit kullanımının olmasına rağmen rafine yağlarda bu miktarın daha az olduğu gözlenmiştir. Bu da pH kontrolünün gerekliliğinin önemli bir yansımasıdır. Ayrıca, nötralizasyon aşamasının etkin bir şekilde tamamlanması, faz ayırmanın daha hızlı gerçekleşmesini ve biodizelin de yıkama adımlarının azalmasını (oluşan tuzlar çökelp kaldığı için) sağlamıştır. Bu sonuçta, üretim aşamasındaki zamana ve ekonomiye yansıyacak diğer önemli bir sonuçtur. Nötralizasyon aşamasında sülfürik asit yerine fosfat asidinin kullanılması nispeten pahalı bir uygulama gibi gözüксе de sonuçta elde edilen gliserin fazı GC-MS sonuçlarına göre %90 üzerinde bir saflıktadır ve rengi şeffaftır, ileri bir saflaştırmaya gerek duyulmadan kolaylıkla pazarlanabilir niteliktedir. Şekil 5.6, biodizel tesislerinde elde edilen gliserin örneği (%60 saflıkta) ile deneylerde elde edilen gliserin (%90 üzerinde) örneği arasındaki farkı görsel olarak vermektedir. Not: Bu uygulama, Soya Ayyıl Yağ San. ve Tic. A.Ş tarafından pilot ölçekte ve soya degum yağı kullanılarak denenmiş ve biodizel ürününün daha berrak olduğu, gliserinin ise her zamankinden farklı olarak açık sarı ve berrak yapıda elde edildiği, kalitesinin ise arttığı gözlemlenmiştir.
2. Dönüşüm oranı GC-MS analizleri sırasında biodizel örneğinde kalan gliserin, monogliserit, digliserit ve trigliserit içeriklerinin toplamı dikkate alınarak aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.



Şekil 5.6 Gliserin örneklerinin karşılaştırılması (Foto: Akgün, 2005)

$$\% \text{dönüşüm} = 100 - (\% \text{gliserin} + \% \text{monogliserit} + \% \text{digliserit} + \% \text{trigliserit})$$

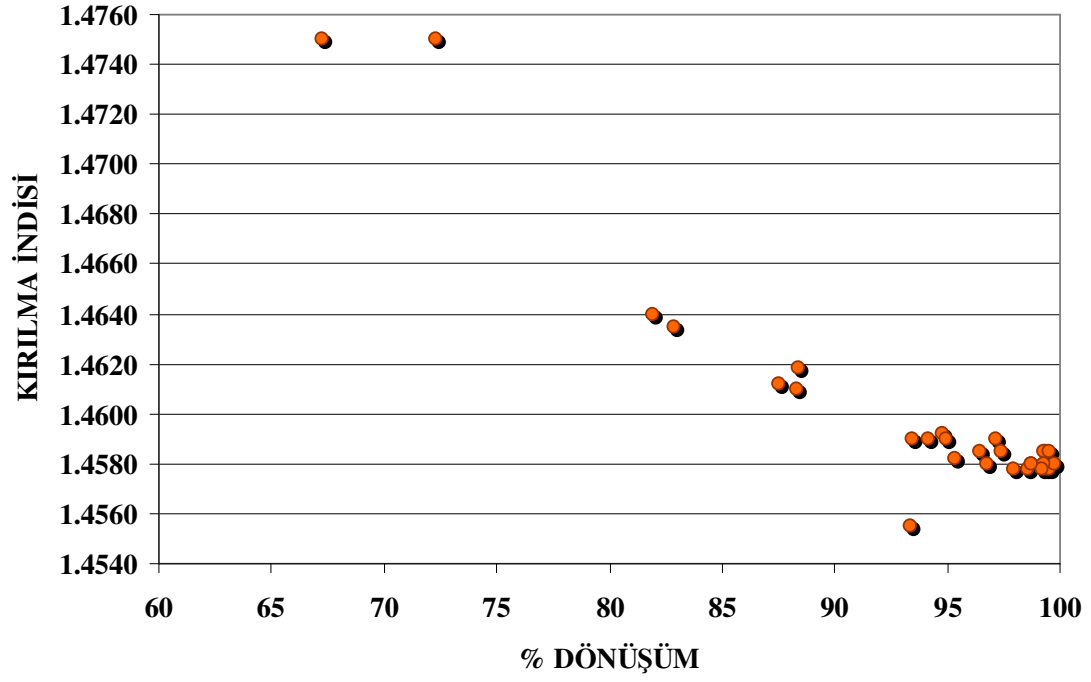
Buna göre elde edilen dönüşüm yüzdeleri Çizelge 5.4'den detaylı olarak izlenebilir. Ayrıca, elde edilen dönüşüm yüzdeleri ile K.İ değerleri arasında bir ilişki kurularak (Şekil 5.7) K.İ değerlerinin daha sonraki çalışmalarda dönüşüm hesabında belirleyici bir faktör olup olmayacağı da bu aşamada araştırılmıştır. Metanol kullanılan transesterifikasyona dayalı tüm deneylerde gerçekten de yağın cinsinden bağımsız olarak K.İ değerlerinin dönüşüm oranı hakkında bilgi verici bir özelliğinin olduğu tespit edilmiştir.

3. Biodizel üretim teknolojisinin “verimi” ise katettiği tüm reaksiyon aşamalarından sonra elde edilen ve tartımı alınan biodizel numunelerine dayalı olarak hesaplanmıştır. Buna göre ilgilenilen parametrelere bağlı olarak transesterifikasyon veriminin değişimi Şekil 5.8-5.12 arasında görsel olarak takip edilebilir. Buna göre;
 - bazik katalizörler daha hızlı reaksiyona girmekle beraber gerektiği kadar süre tanınırsa pirolitik kok ve odun külü de reaksiyonda başarıya ulaşacaktır. Bazik katalizörlerle en iyi sonucu veren yağlar, soya-mısır-ayçiçek grubu olup daha iyi sonuçlara ulaşıldığı kırmızı bölgenin takip edilmesiyle gözlenebilir (Şekil 5.8). Prina ve pamuğun her ne koşulda olursa olsun gerektiği kadar yüksek verime ulaşabilecek özellikte yağlar olmadığı gözlenmiştir.

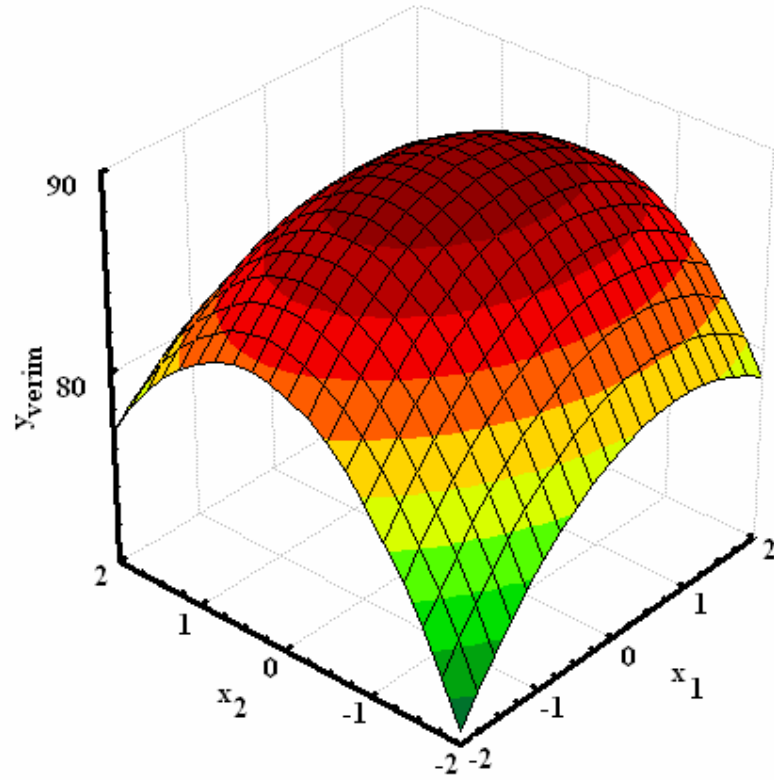
Çizelge 5.4 Dönüşüm yüzdelerinin reaksiyon koşullarıyla ilişkisi

no	Serbest Gliserol (%)	Monogliserit (%)	Digliserit (%)	Trigliserit (%)	Toplam (%)	Dönüşüm (%)
1	0.014	0.63	0.86	1.14	2.63	97.37
2	0.015	0.77	0.87	1.19	2.85	97.16
3	0.018	0.54	0.33	0.38	1.27	98.73
4	<0.01	0.51	0.02	0.08	0.61	99.39
5	0.014	0.7	0.36	0.38	1.45	98.55
7	<0.01	0.34	0.04	0.11	0.49	99.51
8	Saptanamadı	0.76	0.16	2.3	3.22	96.78
9	0.02	0.58	1.39	3.26	5.23	94.77
10	<0.01	0.57	0.07	<0.01	0.64	99.36
11	0.011	0.24	0.03	<0.02	0.27	99.73
12	<0.01	0.69	0.02	<0.05	0.71	99.29
13	Saptanamadı	0.46	0.04	4.16	4.66	95.34
14	0.015	0.56	0.13	<0.01	0.69	99.31
15	Saptanamadı	0.69	0.045	0.07	0.81	99.20
16	0.015	0.48	0.026	Saptanamadı	0.51	99.49
17	Saptanamadı	1.3	1.8	3.5	6.60	93.40
18	Saptanamadı	1.24	1.99	3.3	6.53	93.47
19	0.014	Saptanamadı	0.4	27.3	27.70	72.30
20	Saptanamadı	0.01	0.42	32.3	32.73	67.27
21	Saptanamadı	0.85	4.1	12.2	17.15	82.85
22	Saptanamadı	0.75	1.58	2.72	5.05	94.95
23	0.001	1.18	0.99	3.7	5.87	94.13
24	Saptanamadı	0.1	0.34	0.84	1.28	98.72
25	Saptanamadı	0.85	3.8	13.4	18.05	81.95
27	Saptanamadı	0.92	3.27	7.5	11.69	88.31
28	Saptanamadı	0.81	0.48	0.77	2.06	97.94
30	Saptanamadı	0.95	3.25	7.4	11.60	88.40
31	Saptanamadı	0.94	3.33	8.2	12.47	87.53
32	Saptanamadı	0.97	1	1.56	3.53	96.47

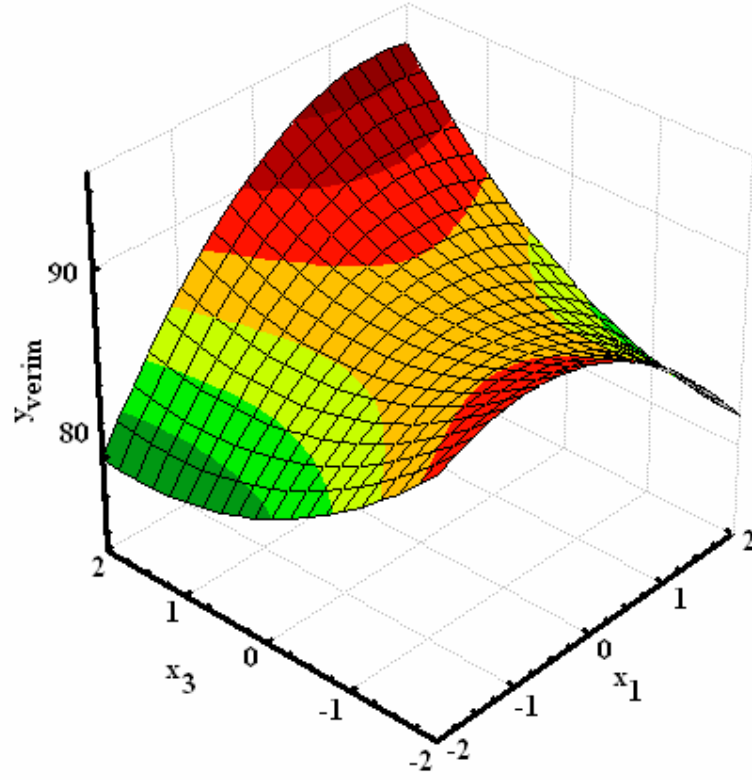
- en iyi reaksiyon süresi, seçilen bu yağ cinsleri için yaklaşık 2 h'dir (Şekil 5.9).
- en iyi alkol miktarı yaklaşık seçilen yağın hacminin 1/3'üne denk gelmektedir (Şekil 5.10).
- deneylerde rafine yağ kullanılmasına rağmen piyasada kullanılan yağlardan daha yüksek FFA değerlerine sahip olmaları nedeniyle kullanılan yağ miktarının %0.7'den fazlasına denk gelecek şekilde katalizör miktarı seçilmesi gerekliliği gözlenmiştir. Aslında bu etkinin altında seçilen katalizör tipinin de rolü vardır (Şekil 5.11). Şekil 5.12 bu etkiyi daha iyi açıklamaktadır. Katalizör olarak seçilen pirolitik kok ve odun külü katalizör miktarının az geldiği konusunda bir uyarı göstermektedir (tamamıyla yeşil bölge).



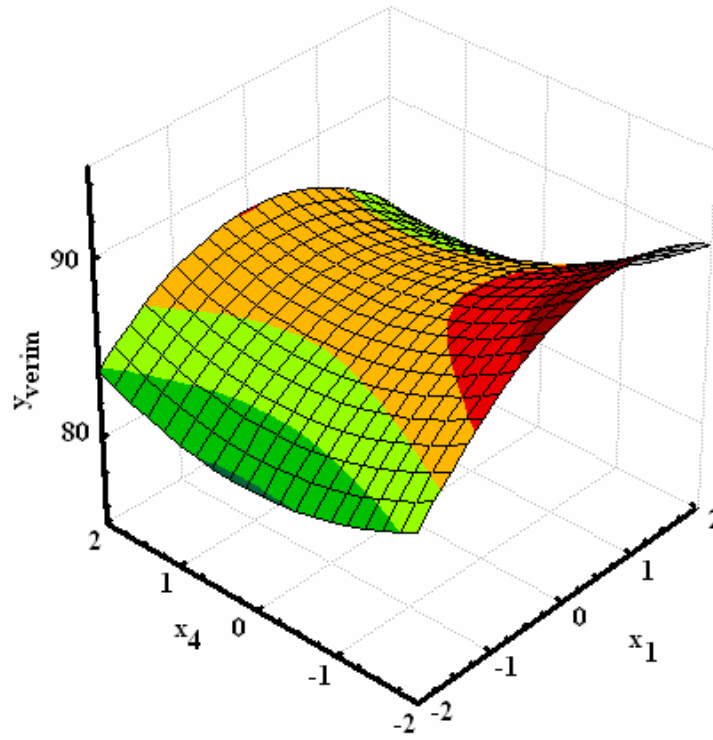
Şekil 5.7 Metanol ortamında gerçekleştirilen transesterifikasyon deneylerinden elde edilen dönüşüm değerleri ile K.İ değerleri arasındaki ilişki



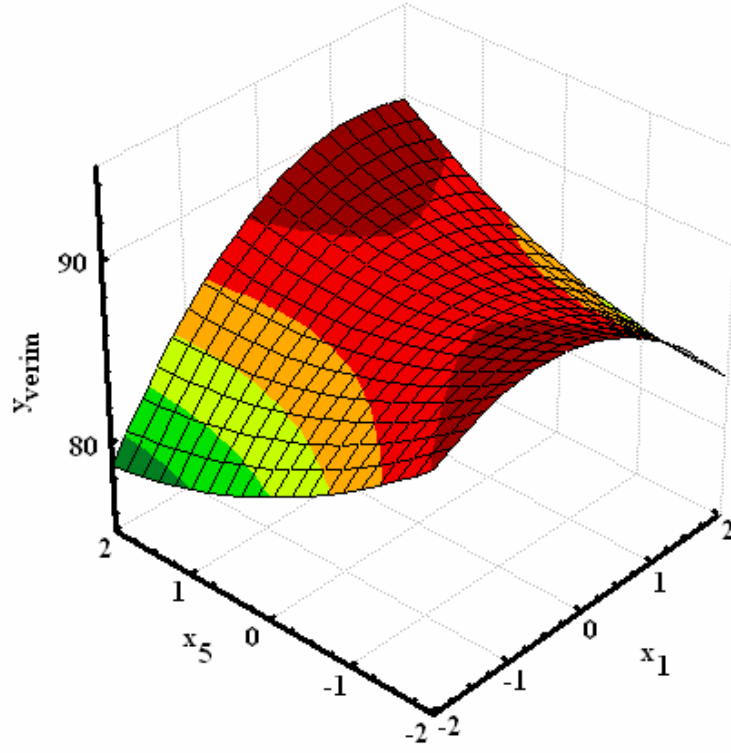
Şekil 5.8 Biodizel verimi üzerine x_1 ve x_2 'nin etkileri



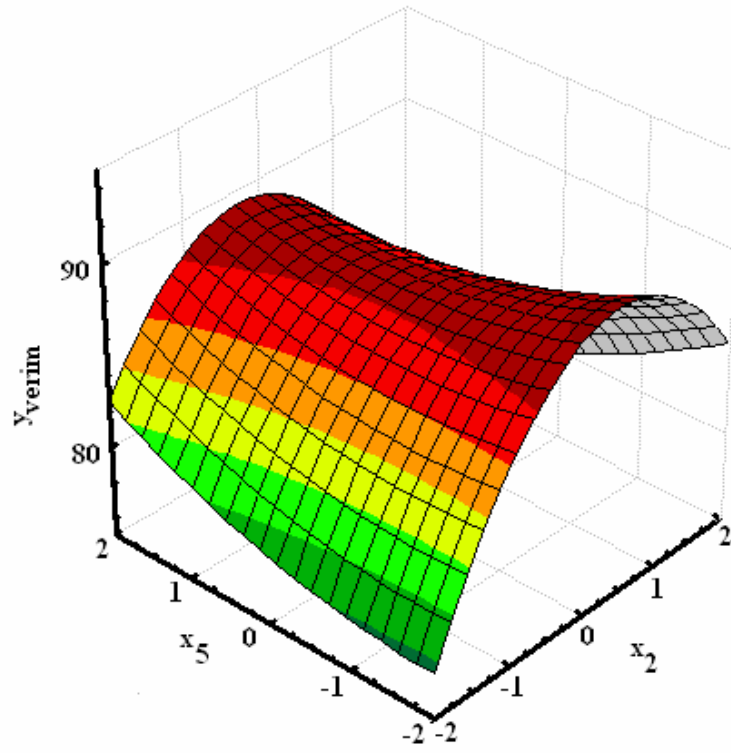
Şekil 5.9 Biodizel verimi üzerine x_1 ve x_3 'ün etkileri



Şekil 5.10 Biodizel verimi üzerine x_1 ve x_4 'ün etkileri



Şekil 5.11 Biodizel verimi üzerine x_1 ve x_5 'in etkileri



Şekil 5.12 Biodizel verimi üzerine x_2 ve x_5 'in etkileri

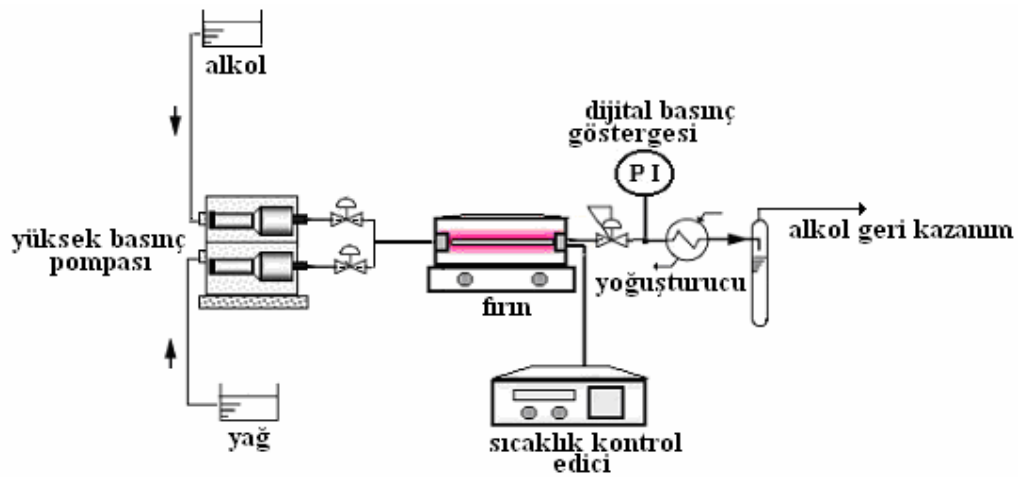
Sonuç olarak, transesterifikasyon yöntemiyle biodizel üretimi ticarileşmiş bir uygulama olsa da ardışık reaksiyonların gidişatını ve sonuçta da ürünün kalitesini direkt olarak etkileyen pek çok parametrenin varlığı nedeniyle;

- Katalizör aktivitesinin artırılması :
 - aktif noktaların tasarımı,
 - katalizör karakterizasyonu
 - katalizör hazırlanması,
- Üretim maliyetinin azaltılması,
- Ayrırma maliyetinin azaltılması ;
 - heterojen katalizör kullanımı,
 - katalizörün kolay ayrılmasının sağlanması,
 - minimum sabunlaşmanın yaşanması

vb. ana başlıklar çerçevesinde araştırmalar halen daha devam etmektedir. Bu nedenle bu çalışma ekonomik biodizel üretiminin herhangi bir aşamadan vazgeçmeden pek çok parametreyi dikkate alarak nasıl yapılabileceği konusuna odaklanarak gerçekleştirilmiştir. Sonuçta, standart reçeteye ilaveten pH kontrollü nötralizasyon adımının bu konuya en iyi alternatif çözüm sunduğu gözlenmiştir.

5.2. Süperkritik Alkol Ortamında Yapılan Deneysel Çalışma

Süperkritik alkol ortamında biodizel üretimini içeren deneyler, Şekil 5.13'te görülen düzenek kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneylerde, 5 farklı bitkisel yağ (atık zeytinyağı, rafine prina, degum soya, ham ayçiçek ve nötr pamuk yağı) kullanılmış olup özellikleri Çizelge 5.5'de, yağ asidi bileşenleri ise örnek kromatogram olarak atık zeytinyağı için Şekil 5.14'de verilmiştir.



Şekil 5.13 Sürekli sistemde süperkritik alkol ortamında biodizel üretimi

Çizelge 5.5 Süperkritik alkol ortamında biodizel üretimi sırasında kullanılan yağlara ait özellikler

yağ cinsi	FFA (%)	KI _{20°C}	$\rho_{20°C}$ (g/mL)	Yağ asidi bileşimi* (%)
atık zeytinyağı	4.57	1.4700	0.8781	12.7 / 2.9 / 65.9 / 13.9 / 0.01
rafine prina	0.66	1.4700	0.8600	13.0 / 2.1 / 65.3 / 8.3 / 0.1
degum soya	1.10	1.4748	0.8111	10.4 / 4.2 / 24.3 / 51.4 / 8.3
ham ayçiçek	1.05	1.4750	0.8107	6.3 / 4.4 / 35.4 / 53.5 / 0.1
nötr pamuk	0.65	1.4722	0.8053	25.0 / 2.3 / 17.8 / 57.7 / 0.2

* Palmitik / Stearik / Oleik / Linoleik / Linolenik

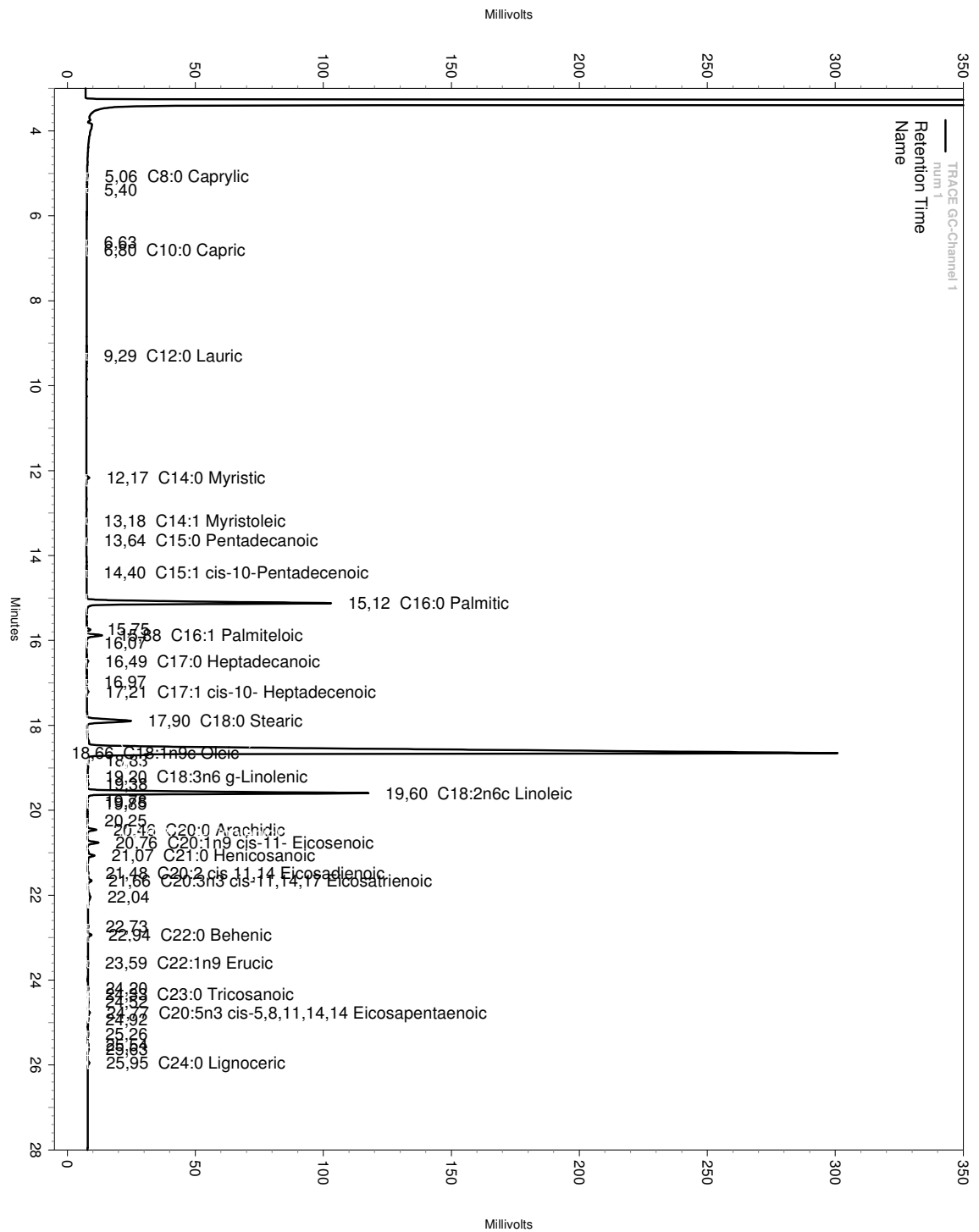
Boru tipi reaktör 6.47 mL iç hacimli olup her deneyde, reaksiyon süreci başlatılmadan önce sistemin çalışma koşulları açısından dengeye gelmesi beklenilmiş, ardından yağ numuneleri ve alkol, yüksek basınç pompaları yardımıyla reaktöre gönderilmiştir. Reaktörde kalma zamanı 7.2-9.2 dakika arasında değişmesine rağmen analiz için yeterli numunenin oluşturulması açısından 15 dakika boyunca ürün toplamaya devam edilmiştir. Reaktörden çıkan ürün, yoğunlaştırucudan geçtikten sonra toplama kabında toplanmış ve fazla alkol içeriği geri kazanıldıktan sonra tartımı alınarak (Şekil 5.14-5.15) GC’de analiz edilmiştir.

5.2.1. Deney planı

Dönüşümü etkileyen parametreler; yağın cinsi, sıcaklık, basınç ve akışkan debisi olmak üzere belirlenmiş olup parametreler x_1 , x_2 , x_3 ve x_4 şeklinde kodlanmıştır (Çizelge 5.6). Seçilen debi değerleri, aynı zamanda yağ/alkol molar oranının değişimini de içermektedir. Beş seviyeli (-2, -1, 0, 1 ve 2) deneysel tasarım gereği 30 deneyin yapılması planlanmıştır (Çizelge 5.7).

Çizelge 5.6 Süperkritik alkol ortamındaki deneylere ait deneysel tasarım

Parametreler	-2	-1	0	1	2
yağ cinsi, x_1	nötr pamuk	rafine prina	ham ayçiçek	degum soya	atık zeytinyağı
sıcaklık, x_2	320	335	350	365	380
basınç, x_3	280	290	300	310	320
debi, x_4	0.3/0.4	0.3/0.45	0.3/0.5	0.3/0.55	0.3/0.6



Name	Retention Time	Area	Area Percent
C8:0 Caprylic	5,062	91607	0,033
	5,397	25057	0,009
	6,627	40834	0,015
C10:0 Capric	6,798	44045	0,016
C12:0 Lauric	9,293	60553	0,022
C14:0 Myristic	12,170	403547	0,147
C14:1 Myristoleic	13,175	53299	0,019
C15:0 Pentadecanoic	13,637	57375	0,021

C15:1 cis-10-Pentadecenoic	14,400	32742	0,012
C16:0 Palmitic	15,123	35004542	12,748
	15,747	487042	0,177
C16:1 Palmiteloic	15,882	2114436	0,770
	16,065	67617	0,025
C17:0 Heptadecanoic	16,488	196324	0,071
	16,973	38786	0,014
C17:1 cis-10-Heptadecenoic	17,205	264816	0,096
C18:0 Stearic	17,895	8117975	2,957
C18:1n9c Oleic	18,655	181178009	65,984
	18,828	86528	0,032
C18:3n6 g-Linolenic	19,198	37892	0,014
	19,385	145161	0,053
C18:2n6c Linoleic	19,598	38266914	13,937
	19,778	72395	0,026
	19,848	28433	0,010
	20,245	35586	0,013
C20:0 Arachidic	20,458	1100421	0,401
C20:1n9 cis-11-Eicosenoic	20,763	1468163	0,535
C21:0 Henicosanoic	21,067	1201005	0,437
C20:2 cis 11,14 Eicosadienoic	21,480	146853	0,053
C20:3n3 cis-11,14,17 Eicosatrienoic	21,658	693153	0,252
	22,043	870782	0,317
	22,732	76481	0,028
C22:0 Behenic	22,937	488917	0,178
C22:1n9 Erucic	23,593	51062	0,019
	24,200	60782	0,022
C23:0 Tricosanoic	24,335	52982	0,019
	24,523	222292	0,081
C20:5n3 cis-5,8,11,14,14 Eicosapentaenoic	24,772	355343	0,129
	24,922	100378	0,037
	25,262	89915	0,033
	25,537	162472	0,059
	25,632	200314	0,073
C24:0 Lignoceric	25,952	286406	0,104
Totals		274579236	100,000

Şekil 5.14 Atık zeytinyağına ait GC-MS kromatogramı



Şekil 5.15 Analiz edilmek üzere ayrılmış numuneler

Çizelge 5.7 Deney planı

no	x1	x2	x3	x4	yağ	T	P	debi
1	-1	-1	-1	-1	rafine prina	335	290	0.3/0.45
2	1	-1	-1	1	degum soya	335	290	0.3/0.55
3	-1	1	-1	1	rafine prina	365	290	0.3/0.55
4	1	1	-1	-1	degum soya	365	290	0.3/0.45
5	-1	-1	1	1	rafine prina	335	310	0.3/0.55
6	1	-1	1	-1	degum soya	335	310	0.3/0.45
7	-1	1	1	-1	rafine prina	365	310	0.3/0.45
8	1	1	1	1	degum soya	365	310	0.3/0.55
9	0	0	0	0	ham ayçiçek	350	300	0.3/0.50
10	0	0	0	0	ham ayçiçek	350	300	0.3/0.50
11	-1	-1	-1	1	rafine prina	335	290	0.3/0.55
12	1	-1	-1	-1	degum soya	335	290	0.3/0.45
13	-1	1	-1	-1	rafine prina	365	290	0.3/0.45
14	1	1	-1	1	degum soya	365	290	0.3/0.55
15	-1	-1	1	-1	rafine prina	335	310	0.3/0.45
16	1	-1	1	1	degum soya	335	310	0.3/0.55
17	-1	1	1	1	rafine prina	365	310	0.3/0.55
18	1	1	1	-1	degum soya	365	310	0.3/0.45
19	0	0	0	0	ham ayçiçek	350	300	0.3/0.50
20	0	0	0	0	ham ayçiçek	350	300	0.3/0.50
21	-2	0	0	0	nötr pamuk	350	300	0.3/0.50
22	2	0	0	0	atık zeytinyağı	350	300	0.3/0.50
23	0	-2	0	0	ham ayçiçek	320	300	0.3/0.50
24	0	2	0	0	ham ayçiçek	380	300	0.3/0.50
25	0	0	-2	0	ham ayçiçek	350	280	0.3/0.50
26	0	0	2	0	ham ayçiçek	350	320	0.3/0.50
27	0	0	0	-2	ham ayçiçek	350	300	0.3/0.4
28	0	0	0	2	ham ayçiçek	350	300	0.3/0.60
29	0	0	0	0	ham ayçiçek	350	300	0.3/0.50
30	0	0	0	0	ham ayçiçek	350	300	0.3/0.50

5.2.2 GC analizi

Biodizel numunelerinin kalite kontrolü Varian 3400 gaz kromatografi (GC) kullanılarak BP21-FFAP (25mx0.2 mm IDx0.32µm) kolonda aşağıdaki şartlarda incelenmiştir. Enjektör sıcaklığı: 300°C; detektör sıcaklığı: 300°C. Taşıyıcı gaz N₂. Fırın sıcaklık programı ise şu şekilde ayarlanmıştır: 170°C'den 195°C'ye 1°C/dak., 225°C'ye 2°C/dak. hızla artış ve bu sıcaklıkta 10 dak. bekleme.

5.2.3. Deney sonuçları

Literatürde süperkritik alkol ortamında biodizel üretimiyle ilgili tüm çalışmalar, kesikli sistemde ve metanol kullanılarak gerçekleştirildiği için sürekli sistemdeki deneylerimizde alkol olarak öncelikle metanol seçilmiştir. Bununla birlikte, yüksek dönüşüm değerlerine ulaşamadığı gözlenince yardımcı çözücü olarak %5 ve daha sonra %10 THF kullanılmıştır. Reaksiyon sırasında toplama kabında faz ayrımının veya bir bulanıklığın gözlenmesi o koşulların uygun olmadığının bir habercisi sayılmıştır (Şekil 5.16). Koşullar uygun olduğunda reaksiyona girmemiş fazla alkol ortamda bulunsu bile biodizelin alkolle tam karışım sağlaması nedeniyle şeffaf ve tek faz görüntüsü elde edilmektedir.

Metanol ile ilgili çalışmalarda beklenen sonuçlara ulaşamayınca alkol cinsi etanol olarak değiştirilmiştir. Bu deneyler sırasında ise toplama kabında herhangi bir faz ayrımı ya da bulanıklık gözlenmemiş olup reaksiyona girmemiş fazla etanol ortamda bulunmasına rağmen numunenin şeffaf ve tek faz görüntüsüne sahip olduğu görülmüştür (Şekil 5.17). Pek çok yazarın belirttiğinin aksine deneysel sonuçlar, Madras vd., (2004)'nin elde ettiği değerlerle uyum içerisindedir. Bu sonucun elde edilmesindeki temel yaklaşım, kullanılan yağların FFA değerlerinin yüksek olması ve etanolün çözünürlük parametresinin yağinkine metanolden daha yakın olmasıdır.

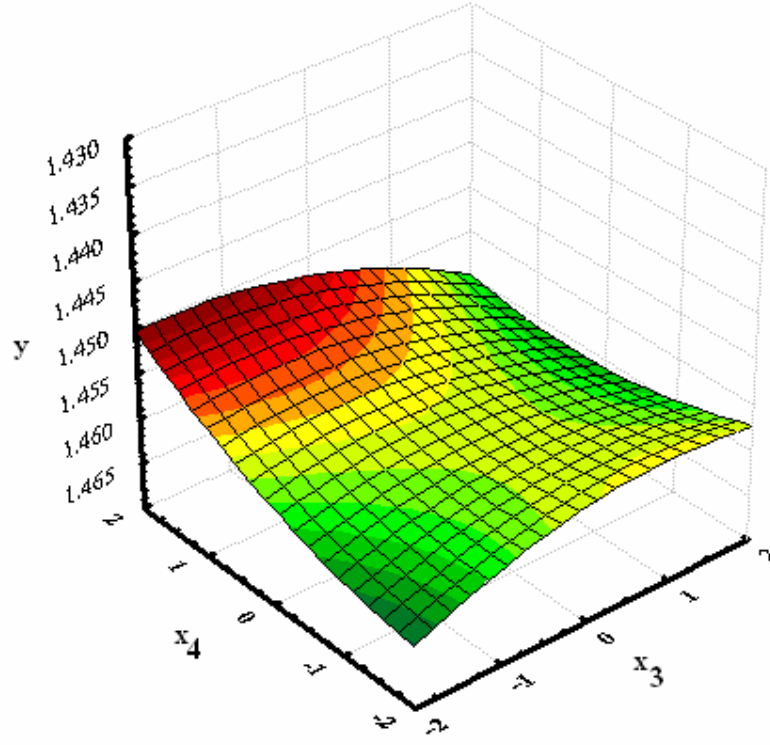
Literatürde benzeri bir çalışma olmamakla birlikte K.İ değerleri ile dönüşüm oranı arasında kurulan ilişki, süperkritik alkol ortamında yapılan deneylerde de gözlenmiştir. Seçilen tüm yağların K.İ değerleri 1.47 civarında olup üretilen biodizel numunelerinde bu değer 1.44 seviyesine kadar düşmektedir. Buna göre, Şekil 5.18-5.20 arasında verilen ve STATISTICA 6.0 paket programı kullanılarak çizilen grafiklerde; seçilen parametrelere karşılık K.İ değerlerinin değişimi net bir şekilde ortaya konulabilmektedir.



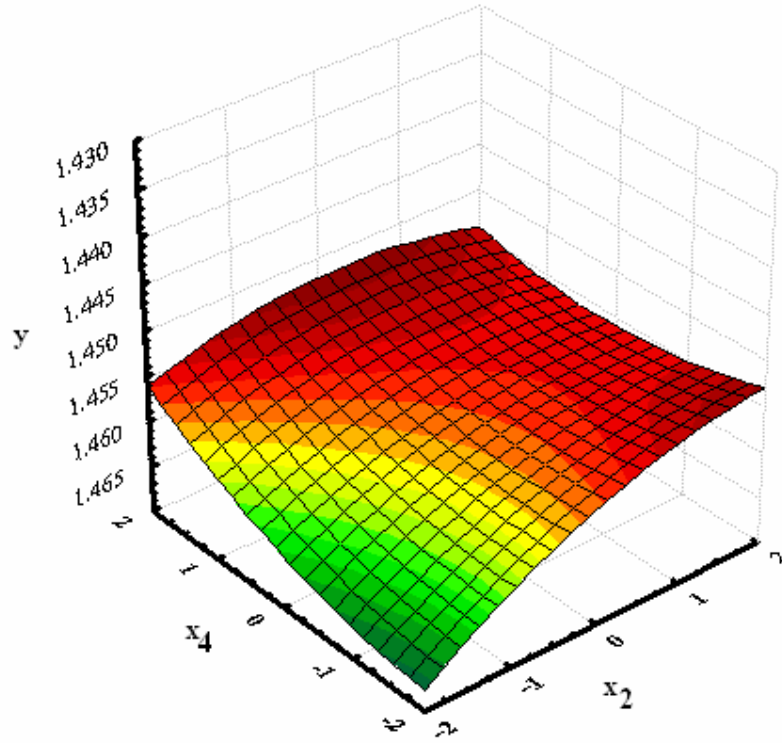
Şekil 5.16 Düşük dönüşüm içeren bir biodizel üretim aşaması (2 faz)



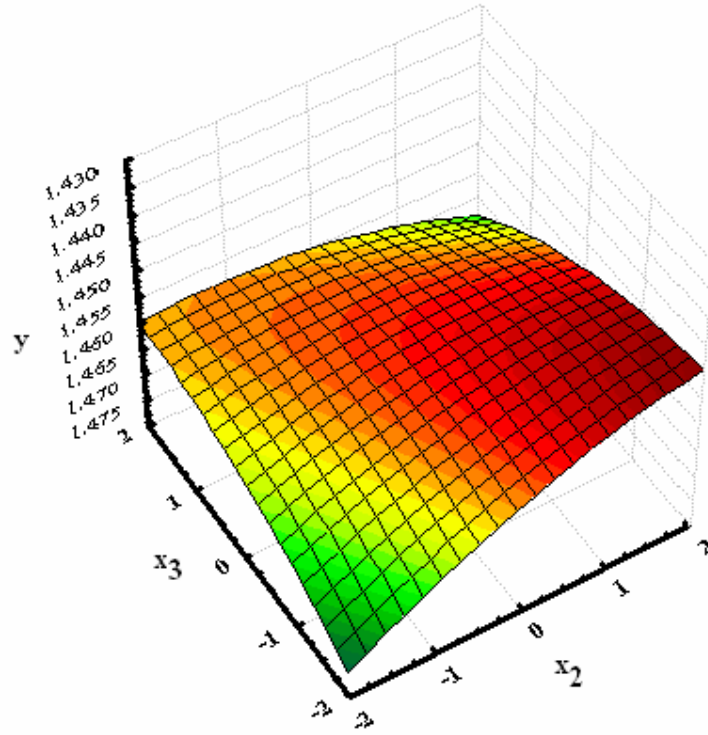
Şekil 5.17 Yüksek dönüşüm içeren bir biodizel üretim aşaması (tek faz)



Şekil 5.18 Basınç ve debinin dönüşüm üzerindeki etkisi



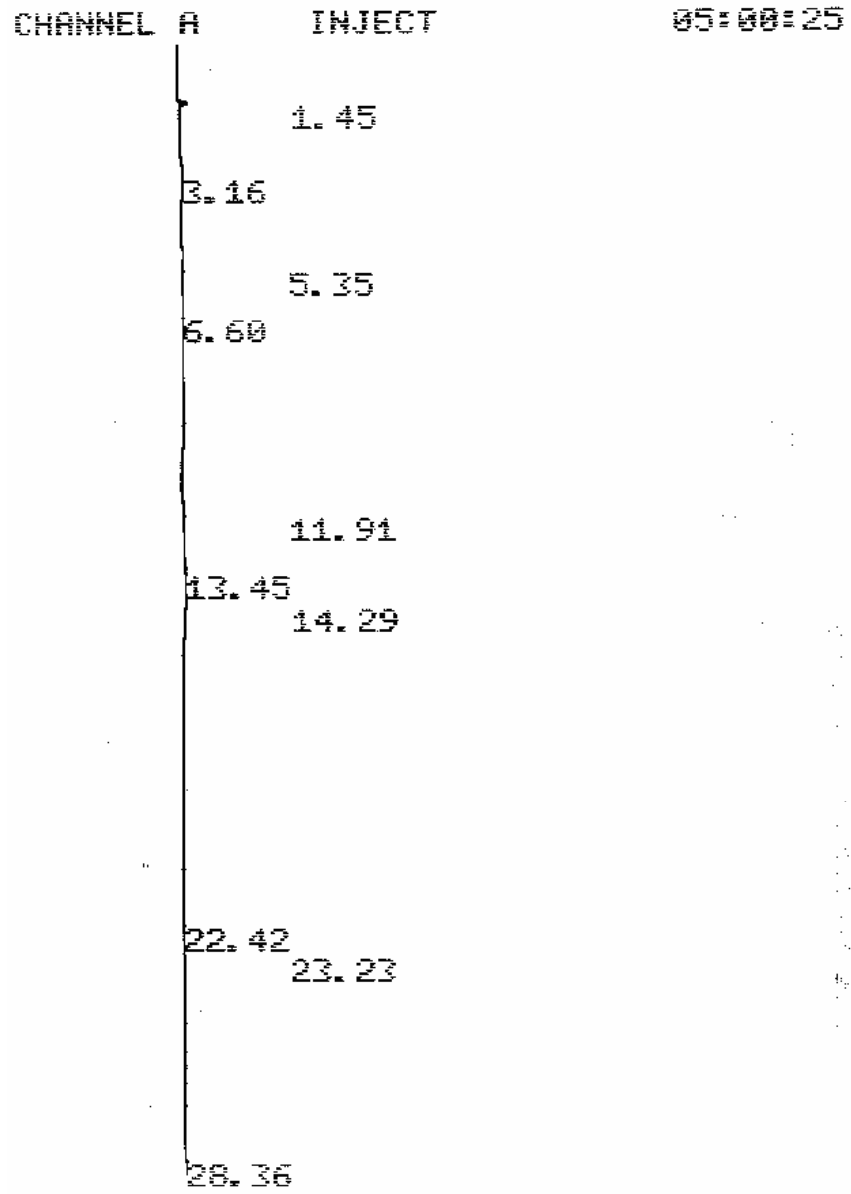
Şekil 5.19 Sıcaklık ve debinin dönüşüm üzerindeki etkisi



Şekil 5.20 Sıcaklık ve basıncın dönüşüm üzerindeki etkisi

Sonuç olarak, süperkritik etanol ortamında sürekli sistemde biodizel üretimine yönelik çalışmalarda en önemli parametrelerin sıcaklık ve debi olduğu gözlenmiştir. Literatürde de belirtildiği üzere optimum sıcaklık 350°C civarındadır. Debi terimi aslında bu çalışmada alkol/yağ molar oranını da içermekte olup seçilen aralık için bu oran 25-40 arasındadır. Literatürde metanol kullanıldığı durumlar için optimum molar oran 42 olarak belirtilmesine rağmen etanole ait herhangi bir veri yoktur. Bu çalışma kapsamında ise metanole göre daha düşük bir molar oran “optimum” olarak elde edilmiş ve yan ürün olarak çıkan gliserinin “ihmal edilir” seviyede olduğu görülmüştür. Diğer taraftan, seçilen çalışma aralığı içerisinde basıncın dönüşüm üzerinde pek de etkili olmadığı Şekil 5.16 ve 5.18’de açık bir şekilde görülmektedir. Bunun bir başka açıklaması da seçilen basınç aralığının etanolün kritik basıncından ($P_c=6.38$ MPa) çok yukarıda olmasıyla yapılabilir.

Biodizelin kalitesi, içerdiği mono-, di-, trigliserit ve serbest gliserin kalıntıları ile de tespit edilmiştir. Yapılan GC analizleri sonucunda hiçbir numunede herhangi bir kalıntı izine rastlanılmamış olup Şekil 5.21, örnek olarak 20 no’lu deney koşulundan elde edilen biodizelin GC kromatogramını göstermektedir.



Şekil 5.21 20 no'lu deney koşulundan elde edilen biodizele ait GC kromatogramı

6. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Günümüzde transesterifikasyon, bitkisel ve hayvansal yağlardan biodizel üretimi konusunda ticarileşen tek yöntem olsa da üretim aşamasında dikkat edilmesi gereken pek çok parametre vardır ve bu nedenle de oldukça karmaşık ve zaman alıcı bir prosestir. Üretilen biodizelin performansını ve kalitesini arttırmak için kullanılan yağın serbest yağ asidi ve su içeriği, katalizör cinsi ve miktarı, alkol/yağ oranı, karıştırma etkinliği (karıştırıcı tipi, karıştırma süresi vb.), fazların ayrılma süreci ve ortamın özellikleri, yıkama ve kurutma süreçleri gibi parametrelere dikkat edilmesi gereklidir. Çünkü etkisi son derece az olduğu düşünülen bir parametrenin diğer parametrelerle etkileşimleri ürünün kalitesi üzerinde güçlü negatif etkiler doğurabilir. Tüm zorluklara rağmen biodizel üretimi ülkemizde; enerji kaynağı olarak yağ üreticileri arasında, yan ürün olarak ortaya çıkan gliserin nedeniyle deterjan ve kozmetik sektöründe, çevresel özellikleri açısından atık yağ piyasasında, besleyici özelliği nedeniyle motor ve aksamlarını üreten yan sektörlerde ilgi uyandıran en popüler konu olmaya devam edecektir. Bu noktada, süperkritik alkol ortamında biodizel üretimi, kontrol edilmesi gereken parametrelerinin az olması, katalizör kullanılmaması, kısa sürede daha yüksek dönüşümde ve problemsiz ürünler üretilmesini sağlaması nedeniyle sürekli sisteme geçilmesi halinde ülkemiz adına hızlı ve kaliteli bir çözüm oluşturacaktır. Deneysel sonuçlardan da görüldüğü üzere yöntem, atık ve rafine yağ arasındaki farkı ortadan kaldırmaktadır. Bu da özellikle kışla, hastane, okul gibi toplu yemek yenilen alanlardan temin edilecek olan yağların biodizel üretiminde değerlendirilmesine imkân verecektir. Bunlara ilaveten, metanol yerine etanolün kullanılması çalışma koşullarında iyileştirme sağlayacak, ekonomik bir katkı sunacak ve bitkisel kökenli olması nedeniyle de çevreci bir yaklaşım sunacaktır.

KAYNAKLAR

- Akgün, N., (2003), Özel Ayırma Prosesleri, YL Ders Notları, YTÜ.
- Althoff, K., Ehmke C., Gray A.W., (2003), "Economic Analysis of Alternative Indiana State Legislation on Biodiesel", Indiana Soybean Board, Project Number OFH63, Center for Food and Agriculture Business Department of Agricultural Economics, Purdue University, India.
- Antolín, G. F., Tinaut, V., Briceño, Y., Castaño, V., Pérez, C., Ramírez, A. I., (2002), "Optimization of Biodiesel Production by Sunflower Oil Transesterification", *Bioresource Technology*, 83: 111-114.
- Barnwal, B. K., Sharma, M.P., (2005), "Prospects of Biodiesel Production from Vegetable Oils in India", 9: 363-378.
- Bondioli, P., Gasparoli, A., Bella, L. D., Tagliabue, S., (2002), "Evaluation of Biodiesel Storage Stability Using Reference Methods", *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 104: 777-784.
- Bondioli, P., Gasparoli, A., Bella, L. D., Tagliabue, S., Toso, G., (2003), "Biodiesel Stability Under Commercial Storage Conditions Over One Year", *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 105: 735-741.
- Bondioli, P., Gasparoli, A., Bella, L. D., Tagliabue, S., Lacoste, F., Lagardere, L., (2004), "The Prediction of Biodiesel Storage Stability. Proposal for a Quick Test", *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 106: 822-830.
- Canakci, M., (2001), "Production of Biodiesel from Feedstocks with High Free Fatty Acids and its Effect on Diesel Engine Performance and Emissions", A thesis for the degree of Doctor of Philosophy, Iowa State University, Ames, Iowa.
- Canakci, M., Van Gerpen, J.H., (2001), "Comparison of Engine Performance and Emissions for Petroleum Diesel Fuel, Yellow Grease Biodiesel, and Soybean Oil Biodiesel", 2001 ASAE Annual International Meeting Sacramento Convention Center, July 30-August 1, Paper No. 016050, Sacramento, California/USA.
- Cao, W., Han, H., Zhang, J, (2005), "Preparation of Biodiesel from Soybean Oil Using Supercritical Methanol and Co-solvent", *Fuel*, 84: 347-351.
- Chi, L., (1999), "The Production of Methyl Esters from Vegetable Oil/Fatty Acid Mixtures", A thesis for the degree of Master of applied Science, University of Toronto, Canada.
- Chiu, C.W., (2004), "Biodiesel Synthesis and Impact of Cold Flow Additives", The Faculty of Graduate School University of Missouri, Columbia.
- C.T. Donovan Associates Inc., Northeast Regional Biomass Program, (1998), "The Availability of No-To Low-Cost Feedstocks for Biodiesel and Ethanol in Philadelphia", Final Report, Washington, D.C.
- Çanakçı, M., Özsezen, A. N., (2005), "Evaluating Waste Cooking Oils as Alternative Diesel Fuel", *G.Ü. Fen Bilimleri Dergisi*, 18 (1): 81-91.
- Çanakçı, M., Şanlı, H., (2004), "Atık Kızartma ve Hayvansal Yağların Biyodizel Üretiminde Kullanımı", 5. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, 26-28 Mayıs 2004, Kocaeli Üniversitesi, İzmit/Türkiye.
- Çetinkaya, M., Karaosmanoğlu, F., (2004), "Optimization of Base-Catalyzed Transesterification reaction of Used Cooking Oil", *Energy & Fuels*, 18: 1888-1895.
- Darnoko, D., Cheryan, M., (2000a), "Kinetics of Palm Oil Transesterification in a Batch Reactor", *JAOCS*, 77,12:1263-1267.

- Darnoko, D., Cheryan, M., (2000b), "Continuous Production of Palm Methyl Esters", *JAOCS*, 77,12: 1269-1272.
- Dorado, M.P., Cruz, F., Palomar, J.M., Lopez, F.J., (2006), "An Approach to the Economics of Two Vegetable Oil-based Biofuels in Spain", *Renewable Energy*, 31: 1231-1237.
- Du, W., Xu, Y., Liu, D., (2003), "Lipase-Catalysed Transesterification of Soya Bean Oil for Biodiesel production During Continuous Batch operation", *Biotechnol. Appl. Biochem.*, 38:103-106.
- Ebiyra, T., Echizen, T., Ishikawa, A., Murai, K., Baba, T., (2005), "Selective Transesterification of Triolein with Methanol to Methyl Oleate and Glycerol Using Alumina Loaded with Alkali Metal Salts as a Solid-base Catalyst", *Applied Catalysis A: General* 287: 183-190.
- Enguádanos, M., Soria, A., Kavalov, B., Jensen, P., (2002), "Techno-economic Analysis of Bio-diesel Production in the EU: A Short Summary for Decision-makers", European Commission Joint Research Centre, Report EUR 20279.
- Environmental Australia, (2003), "Setting National Fuel Quality Standards", National Standard for Biodiesel- Discussion Paper, Australia.
- EPA, (2002), "A Comprehensive Analysis of Biodiesel Impacts on Exhaust Emissions", Assessment and Standards Divisions Office of Transportation and Air Quality U.S. Environmental Protection Agency, U.S.
- Freedman, B., Pryde, E. H., Mounts, T. L., (1984), "Variables Affecting the Yields of Fatty Esters From Transesterified Vegetable Oils", *JAOCS* 61 (10): 1638-1643.
- Freedman, B., Butturfield, R.O., Pryde, E.H., (1986), "Transesterification Kinetics of Soybean Oil", *JAOCS* 63 (10): 1375-1380.
- Haas, M.J., Michalski, P.J., Runyon, S., Nunez, A., Scott, K.M., (2003) "Production of FAME from Acid Oil, a by-product of Vegetable Oil Refining", *JAOCS*, 80 (1): 97-102.
- Haas, M.J., (2005), "Improving the Economics of Biodiesel Production through the Use of Low Value Lipids as Feedstocks: Vegetable Oil Soapstock", *Fuel Processing Technology*, 86:1087-1096.
- Han, H., Cao, W., Zhang, J., (2005), "Preparation of Soybean Oil Using Supercritical Methanol and CO₂ as a Cosolvent", *Process Biochemistry*, 40: 3148-3151.
- Kann, J., Rang, H., Kriis, J., (2002), "Advances in Biodiesel Fuel Research", *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.*, 51, 2, 75-117.
- Karaosmanoglu, F., (1999), "Vegetable Oil Fuels: A Review", *Energy Sources*, 21: 221-231.
- Khan, A.K., (2002), "Research into Biodiesel Kinetics & Catalyst Development", the University of Queensland, Brisbane, Queensland/Australia
- Kiran, E., Sengers, J.M.H.L., (1993), "Supercritical Fluids Fundamentals for Application", *Kerner NATO ASI SERIES*, Vol 273, Chapter 5:449-481.
- Kinast, J.A., (2003), "Production of Biodiesel Multiple Feedstocks and Properties of Biodiesel and Biodiesel/Diesel Blends", Final Report, Report 1 in a series of 6, NREL/SR-510-31460, Colorado, U.S.
- Knothe, G., Dunn, R.O. Bagby, M.O., (1997), Biodiesel: The Use of Vegetable Oils and Their Derivatives as Alternative Diesel Fuels, *ACS Symposium Series* 666, 172-208.

- Komers, K., Stloukal, R., Machek, J., Skopal, F., (2001), "Biodiesel from Rapeseed Oil, Methanol and KOH 3. Analysis of Composition of Actual Reaction Mixture", *Eur.J.Lipid Sci.Technol.* 103: 363-371.
- Körbitz, W., (2002), "New Trends in Developing Biodiesel World-wide", *Asia Biofuels-Evaluating & Exploiting the Commercial Uses of Ethanol Fuel Alcohol & Biodiesel*, Singapur.
- Köse, Ö., Tüter, M., Aksoy, H.A., (2002), "Immobilized *Candida antarctica* lipase-catalyze Alcoholysis of Cotton Seed Oil in a Solvent-free Medium", *Bioresource Technol.* 83:125-129.
- Kulkarni, M. G., Dalai, A. K., (2006), "Waste Cooking Oil- An Economical Source for Biodiesel", *American Chemical Society*, 10.1021/ie0510526, 12.5
- Kusdiana, D., Saka, S., (2001), "Kinetics of Transesterification in Rapeseed Oil to Biodiesel Fuel as Treated in Supercritical Methanol", *Fuel*, 80: 693-698.
- Kusdiana, D., Saka, S., (2004), "Effects of Water on Biodiesel Fuel Production by Supercritical Methanol Treatment", *Bioresource Technology*, 91: 289-295.
- Lindhjem, C., Pollack, A., (2003), "Impact of Biodiesel Fuels on Air Quality and Human Health: Task 1 Report", *Incorporate Biodiesel Data into vehicle Emissions Databases for Modelling*, NREL/SR-540-33794, Novato, California
- Ma, F., Hanna, M.A., (1999), "Biodiesel Production: a Review¹", *Bioresource Technolgy*, 70: 1-15.
- Madras, G., Kolluru, C., Kumar, R., (2004), *Synthesis of Biodiesel in Supercritical Fluids*, Fuel.
- Mao, V. W., (1995), "One-Phase Base-Catalyzed Methanolysis of Soybean Oil using Tetrahydrofuran as Cosolvent", A thesis for the degree of Master of applied Science, University of Toronto, Canada.
- Mohamed, M. S., Bornscheuer, U. T., (2003), "Improvement in Lipase-catalyzed Synthesis of Fatty Acid Methyl Esters from Sunflower Oil", *Enzyme Microb. Technol.*, 33: 97-103.
- Miao, X., Wu, Q., (2006), "Biodiesel Production from Heterotrophic Microalgal Oil", *Bioresource Technology*.
- Mittelbach, M., (2005), "Biodiesel: Production Technologies and Perspectives", *Karl-Franzens University, Graz, Austria*.
- Nabi, N., Akhter, S., Shahadat, M.Z., (2006), "Improvement of Engine Emissions with Conventional Diesel Fuel and Diesel-Biodiesel Blends", *Bioresource Technology*, 97: 372-378.
- Nas, S., Gökalp, H. Y., Ünsal, M., (2001), "Bitkisel Yağ Teknolojisi", *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi*, Yayın No: 005, Denizli.
- Noureddini, H., Zhu, D., (1997), "Kinetics of Transesterification of Soya Oil", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 74: 1457- 1463.
- NREL, (1998), "An Overview of Biodiesel and Petroleum Diesel Life Cycles", NREL/SR-580-24089 UC Category 1503, National Renewable Energy Laboratory, Golden CO.
- Saka, S., Kusdiana, D., (2001), "Biodiesel Fuel from Rapeseed Oil as Prepared in Supercritical Methanol", *Fuel*, 80:225-231.
- Saka, S., Minami, E., Kusdiana, D., (2003), "R&D for Biodiesel Fuel by Two-step Supercritical Methanol Method", *NEDO High Efficiency Bioenergy Conversion Project*, FY2003.

- Singh, R., (2004), "Literature Review on Biodiesel", The South Pacific Geoscience Commission, The University of the South Pacific.
- (S&T)² Consultants Inc., Meyers Norris Penny L.L.P., (2004), "Economic, Financial, Social Analysis and Public Policies for Biodiesel", Phase 1, Natural Resources Canada Office of Energy Efficiency, Ontario, Canada.
- Srivastava, A., Prasad, R., (2000), "Triglycerids-based Diesel Fuels", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 4: 111-133.
- Tomasevic, A. V., Siler- Marinkovic, S. S., "Methanolysis of Used Frying Oil", (2003), *Fuel Processing Technology* 81:1-8.
- Turkay, S., (2005), "Türkiye’de Biyodizel Üretimindeki Mevcut Durum, Sorunlar ve Öneriler" Çalıştayı, Tübitak MAM Enerji Enstitüsü, Ankara.
- Türkeş, M., Sümer, U. M., Çetiner, G., (2000), "Kyoto Protokolü Esneklik Mekanizmaları (Flexibility Mechanisms Under the Kyoto Protocol)", *Tesisat Dergisi* 52: 84-100, İstanbul.
- Tyson, K.S., (2001), "Biodiesel Handling and Use Guidelines", National Renewable Energy Laboratory, 2001 Final Report, U.S.
- Tyson, K.S., (2004), "Biodiesel Handling and Use Guidelines", *Energy Efficiency and Renewable Energy*, 102004-1999:1-26, DOE,U.S.
- Usta, N., Öztürk, E., Can, Ö., Conkur, E.S., Nas, S., Çon, A.H., Can, A.Ç., Topcu, M., (2005), "Combustion of Biodiesel Fuel Produced from Hazelnut Soapstock/Waste Sunflower Oil Mixture in a Diesel Engine, *Energy Conversion and Management*, 46:741-755.
- Van Gerpen, J., Shanks, B., Pruszko, R., Clements, D. ve Knothe, G., (2004), "Biodiesel Production Technology", National Renewable Energy Laboratory.
- Vicente, G., Coteron, A., Martinez, M., Aracil, J., (1998), "Application of Factorial Design of Experiments and Response Surface Methodology to Optimize Biodiesel Production", *Industrial Crops and Products*, 8: 29-35.
- Vicente, G., Martinez, M., Aracil, J., (2004), "Integrated Biodiesel Production: A Comparison of Different Homogeneous Catalyst Systems", *Bioresource Technology*, 92: 297-305.
- Wain, K. S., (2004), "A Study of Alternative Diesel Fuel Lubricity, Deposit Formation, and Material Compatibility: Dimethyl Ether, Biodiesel and Ultra Low Sulfur Diesel Fuels", Doctor of Philosophy, The Pennsylvania State University.
- Warabi, Y., Kusdiana, D., Saka, S., (2004), "Reactivity of Triglycerides and Fatty Acids of Rapeseed Oil in Supercritical Alcohols", *Bioresource Technology*, 91: 283-287.
- Zajdlewicz, D. J. (2001), "Development of a Continuous Biodiesel Process-by Investigation into Possible Heterogenous Catalysts".
- Zappi, M.,Hernandez, R., Sparks, D., Horne, J., Broughh, M., Arora., S., Mottenbocker, W.D., (2003), "A Review of the Engineering Aspects of the Biodiesel Industry", MSU E-TECH Laboratory Report ET-03-003, Mississippi State University, Mississippi/USA.
- Zhang, Y., (2002), "Design and Economic Assessment of Biodiesel Production from Waste Cooking Oil", A thesis for the degree of Master of Applied Science, University of Ottawa, Canada.
- Zhou, W., Konar, S.K., Boocock, D. G. B, (2003), "Ethyl esters from the Single-phase Base-Catalyzed Ethanolysis of Vegetable Oils", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 80: 367-371.
- Zhou, W., (2000), "Production of Sunflower Oil Ethyl Ester for Use as a Biodiesel Fuel", A thesis for degree of Master of Applied Science, University of Toronto, Canada.

İNTERNET KAYNAKLARI

- [1] <http://www.eia.doe.gov/> (Energy Information Administration, Official Energy Statistics from the U.S Government, 2005)
- [2] <http://www.biodiesel.co.uk>
- [3] <http://www.tupras.com.tr/> (TÜPRAŞ, 2005)
- [4] <http://www.izto.org.tr/>
- [5] <http://www.eie.gov.tr>
- [6] <http://www20.uludag.edu.tr/~yahyau/dunyadabiyo.htm>
- [7] <http://journeytoforever.org>
- [8] <http://www.biodieselturk.org/> (BioDiesel TURK, 2005)
- [9] <http://www.hedefgroup.net/> (HEDEF Dış Ticaret ve Müşavirlik Ltd.Şti., 2005)
- [10] <http://www.delfinkimya.com.tr> (Delfin Kimya, 2005)
- [11] <http://www.ukfueltech.com/biodiesel-magnisol-dry-washing.htm> (UKFUELTECH, 2005)
- [12] <http://www.biyodizelturk.com/>
- [13] <http://www.lurgi.com>

EKLER

EK 1 BİODİZEL ÜRETİM TEKNOLOJİLERİ

Mikroemülsiyon

Mikroemülsiyonlar; boyutları 1–150 nm aralığında değişen optikçe izotropik olan sıvı mikropartiküllerinin kolloidal denge dağılımları olarak tanımlanabilir. Bitkisel yağların yakıt olarak kullanımında karşılaşılan yüksek viskoziteden kaynaklanan problemleri gidermek amacıyla yağların metanol, etanol ve 1-bütanol gibi çözücülerle mikroemülsiyonları hazırlanmıştır. Bunlar kendiliğinden oluşan, birbirine karışmayan iki veya daha fazla sıvının iyonik veya iyonik olmayan amfofil yapılarıdır (Ma ve Hanna, 1999).

Mikroemülsiyonlar, alkol içerikleri nedeni ile dizel yakıtlardan daha düşük hacimsel ısı değerlerine sahiptirler, fakat alkoller yanma çemberinin soğumasını sağlayan ve dolayısıyla nozulde koklaşmayı önleyen daha yüksek buharlaşma gizli ısısına sahiptirler (Srivastava ve Prasad, 2000).

Sulu metanolün soya yağı içerisindeki iyonik veya iyonik olmayan mikroemülsiyonlarının kısa süreli denemeleri, düşük setan sayısı ve enerji içeriğine rağmen, 2 no.lu dizel kadar iyi sonuçlar vermiştir (Ma ve Hanna, 1999). Bunlar; miseldeki düşük kaynama noktalı bileşenlerin patlamayla buharlaşmalarını dolayısıyla püskürtme özelliklerinde iyileşmeyi sağlarlar.

Ziejewski vd. (1984), %53 (v) alkaliyle rafine ve vintelize edilmiş ayçiçek yağı, %13.3 (v) 190-safılıkta etanol ve %33.4 (v) 1-bütanolden oluşan mikroemülsiyon hazırlamışlardır. Bu iyonik olmayan emülsiyonun viskozitesi 6.31 cSt (40°C), setan sayısı 25, kül içeriği ise <%0.01'dir (Ma ve Hanna, 1999). 1-bütanol'deki artış ile daha düşük viskozite değerlerine ve daha iyi püskürtme özelliklerine ulaşılmıştır. 200 saatlik laboratuvar dayanıklılık testi sonunda ise performansta herhangi bir bozulma gözlemlenmemiş fakat püskürtme iğnesinde kalınlaşma, ağır karbon kalıntıları, tamamlanmamış yanma ve yağlama yağının viskozitesinde artış görülmüştür (Ma ve Hanna, 1999).

Piroliz

Piroliz; bir maddenin 450–850°C arasında değişen sıcaklıklarda, hava veya oksijensiz ortamda ısı olarak bozundurulmasıdır. Harmanlamadan farklı olarak, yağlar daha küçük zincirli bileşenlere başarılı bir şekilde parçalanabilirler. Yağların pirolizi, özellikle petrolün az bulunduğu ülkelerde yüzyıla yakın süredir araştırılmaktadır. Pirolizde kullanılan tipik katalizörler SiO₂ ve Al₂O₃'tür. Hafif bileşenlerin ağır bileşenlere oranı; zamana ve sıcaklığa bağlıdır (Ma ve Hanna, 1999).

Bitkisel yağların pirolizi, ilk olarak bitkisel yağlardan petrol elde edilmesi amacıyla başlatılmış olup I. Dünya Savaşı'ndan itibaren birçok araştırmacı bu konuda çalışmıştır. İlk büyük ölçekli ısıl bozunma örneğine ise 1947'de, kireç ile sabunlaştırılmış tung yağı ile ulaşılmıştır. 68 kg tung yağının sabunlaştırılmasından elde edilen sabundan 50 litre ham yağ üretilmiştir. Grossley vd. (1962) ise ısıl işleme tabi tutulan gliseritlerden elde edilecek ürün tipine sıcaklığın etkisi üzerine çalışmışlardır (Ma ve Hanna, 1999). Birçok çalışmada özellikle metal tuzları olmak üzere, parafinleri ve mevcut petrol kaynaklarındaki gibi olefinleri elde etmek amacıyla katalizörler kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Ma ve Hanna, 1999).

Schwab vd. (1988) yüksek oleik asit içerikli aspir yağını kullanmışlardır (Ma ve Hanna, 1999). Soya ve aspir yağlarının distilasyonu ile elde edilen toplam hidrokarbon miktarı sırasıyla %73-77 ve %80-88 şeklindedir. Piroliz edilen yağların bileşimi Çizelge E1.1'de verilmiştir. Toplam ağırlığın yaklaşık %60'ını oluşturan temel bileşenler; alkan ve alken gruplarıdır. Karboksilik asit miktarı %9.6-16.1 arasında bulunmuştur. Bileşimler, GS-MS ile tayin edilmiştir. Yakıt özellikleri ise Çizelge E1.2'de karşılaştırılmıştır (Ma ve Hanna, 1999).

Çizelge E1.1 Yağların pirolizinin bileşimi (Khan, 2002)

	Ağırlıkça yüzde	
	*HO Aspir yağı	Soya yağı
Alkanlar	40.9	29.9
Alkenler	22	24.9
Alkadienler	13	10.9
Aromatikler	2.2	1.9
Kararsız doyurulmamış	10.1	5.1
Karboksil asitler	16.1	9.6
Tanımlanamayanlar	12.7	12.6

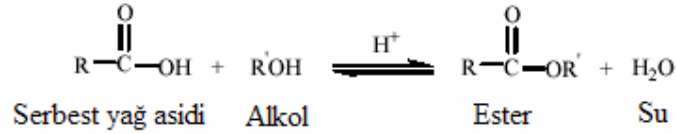
*HO Yüksek Oleik içerikli Aspir yağı

Çizelge E1.2 Pirolize uğratılan soya yağının yakıt özellikleri (Ma ve Hanna, 1999)

	Soya yağı		Piroliz sonucunda elde edilen soya yağı		Dizel yakıt	
	a	b	a	b	a	b
Özellik	a	b	a	b	a	b
Setan Sayısı	38.0	37.9	43.0	43.0	51.0	40.0
Üst Isıl Değer, MJ/kg	39.3	39.6	40.6	40.3	45.6	45.5
Akma Noktası, °C	-12.2	-12.2	4.4	7.2	-6.7 (max)	-6.7 (max)
Viskozite, cSt, 37.8 °C	32.6	32.6	7.74	10.2	2.82	1.9-4.1

Esterleşme

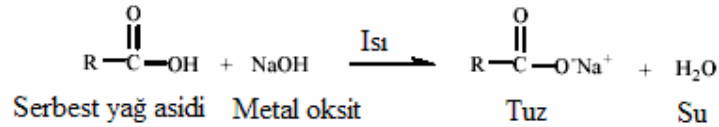
Ester oluşumu, yoğunlaşma sırasında gerçekleşir. Karboksilik asit (yağ asitleri) ve alkolün ortamda bulunması gerekir. Esterleşme reaksiyonları asit katalizörlüdür ama sülfürik asit, fosforik asit, organik asit ve hidroklorik gibi kuvvetli asitler olmadığında yavaş yürüyen reaksiyondur. Şekil E1.1’de esterleşme reaksiyonuna bir örnek mekanizma görülmektedir (Khan, 2002).



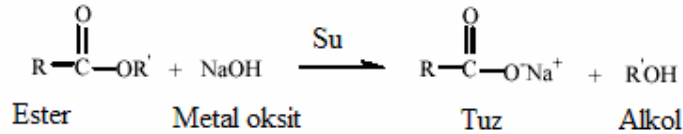
Şekil E1.1 Esterleşme reaksiyonu mekanizması

Sabunlaşma

Alkali hidrolizi olarak da adlandırılan sabun üretimi, triaçilgliserolleri gliserole dönüştüren uzun zincirli karboksilik asit tuzlarının bir karışımıdır. Şekil E1.2 ve Şekil E1.3’ten de görülebileceği gibi reaksiyon, bir ester (örneğin trigliserit) ve karboksilik asit (örneğin serbest yağ asidi) tarafından yürütülür. Bununla beraber, sabunlaşma için trigliseritler direkt olarak kullanıldığında, yağ asitlerinin oluşumu bir ara kademe oluşturur. Ticari sabun üretimi iki fazda yürütülür. İlk faz, lipidlerin susuz sodyum hidroksit ile hidroliz tamamlanana kadar kaynatılarak serbest yağ asitlerine dönüştüğü fazdır, sonra sodyum klorür katılarak sabun çöktürülür (Khan, 2002).



Şekil E1.2 Serbest yağ asidinin sabunlaşma mekanizması (Khan,2002)

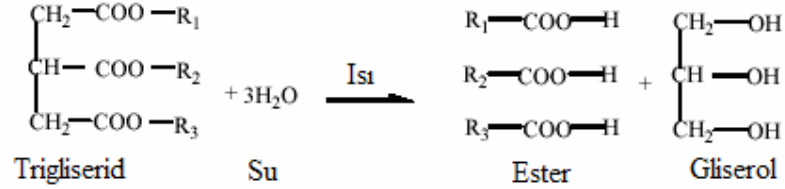


Şekil E1.3 Esterin sabunlaşma mekanizması (Khan,2002)

Hidroliz

Lipidlerin hidrolizinde iki fazdan meydana gelen heterojen bir reaksiyon sistemi oluşur. Sulu faz; su ve gliserol içerirken homojen lipid faz; yağ asitleri ve gliseritleri içerir. Gliseritlerin hidrolizi, birkaç kademedeki lipid fazında gerçekleşir. Asit katalizörler, hidroliz reaksiyonunu

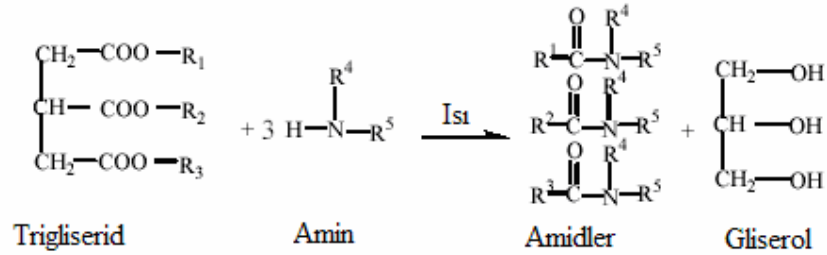
hızlandırıcı etkiye sahip olsa da yüksek sıcaklıklarda metalleri korozyona uğrattılar. Dibazik metal oksitler, alkali monobazik metal oksitlerden daha yüksek aktifliğe sahiptirler. Sabun formundaki çinko oksit, hidroliz reaksiyonlarında kullanılan en etkili katalizördür. Katalizörün kullanılmadığı reaksiyonlar, 210°C altında ekonomik değildir, bu tip reaksiyonlar yüksek sıcaklık (210-260°C) ve basınç (0.6 -1.2 MPa) gerektirir (Khan, 2002).



Şekil E1.4 Trigliseritlerin hidrolizi (Khan, 2002)

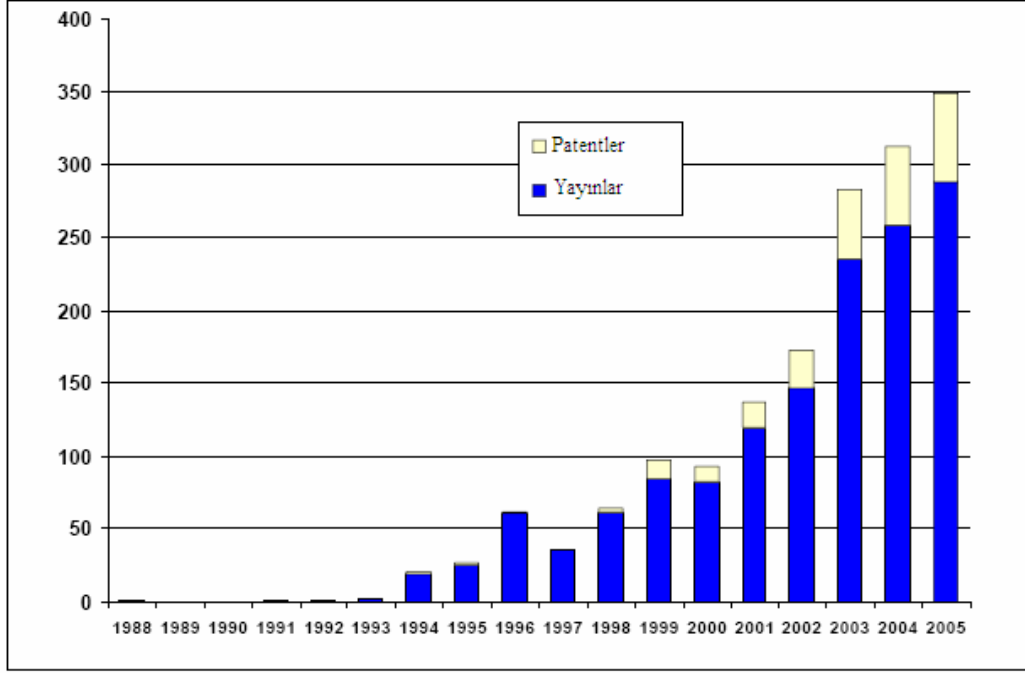
Aminoliz

Esterler, birincil veya ikincil aminleri ile muamele edildiğinde açıl karbon atomları üzerinde nükleofilik substitüsyona uğrarlar. Bu reaksiyonlar yavaştır, fakat sentetik olarak uygulamaya elverişlidir.



Şekil E1.5 Trigliseritlerin aminolizi (Khan, 2002)

EK 2 BİODİZEL İLE İLGİLİ ALINAN PATENTLER VE YAPILAN YAYINLAR



Şekil E2.1 Biodizel ile ilgili alınan patentler ve yapılan yayınların yıllara göre değişimi
(Mittelbach, 2005)



Şekil E2.2 Alınan patentlerden bazılarına ait akış diyagramları (Turkay, 2005)

EK 3 TİCARİ UYGULAMALAR**EK 3.1 DÜNYADAKİ PİLOT TESİS VE TİCARİ TESİSLERE ÖRNEKLER [12, 2, 13]**



Almanya'nın en büyük biodizel tesisi

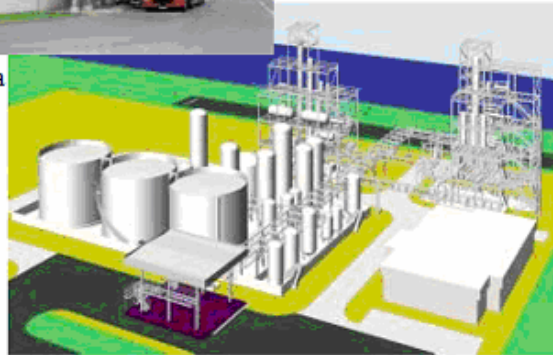
2002 Mart'tan bugüne yılda 100,000 ton biodizel ve 12,000 ton ham gliserin üretmektedir. Tesis LURGI tarafından dizayn edilmiştir.



Biodizel tesisi: Marl, Almanya
Kapasite: 100,000 ton/yıl



Biodizel tesisi, Malchin, Almanya
Kapasite: 50,000 ton/yıl



CAD yapı, Biodizel tesisi: Neckermann, Almanya
Kapasite: 60,000 ton/yıl

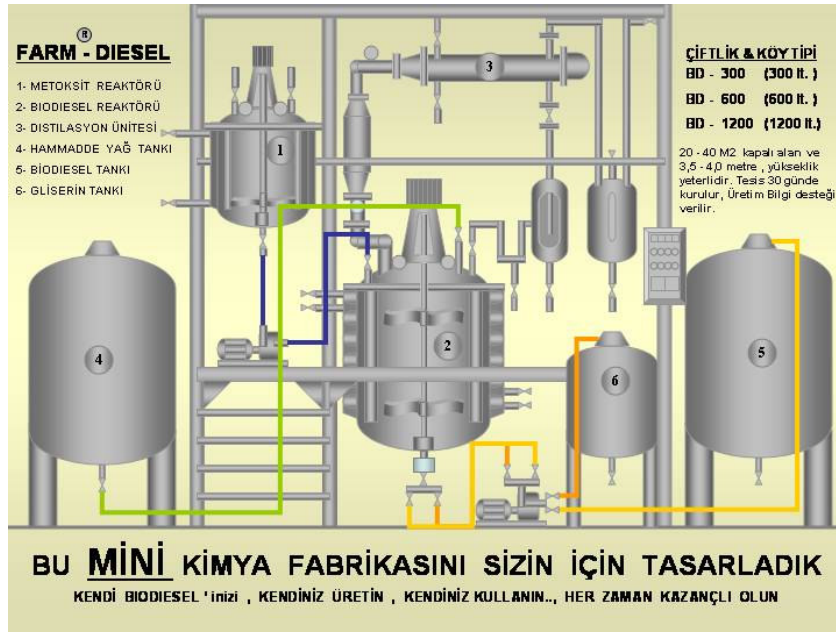
Şekil E3.1.1 Dünyadaki biodizel üretim tesislerinden örnekler

EK 3.2 TÜRKİYE'DEKİ PİLOT TESİS VE TİCARİ TESİSLERE ÖRNEKLER

Şekil E3.2.1 Elektrik işleri etüt idaresi biodizel üretim pilot tesisi [5]



Şekil E3.2.2 Anahtar teslimi biodizel tesisi kuran bir firma [8]



Şekil E3.2.3 Anahtar teslimi biodizel tesisi kuran bir firma [9]

EK 4 KURU YIKAMA YÖNTEMİ: MAGNESOL

Magnesol’ün Özellikleri : Magnesol, yağ ve biodizel üretiminde kullanılan ve yüksek adsorplama kapasitesine sahip sentetik bir magnezyum silikattır. Beyaz, ince toz halinde kokusuz ve tatsız bir maddedir. Yapısındaki gözenekler sayesinde safsızlıkları bünyesinde tutar.

Biodizel Saflaştırmada Magnesol Kullanımı : Biodizel üretiminde su ile yıkama sistemi yerine kullanılabilen Magnesol, yıkama sisteminin getirdiği olumsuzlukları ortadan kaldırmakta ve atık su problemine de kesin çözüm sağlamaktadır. Bilindiği üzere biodizel üretiminde en önemli şartlardan biri de son ürünün istenen kalitede olmasını sağlamaktır. Bu nedenle biodizel üreticileri sistemden gliserini ayırdıktan sonra ham biodizeli su ile yıkamakta ve böylece reaksiyon esnasında oluşan yan ürünleri (sabun, mono-, di- gliseritleri vb.) biodizelden uzaklaştırmaktadır. Bu tip bir sistemde, üretilen biodizelin yaklaşık 3 misli su kullanımına ihtiyaç duyulmaktadır. Yıkama işlemi sonucunda açığa çıkan su ise ayrı bir arıtma sisteminde temizlendikten sonra kanalizasyona verilebilmektedir. Ürün içinde kalan eser miktarda suyun ürün standardını bozmasından dolayı da bir kurutma işlemine ihtiyaç duyulmaktadır. Sonuç olarak su ile yıkama sistemi, biodizel içindeki suda çözünen safsızlıkları üründen uzaklaştırırsa da suda çözünmeyen safsızlıkların giderilmesinde etkili olamamaktadır. Biodizel üretiminde su ile yıkama sistemi yerine kullanılabilen Magnesol, yıkama sisteminin getirdiği olumsuzlukları ortadan kaldırmakta ve atık su problemine de kesin çözüm sağlamaktadır. Diğer taraftan, hem yağdan kaynaklanan rengin açılmasına yardım ederek son ürünün rengini iyileştirmekte hem de biodizelin oksidasyon kararlılığını arttırmaktadır (Şekil E4.1). Magnesol, kesikli ya da sürekli sistemlerde rahatlıkla kullanılabilir [10].

Dikkat edilmesi gerekli noktalar :

- Magnesol ile ham biodizel karıştırılmadan önce fazla metanol ortamdan uzaklaştırılmalıdır,
- Karıştırma için optimum sıcaklık, 70 – 80°C arasındadır.
- Karıştırma süresi, ürünün içerdiği safsızlık miktarına göre değişim gösterse de optimum karıştırma süresi 20–30 dakika arasında değişir.
- Magnesolün biodizel ile belirtilen süre ve şartlarda karıştırılmasının ardında üründen ayrılması gereklidir. Bunun için genellikle “filtrasyon” yöntemi tercih edilir (Şekil E4.2).



Şekil E4.1 Magnesol kullanılarak saflaştırılmış biodizel numunesindeki farklılık [11]



Şekil E4.2 Magnesol kullanımının ardından filtrede kalan biodizele ait safsızlıklar [11]

EK 5 SERBEST YAĞ ASİDİ (FFA) TAYİNİ

Kullanılacak yağdan bir erlene hassas olarak 5-6 gram'lık tartım alınır. %96'lık nötral etil alkol ile eterin (1:1)'lik karışımında (yaklaşık 50 ml) bu yağ çözülür. Birkaç damla %1'lik alkollü fenolftalein çözeltisi damlatılır ve ayarlı 0.1 N'lik KOH çözeltisiyle titrasyon gerçekleştirilir. Fenolftaleinin rengi değişmeden birkaç saniye kaldığında nötralleşmenin tamamlandığı kabul edilir.

Asit indisi şu formülden bulunur:

$$\text{Asit indisi (A.İ)} = \frac{5.611 \times F \times S}{T} \text{ mg KOH}$$

Burada;

T : alınan yağ miktarı (g)

F : 0.1 N KOH çözeltisinin faktörü

S: KOH çözeltisinin sarfiyatı (ml)

Bir yağ numunesinin asit indisi değerinden, numunedeki serbest yağ asitleri miktarı da hesaplanabilir.

% Serbest Yağ Asitleri “oleik asit cinsinden” = A.İ × 0.503

EK 6 LİTERATÜR ÖZETİ

Kaynak	Reaksiyon koşulları	Alkol Cinsi	Sonuç	Analiz	Not
Saka ve Kusdiana, (2001) “Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol”	350–400°C 45–65 MPa Molar oran: 42/1 Süre: 10–240 s Kesikli sistem	Metanol	Alınan ürün; üst faz reaksiyona girmeyen alkol, ara faz metil esterler ve alt faz gliserin olmak üzere 3 faz oluşturmuştur. 350°C ve 240 s’de toplam metil ester dönüşümü %97	HPLC	---
Kusdiana ve Saka, (2001) “Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol”	200–500°C Max basınç:14 MPa Molar oran aralığı: 3.5 /1–42/1 Süre : 240 s	Metanol	350°C ve 42/1 molar oranında %95 metil ester dönüşümü elde edilmiştir. Yağlarda 400°C’nin üzerinde termal bozunma görülmüştür.	HPLC	---
Warabi vd., (2004) “Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols”	300°C Basınç değişken Molar oran: 42/1	Metanol, Etanol, 1-propanol, 1-bütanol, 1-oktanol	Trigliseritlerin, 15 dak.’da metanolle muamelesinde alkil ester dönüşümü yaklaşık %100’dür. Yağ asitlerinden aynı dönüşüm 14 dak.’da elde edilmiştir.		Alkil esterleştirme transesterifikasyona göre daha hızlı bir reaksiyondur.
Madras vd, (2004) “Synthesis of biodiesel in supercritical fluids”	200–400°C Basınç:200 bar Molar oran: 40/1 Propan/alkol: 0.05 lipaz/yağ: 30 (%w/w)	Metanol, Etanol	SC metanolle muamelede %96 dönüşüme ulaşılabilirken etanolle daha yüksek dönüşüm elde edilmiştir. SC CO ₂ ve enzim ile muamelede max %30 dönüşüm elde edilmiştir.	GC, GPC	İkincil çözücü olarak propan kullanılmıştır. Ayrıca SC CO ₂ ve lipaz kullanılarak başka farklı deneme yapılmıştır, verimin düşük olduğu görülmüştür.

Cao vd, (2005) “Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and co-solvent”	240–330°C Propan/alkol: 0.05 Molar oran: 6/1–42/1	Metanol	280°C ve molar oran 24/1 Basınç: 10.28 MPa Süre: 10 dk %98 dönüşüm		SC metanol ve yağın tek faz halinde karışım oluşturmasını sağlamak ve SC koşulları daha düşük seviyeye çekmek amacıyla propan kullanılmıştır.
Han vd., (2005) “Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and CO ₂ as co-solvent”	200-330°C CO ₂ /metanol: 0.1	Metanol	280°C ve molar oran 24/1 Basınç: 14.03 MPa Süre: 10 dk %98 dönüşüm		SC metanol ve yağın tek faz halinde karışım oluşturmasını sağlamak ve SC koşulları daha düşük seviyeye çekmek amacıyla CO ₂ kullanılmıştır.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 15.12.1980

Doğum yeri İstanbul

Lise 1994-1998 Pertevniyal Lisesi

Lisans 1999-2003 Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya- Metalurji Fak.
Kimya Mühendisliği Bölümü

Yüksek Lisans 2004- Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Müh. Anabilim Dalı

Çalıştığı kurum(lar)

2003-2004 Örsel Deri-Ayakkabı-Lastik İmalat San.ve Tic. A.Ş.
2004-2006 Rumeli Plastik San. ve Dış Tic. Ltd. Şti.
2006- Devam ediyor Modern Karton San. ve Tic. A.Ş.