

**TRANSESTERİFİKASYON İLE KANOLA YAĞI METİL ESTERİ
SENTEZİNİN OPTİMİZASYONU**

Özlem FEDAİ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HAZİRAN 2006
ANKARA**

Özlem FEDAI tarafından hazırlanan TRANSESTERİFİKASYON İLE KANOLA YAĞI METİL ESTERİ SENTEZİNİN OPTİMİZASYONU adlı bu tezin yüksek lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Timur KOÇ
Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : _____

Üye : _____

Üye : _____

Üye : _____

Üye : _____

Tarih :/...../.....

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Özlem FEDAI

**TRANSESTERİFİKASYON İLE KANOLA YAĞI METİL ESTERİ
SENTEZİNİN OPTİMİZASYONU
(Yüksek Lisans Tezi)**

Özlem FEDAI

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Haziran 2006**

ÖZET

Yağ asitlerinin alkil esterleri olarak tanımlanan biyodizel, dizel yakıtta eşdeğer motor performansı ve emisyon değerlerinin çok düşük olması gibi özelliklerinden dolayı alternatif bir yakıt olarak karşımıza çıkmaktadır.

Bu çalışmanın amacı, kanola yağı metil esteri eldesinde sıcaklık, katalizör derişimi, alkol oranı ve reaksiyon süresi gibi parametreler incelenerek bu reaksiyonun optimum koşullarının bulunmasıdır. Üretim yöntemi olarak baz katalizörlü transesterifikasyon yöntemi seçilmiştir. Deneysel çalışmada reaksiyon sırasında oluşan safsızlıkları gidermek amacıyla yaygın olarak kullanılan su ile yıkama işleminin yerine, magnezyum silikatla saflaştırma yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem kuru yıkama adı verilmiştir. Üretilen numunelerin ester, linolenik, mono-, di-, trigliserit, serbest ve toplam gliserin miktarları, viskozite, yoğunluk, soğukta filtre tıkanma noktası ve alevlenme noktası analizleri yapılmıştır. Yapılan analizlerin incelenmesi sonucunda kanola yağından biyodizel üretimindeki optimum reaksiyon koşulları 55 °C, % 25 metanol, % 1,05 NaOH ve 1 saat reaksiyon süresi olduğu belirlenmiştir. Belirlenen optimum koşullarda % 99,22 oranında ester içeren biyodizel üretilmiştir. Elde edilen sonuçlar, optimum koşullarda üretilen

biyodizelin TS EN 14214 standardına uygun, dizel yakıt yerine kullanılabilecek kadar iyi özelliklerde olduğunu göstermiştir.

Bilim kodu :912.1.092
Anahtar Kelimeler :Transesterifikasyon, kanola yağı, biyodizel
Sayfa Adedi :110
Tez Yöneticileri :Prof.Dr.Timur KOÇ

**THE OPTIMIZATION OF METHYL ESTER SYNTHESIS
WITH CANOLA OIL TRANSESTERIFICATION
(M.Sc.Thesis)**

Özlem FEDAI

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
June 2006**

ABSTRACT

Biodiesel, defined as alkyl esters of fatty acids, is an alternative fuel that has the characteristics of equivalent motor performance with diesel fuel and low emission degrees.

The aim of this study is to determine the optimum reaction conditions of canola oil methyl esters by investigating the parameters such as temperature, catalyst concentration, alcohol ratio and reaction time parameters. Base catalyzed transesterification was chosen as biodiesel production method. Method of purification with magnesium silicate was used to purify the biodiesel from impurities instead of water washing which is widely used. It is named as “dry washing”. Ester, linolenic, mono-, di-, triglyceride, free and total glycerin, viscosity, density, cold filter plugging and flash point analysis was carried out for all samples. The optimum reaction conditions were determined as 55 °C, % 25 methanol, % 1,05 NaOH and 1 hour reaction time as a result of analysis of experimental results. Under these conditions maximum ester yield was determined as % 99,22.

The results show that the biodiesel produced at optimum conditions meets the requirements of TS EN 14214 and also have the properties as good as to take the place of diesel fuel.

Science Code	:912.1.092
Key Words	:Transesterification, canola oil, biodiesel
Page Number	:110
Advisor	:Prof.Dr.Timur KOÇ

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca kıymetli tecrübelerinden yararlandığım, değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren çok sevgili hocam Prof. Dr. Timur KOÇ' a teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca çalışmalarım sırasında desteğini esirgemeyen Mak-MC Danışmanlık Şirketine, manevi desteklerinden dolayı sevgili aileme ve her zaman yanımda olan ve emeğini hiçbir zaman esirgemeyen sevgili eşim Murat KORÇAK 'a teşekkürü bir borç bilirim.

Analizlerimin yapılmasında olanak sağlayan Biyodiper A.Ş. ye teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	xiii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xv
RESİMLERİN LİSTESİ	xvii
HARİTALARIN LİSTESİ	xviii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİ VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	4
2.1. Biyodizel Dünyasına Genel Bakış.....	4
2.1.1. Biyodizelin tanımı ve tarihçesi	4
2.1.2. Dünyada biyodizel	5
2.1.3. Türkiye de biyodizel	12
2.1.4. Biyodizelin çevre ve sağlığa etkisi	15
2.2. Biyodizelin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	17
2.3. Biyodizelin Kullanım Alanları.....	22
2.4. Biyodizelin Hammadde Kaynakları	24
2.4.1. Bitkisel yağlar	26
2.4.2. Hayvansal yağlar	31
2.4.3. Atık yağlar	32
2.5. Transesterifikasyon	32

	Sayfa
2.6. Transesterifikasyona Etki Eden Parametreler	35
2.6.1. Serbest yağ asidi ve nem etkisi	35
2.6.2. Katalizör cinsi ve konsantrasyonu	36
2.6.3. Alkol-yag oranı ve alkolün cinsi	38
2.6.4. Reaksiyon süresi ve sıcaklık etkisi	39
2.6.5. Karıştırma yoğunluğu	39
2.7. Biyodizel Üretim Prosesleri	40
2.7.1. Baz katalizörlü transesterifikasyon (kesikli sistem).....	40
2.7.2. Sürekli proses sistemleri.....	45
2.7.3. Yüksek serbest yağ asidi içeren sistemler.....	45
2.7.4. Katalizörsüz bioks sistemi.....	49
2.7.5. Katalizörsüz süper kritik değerli yöntem.....	49
2.8. Biyodizel Standartları	50
2.9. Kirliliklerin Biyodizel Üzerindeki Etkileri	53
2.9.1. Sabunlaşmayan madde	53
2.9.2. Su	54
2.9.3. Serbest gliserin.....	55
2.9.4. Monogliserit ve digliseritlerin etkisi.....	55
2.9.5. Alkol	56
2.9.6. Serbest yağ asidi, sabun ve katalizör	56
2.9.7. Depolama kararlılığı	57
2.10. Emisyonlar	58
2.11. Literatürde Yer Alan Diğer Çalışmalar	60

	Sayfa
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	68
3.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler.....	68
3.1.1. Kanola yağı	68
3.1.2. Metanol	69
3.1.3. Sodyum hidroksit	69
3.1.4. Magnezyum silikat	70
3.2. Deneylerin Yapılışı	71
3.2.1. Yağa ön işlem	72
3.2.2. Metoksi hazırlanması	73
3.2.3. Reaksiyon.....	73
3.2.4. Ayırma.....	75
3.2.5. Metanol uzaklaştırma	76
3.2.6. Kuru yıkama	76
3.3. Biyodizel Performans Deneyleri	78
3.3.1. Ester ve linolenik asit miktarı	78
3.3.2. Mono-, di-, trigliserit, serbest ve toplam gliserin miktarı	78
3.3.3. Soğukta filtre tıkanma noktası	79
3.3.4. Alevlenme noktası	80
3.3.5. Kinematik viskozite	80
3.3.6. Yoğunluk	81
3.3.7. Sabun sayısı	81

	Sayfa
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	83
4.1. Sıcaklık Etkisi	83
4.2. Katalizör Değişimi Etkisi	87
4.3. Alkol Oranı Etkisi	92
4.4. Reaksiyon Süresi Etkisi.....	96
5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	101
KAYNAKLAR.....	104
ÖZGEÇMİŞ	110

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. 2004 yılı dünya fosil yakıt üretim ve tüketimi	6
Çizelge 2.2. Dizel yakıt tüketimi	7
Çizelge 2.3. 2005 yılına göre Avrupa da biyodizel üretim değerleri.....	8
Çizelge 2.4. 2006 yılına göre biyodizel Avrupa üretim kapasitesi	8
Çizelge 2.5. Yağların bazı özellikleri	18
Çizelge 2.6. Biyodizel ile dizel yakıtının karşılaştırılması	22
Çizelge 2.7. Biyodizeli araçlarında kullanım garantisi veren firmalar	23
Çizelge 2.8. Yağ asitlerinin kimyasal yapıları	25
Çizelge 2.9. Bitkisel yağ asitlerinin bileşimleri	27
Çizelge 2.10. Bitkisel yağların özellikleri	27
Çizelge 2.11. Reaksiyon ürünlerinin fiziksel özellikleri	34
Çizelge 2.12. Reaksiyon ürünlerinin fiziksel özellikleri	34
Çizelge 2.13. EN 590 dizel yakıt standardı.....	51
Çizelge 2.14. Bazı ülkelerin biyodizel standartları	52
Çizelge 2.15. TS EN 14214 standardı	53
Çizelge 2.16. Avrupa birliğinin otomobiller için emisyon standartları	58
Çizelge 2.17. B100 ve B20 emisyonlarının (Life Cycle Emissions) dizel emisyonları ile karşılaştırılması	60
Çizelge.3.1. Metanolün özellikleri	69
Çizelge 3.2. NaOH in özellikleri	70
Çizelge 4.1. Farklı sıcaklıklarda üretilen biyodizel numunelerinin analizleri	84

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.2. Farklı katalizör derişimde üretilen biyodizel numunelerinin analizleri	88
Çizelge 4.3. Farklı alkol oranlarında üretilen biyodizel numunelerinin analizleri	93
Çizelge 4.4. Farklı sürelerde üretilen biyodizel numunelerinin analizleri	97

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Petrol türevli yakıtların kullanımı.....	6
Şekil 2.2. Biyodizel dünya üretimi	7
Şekil 2.3. Türkiye’ de ham petrol temini	12
Şekil 2.4. Türkiye’ de dizel yakıt temini	12
Şekil 2.5. Biyodizel üretim basamakları.....	40
Şekil 2.6. Kesikli proses akım şeması	43
Şekil 2.7. Sürekli proses sistemleri	45
Şekil 2.8. Yüksek serbest yağ asidi içeren sistemler.....	47
Şekil 2.9. Asit katalizörlü direkt esterifikasyon prosesi	48
Şekil 2.10. Biox co-solvent.....	49
Şekil 2.11. Süperkritik değerli yöntem.....	50
Şekil 2.12. Biyodizel ve dizel egzoz emisyonlarının karşılaştırılması	59
Şekil 3.1. Proses akım şeması.....	71
Şekil 4.1. Sıcaklığa bağlı olarak ester değişimi	84
Şekil 4.2. Sıcaklığa karşı linolenik asit miktarı	85
Şekil 4.3. Sıcaklığa karşı mono-,di-, trigliserit miktarı grafiği	85
Şekil 4.4. Sıcaklığa karşı toplam gliserin miktarı grafiği	86
Şekil 4.5. Sıcaklığa karşı yoğunluk ve viskozite grafiği	86
Şekil 4.6. Sıcaklığa karşı alevlenme ve soğukta filtre tıkanma noktası	87
Şekil 4.7. Katalizör değişimine bağlı olarak ester değişimi	89
Şekil 4.8. Katalizör değişimine karşı linolenik asit miktarı grafiği	89
Şekil 4.9. Katalizör değişimine karşı mono-, di-, trigliserit miktarı grafiği	90

Şekil	Sayfa
Şekil 4.10. Katalizör derişimine karşı toplam gliserin miktarı grafiğı	90
Şekil 4.11. Katalizör derişimine karşı yoğunluk ve viskozite grafiğı	91
Şekil 4.12. Katalizör derişimine karşı ve soğukta filtre tıkanma alevlenme noktası	91
Şekil 4.13. Alkol miktarına bağılı olarak ester değışimi	93
Şekil 4.14. % Alkole karşı linolenik asit miktarı grafiğı	94
Şekil 4.15. % Alkole karşı mono-,di-, trigliserit miktarı grafiğı	94
Şekil 4.16. % Alkole karşı toplam gliserin miktarı grafiğı	95
Şekil 4.17. % Alkole karşı viskozite ve yoğunluk grafiğı	95
Şekil 4.18 % Alkole karşı ve soğukta filtre tıkanma alevlenme noktası	96
Şekil 4.19. Reaksiyon süresine bağılı olarak ester değışimi	98
Şekil 4.20. Reaksiyon süresine karşı linolenik asit miktarı grafiğı	98
Şekil 4.21. Reaksiyon süresine karşı mono-,di-, trigliserit miktarı grafiğı	99
Şekil 4.22. Reaksiyon süresine karşı toplam gliserin miktarı grafiğı	99
Şekil 4.23. Reaksiyon süresine karşı viskozite ve yoğunluk grafiğı	100
Şekil 4.24. Reaksiyon süresine karşı ve soğukta filtre tıkanma alevlenme noktası	100

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. Kanola yağı	68
Resim 3.2. Metanol	69
Resim 3.3. NaOH	70
Resim 3.4. Magnezyum silikat	71
Resim 3.5. Deney düzeneği	72
Resim 3.6. Metanol NaOH karışımı	73
Resim 3.7. Reaksiyonun ilk dakikalarında karışım	74
Resim 3.8. 30 dk sonra karışımın durumu	74
Resim 3.9. Reaksiyondan sonra elde edilen gliserin ester karışımı	75
Resim 3.10. Santrifüjlenen gliserin ester karışımı	75
Resim 3.11. Magnezyum silikat uygulanan biyodizel	76
Resim 3.12. Süzüldükten sonra filtrede kalan magnezyum silikat kek tabakası	77
Resim 3.13. Magnezyum silikat uygulanmadan önceki biyodizel numunesi ve kanola yağı	77
Resim 3.14. En son ürün	77
Resim 3.15. Ester ve linolenik tayini için kullanılan gaz kromatografi cihazı	78
Resim 3.16. Mono-, di-, trigliserit, serbest ve toplam gliserin miktarı için kullanılan gaz kromatografi cihazı	79
Resim 3.17. Soğukta filtre tıkanma noktası tayin cihazı	79
Resim 3.18. Alevlenme noktası tayini	80
Resim 3.19. Engler viskozimetresi	81

HARİTALARIN LİSTESİ

Harita	Sayfa
Harita 2.1. 2005 yılında üretim yapan biyodizel tesisleri	14

1. GİRİŞ

İçinde yaşadığımız dönem klasik bir deyimle, günlük hayatımızda enerji ihtiyacımızı karşılayan enerji kaynaklarının riskinin arttığı bir sürecin başlangıcıdır. 21. Yüzyıl'a girerken dünya, yılda 8,8 milyar ton petrol eşdeğeri enerji tüketmiştir [1]. Dünyamızın enerji ihtiyacının yaklaşık % 70' ini karşılayan fosil kökenli yakıtların; petrolde 40 yıl, doğal gazda 62 yıl, kömürde ise 216 yıl yetecek düzeyde olması, bu tür kaynakların çevre için büyük ve geri dönüşümü olmayan tehlikeler yayması gibi olumsuzluklar, alternatif enerji kaynakları arayışını zorunlu kılmıştır.

Dünya petrol rezervlerinin belirli bölgelerde toplanmış olması, siyasi ve ekonomik nedenlerden dolayı zaman zaman petrol krizleri yaşanmasına neden olmuştur. Özellikle 1970'li yılların ortalarında yaşanan petrol krizi sonunda, petrol ürünleri piyasadan çekilmiş ve buna paralel olarak da fiyatının artmasına neden olmuştur. 1970 ler deki bu petrol darboğazı ve yeni dönemde çevre bilincinin artması, yeni enerji kaynaklarına ilgiyi artırmıştır. Bugün için tükettiği petrolün % 90'ını, doğal gazın ise neredeyse tamamını ithal eden Türkiye' nin bugünü ve geleceği açısından, alternatif enerji kaynaklarının önemi daha da artmaktadır.

Yenilenebilir enerji kaynaklarından başlıcaları; hidrolik, rüzgar, jeotermal, güneş, hidrojen, biyokütle ve biyogazdır. Bu enerji kaynakları içinde en büyük teknik potansiyele "Biyokütle Enerji Kaynağı" sahiptir. Odun, yağlı tohum bitkileri (kolza, ayçiçek, soya v.b.), karbonhidrat bitkileri (patates, buğday, mısır, pancar, enginar, v.b.), elyaf bitkileri (keten, kenaf, kenevir, sorgum, miskantus, v.b.), protein bitkileri (bezelye, fasulye, buğday v.b.), bitkisel artıklar (dal, sap, saman, kök, kabuk, v.b.), hayvansal atıklar ile şehirselle ve endüstriyel atıklar biyokütle enerji teknolojileri kapsamında değerlendirilmekte ve mevcut yakıtlara alternatif çok sayıda katı, sıvı ve gaz yakıtlarına ulaşılmaktadır.

Bitkisel, hayvansal ve evsel kızartma yağlarından elde edilen ester tipi yakıtlar (biyodizel), çevreci olması, enerji tarımı için işgücü ve ekonomik sektör oluşturması, verim olarak ve motor performansı olarak dizele eş değer olması sebebiyle dizel yakıtlara alternatif hale gelmektedir. Ayrıca, dizel kullanan motorlarda herhangi bir teknik değişiklik yapılmadan veya bazı araçlarda küçük modifikasyonlar yapılarak kullanılabilir ve dizelin depolandığı koşullarda ve mekanlarda depolanabilir.

1898 te Dr. Rudolph Diesel dizel motoru bulmuş, 1900 yılların başında ise yer fıstığı yağını bu motorda yakıt olarak denemiştir. 1992 yılında pazar piyasasına sunulan biyodizel enerji kaynağı, dünya genelinde önemli bir sektör oluşturma aşamasında çok hızlı bir potansiyel kazanmış olup, gelişmiş ülkelerde bu konuda yapılan pazar araştırması, ürün geliştirme, bilinçlendirme ve fiyat iyileştirme gibi araştırma faaliyetleri sonucunda üretimde büyük aşamalar kaydedilmiştir. Avrupa Birliği ve Amerikan standartlarınca tanımlanmış olan bu yakıta, 2005 yılının sonlarında ülkemizde de standart getirilmiştir.

Bu çalışmanın amacı, ülkemizde de rahatlıkla yetişebilen ve yağ oranı çok yüksek olan kanola bitkisi yağından, emisyonlarıyla temiz, çevreci, özellikleri dizel yakıta eşdeğer, alternatif bir yakıt olan biyodizel üretimini ve yakıt özelliklerini incelemektir. Böylece kanola ekimiyle ülkemiz tarımını canlandırmak, istihdam yaratmak ve dışa bağımlılık yerine öz kaynaklardan elde ederek ülke ekonomisine çok yönlü katkıda bulunması açısından biyodizel kullanımının yaygınlaşmasını sağlamaktır.

Biyodizel üretimi bilinen ve uygulaması kolay olan bir teknolojidir. Sanayi ölçekli modern tesislerde üretilbildiği gibi küçük ölçekli evsel üretim tesislerinde de üretilbilmektedir ve ulaştırma sektöründe dizel yakıtı yerine kullanıldığı gibi konut ve sanayi sektörlerinde de fuel oil yerine kullanılabilecek bir yakıttır.

Avrupa birliğine üye ülkeler 2003/30/EC Direktifi gereğince 2005 yılında % 2 olmak üzere her yıl % 0,75 artan oranlarla 2010 yılında % 5,75 biyoyakıt kullanmak durumundadır.

Türkiye iklim ve florası yağlı tohum bitkilerini üretmeye uygun olup, mevcut teknolojik olanaklarla biyodizel kolaylıkla üretilebilir. Ülkemizde kara taşımacılığının önemli bölümünde, deniz taşımacılığında ve tarımda dizel motorlu taşıtlar kullanılmaktadır. Günümüzde yaşanan global iklim değişikliği sorunu, hava ve su kalitesindeki düşüş ve insan sağlığı sorunları yenilenebilir, Günümüzde ekonomik ve politik yaklaşımlar artık fosil kökenli yakıtlara alternatif yakıtları destekler yönde değişmiştir ve biyodizel tüm dünya ülkelerinde kabul görmüştür, ve yaygın kullanım alanına sahiptir.

2. GENEL BİLGİ VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Biyodizel Dünyasına Genel Bakış

2.1.1. Biyodizelin tanımı ve tarihçesi

Biyodizel orta uzunlukta C16-C18 yağ asidi zincirlerini içeren metil veya etil ester tipi yakıttır. “ American Society for Testing and Material” ASTM kurumu biyodizeli bitkisel veya hayvansal yağ gibi yenilenebilir lipid kaynaklarda türeyen uzun zincirli yağ asitlerinin mono alkil esterleri olarak tanımlamaktadır. “biyo” kelimesi geleneksel petrol türevli dizel yakıtlarına göre yenilenebilir ve biyolojik kaynaklı olduğunu, “dizel” kelimesi ise dizel motorlarda kullanılabilir olduğunu belirtir [2]. Oksijen içeren fonksiyonel gruplu zincir yapısı, kükürt ve aromatik hidrokarbon içermemesi biyodizeli petrol kökenli dizelden ayırır.

Yağlardaki trigliseritlerin transesterifikasyonu yeni bir proses değildir, gliserin elde etmek amaçlı olarak 1800'lerden beri uygulanmaktadır. Organik yağlardan transesterifikasyonla üretilen metil veya etil esterler, ana amaç gliserin elde etmek olduğundan o günlerde yan ürün olarak alınıyordu.

Dizel motor tarihi ilk olarak ünlü alman mucit Rudolph Dizel' in “ Rasyonel ısı motoru teorisi ve tasarımı” adlı makalesinin yayınlanmasıyla başlamıştır. Bu makale havanın piston yardımıyla yüksek basınca sıkıştırıldığı bunun sonucunda yüksek sıcaklık oluşturulduğu tamamen yeni bir motor modelinden bahsedilmekteydi. Ve Rudolph Dizel dizel motoru adını alan bu yeni motoru bitkisel yağla çalışmak üzere tasarlamıştı. Dr. R. Dizel 1898 yılında Paris Uluslararası Fuarında motorlarından birinde yer fıstığı yağını yakıt olarak kullanmıştır. Yüksek sıcaklıklara ulaşılabilirdi için motor çok çeşitli bitkisel yağla çalışabilmektedir. 1911 Dünya Fuarında R.Dizel motorda yine fıstık yağını kullanmış ve dizel motorlarda bitkisel yağların rahatlıkla kullanılabileceğini ayrıca bunu kullanan ülkelerin tarımlarının gelişmesinde

ciddi bir katkı sağlayacağını vurgulamıştır. Biyoyakıtların ulaşım sektörü için çok önem kazanacağını düşünen tek kişi Rudolf Dizel değildir. Henry Ford'da otomobilleri dizayn ederken 1908 den sonraki modellerinin etanol kullanımına uyumlu olmasını göz önünde tutmuştur.

Bitkisel yağlar yakıt olarak 1920'lere kadar kullanılmıştır. Transesterifiye bitkisel yağların ilk kullanımlarından biri 2. dünya savaşından önce Kuzey Afrika da büyük araçlarda olmuştur. II. Dünya Savaşı sırasında Nazi Almanyası ve müttefikleri araçlarında biyokütle yakıtlarını kullanmışlardır [3].

Rudolf Diesel ve Henry Ford gibi dizel motorlar üreticilerinin yenilenebilir kaynaklardan üretilecek yakıtların geleceğini çok önceden görmelerine rağmen politik ve ekonomik savaşım arasında sektör gereken ilgiyi zamanında bulamamıştır. 1980'lerde, alternatif yakıt olabilecek bitkisel yağların yüksek viskozite sorununun yağların metil alkolle reaksiyonuyla metil esterlerine, biyodizele, dönüştürülerek giderildiği görülmüştür. Böylece biyodizel ismi telaffuz edilir olmuştur.

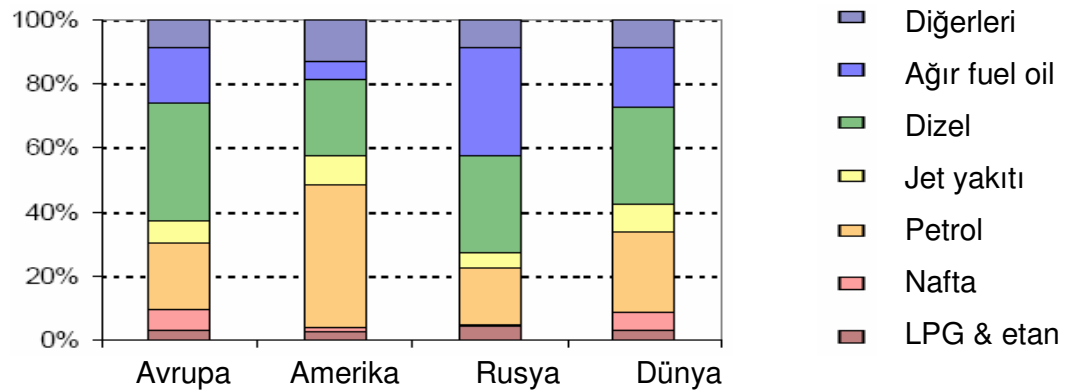
2.1.2. Dünya da biyodizel

Hızla büyüyen dünya nüfusu ve gelişmekte olan ülkelerin hayat standartlarını iyileştirme talepleri enerji ihtiyacını günden güne artırmıştır. Çizelge 2.1. de görüldüğü üzere dünya fosil yakıt tüketim oranlarına bakıldığında bu oranların ülkelerin sosyo ekonomik gelişmişliklerine göre değişiklikler gösterdiği görülmektedir.

Çizelge 2.1. 2004 yılı dünya fosil yakıt üretim ve tüketimi [1]

Bölge	Üretim		Tüketim	
	milyonton	%	milyonton	%
Kuzey Amerika	668	17,3	1122,4	29,8
Orta ve Güney Amerika	342	8,8	221,7	5,9
Avrupa	850,7	22	957,3	25,4
Ortadoğu	1186,7	30,7	250,9	6,7
Afrika	441,1	11,4	124,3	3,3
Pasifik Asya	379,5	9,8	1090,5	38,9
Toplam Dünya	3867,9	100	3767,1	100

Şekil 2.1. de 2001 yılına göre petrol türevli yakıtların kullanımının Avrupa, Amerika, Rusya ve tüm dünyada kullanıma göre dağılımları verilmiştir [4]. Şekil incelendiğinde dizel yakıtın petrol ürünleri arasında çok büyük bir kullanım alanı olduğu görülmektedir.



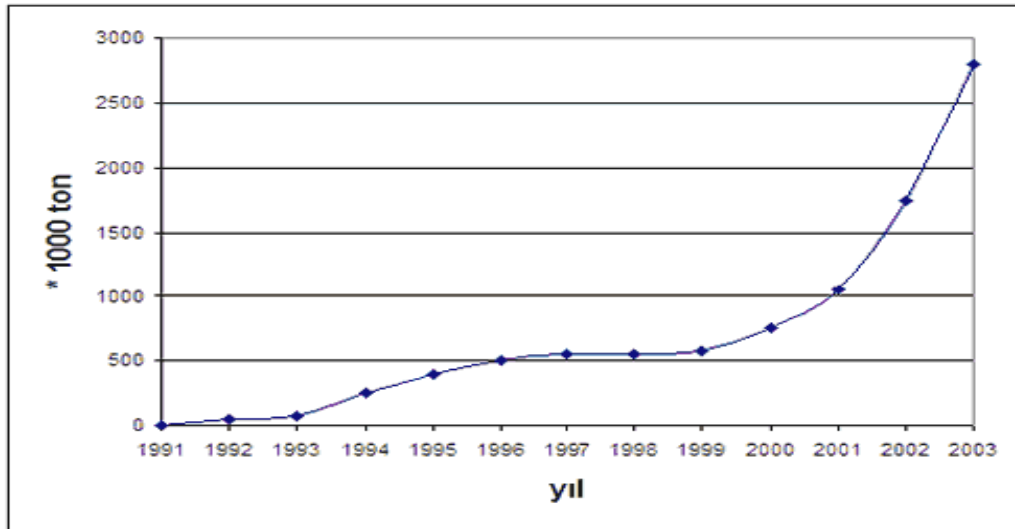
Şekil 2.1. Petrol türevli yakıtların kullanımı

Ancak dünya enerji talebini karşılayan bu fosil yakıtların yavaş yavaş tükeniyor olması ve emisyonlarının çevre sağlığını olumsuz etkilemesi alternatif enerji kaynaklarına yönelmeye neden olmuştur. İşte bu noktada biyodizel, dizel yakıtı eşdeğer motor performansı ve depolama ve taşımadaki kolaylığı ile dizel yakıtı alternatif yakıt olarak karşımıza çıkmaktadır. Çizelge 2.2. de dizel yakıtın yıla göre tüketim ve taşımacılıktaki yüzdesi görülmektedir. Büyük oranla ticari ve tarım araçlarında kullanılan dizelin yerini biyodizelin alması, yanma emisyonlarının çok daha düşük olması nedeniyle çevre sağlığı açısından da çok büyük önem arz etmektedir.

Çizelge 2.2. Dizel yakıt tüketimi [5]

Bölge	Dizel tüketimi (MT/yıl)	% Dizel tüketimi taşımacılıkta kullanılan	Dizel tüketimi taşımacılıkta kullanılan (MT/yıl)
Amerika	178,4	65	116,0
Avrupa	258,5	59	152,5
Dünya	934,3	60	560,6

İşte bu gibi özelliklerinden dolayı biyodizel, önce AB desteği görmüş, Avrupa'da başarı kazandıktan sonra ABD'de de dizel motorlar için önemi artan bir enerji kaynağı olmuştur. Son yıllarda hızla artan biyodizel kullanımı birçok gelişmiş ülkenin enerji politikası içinde yerini almıştır. 1988 yılında küçük bir çiftçi kooperatifinin Avusturya'da 500 ton/yıl kapasiteyle kurduğu ilk biyodizel üretim tesisinde üretilmeye başlayan biyodizel, 2003 yılı itibarıyla tüm dünyada toplam 3 milyon ton üretime ulaşmıştır. Şu an Batı Avrupa'da 44 tesiste (İtalya 11 tesis ile lider) Doğu Avrupa'da 29 tesiste (Çek Cumhuriyeti 16 tesis ile lider), Amerika'da yaklaşık 35 tesiste biyodizel üretilmektedir. Şekil 2.2.'de biyodizel dünya üretim artışı görülmektedir.



Şekil 2.2. Biyodizel dünya üretimi.

2005 yılında Avrupa da irili ufaklı tesislerde 2004 yılıyla % 65 artarak toplam 3 184 000 ton biyodizel üretilmiştir. 2006 yılında ise Avrupa daki toplam üretim kapasitesi 6 069 000 tondur. Çizelge 2.3 ve 2.4 te bazı Avrupa ülkelerinin 2005 ve 2006 daki üretim kapasiteleri ve üretimleri görülmektedir[11].

Çizelge 2.3. 2005 yılına göre Avrupa da biyodizel üretim değerleri [11]

Ülke	'000 Ton
Almanya	1,669
Fransa	492
İtalya	396
Çek Cumhuriyeti	133
Polonya	100
Avusturya	85
Slovakya	78
İspanya	73
Danimarka	71
İngiltere	51
Litvanya	5
Slovenya	8

Çizelge 2.4. 2006 yılına göre Avrupa da biyodizel üretim kapasitesi [11]

Ülke	'000 Ton
Almanya	2,681
Fransa	775
İtalya	857
Avusturya	134
İspanya	224
Danimarka	81
İngiltere	445
İsveç	52
Çek Cumhuriyeti	203
Portekiz	146

İlk biyodizel yakıt standardı kanola tohumu yağı metil esteri için 1991'de Avusturya'da ON C 1190 kodu altında yapılmıştır. Avusturya da biyodizel kolza yağı ve kullanılmış kızartma atık yağlarından elde edilmektedir ve ayrıca dizel motorunda % 100 oranında biyodizel kullanımı durumunda % 95 vergi indirimi yapılmaktadır [6,7].

Yine 1991 yılı içinde Almanya DIN E 51606 standardının düzenlenmesi için bir çalışma yapılmış ve Fransa, İtalya, İsveç ulusal standart normları belirlenmiştir. Avrupa standardına paralel olarak ABD biyodizel standardını American Society for Testing and Materials kuruluşu ASTM D 6751-02 kodu altında tamamlamıştır. En son biyodizel için tasarı standardı CEN için tamamlanmıştır ve Avrupa'da geçerlidir (EN 14214 – 2002) [7].

Fransa'da ise biyodizel üretimi 400 000 ton/yıla yaklaşmıştır. Benzin istasyonlarında % 5 biyodizel + % 95 dizel karışımı kullanıcıların hizmetine sunulmuştur. Fransa'daki biyodizel uygulamaları Sofiproteol, Rouen, Novaol gibi biyodizel üreticileri, Peugeot, Citroen, Renault gibi otomotiv üreticileri ve Elf, Total gibi petrol firmaları genelinde Avrupa Birliği politik desteği ile gerçekleştirilmekte ve kolza yağından üretilmektedir. Avrupanın en büyük biyodizel üreticisi "Diester Industry" Fransa da kuruludur. 250,000 MT yıllık üretimi vardır [8].

Almanya'da biyodizel üretimi 1991 yılında 10 tonluk küçük bir pilot tesisle başlayıp günümüzde yaklaşık yıllık 1,2 milyon tona ulaşmıştır. Almanya, 2010 yılında 2 milyon ton/yıl biyodizel üretmeyi planlamaktadır. Almanya'da 600 istasyonda biyodizel satılmaktadır. 1996 yılından itibaren piyasaya sürülen VW ve Audi motorlu araçların hepsinde ve Mercedes kamyonlarında biyodizel kullanımı tamamıyla serbest bırakılmıştır. Taksi amaçlı kullanılan Mercedes otomobillerde kullanımı da serbesttir. Almanya'da biyodizel için fosil yakıt vergisi alınmamaktadır [9].

Kanada hükümeti 2010 yılına kadar yılda 500 milyon litre biyodizel üretmeye karar vermiştir. Kanada bugün 26,4 milyon hektar alanı bitki üretimi amacı ile kullanmaktadır. Bu alanın yaklaşık %3'nü biyodizel mahsulü üretimi amacı ile kullanmaktadır. Kanada laboratuvar şartlarında ve pilot tesislerde biyodizel üretimini sürdürmektedir [10].

Çek Cumhuriyeti'nde yıllık olarak biyodizelin, üç adet orta boy ve on üç adet küçük işletmede, toplam 100 000 ton dolaylarında üretimi söz konusudur. Benzin istasyonlarında % 30 biyodizel + % 70 dizel karışımı biyonafta adı ile daha ucuza satışa sunulmaktadır.

İtalya'da 300 000 ton/yıl üzerinde biyodizel üretimi ayçiçeği ve kolza yağından yapılmaktadır. İtalyan hükümetinin 100 000'den fazla nüfuslu belediyelerde kullanılan araçların alternatif enerji kaynaklı yakıtlarla kullanılmasını önermesi nedeniyle, biyodizel daha çok otobüslerde, vergi indirimi ile kullanılmaktadır.

Biyodizel endüstrisinin oluşmasını sağlayan Avrupa ülkelerinin yanında son yıllarda ABD'de büyük gelişmeler olmaktadır. Griffin Industries firması tarafından Kentucky'de kurulan dünyanın en modern tesisi, MFS- Biyodizel Tesisi, bu oluşumda önemli bir yere sahiptir.

Amerika Birleşik Devletleri'nde "National Clean Cities" (Ulusal Temiz Kentler) programı kapsamında kullanılan biyodizel, kolza, ayçiçek, soya ve kullanılmış kızartma atık yağlarından, Twin Rivers Technology, Procter and Gamble, Pasific Biodizel, Columbus Foods gibi firmalarca üretilmektedir. Eyaletler bazında değişiklik gösteren teşvikler ile üretim maliyetlerinin düşürülmesi amaçlanmakta ve özellikle toplu taşıma hizmeti veren taşıt filolarının alternatif yakıtlarla çalışması için yasal düzenlemeler yapılmaktadır. 2001 yılında 20 milyon galon olan biyodizel üretimi 2004 yılında yaklaşık 3 kat artarak 60 milyon galona ulaşmıştır. 300 ün üstünde istasyonda satışa sunulmuştur. Ülke genelinde biyodizel kullanımında vergi indirimi uygulaması olmayıp, belirli bazı düzenlemeler getirilmiştir ve şehir içi otobüslerde, deniz taşıtlarında ve askeri taşıtlarda biyodizel ve/veya karışımları kullanılmaktadır. Medford Phoenix'de okul araçlarında ve Cincinnati'de şehir otobüslerinde %20 oranında biyodizel kullanılmaktadır. ABD'de biyodizel galon satış fiyatı 2 dolardır.

Günümüzde biyodizel özelliklerle;

- Avusturya (B100)
- Çek Cumhuriyeti (Belediye araç filolarında B30-B36)
- Fransa (Belediye araç filolarında B30-B36) (B5-halka satışta)
- İtalya (kalorifer yakıtı ve yağlama katkısı olarak da kullanılıyor)
- İspanya (Belediye araç filolarında B30-36)
- A.B.D (B20)
- U.K (B5)

şeklinde satışa sunulmaktadır [10].

Biyodizelle ilgili dünyadaki yasal düzenlemeler

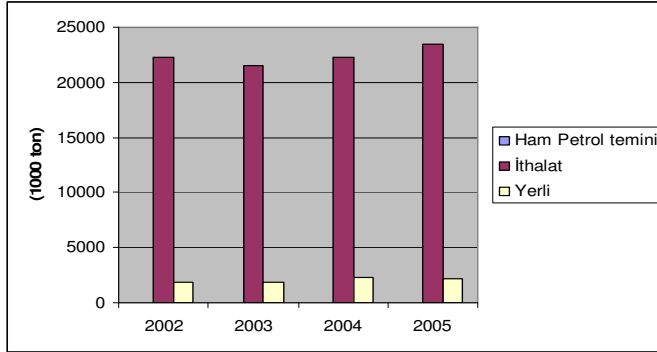
8 Mayıs 2003 tarih ve 2003/30/EC sayılı Ulaştırma Sektöründe Biyoyakıtlar ve Diğer Yenilenebilir Yakıtların Kullanımının Teşviki ile ilgili AB Direktifinde ulaşım sektöründe 2005 yılında %2, 2010 yılında artan oranlarla % 5,75 oranında biyoyakıt (biyodizel, biyoetanol, biyometanol, biyogaz) kullanımı öngörülmektedir. Avusturya, Fransa, Almanya, İtalya, İrlanda, Norveç, İsveç, Polonya, Slovakya ve Çek Cumhuriyeti'nde, biyodizel yasal olarak vergiden bağıştır. Avrupa'da tarım için kullanılmayan atıl durumdaki pek çok buyum arazi biyodizel tarımına ayrılmıştır. Kanada'da alternatif yakıt yasası, devlet tarafından alınan araçların % 50'sinin alternatif yakıt kullanma zorunluluğunu getirmiştir ki bu oran 2004 yılında % 75'e yükseltilecektir.

A.B.D'de 1992'de Enerji Siyaseti Yasası (EPACT) isimli bir yasa kabul edilmiştir. EPACT'ın en önemli maddesi, Amerikan petrol kullanımının 2000 yılında % 10 oranında, 2010 yılında ise % 30 oranında alternatif bir yakıtla değiştirilmesidir. EPACT' ın kabulü ile A.B.D. diğer ülkelere örnek olacak şekilde kendisine çok büyük üstünlük sağlamıştır. EPACT A.B.D.'de alternatif yakıtlarla çalışan araçlara karşı ilgi uyandırmıştır. Ayrıca, EPACT devletin

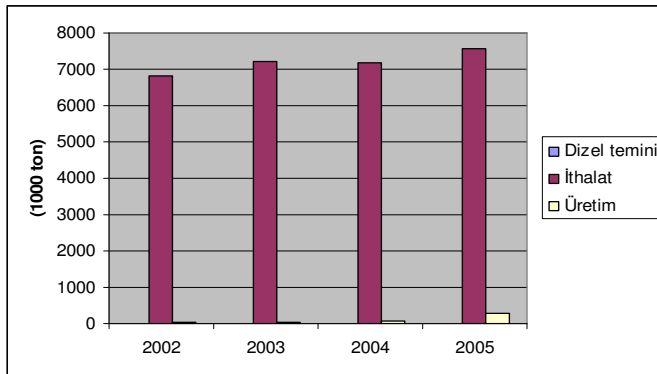
elektrikli araçlar ile etanol, metanol ve biyodizel gibi alternatif yakıtlar üzerinde araştırmalar yapmasını da sağlamıştır [12].

2.1.3. Türkiye’de biyodizel

Türkiye, 1970–1980’ li yıllarda yaşanan petrol krizinden sonra enerji sektöründe tamamıyla dış kaynaklara bağımlı bir ülke haline gelmiştir. Şekil 2.43ve şekil 2.4 te ülkemizin yıllara göre ham petrol ve dizelin ithal ve yerli temini görülmektedir [13]. Ülkemizde petrole 2005 yılında 8,6 milyar dolar, doğalgaza 5,5 milyar dolar harcanırken, toplam enerji ithalatına ise 20 milyar dolar ödendi. Bu kadar petrol gereksinimi olan ve petrol ihtiyacının yaklaşık %80-85’ ini dış alımla karşılayan bir ülke için alternatif bir enerji kaynağı arayışı zorunlu hale gelmiştir.



Şekil 2.3. Türkiye’ de ham petrol temini



Şekil 2.4. Türkiye’ de dizel yakıt temini

2003 yılı için, yaklaşık olarak 3 701 205 adet aracın dizel yakıtı ile çalıştığı söylenebilir. Bu miktar toplam araç içerisinde % 49,37'lik paya sahiptir. Tüm petrol türevleri içerisinde dizel yakıtının tüketimi % 35'dir [14].

Biyodizel Türkiye'de mevcut olanaklarla uygulamaya alınabilecek en önemli alternatif yakıt seçeneklerinden biridir. Ülkemizde kara taşımacılığının önemli bölümünde ve deniz taşımacılığında Dizel motorlu taşıtlar kullanılmaktadır. Ayrıca endüstride jeneratörler için önemli miktarda dizel kullanılmaktadır.

Türkiye'deki ilk biyodizel üretimi ilk olarak 2001 yılında, The Alternative Fuel Technologies Corp. tarafından Bursa'da yapılmıştır. Şirket üretime 300 ton/ay'lık bir kapasite ile başlamıştır. Bu şirket TUBİTAK ve TTGV ile kendini geliştirmekte ve yenilemektedir. Üretilen ürün otomobil ve jeneratörlerde kullanılmaktadır. 2003 şubatında, PROKEM-Gebze/İstanbul, ilk olarak soyadan biyodizel üretmiştir ve dizel için öngörülen EN 14214 standardı sağlamıştır. Konya'da DUYSAK Otomotiv İçin Petrol Ürünleri şirketi bir kısım çiftçiyle bir pilot bölge oluşturup biyodizel üretimi için girişimde bulunmuşlardır ve üretilen biyodizel tarım makinelerinde kullanılmıştır. Bursa'daki BURÇEV 2003'ün sonunda kullanılmış yağdan biyodizel üretmiş ve üretim amaçlı ilk ruhsatnameyi almıştır. EİEİ bünyesinde "Biyoenjerji Proje Grubu" oluşturulmuş ve pilot ölçekte biyodizel Konya'da imal edilmiş ve E.İ.E.İ.'de 2003'te hizmete alınarak deneme üretimi de başlatılmıştır [7].

Harita 2.1' de 2005 yılında üretim yapan biyodizel tesisleri gösterilmektedir. Kasım 2005 tarihine göre Türkiye genelinde 90 adet firma 978.436 ton/yıl lık biyodizel üretim kapasitesine sahiptir [15].



Harita 2.1. 2005 yılında üretim yapan biyodizel tesisleri

Biyodizelle ilgili Türkiye'deki yasal düzenlemeler

20 Aralık 2003 tarih ve 25322 sayılı T.C. Resmi Gazete'de yayınlanarak yürürlüğe giren Petrol Piyasası Kanununda (kanun no 5015) biyoyakıt olan biyodizel, petrol ile harmanlanan ürünler olarak tanımlanmıştır. Bu yasa ile biyodizelin dizel ile karıştırılarak kullanılması yönünde ilk yasal düzenleme sağlanmıştır. 17 Haziran 2004 tarih ve 25495 sayılı Resmi Gazetede yayınlanan Enerji Piyasası Düzenleme Kurumu'nun (EPDK) Petrol Piyasası Lisans Yönetmeliği'nde biyodizel, akaryakıt olarak tanımlanmıştır. "Petrol Piyasasına Uygulanacak Teknik Kriterler Hakkında Yönetmelik" gereğince saf biyodizelin akaryakıt ile harmanlama işlemini rafinerici ve dağıtıcı lisansı sahipleri yapabilmektedir.

17 Kasım 2004 tarih ve 25643 sayılı Resmi Gazete'de yayınlanan "Petrol Piyasasında Ulusal Marker Uygulamasına ilişkin Usul ve Esaslar Hakkında Yönetmelik" ile biyodizele ulusal marker uygulanması kararlaştırılmıştır. 06.04.2005 tarih ve 25778 sayılı Resmi Gazetede yayınlanan Petrol Piyasasında Ulusal Marker Uygulamasına ilişkin Usul ve Esaslar Hakkında Yönetmelikte değişiklik yapılmasına dair ulusal marker uygulamasının başlangıç tarihi 1 Temmuz 2005 olarak belirlenmiştir. 5 Ocak 2006 tarihli

resmi gazetede yayınlanan; “Otobiyodizelin üretimi, yurtdışı ve yurtiçi kaynaklardan temini ve piyasaya arzına ilişkin teknik düzenleme tebliğinde otobiyodizel TS EN 14214 normlu standarda, “Yakıtbiyodizel’in üretimi, yurtdışı ve yurtiçi kaynaklardan temini ve piyasaya arzına ilişkin teknik düzenleme tebliği” nde; yakıt biyodizelin TS EN 14213 normlu standarda uygun olma zorunluluğu getirilmiştir. Yakıtbiyodizel’in taşıt araçlarında otobiyodizel olarak kullanılması yasaktır. Enerji piyasası düzenleme kurulu'nun 05.01.2006 tarih ve 630/26 sayılı kararında; Biyodizel üreticilerinin işleme lisansı kapsamına dahil edilmesine ve biyodizel üreticilerine işletme lisansı verilmesine, karar verilmiştir [16].

Bütün bunların yanı sıra biyodizel hammaddesi olan yağlı tohumlu bitkilerin üretimini desteklemek amacıyla üreticilere her yıl belirlenen miktarlarda destek primi ödenmektedir. Aspir- kanola enerji tarımı deneme üretimi de başlatılmıştır. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı'ndaki gelişmelerin yanı sıra, Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı'nda “Yağlı Tohum Bitkileri İçin Sözleşmeli Tarım Modeli Uygulaması” ve kanola ekiminin arttırılması çalışmaları, Sanayi ve Ticaret Bakanlığı'nda da “Yağlı Tohum Bitkilerinin Alternatif Alanlarda Değerlendirilmesi” çalışmaları da sürdürülmüştür [12].

2.1.4. Biyodizelin çevre ve sağlığa etkisi

Fosil kökenli yakıtların yanma sonucunda çevreye verdikleri zararlı gazlar canlı yaşamı üzerinde günden güne bir tehdit unsuru oluşturmaktadır. Ayrıca bu yakıtlar biyolojik olarak parçalanması çok geç olduğu için doğaya da olumsuz etkileri bulunmaktadır. Günümüzde biyodizelin üzerinde en çok durulan özelliği, hiçbir risk oluşturmayan yönüdür. Her şeyden önce biyodizel çevre dostudur. Çünkü çok kısa sürede (21 gün içerisinde) doğada %99,6' ya varan oranlarda biyolojik olarak parçalanabilen bir yakıttır. Biyodizeli oluşturan C₁₈-C₂₂ metil esterleri doğada kolayca ve hızla parçalanarak bozunur, 10000 mg/L' ye kadar herhangi bir olumsuz mikrobiyolojik etki göstermezler.

Yalnızca 1 litre petrol içme su kaynaklarına ulaştığında 1 milyon litre içme suyunun kirlenmesine sebep olurken, biyodizel ise yapılan incelemeler sonucunda sudaki bütün yaşayan canlılara karşı toksik etkisi olmayan bir yakıttır. Bu da herhangi bir kaza halinde kirlenme tehlikesini ve dolayısıyla çevreyi tekrar temiz hale getirme çalışması durumlarını ortadan kaldırır [17].

Biyodizel yanma sonucunda yeryüzü bitki örtüsü için gerekli (yeryüzünde doğal karbondioksit döngüsüne ait) karbondioksitin açığa çıkmasını sağlar ki bu karbondioksit iklim şartlarını etkilemez. Ayrıca yanma sonucu oluşan gazın çevreye zarar veren gaz emisyon değerleri de oldukça azdır. Hatta biyodizel kullanımında, dizele göre örneğin CO emisyonu % 50, partikül madde % 30, azalmaktadır. Asit yağmurlarının ana nedeni olan egzoz emisyonundaki SO_x ve sülfatlar tamamen ortadan kalkmaktadır. Yine insan sağlığı üzerinde önemli bir tehdit unsuru olan egzoz emisyonlarına ait aldehit bileşikler dizele göre %30 azalmaktadır. Yerleşim alanları üzerinde duman oluşumuna neden olan hidrokarbon emisyonları da %95 azalmaktadır. Yine aromatik bileşenlerin egzoz emisyonları (PAH, NPAH), dizele göre azalmaktadır. Biyodizelin dizele göre gen mutasyonu üzerindeki etkisinin önemli oranda azaldığını da araştırmalar göstermektedir. Biyodizelin dizelle karıştırılarak kullanılması durumunda gen mutasyonu üzerindeki etkisi dizelden daha azdır, ancak saf biyodizelle mukayese edilirse bunun %100 daha fazla olduğu görülür.

Çevre Koruma Ajansı (EPA), akciğer kanserinde Dizel kaynaklı egzoz emisyonlarının rolü olduğunu, bunun özellikle gözle görülemeyen partikül maddelerin solunum yoluyla doğrudan akciğerlere geçmesinden kaynaklandığını bildirmektedir. Aynı kaynak, biyodizel kullanımının yılda 8300 akciğer kanserinden kaynaklanan erken ölümü ortadan kaldıracağı, yine her yıl çocuklardaki 17600 akut, 5500 kronik bronşiti önleyeceği, 360000 kişinin astım krizinden korunacağı ve 1,5 milyon iş günü kaybının önleneceğini belirtmektedir [7].

2.2. Biyodizelin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Biyolojik kökenli yağların esterleşme işlemine tabi tutulmasının ardından elde edilen biyodizel (metil ester) %1 ile %100 arasında değişen karışım oranlarında fosil kökenli dizel yakıt ile karıştırılarak kullanılabilir. Bu yakıtlar aşağıdaki gibi adlandırılmaktadır [6]:

B5 : % 5 Biyodizel + %95 Dizel

B20 : % 20 Biyodizel + %80 Dizel

B50 : % 50 Biyodizel + %50 Dizel

B100 : %100 Biyodizel

Yaygın olarak kullanılan hammaddeler kanola, ayçiçeği, soya, palm ve ayrıca atık yağlar (endüstri ve mutfakta) dır. Biyodizel çeşitleri, hammadde kaynakları ve üretim prosedürlerine göre sınıflandırılabilir:

- *Esterifike yağlar:* Etanol ya da metanolle, katalizör varlığında yağlı reaksiyon vermesi sonucunda oluşur. Bu en yaygın biyodizel üretim tarifi. Dizel motorlara saf ya da karışım halinde enjekte edilebilir.
- *Esterifike olmayan yağlar:* Sadece uyarılma yapılmış motorlarda kullanılabilir. Yüksek asit derecesi ve diğer bazı özellikleri insan tüketimine uygun olmayan yağlar bu gruptadır.
- *Atık bitkisel yağlar:* Yemek sonrası artık olarak kalan yağlar da biyodizel için kullanılabilir. Ancak transesterifikasyon reaksiyonunda önce ön işleme tabi tutmak, temizlemek ve rafine etmek gerekir. Çünkü yüksek sıcaklıkta dereceleri düşmüştür.

Biyodizelin en önemli özelliklerinden biri viskozitedir. Yakıt besleme sisteminde yakıtın akıcılığı çok önemlidir. Viskozite büyüdükçe, yakıtın

tanelere ayrılması güçleşir. Yanma odasına püskürtülen yakıt zerreleri ne kadar küçük olursa, bunların hava ile karışması, ısınması ve tutuşması o derece kolay olur. Özellikle düşük sıcaklıklarda viskozitenin artması yakıtın akışkanlığını dolayısıyla yakıt enjeksiyon sistemini etkiler ve yakıt püskürtmesinde aksaklıklara neden olur. Yüksek viskozite yüksek pompalama basıncı gerektirir. Hidrokarbonların zincir uzunluğu arttıkça viskozite artar, çifte bağ sayısı arttıkça viskozite azalır. Biyodizel yanma verimini ve emisyon oluşumunu olumsuz yönde etkileyen kükürt, aromatik hidrokarbonlar, metaller ve ham petrol artıkları gibi bileşikler içermez. Biyodizel yoğunluk ve viskozite gibi özellikleri dizel yakıtı değerlerine çok yakındır [3, 18].

Çizelge 2.5. bazı yağların metil esterlerinin viskozite, yoğunluk ve ısı değerleri verilmiştir. Tablo incelendiğinde bitkisel yağların metil esterlerini yoğunluğunun ve viskozitesinin transesterifikasyon prosesiyle azaldığı görülmektedir. Yoğunluk yakıt sarfiyatına ve yanma ısısına etki eder. Hidrokarbon zinciri uzadıkça yoğunluk azalır, çifte bağ sayısı arttıkça yoğunluk artar.

Çizelge 2.5. Yağların bazı özellikleri

Yakıt türü	Isıl değer (MJ/kg)	Yoğunluk (kg/m ³)	Viskozite 313K (mm ² /s)
D-2 dizel yakıt	43,4	875	4,1
Ayçiçeği yağı	39,5	916,1	33,9
Ayçiçeği yağı metil esteri	40,6	878	4,22
Pamuk yağı	39,6	914,8	33,5
Pamuk yağı metil esteri	40,6	874	3,69
Soya yağı	39,6	913,8	32,6
Soya yağı metil esteri	39,8	872	4,08

Isıl değer yakıtın birim kütlesi/hacmi başına alınan enerji miktarını belirler. Ağırlık sınırlaması olan araçlar için bu değer çok önemlidir. Doymuş hidrokarbonların zincir uzunluğu arttıkça ısı değer artar (palm yağı). Doymamışlık arttıkça (hidrojen sayısı azaldıkça) ısı değer azalır. Biyodizelin ısı değeri oksijen içeriğinden dolayı fosil dizel yakıtına göre daha düşüktür. Aynı motor çalışma şartları altında biyodizelin güç ve torku daha düşüktür. Enjeksiyon hacmi artarsa aynı motor performansı elde edilebilir. Ancak yakıt sarfiyatı artar [19].

Biyodizel %11 oranında oksijen içermektedir. Oksijen içeren yakıtların yanma verimlilikleri oksijen içermeyen yakıtlara göre daha yüksek olmaktadır. Biyodizel dizele göre %5-8 daha düşük enerjiye sahiptir. Dolayısıyla biyodizelin kalorisi dizele göre daha düşük olsa bile yanma veriminin yüksek olmasından dolayı aynı miktarda tüketilmektedir.

Parlama noktası; sıvı buharının parlayabilir bir atmosfer meydana getirdiği en düşük sıcaklık olarak ifade edilebilir. Yanma noktası ise, yakıt buharları tutuştuktan sonra alevin 5 saniye devam etmesi için gereken sıcaklıktır. Biyodizelin dizel karşısındaki başlıca üstün özelliklerinden birisi de parlama noktasının ve yanma noktasının yüksek olmasıdır. Bu özellik biyodizelin depolama, taşıma kolaylığı ve güvenliğini beraberinde getirmektedir. Buharlaşma kabiliyeti yüksek benzin gibi yakıtlar açık havada oldukça düşük atmosferik sıcaklıklarda alevlenirler.

Biyodizelin kimyasal yapısı itibari ile oksidasyon kararlılığı fosil dizel yakıtına göre çok daha düşüktür. Özellikle çoklu doymamış yağ asitleri oksidasyon kararlılığı açısından düşüktür (ayçiçeği-linoleik ve linolenik asit fazla). Doymuş yağ asitlerinin oksidasyon kararlılığı yüksektir (palm yağı). Oksidasyon stabilitesi ham yağın tokoferol ve karoten (antioksidan) içeriğine de bağlıdır [19].

Biyodizel üretiminde özellikle ucuz maliyeti sebebi ile kullanılan hayvansal yağlar ve kızartma yağları, yüksek miktarlarda doymuş yağ asitleri içerdiği için, çok yüksek sıcaklıklarda kristalize olurlar. Bu özellik, iklim şartlarından etkilenecek donmalarına; depolama ve kullanım esnasında problemlerin ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Biyodizel, dizelden daha yüksek akma ve bulutlanma noktasına sahiptir. Bu yakıtların soğukta kullanımlarında uygun katkı maddeleri ile akma ve bulutlanma noktaları düşürülebilir. Biyodizel/dizel karışımlarının + 4 °C de harmanlama yapılması önerilmektedir.

Kolayca yanmayan düz hidrokarbon zincirleri içeren bir yakıt türü olan dizel, kullanıma sunulmadan önce stabiliteyi ve tutuşma kalitesini arttırmak, antistatik özellik kazandırmak amacıyla özel işlemden geçirilir. Dizelin performansı, öncelikle, tutuşma kalitesine bağlıdır. Dizelin ateşleme kolaylığını ve düzenli yanmasını, "setan numarası" belirler.

Dizel motorun, yanma hücresindeki gecikme süresi, dizelin tutuşma kalitesinin bir ölçütüdür. Düşük setan numaralı bir dizel, yanma hücresinde doğru noktada tutuşmaz. Bunun sonucunda, kontrolsüz biçimde yanan karışım, gürültüye ve motor içinde hasara neden olur. Biyodizel, dizel yakıttan daha yüksek setan sayısı sahip olduğu için, bu tür sorunlar ile karşılaşmaz. Biyodizel ağırlığının yaklaşık % 10 unu oksijen oluşturur. Bu da setan sayısının daha yüksek olmasının sağlar.

Doymuş yağ asitleri içeren hayvansal yağlardan elde edilen biyodizel, doymamış yağ asitleri içeren bitkisel yağlardan elde edilene göre daha yüksek setan sayısına sahiptir.

Setan sayısı hidrokarbonların uzunluğu arttıkça artar, çifte bağ sayısı arttıkça azalır. Orta veya uzun zincirli doymuş hidrokarbonların setan sayıları yüksektir [3, 18, 20].

Günümüz fosil esaslı dizel yakıtlardaki kükürt miktarı oldukça düşürülmüştür. Motor elemanlarının (piston-segman bölgeleri, yakıt pompaları, enjektörler vb.) sürtünme ve aşınma problemlerinin giderilmesi için yağlanmaya ihtiyacı vardır. Biyodizelin motor yağlayıcılık özelliği çok iyidir. Kükürt miktarı düşürülmüş dizel yakıtları için yağlama özelliğini arttıran katkıları kullanılmaktadır.

Biyodizel orta sınıf bir çözücüdür. Boyanmış yüzeyler ile temas ettiğinde bazı boyaları çözebilmektedir. Biyodizelin çözücü özelliğinden dolayı daha önceden dizel yakıtından kaynaklanan sediment ve tortuları çözerek yakıt filtresinin hatta enjektörlerin tıkanmasına sebep olabilir. Biyodizel yakıt deposuna konulmadan önce yakıt deposunun içi temizlenmelidir.

Biyodizelin olumsuz bir toksik etkisi bulunmamaktadır. Biyodizel için ağızdan alınmada öldürücü doz 17.4 g biyodizel/kg vücut ağırlığı şeklindedir. Sofra tuzu için bu değer 1.75 g tuz/kg vücut ağırlığı olup, tuz biyodizelden 10 kat daha yüksek öldürücü etkiye sahiptir. İnsanlar üzerinde yapılan elle temas testleri biyodizelin ciltte %4'lük sabun çözeltisinden daha az toksik etkisi olduğunu göstermiştir [21].

Biyodizeli oluşturan C16-C18 metil esterleri doğada kolayca ve hızla parçalanarak bozunur, 10 000 mg/l'ye kadar herhangi bir olumsuz mikrobiyolojik etki göstermezler. Suyu bırakıldığında biyodizelin 28 günde %95'i, dizelin ise %40'ı bozunabilmektedir. Biyodizelin doğada bozunabilme özelliği dekstroza (şeker) benzemektedir [21].

Biyodizel ve dizel yakıt özellikleri özet bir şekilde karşılaştırmalı olarak Çizelge 2.6.da verilmiştir.

Çizelge 2.6. Biyodizel ile dizel yakıtının mukayesesi

Özellikler	Biyodizel	Dizel
Setan Sayısı	51 – 62	44 - 49
Yağlayıcılık	Oldukça iyi	Çok düşük
Biyolojik ayrışabilirlik	Kolayca ayrışabilir	Zayıf
Toksik	Gerçekte toksik değil	Yüksek Toksik
Oksijen	% 11 den fazla serbest oksijen	Çok düşük
Aromatikler	Aromatik içermez	18-22%
Kükürt	Yok	0.05%
Parlama Noktası	300-400 Deg. F	125 Deg. F
Dökülme zararı	Yok	Yüksek
Malzeme uyusabilirliği	Kauçuk hariç doğal malzemelerle az uyusabilir	Kauçuk hariç doğal malzemelerde etkili değildir
Taşınması	Zarar vermeden ve patlamadan taşınabilir	Tehlikelidir
Isıl Değeri	Dizel'den % 2-3 daha düşüktür	
Temin kaynağı	Yenilenebilir	Yenilenemez
Temini	Çok geniş	Sınırlı
Enerji Teminatı	Ulusal ham materyal	Ulusal ve ithalat karışımı
Alternatif Yakıt	Evet	Hayır
Üretim İşlemleri	Kimyasal Reaksiyonlar	Reaksiyon + Parçalanma

2.3. Biyodizelin Kullanım Alanları

Biyodizel, dizel kullanan motorlarda herhangi bir teknik değişiklik kullanılabilir ve dizelin depolandığı koşullarda ve yerlerde depolanabilir. Bu özelliği nedeniyle ulaştırma sektöründe kullanımı yaygın olarak gerçekleşmektedir. Gerek tarım makineleri üreticileri gerekse otomobil üretici firmaları biyodizeli yakıt olarak araçlarında kullanma garantisi vermişlerdir.

Biyodizelin özellikleri, alternatif yakıtın dizel motorları dışında da yakıt olarak kullanımına olanak vermektedir. Biyodizelin bu nedenle, stratejik olarak askeri alanda kullanımı, ayrıca jeneratör yakıtı ve kalorifer yakıtı olarak değerlendirilmesi de mümkündür. Kükürt içermeyen biyodizel, seralar için

mükemmel bir yakıt olabilir. Ayrıca yeraltı madenciliğinde, sanayide (gıda işleme sanayisi de dahil) kullanımı önerilmektedir.

Jet motorlarında biyodizel kullanımı için Amerika'da, "Agricultural Utilization Research" Ulusal Merkezi'nde, soya yağı esterleriyle karıştırılmış yeni, vintelize jet yakıtı formüllerini belirlemeye yönelik araştırma çalışması sürdürülmektedir [12, 14, 21].

Çizelge 2.7. Biyodizeli araçlarında kullanım garantisi veren firmalar

Firmalar	Taşıtlar
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	Biçerdöğürler- 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	Biçerdöğürler-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-
Same	1988'den 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 Ser

2.4. Biyodizel Hammadde Kaynakları

Biyodizel üretiminde, bitkisel, hayvansal ve atık kızartma yağlar kullanılabilir. Kullanılan hammaddenin kalitesi ülkeye, iklim şartlarına, bağlı olduğu gibi yağ asidi miktarına ve safsızlıklara da bağlıdır.

Yağlar, yağ asitleri ile üç değerli bir alkol olan gliserinin oluşturduğu esterlerdir. Yağların yaklaşık % 95 sini trigliseritler oluşturur. Çeşitli yağların özelliklerini, yapısına katılan asitlerin cinsi ve sayısı vermektedir. Yağ asitleri, içerdikleri karbon sayısına göre kısa ya da uzun zincirler oluştururlar. Üç tipte incelenebilirler:

- Doymuş yağ asitleri
- Tekli doymuş yağ asitleri
- Çoklu doymuş yağ asitleri

Genel olarak hayvansal gıdalarda bulunan doymuş yağlar, oda sıcaklığında katı haldedir. Doymuş yağ asitlerinde yağ asidi zincirini teşkil eden karbonların zincir haricinde olan bağlarının hepsi hidrojenle bağlanmıştır. Doymuş yağ asitlerine örnek olarak palmitik, stearik asitler verilebilir.

Doymuş yağ asitlerinin yapılarında çift bağ bulunmamaktadır. Molekül ağırlığı arttıkça, erime ve kaynama noktaları da yükselmektedir. Doymuş yağ asitlerinin kimyasal tepkimelere yakınlığı çok azdır [22].

Oda sıcaklığında sıvı olan bitkisel yağlar, yapılarında yüksek oranda doymamış yağ asitlerinin gliserinde oluşturdukları esterleri bulundurlar. Oleik asit bunlara örnek verilebilir.

Doymamış yağ asitlerinin moleküllerindeki karbon atomları arasında bulunan çift bağ sayısı, bir ya da daha fazla olduğuna göre tekli ve çoklu doymamış yağ asitleri adını almaktadır.

Çizelge 2.8. Yağ asitlerinin kimyasal yapıları [23]

Yağ asidi	Yapısı	Formülü
Laurik	12:0	$C_{12}H_{24}O_2$
Miristik	14:0	$C_{14}H_{28}O_2$
Palmitik	16:0	$C_{16}H_{32}O_2$
Stearik	18:0	$C_{18}H_{36}O_2$
Araşidik	20:0	$C_{20}H_{40}O_2$
Behenik	22:0	$C_{22}H_{44}O_2$
Lignoserik	24:0	$C_{24}H_{48}O_2$
Oleik	18:1	$C_{18}H_{34}O_2$
Linoleik	18:2	$C_{18}H_{32}O_2$
Linolenik	18:3	$C_{18}H_{30}O_2$
Erükik	22:1	$C_{22}H_{42}O_2$

Yağ asidi zincirleri tabloda gösterilen iki sayı ile ifade edilmektedir. İlk sayı karbon atomlarının sayısını, ikinci sayı çift bağ sayısını göstermektedir. Karbon atomları sayısı, yağ asidinin bir ucunda bir oksijen atomuna çift bağla bağlı karbonu (karboksilik karbon) içerdiğini unutulmamalıdır. Bu uç metil ester transesterifikasyon reaksiyonunda metanolün bağlandığı uçtur [24].

Oleik: $R = - (CH_2)_7 CH=CH(CH_2)_7 CH_3$ 18 karbon, 1 çift bağ (18:1)

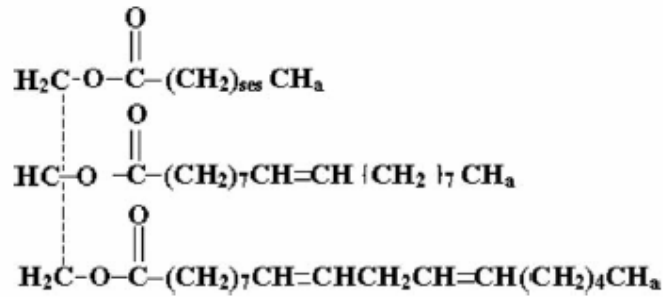
Doymuş yağ asitlerinin yanma ısıları ve setan numaralarının zincir uzunluğu arttıkça arttığı, çift bağ sayısı arttıkça azaldığı görülmüştür. Isıl içeriklerindeki artışın sebebinin, karbon ve hidrojen sayılarının oksijen sayılarına oranının bir sonucu olduğu görülür. Yüksek setan sayılı bileşenlerin varlığı bitkisel yağ türevlerinin setan sayısı değerini artırır. Düz zincirli doymuş hidrokarbonların setan sayıları yüksektir. Yağ asidinin setan sayısı, oksidasyon kararlılığı ve soğuk akış özellikleri doymamışlık arttıkça azalma gösterir. İyot sayısı ise tam tersi artar. Yağların bileşimini oluşturan yağ asitleri ve gliserinin yoğunluğu, artan molekül ağırlığı ve doymamışlıkla artar [19].

Yüksek oranda doymuş yağ asidi içeren ve bu nedenle oda sıcaklığında katı olan hayvansal yağlar yerine, yüksek oranda doymamış yağ asidi içeren bitkisel yağlar endüstride daha çok tercih edilmektedir.

2.4.1. Bitkisel yağlar

1980 nin başlarında bitkisel yağların petrol yakıtlara alternatif yakıt olarak ciddi şekilde düşünölmeye başlanmıştı. Bununla ilgili en kapsamlı çalışma Kuzey Afrika da yağ ambargosundan dolayı yapılmıştır. Bitkisel yağların yakıt olması konusu ise ilk olarak 1982 de Kuzey Dakota da yapılan uluslararası bir konferansta konuşulmuştur [25].

Trigliserit olarak da bilinen bitkisel yağların kimyasal yapısı şöyledir:



Bitkisel yağlar serbest yağ asitleri, fosfolipitler, steroller, su ve benzeri safsızlıklar içerirler. Yüksek viskozite, asit içeriği serbest yağ asidi bileşimi sebebiyle motorda doğrudan yakıt olarak kullanılmalarında sorun teşkil etmektedir. Çizelge 2.9. de bitkisel yağ asitlerinin bileşimleri verilmiştir [26].

Yapılan araştırmalarda, çok çeşitli bitkisel yağlar alternatif yakıt olarak denenmiş motorlarda bazı sıkıntılara neden olmuştur. Bitkisel yağların dizel motorlarında doğrudan yakıt olarak kullanılmalarında karşılaşılan en önemli problemlerden biri yüksek viskoziteleridir. Bitkisel yağların viskozitesi dizele

göre yaklaşık olarak 9-12 kat daha fazladır. Viskozitenin yüksekliği yakıtın pompadan basılmasında ve enjektörden püskürtülmesinde problem olmakta, enjeksiyon sırasında atomizasyonun bozulmasına ve yanmanın kötüleşmesine neden olmaktadır.

Çizelge 2.9. Bitkisel yağ asitlerinin bileşimleri

Bitkisel yağ	% Kütlece yağ asidi bileşimi								
	16:1	18:0	20:0	22:0	24:0	18:1	22:1	18:2	18:3
Mısır	11,95	1,85	0,24	0,00	0,00	25,16	0,00	60,60	0,48
Pamuk	28,33	0,89	0,00	0,00	0,00	13,27	0,00	57,51	0,00
Crambe	20,7	0,70	2,09	0,80	1,12	18,86	58,51	9,00	6,85
Yer fıstığı	11,38	2,39	1,32	2,52	1,23	48,28	0,00	31,95	0,93
Kanola	3,49	0,85	0,00	0,00	0,00	64,4	0,00	22,30	8,23
Soya	11,75	3,15	0,00	0,00	0,00	23,26	0,00	55,53	6,31
Ayçiçeği	6,08	3,26	0,00	0,00	0,00	16,93	0,00	73,73	0,00

Bitkisel yağların özellikleri Çizelge 2.10. da verilmiştir [23].

Çizelge 2.10. Bitkisel yağların özellikleri

Bitkisel yağ	Kinematik viskozite (mm ² /s)	Setan numarası	Bulutlanma noktası (°C)	Akma noktası (°C)	Parlama noktası (°C)	Özkütle (kg/l)	Isıl değeri (MJ/kg)
Mısır	34,9	37,6	-1,1	-40	277	0,9095	39,5
Soya	32,6	37,9	-3,9	-12,2	254	0,9138	32,6
Babassu	30,3	38,0	20	-	150	0,9460	30,3
Palm	39,6	42,0	31,0	-	267	0,9180	33,5
Ayçiçeği	33,9	37,1	7,2	- 15	274	0,9161	37,1
Kanola	37,0	37,6	- 3,9	- 31,7	246	0,9115	39,7
Pamuk	33,5	41,8	1,7	-15	234	0,9148	39,5
Dizel	2,9	50,8	- 15	- 33	55	0,8600	42,5

He ve Bao (2002), kanola yağı ve dizel yakıtı karışımını yakıt olarak tek silindirli bir dizel motorunda test ettikleri çalışmalarında, dizel motor için alternatif yakıt kaynağı olarak kanola yağının umut verici olduğunu ve motor yapısında hiçbir değişiklik yapmadan dizel yakıtı olarak kullanılabileceğini,

fakat, kolza yağının yüksek viskozitesinin onu geniş çaptaki uygulamalardan alıkoyan çok önemli bir problem olduğunu belirtmişlerdir [27].

Saf bitkisel yağlar kullanılarak yapılan kısa süreli testlerde iyi sonuçlar çıkmasına rağmen, daha uzun periyotlu testlerde enjektörlerde meme oluşumu, tıkanma, çok fazla karbon birikimi, yağ halkasında yapışkanlaşma, kalınlaşma olması ve motor yağında jelleşme görülmesi gibi problemler yaşanmıştır [25].

Blumberg ve Ford (1982) 8 farklı yakıt kullanarak kısa ve uzun (200 h) zamanlı motor performans ve emisyon testleri yapmışlardır. Kullanılan bu yakıtlar, 2 D dizel yakıt, % 30, % 50, % 65, % 80 pamuk yağı-dizel karışımları, % 50 -%50 pamuk yağı-transesterifiye pamuk yağı karışımı, % 50-% 50 transesterifiye pamuk yağı- dizel, %100 pamuk yağı metil esteridir. Yapılan testler sonucunda kısa dönem testlerin uzun döneme göre daha başarılı olduğu gözlenmiştir. Uzun dönem testlerinde karbon birikimi, yanma odasında kül ve aşınma gözlenmiş, yakıt sisteminde yapışkan bir tabaka oluşmuştur [28].

Biyodizel üretiminde kullanılan başlıca bitkisel yağlar şunlardır:

Ayçiçeği yağı: Ayçiçeği yağı özellikle; İtalya, İspanya, Yunanistan gibi Güney Avrupa ülkelerinde kullanılmaktadır. Doymamış hidrokarbon oranı (linoleik asit) yüksektir. Bu nedenle oksidasyon kararlılığı düşüktür. Oksidasyon kararlılığını arttıran katkıları kullanılır. Ülkemizde de ayçiçeği hemen her bölgemizde yetiştirilebilen ve tanelerinde yüksek oranda kaliteli yağ bulunduran, ekim alanı, üretimi ve yağ üretimi bakımından ilk sırada yer alan önemli bir yağ bitkisidir.

Soya yağı: Soya Amerika da çok yaygındır. Amerika soya tarımı çok yaygın olup gerek tohum açısından gerekse standart tarım açısından çok iyi bir noktadadır. Brezilya ve Arjantin de de tarımı vardır. Türkiye de de tarımı

yapılabilmektedir. Soya tarımının karlı olabilmesi için soyayı bütünleşmiş tesislerde işlemek gerekir. Soya yağ oranı bakımından %17-26 arasındadır. Yağ asidi profili ayçiçeğinininkine benzemektedir.

Palm yağı: Palm yağı özellikle; Kuzey Asya'da kullanılmaktadır. Bu bitki Malezya da yoğun olarak üretilmekte ve dünyaya buradan dağılmaktadır. Yağ oranı % 40-50 arasında değişmektedir. Çok miktarda orta uzunlukta doymuş hidrokarbon (palmitik asit) ve mono doymamış (oleik asit) hidrokarbon içermektedir. Serbest asit miktarı yüksektir. Ülkemizde yetiştirilebilirliği çok uygun değildir.

Aspir: Aspir bitkisi ülkemizin her yerinde yetişebilecek 50-cm boyunda dikenli bir bitkidir. Yağ oranı % 26-35 arasında değişmektedir. Ayçiçeği yanında alternatif yağ bitkileri arasında kolza ile birlikte aspir de ülkemiz için önemli bir potansiyel olarak görülmektedir. Biyodizel üretiminde kullanılacak kaliteli bitkilerdendir. İyot sayısı açısından biraz sıkıntılıdır. Bunun tersi olarak ta donma noktası -11 olarak kaliteli bir bitkidir. Ürün rengi açısından berrak ve nettir.

Pamuk: Ülkemiz dünyanın en büyük pamuk üreticilerinden birisidir. % 17-24 oranında yağ bulunmaktadır. Biyodizel üretilcek bitkiler sıkılırken soğuk sıkım tercih edilmelidir. Yağ ve küsbe olmak üzere ikiye ayrılır. Bu yağ ve çok kirlidir. Buna topraklı yağ adı verilir. Bu yağ 4-5-6 gibi numaralarda satılır. Bu yağdan direk olarak biyodizel üretilmez. Mutlaka nötralizasyon işlemine tabi tutulmalıdır.

Pamuk yağının biyodizel kalitesi ortadır. Donma noktası + 5 lerde olduğu için kışın kullanılmaz. Tarımsal tüketimin yoğun olduğu yaz aylarında ve sahillerde kullanılması tercih edilir.

Kanola yağı: Kanola (*Brassica napus Oleifera* sp.), bitkisel yağ kaynağı olarak yağlı tohumlu bitkiler olan ayçiçeği, soya, pamuk ve yer fıstığı arasında üretim açısından dünyada üçüncü sırayı almaktadır. Ülkemize,

Balkanlardan gelen göçmenler ile kolza adı ile 1960 yıllarında getirilmiş ve Trakya'da ekim alanı bulmuştur. Kolza'da erusik asit ve glukosinolat ihtiva etmeyen çeşitler araştırmalar sonucu geliştirilmiştir. Bu çeşitler ilk önce Kanada'da ıslah edilmesi nedeniyle "kanola" adı verilmiştir. Kanola, Amerika Kanada ve Avrupa devletlerinde yoğun olarak tarımı yapılan ülkemizin de tüm bölgelerinde çok rahat yetişebilen bir yağ bitkisidir. Dünya biyodizel üretiminin % 84 gibi önemli bir kısmı kanoladan karşılanmaktadır. Yağ oranı % 42 olan bu yağ bitkisi en sağlıklı yemeklik yağlardan birisidir. Son yıllarda da ülkemizde tarımı yapılmakta ve marketlerde satılmaktadır.

Kanola tohumu 2-3 mm çapında siyah renkli tam yuvarlaktır. Bilindiği gibi birçok yağ bitkisi başta ayçiçeği olmak üzere yazlık olarak ekilmektedir.

- Kanolanın yazlık ve kışlık çeşitlerinin bulunması, yazlık ekildiğinde temmuz, kışlık ekildiğinde haziran ayında hasat olgunluğuna gelmesi ile bu aylarda hiç bir yağ bitkisinin hasadının söz konusu olmaması nedeniyle atıl kapasite ile çalışan yağ ve yem fabrikalarının hammadde gereksinimini karşılayarak tam kapasiteyle çalışmalarına olanak vermesi,
- Ekimden hasadına kadar mekanizasyona uygun olması, birim alandan birçok yağ bitkisine göre yüksek tohum ve yağ vermesi,
- Küspesi yem sanayimizin protein kaynağı açığını hem de en çok sıkıntısı çekilen dönemde karşılaması, böylece proteinli ham madde ithalatını kaldırır veya azaltır.
- Yağ fabrikasyonunda ayçiçeği tohumu ve pamuk tohumu gibi yağlı tohumların önce kabuk ayırım işlemine tabi tutulmaları gerektiği halde, kanola tohumunun doğrudan doğruya öğütülmesi
- Büyük miktarda yağ ithal etmekte olan ülkemizin yağ ihtiyacını karşılamada önemli rol oynaması, Döviz tasarrufu sağlaması,
- Çiçeklerin kıt olduğu şubat ve Mart aylarında arılar için değerli bir arı merası oluşturması,

gibi özellikleri bu bitkinin diğer yalpy tohumlu bitkilere göre avantajları arasında sayılabilir.

Bugün ülkemizde tahıl üretimi yapılan her yerde kanolanın yetiştirilebileceği göz önüne alınarak ve Trakya-Marmara, Orta Anadolu ve Geçit bölgelerimizde ayrıca GAP bölgesinde sulamaya açılan tarım alanlarında rahatlıkla yetiştirilebilir. Yaklaşık % 35-50 biyodizel üretilen bu bitkiden 1 dekardan 100 litre biyodizel üretmek mümkündür [29].

Kanola yağı mono doymamış hidrokarbon (oleik asit) içermektedir. Az miktarda doymuş ve çoklu doymamış hidrokarbon içermektedir. Yanma karakteristikleri iyidir. Oksidasyon kararlılığı ve soğuk akış özellikleri iyidir. Kanolanın yağ asidi analizleri incelendiğinde gerek donma noktası açısından gerekse iyot sayısı açısından idealdir. Ayrıca kanola bitkisi EN 14214 standardını en iyi sağlayan bitkisel yağıdır. Bu gibi özelliklerinden dolayı yapılan çalışmada kanola yağı tercih edilmiştir.

Doğu ve Güneydoğu Anadolu'da yetiştirilen şeker pancarına kota getirilmesi nedeni ile bunun yerine çiftçilerimizin bitkisel yağından, küspesinden, çiçeğinden, otundan ve yağından biyodizel üretimi elde edilen kanolaya dönüş yapması gelirlerinin katlanmasına neden olacaktır.

2004 yılı ürünü küflü pamuk, yağlı ayçiçeği, soya fasulyesi, kanola, dane mısır ve zeytinyağı üreticilerin destekleme primi ödemesine ilişkin Bakanlar Kurulu Kararı uygulama tebliği Tarım ve Köyışleri Bakanlığının tebliği 22 Eylül 2004 tarih ve 25591 sayılı Resmi Gazetede yayınlanarak yürürlüğü girmiştir.

2.4.2. Hayvansal yağlar

Mezbahalardan çıkan hayvansal iç yağlar, kuyruk yağları ve kemikten elde edilen yağlardan biyodizel elde edilebilir. Bu yağlar asit ile muamele edilerek sıvılaştırıldıktan sonra gliserin ayırma işlemine geçilir. Ayrıca balık yağı

üzerinde de çalışmalar yapılmıştır. Hayvansal yağlar doymuş yağ asidi profiline eğilim gösterirler. Doymuş yağ asidi nedeniyle enerji içerikleri ve setan sayıları yüksektir. Soğuk akış özellikleri iyi değildir ve düşük oksidasyon kararlılığı gösterirler. Balık yağlarının ise doymamışlık oranı ve iyot sayıları yüksektir. Oksidasyon kararlılıkları iyi değildir. Kokuları ağırdır. Esterleşmeden önce asitle muamele edilerek zenginleştirme yapılmalıdır.

2.4.3. Atık yağlar

Kullanılmış kızartma yağları ve atık su geri kazanım tesislerinde elde edilen yağlardan biyodizel üretilebilmektedir. Bu yağlarda safsızlık oranı ve serbest yağ asidi içeriği, su miktarı yüksektir (katı maddeler, halojenler, alkanlar). Oksidasyon stabilitesi (kısmi bozulma) düşüktür ve doymuş yağ asidi profiline eğilim gösterirler. Atık yağlardan üretilen biyodizelin viskozitesi ve karbon kalıntısı yüksektir ayrıca soğuk akış özellikleri de iyi değildir.

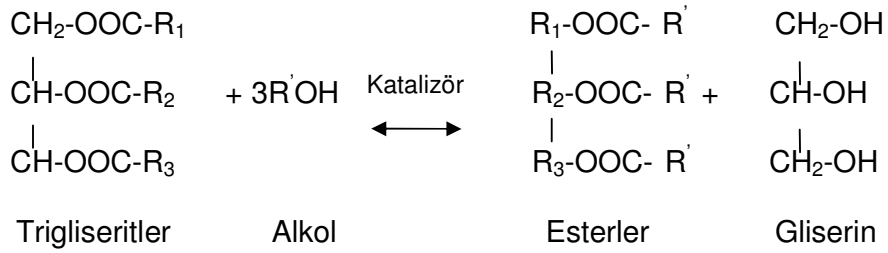
2.5. Transesterifikasyon

Yağlar yüksek viskozite, asit içeriği, serbest yağ asidi bileşimi sebebiyle, motorda yakıt olarak doğrudan kullanılamazlar. Bu sorunların üstesinden gelmek için piroliz, mikroemülsiyon ve transesterifikasyon gibi prosesler üzerinde çalışılmıştır. Trigliseritlerin pirolizi üzerinde yapılan çalışmalarda, termal bozunmanın, alkan, alken, alkadien, aromatikler ve karboksilli asitlerin oluşmasına yol açtığı belirlenmiştir. Mikroemülsiyonda ise bütanol, etanol, metanol gibi çözücülerle çalışılmış ancak enjeksiyon iğnesinde yapışma, ağır karbon birikimi ve tutuşmanın tam anlamıyla gerçekleşmediği gözlenmiştir. Transesterifikasyon bu iki prosese göre daha avantajlı ve kolay olması nedeniyle endüstride en yaygın kullanılan prosestir [22].

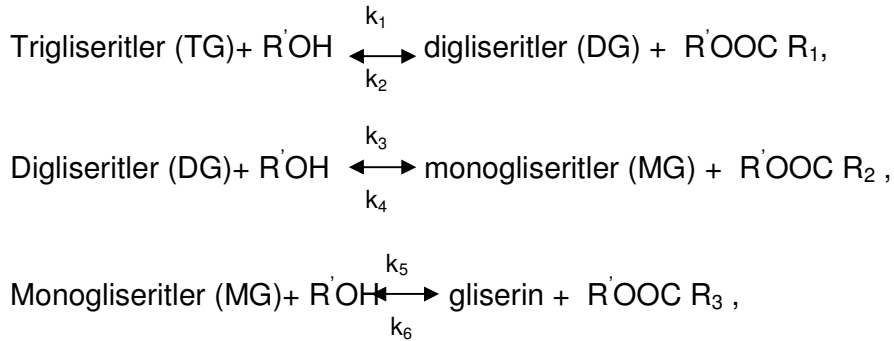
Transesterifikasyon, yağ asitlerinin (bitkisel yağlar, evsel atık yağlar, hayvansal yağlar) bazik bir katalizör eşliğinde (NaOH, KOH vb.) alkol (metanol, etanol vb.) ile esterleşme tepkimesidir. Transesterifikasyonun bir

adı da alkolizdir. Literatürde bu işlem alkol olarak metanol kullanıldığında metanoliz, etanol kullanıldığında ise etanoliz olarak da adlandırılmıştır.

Transesterifikasyon tepkimesinin mekanizması, aşağıda gösterildiği gibidir.



Bu üretim prosesi tersinir reaksiyonlardan oluşan ardışık üç aşamadan oluşur. İlk aşamada trigliseritlerden digliserit oluşturulur, digliseritlerden monogliserit üretilir ve son aşamada monogliseritlerden gliserin üretilir. Bütün bu reaksiyonlarda esterler oluşur. Reaksiyon hızını artırmak için genellikle katalizör kullanılır. Alkol ve yağ arasındaki stokiometrik oranı 3:1 dir. Fakat reaksiyon sonrası istenen ürünü elde etmek için genellikle alkol miktarının reaksiyona teorik orandan fazla girmesi daha uygundur:



Burada R_1 , R_2 , R_3 ve R' alkil gruplarını simgelemektedir. Teorik olarak transesterifikasyon reaksiyonu denge reaksiyonudur. Stokiometrik olarak, her bir mol trigliserit için, üç mol alkol gerekmektedir. Fakat uygulamada daha yüksek molar oran kullanılarak daha yüksek ester üretimi amaçlanır [30].

Transesterifikasyon reaksiyonundan sonra ürün ester, gliserin, alkol, katalizör ve mono-, di-, trigliserit karışımı şeklindedir. Mono ve digliseritlerin olması akma ve bulutlanma noktasını artırır. Ayrıca monogliseritler kristallenmeye neden olurlar. Çizelge 2.11 ve 2.12 da reaksiyon ürünlerinin fiziksel özelliklerinden bazıları verilmiştir. Yağ asitlerinin, metil esterlerin, mono- di-trigliseritlerin kaynama ve erime noktaları karbon zincirindeki karbonların artmasıyla artar fakat çift bağların artmasıyla azalır. Moleküllerin polarlığına ve hidrojen bağlarına bağlı olarak mono- di- trigliseritlerin erime noktaları artar [26].

Çizelge 2.11. Reaksiyon ürünlerinin fiziksel özellikleri

Adı	Yoğunluk g/ml (°C)	Erime noktası (°C)	Kaynama noktası (°C)	Çözünürlük (>10%)
Metil miristat	0.875 (75)	18.8	-	-
Metil palmitat	0.825 (75)	30.6	196.0	Asitler, benzen, EtOH, Et ₂ O
Metil stearat	0.850	38.0	215.0	Et ₂ O, kloroform
Metil oleat	0.875	- 19.8	190.0	EtOH, Et ₂ O
Metanol	0.792	-97.0	64.7	H ₂ O, eter, EtOH
Etanol	0.789	-112.0	78.4	H ₂ O(∞), eter (∞)
Gliserin	1.260	17.9	290.0	H ₂ O, eter

Çizelge 2.12. Reaksiyon ürünlerinin fiziksel özellikleri

Yağ asidi		Erime noktası (°C)				
Adı	Karbon sayısı	Asit	Metil esteri	1- monogliserit	1,3- digliserit	Trigliserit
Miristik	14	54,4	18,8	70,5	66,8	57,0
Palmitik	16	62,9	30,6	77,0	76,3	63,5
Stearik	18	69,6	38,0	81,5	79,4	73,1
Oleik	18:1	16,3	-19,8	35,2	21,5	5,5
Linoleik	18:2	-6,5	-35,0	12,3	-2,6	-13,1

Freedman ve arkadaşları soya yağının transesterleşme reaksiyonunun kinetiğini inceleyen bir çalışma yapmışlardır. Reaksiyon 30:1 oranda bütanol ve %1 H₂SO₄ kullanarak 77-117 °C de yürütülmüştür. Reaksiyon hızı başlangıçta çok yavaş, daha sonra hızlanmış, reaksiyonun tamamlanmasına yakın tekrar yavaşladığı gözlenmiştir. Asit veya alkali katalizörle 30:1 oranda

bütanol kullanıldığında ileri yöndeki reaksiyon kinetiği birinci derecedir. Ancak baz katalizörle 6:1 bütanol kullanıldığında ileri yöndeki reaksiyon kinetiği ikinci derecedir. Alkali katalizörlü sistem reaksiyon hız sabitleri, asit katalizörlüye göre çok daha yüksek bulunmuştur. Yapılan çalışmada kullanılan katalizörün miktarı arttıkça hız sabitlerinin arttığı gözlenmiştir [31].

2.6. Transesterifikasyona Etki Eden Parametreler

2.6.1. Serbest yağ asidi ve nem etkisi

Serbest yağ asidi ve nem miktarı bitkisel yağ transesterifikasyon prosesinin anahtar parametreleridir. Baz katalizörlü reaksiyonun tamamlanması için serbest yağ asidi miktarının % 2 ten az olması gereklidir. Yağda asitlik ne kadar yüksekse, dönüşüm verimi de o kadar düşük olur.

Ma ve arkadaşları sığır yağının NaOH katalizörle transesterifikasyonuna serbest yağ asidi ve su miktarının etkilerini inceleyen bir çalışma yapmışlardır. Yapılan çalışmada su ve serbest yağ asidi eklemeden önce sığır yağı metil esterleri miktarı çok yüksektir. Fakat % 0,6 serbest yağ asidi eklendiğinde su miktarı ne olursa olsun ester miktarı % 5 in altında çıkmıştır. Bu değer deney bulguları arasındaki en düşük değerdir. Hiç serbest yağ asidi eklemeden % 0,9 su eklendiğinde ise ester miktarı % 17 olarak ölçülmüştür. Ve bu deneylerin sonucunda yüksek serbest yağ asidi içeren düşük kalitedeki sığır yağı veya bitkisel yağ biyodizel üretiminde kullanılacaksa, hammadde öncelikle NaOH çözeltisi kullanılarak sabunlaşmayla rafinasyon yapılması gerektiğini savunmuşlardır [32].

Baz katalizör alkoliz için kullanılan maddelerin kesin spesifikasyonlara sahip olmaları gerekir. Trigliseritlerin asit miktarı düşük olmalı ve bütün maddeler yeterince susuz olmalı. Sodyum hidroksit katalizörün fazla miktarda eklenmesi yüksek asitliğin etkisini azaltır, ama bunun sonucunda da sabunlaşma oluştuğu için gliserin tam olarak ayrılamaz ve viskozitede artışa

veya jel oluşumunda artışa neden olur [33]. Eğer reaksiyon koşulları yukarıda bahsedilen şartları sağlamazsa, ester miktarında belirgin bir düşüş gözlenmektedir.

Biyodizel çoğunlukla yenilebilir yağlardan metanol ve alkali katalizör kullanılarak üretilir. Ama piyasada biyodizel üretiminde genellikle düşük fiyatlı hayvansal ve bitkisel yağlar kullanılmaktadır. Bunları kullanmadaki en büyük problem yüksek miktarda serbest yağ asidi içermeleri ve bu asitlerin baz katalizör kullanarak biyodizele dönüşmesinin mümkün olmamasıdır. Bu tür hammaddeleri kullanırken iki aşamalı esterifikasyon gereklidir. İlk olarak asit katalizör ön işlemiyle serbest yağ asitleri yağ asidi metil esterine dönüştürülür, ikinci aşamada ise baz katalizör kullanarak transesterifikasyon reaksiyonu tamamlanır [34].

Truck ve arkadaşları ise yüksek miktarda serbest yağ asidi içeren trigliseritlerin baz katalizörlü transesterifikasyona negatif etkilerini incelemişlerdir. Yapılan çalışmalarda serbest yağ asitlerinin baz katalizörle reaksiyona girdiği ve sabun oluşumunu artırdığı, bunun sonucunda katalizörün bir bölümünün nötralize olduğu ve transesterifikasyon için artık uygun olmadığı gözlenmiştir [35].

2.6.2. Katalizör cinsi ve konsantrasyonu

Trigliseritlerin transesterifikasyonunda kullanılan katalizörler baz, asit, enzim veya heterojen katalizörler olarak çeşitlendirilebilir. Bunlardan sodyum hidroksit, sodyum metoksit, potasyum hidroksit, potasyum metoksit gibi alkali katalizörler daha etkilidir [36]. Eğer yağ yüksek miktarda serbest yağ asidi ve su içeriyorsa asit katalizör transesterifikasyonu daha uygundur. Asitler sülfürik asit, fosforik asit, hidroklorik asit veya organik sülfonik asit olabilir. Sığır yağının metanolizinde Ma ve arkadaşları NaOH ve NaOMe katalizörlerle çalışmışlardır ve NaOH çok daha verimli olduğunu görmüşlerdir. Sodyum

metoksit atık olarak nitelendirilen sodyum tuzları gibi bazı yan ürünlerin oluşumuna yol açmaktadır.

Daha az korozyif oldukları için endüstride baz katalizörler daha çok tercih edilmektedirler Alkali metanolizde genellikle sodyum hidroksit ve potasyum hidroksit kullanılmaktadır. Kütlece yağın % 0,4 – 2 konsantrasyonlarında çalışmak uygundur. Yapılan çalışmalarda rafine ve ham yağın % 1 oranında sodyum hidroksit veya potasyum hidroksitle reaksiyonunda yüksek dönüşüm elde edildiği gözlenmiştir. Ayrıca soya yağının metanolizinde en iyi ürüne ve ester viskozitesine % 1 potasyum hidroksit kullanılarak ulaşılmıştır [37].

Grylewicz yaptığı çalışmada magnezyum oksit, kalsiyum hidroksit, kalsiyum metoksit, baryum hidroksit ve sodyum hidroksitin kanola yağı transesterifikasyonundaki katalitik aktivitelerini incelemiştir. Bu proseste en yüksek katalitik aktiviteyi sodyum hidroksit göstermiştir. Sodyum hidroksit kullanılarak yapılan deneyde 30 dk sonra dönüşüm % 85, 1,5 saat sonra dönüşüm % 95 e ulaşmıştır. Kalsiyum metoksit ve baryum hidroksit daha az aktiflik gösterirken, magnezyum oksit kalsiyum hidroksit kanola metanolizinde hiç katalitik aktivite göstermemişlerdir [38].

Mohamad ve arkadaşları atık bitkisel yağda asit katalizör transesterifikasyonunu incelemişlerdir. Farklı konsantrasyonlarda H_2SO_4 katalizörü denendikten sonra en iyi katalitik aktivitenin 1,5-2,25 molar aralığında olduğu gözlenmiştir [39].

Lipazlar gliserinin hidrolizi, alkoliz ve asidoliz gibi bazı reaksiyonlara katalizör olan enzimlerdir. Daha sonra yapılan çalışmalarda transesterifikasyon ve esterikasyon reaksiyonlarında da katalizör olarak kullanılabileceği ortaya çıkmıştır. İç ve dış hücresel lipazlarda trigliseritlerin transesterifikasyonunda kullanılabilir. Çalışmalar sonucunda gliserinin kolayca ayrıldığı ve yağ asidi esterinin saflaştırılmasının kolaylaştığı ortaya çıkmıştır [30].

2.6.3. Alkol-yağ oranı ve alkolün cinsi

Ester oluşumu etkileyen en önemli parametrelerden biri, trigliserit – alkol oranıdır. Transesterifikasyonda stokiometrik olarak üç mol yağ asidi alkil esteri ve bir mol gliserin oluşturmak için üç mol alkol ve bir mol trigliserit girmesi gereklidir. Bununla birlikte reaksiyon denge reaksiyonudur, teorik miktardan fazla miktardaki alkol reaksiyonu sağa doğru kaydırmak için gereklidir. Maksimum ester dönüşümü sağlamak için 6:1 molar oran uygundur. Molar oranını metil ester asitlerine, peroksitlerine, sabunlaşmalarına veya iyot değerlerine bir etkisi yoktur [37]. Fakat alkol bitkisel yağ oranının yüksek olması çözünürlük artacağı için gliserin ayrılmasını güçleştirir. Çözeltinin içinde gliserinin kalması reaksiyonu ters yönde sola doğru kaymasına neden olup ester miktarında düşüş yaşanır.

Enciner ve arkadaşlarının etanol kullanarak Cynara yağı ile yaptıkları çalışmada 3:1-15:1 arasında molar oranlarda deneyler yapmışlardır. 6:1 oranın altında reaksiyon tamamlanamazken, en iyi sonuçlar 9:1-12:1 arasında gözlenmiştir. 15:1 oranında gliserini ayırmanın çok güç olduğu, biyodizelde gliserin fazı gözlemlendiği için ester miktarının düştüğü anlaşılmıştır [40].

Etil esterlerin baz katalizörle oluşumu, metil esterlere göre zordur. Etanol ve metanol ortam sıcaklığında trigliseritlerle karışmazlar ve karışım kütle transferini artırmak için mekanik karıştırıcı yardımıyla karıştırılır. Reaksiyonun akışı esnasında emülsiyonlar oluşur. Metanolizde bu emülsiyonlar kolayca yok olabilmekte ancak etanolizde bu yapılar daha kararlı olduğu için esterlerin saflaştırılmasını ve ayrılmasını güçleştirmektedir. Emülsiyonlara, hidroksil grupları ve polar olmayan hidrokarbon grupları içeren monogliserit ve digliseritler neden olmaktadır. Bu ara ürünler güçlü yüzey aktif ajanlardır. Alkoliz prosesinde katalizör (sodyum hidroksit veya potasyum hidroksit) polar alkol fazında çözünür. Bu reaksiyon başlangıçta kütle transferi kontrollüdür ve homojen kinetiğe uymamaktadır. Ne zaman ki bu ara ürünler kritik bir

değere ulaştığında emülsiyon görülür. Etanoldeki polar olmayan grupların emülsiyonları dengede tutmada kritik faktör olduğu tahmin edilmektedir. Fakat mono ve digliseritlerin konsantrasyonları çok düşük olursa emülsiyonlar da kararsız olur. Bu yüzden mono ve digliseritlerin konsantrasyonlarını mümkün olduğunca çok düşük tutmak gerekmektedir [41].

2.6.4. Reaksiyon süresi ve sıcaklık etkisi

Dönüşüm hızı reaksiyon süresiyle artar. Freedman ve arkadaşları fıstık yağı, pamuk yağı, ayçiçeği ve soya yağını kullanarak 60 °C de 6:1 metanol-yağ molar oranı ve 0.5 % sodyum metoksit katalizörle transesterifikasyon çalışmışlardır. Soya ve ayçiçeği yağı için 1 dk da yaklaşık % 80 dönüşüm gözlemlenmiştir. 1 saat sonundaki dönüşüm bütün yağlarda 93-98 % olmuştur [22].

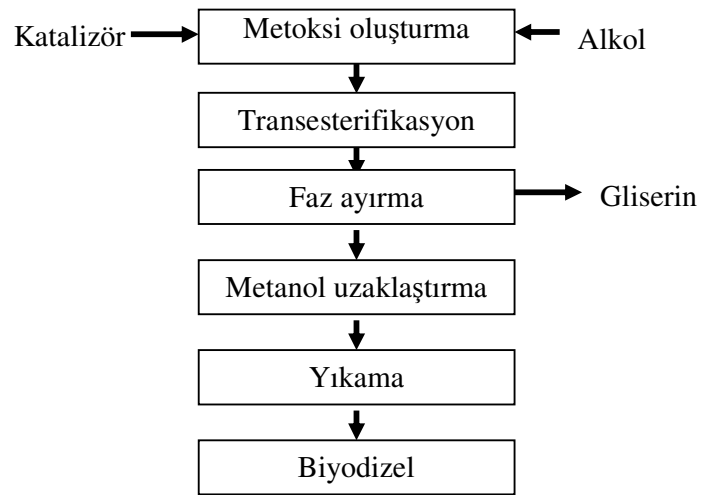
Ma ve arkadaşları [42] metanol kullanarak sığır yağıyla transesterifikasyonuna reaksiyon süresinin etkisini inceleyen bir çalışma yapmışlardır. Reaksiyon ilk dakikada metanolün yağa karışımı ve dağılmasından dolayı çok yavaş, 1- 5 dk arasında çok hızlı ilerlemiştir. Sığır yağı metil esterleri maksimum değerine 15 dk içerisinde ulaşmıştır.

2.6.5. Karıştırma yoğunluğu

Transesterifikasyon reaksiyonunda karıştırma çok önemlidir çünkü bitkisel veya hayvansal yağlar sodyum hidroksit-metanol çözeltisiyle karışamazlar. Bu iki fazın karıştığında ve reaksiyon başladığında karıştırma yapmaya gerek yoktur. Ma ve arkadaşları yaptıkları çalışmada sığır yağı transesterifikasyonuna karıştırma etkisini incelemişlerdir. Yapılan deneyde karıştırma olmadan hiçbir reaksiyon gözlenmemiştir. NaOH-MeOH, reaktörde sığır yağı üzerine eklendiğinde karıştırma yapılmıştır ve böylece reaksiyon başlamıştır [42].

2.7. Biyodizel Üretim Prosesleri

Endüstride biyodizel üreticileri tarafından genellikle baz katalizörlü transesterifikasyon prosesini kullanılır. Küçük ölçekli tesisler kesikli sistemi, daha büyük ölçekliler (≥ 4 milyon litre/yıl) sürekli proses sistemlerini kullanır. Basit olarak biyodizel üretim basamakları şöyledir:



Şekil 2.5. Biyodizel üretim basamakları

2.7.1. Baz katalizörlü transesterifikasyon (Kesikli sistem)

Sodyum hidroksit veya potasyum hidroksit gibi bazik bir katalizör, rafine, ham veya kızarmış yağların herhangi birisiyle ve metanol veya etanolle reaksiyona girme prosesidir.

Baz katalizörlü transesterifikasyon, asit katalizörlüye göre daha hızlı olması, yüksek verim elde edilmesi, ara aşamalara gerek duyulmadan doğrudan biyodizel dönüşümünün gerçekleşiyor olması gibi sebeplerden dolayı en çok tercih edilen üretim yöntemidir. Ayrıca, daha az koroziftir.

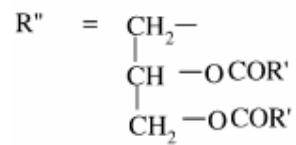
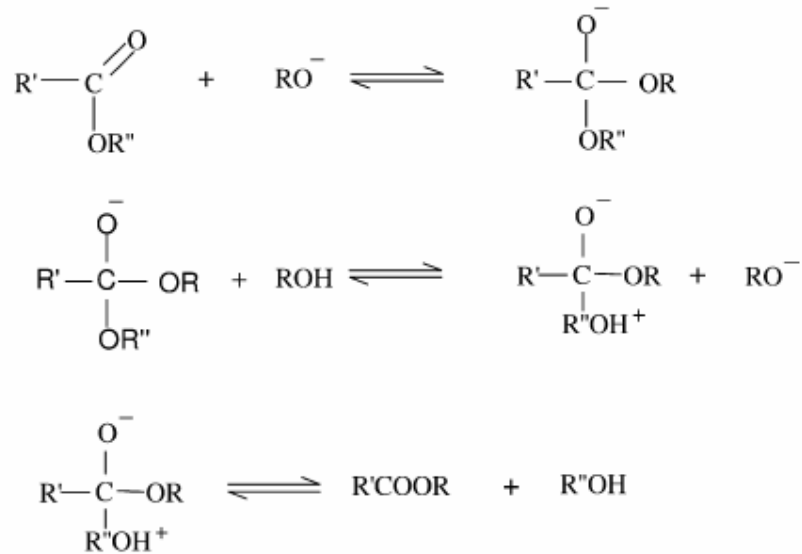
Bu proseste daha iyi bir verim yakalamak için reaksiyondan önce alkoksi üretmek daha iyi olur.



Ve ya



Trigliseritlerin baz katalizörlüğünde alkolle transesterifikasyon reaksiyonu aşağıda gösterildiği gibidir.



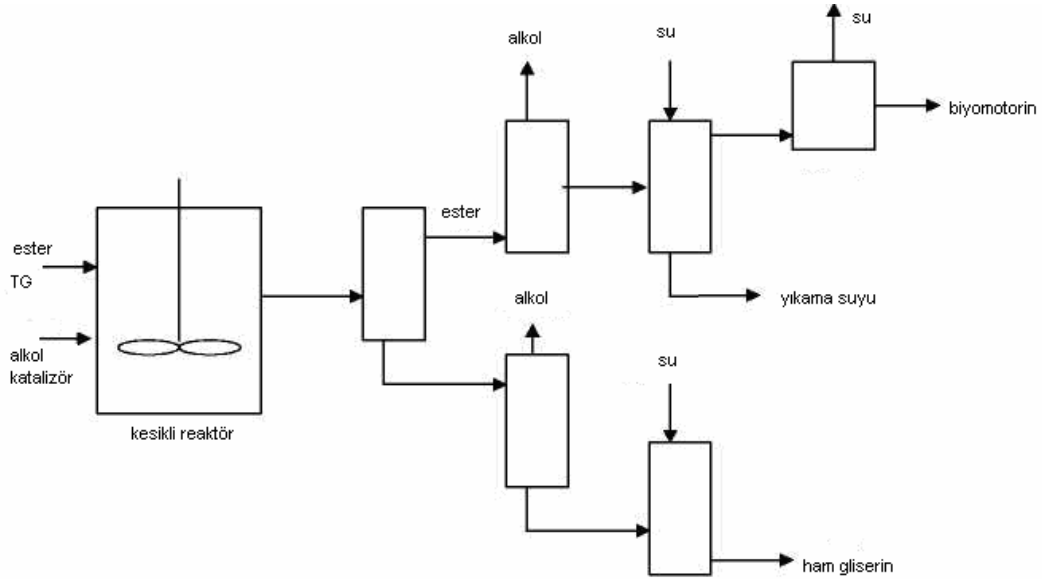
R' = yağ asidi karbon zinciri

R = alkol alkil grubu

Kullanılan yağlar herhangi bir bitkiden olabilir: kanola, mısır, ayçiçeği, zeytinyağı, palm gibi... Görüldüğü gibi hammadde olarak birçok seçenek vardır. Ancak kullanılan yağın serbest yağ asidi değeri % 4 ün altında olmalıdır. Daha yüksek asitlik oranı verimi azaltmaktadır. Eğer yüksek yağ asidi içeren yağ kullanılacak ise normal alkali proseten önce, alkolle esterifikasyon aracılığıyla sülfürik asit ile ön muamele yapılması önerilmektedir.

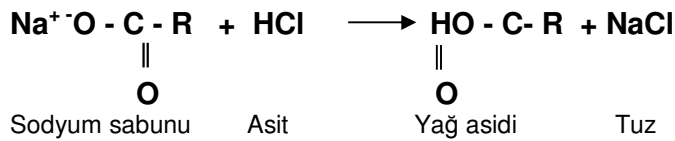
Alkali katalizörlü transesterifikasyonda, kullanılan gliseritlerin ve alkolün tamamen susuz olması gerekmektedir. Su sabunlaşmaya ve dolayısıyla ester veriminde ve gliserin ayırımında düşüşe neden olur [3,30].Biyodizel üretmenin en kolay yöntemi, karıştırıcılı reaktör kullanarak kesikli sistemde çalışmaktır. Kullanılan alkolün gliserine oranı 4:1 ile 20:1 (mol:mol) arasında değişirken uygun olan oran 6:1'dir. En genel çalışma şartı 65 °C civarındayken, bu sıcaklık kullanılan hammaddeye göre 25 °C- 85 °C arasında değişebilmektedir. En çok tercih edilen katalizörler sodyum hidroksit ve potasyum hidroksittir. Kullanılabilen katalizör oranı % 0,3 ile % 1,5 arasında değişmektedir.

Reaksiyon tamamlanma yüzdesi % 85 ile % 97 arasında değişmektedir. Bazı proseslerde dönüşüm yüzdesini daha yükseğe çıkarmak için alkolle iki basamaklı reaksiyon uygulanmaktadır. Yüksek sıcaklık ve yüksek alkol yağ oranları da dönüşüm yüzdesinin artmasına yardımcı olmaktadır. Reaksiyon 20 dakika ile 1 saatten fazla bir sürede gerçekleşebilir. Şekil 2.6. tipik bir kesikli proses akım şemasıdır [24].



Şekil 2.6. Kesikli proses akım şeması

Yağ sisteme ilk şarj edilen beslemedir, daha sonra alkol ve katalizör katılır. Katalizör ve alkol reaktöre eklenmeden önce bir karıştırıcı yardımıyla karıştırılmalıdır. Bu da reaksiyon tamamlandıktan sonra gliserin ve ester fazının kolay ayrışmasını sağlar. Bazı proseslerde gliserin-ester faz ayrışımı reaksiyon tankında gerçekleşirken bazılarında alkol hem gliserinden hem de esterden buharlaştırıcıyla veya flaşla uzaklaştırılır. Gliserinin ayrıştırılmasından sonra metil esterler nötralizasyon aşamasına alınır. Reaksiyon sırasında kalıntı katalizörler ve sabunun alınması için biyodizele asit ilave edilir. Sabun asitle aşağıdaki reaksiyonda görüldüğü gibi, reaksiyona girip suda çözülür tuz ve serbest yağ asidi olarak çıkar [43].



Tuzlar suyla yıkama işlemiyle uzaklaştırılır ve yağ asitleri biyodizel içinde kalır. Suyla yıkama işlemi kalan katalizörün, sabunun, tuzun, metanolün veya serbest gliserinin biyodizelden uzaklaştırılması içindir. Yıkamadan önce

yapılan nötralizasyon gerekli su miktarını azaltır ve biyodizele su katılmasıyla oluşacak potansiyel emülsiyonları minimize eder. Yıkama prosesinin ardından vakum flaş prosesiyle su biyodizelden uzaklaştırılır.

Ester nötralize edilip, yıkandıktan sonra kurutulur. Daha sonra işlemleri tamamlanmış biyodizel tanka sevk edilir. Gliserin fazı nötralize edilir ve yumuşak bir suyla yıkanır. Daha sonra gliserin rafinasyon işlemine gönderilir. Proseslerde çöktürme tankında veya santrifüjlü tankta çöktürme sağlanır [24].

Biyodizel içindeki safsızlıkları ayırmada kullanılan bir yöntem de bir adsorban ile saflaştırma yöntemidir. Biyodizel içinde bulunan sabun ve kısmi gliseritler suyla yıkama ve kurutma işlemine gerek kalmadan bir adsorban ile muamele edilir ve daha sonra filtrelendir. Suyla yıkamada suda çözünen safsızlıklar uzaklaştırılsa da, suda çözünmeyenler kalmaktadır. Ayrıca biyodizel içindeki yan ürün olan sabun su ile emülsiyon oluşturmakta ve ürün saflığını bozmaktadır.

Bununla ilgili olarak, Amerika da Dallas Group adlı şirket magnesol adı altında ürünü 2005 yılında Ulusal Biyodizel Konferansında tanıtmış ve ticari olarak piyasaya sunmuşlardır. Magnesol magnezyum silikatın ticari ismidir. Yapılan çalışmalarda magnezyum silikatın polar bileşiklere eğilimi olduğunu yani serbest gliserin, mono-di gliseritler, sabun, metaller, serbest yağ asidi gibi safsızlıkların giderilmesinde etkili olduğu görülmüştür. Gliserinde polar bir yapıda olduğu için magnezyum silikat gliserin ayrıldıktan sonra kullanılır.

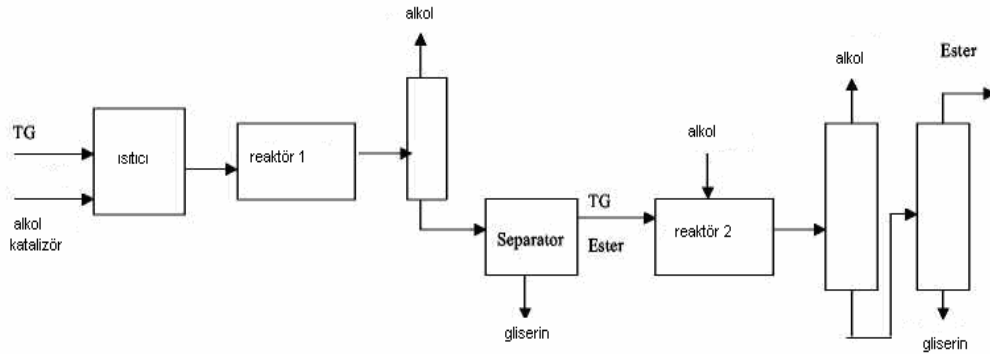
Gerpen ve Menges, yaptıkları çalışmada 20 galon soya yağı metil esterini suyla yıkayarak, 20 galonu da magnesolle saflaştırmışlardır. Biyodizel içine kütlege % 1 magnesol koyup, 77 °C de 20 dakika karıştırıp daha sonra filtreden geçirmişlerdir. Analiz sonuçlarına göre iki metotla saflaştırılan biyodizelde ASTM-D 6751 standardına uymaktadır fakat magnesol kullanılan biyodizel çok daha düşük sabun ve sodyum içerdiği ayrıca çok daha yüksek bir oksidasyon kararlılığı görülmüştür [44].

2.7.2. Sürekli proses sistemleri

Kesikli sistemlerin bir çeşidi de sürekli karıştırılmalı tank reaktörlerin (CSTR) seri bağlı kullanımıdır. 1. tankta karışım uzun kalır, daha yüksek dönüşüm için ilk üründen sonra gliserin alınır. 2. tankta reaksiyon daha hızlı olur.

Birçok proseste esterleşme başlatmak için karıştırıcı kullanılarak şiddetli bir karıştırma yapılır. Tüp reaktörlü sürekli sistemlerde ise karışım boru boyunca hafif bir karıştırma ile devam etmektedir. Bu şekilde çalışan borusal reaktörler birbirine seri halde bağlanmış sürekli sistem gibi çalışmaktadır.

Sürekli sistemlerde 6-10 dk gibi çok kısa sürelerde reaksiyon tamamlanır. Borusal reaktörlerde, gliserinin çöktürme süresine dikkat etmek gerekmektedir. Bu tip reaktörlerde, reaksiyon hızını arttırmak için sıcaklık ve basıncı arttırmak gereklidir [24].

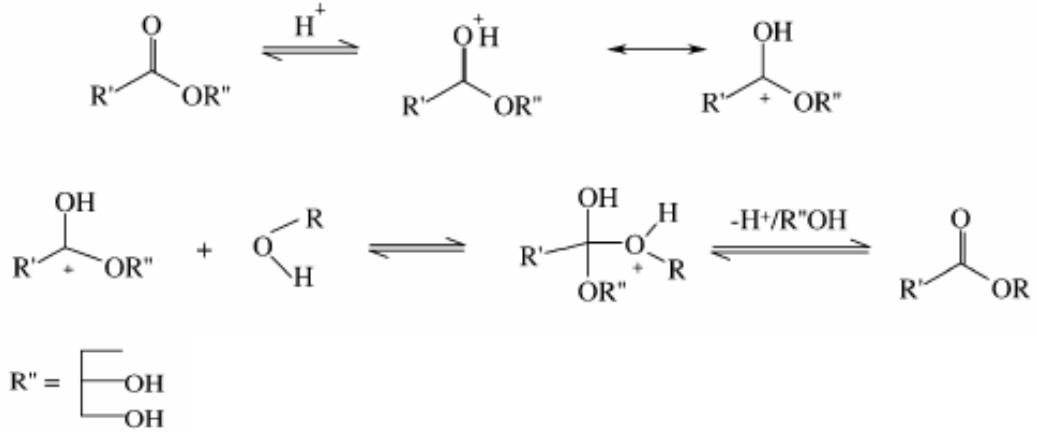


Şekil 2.7. Sürekli proses sistemleri

2.7.3. Yüksek serbest yağ asidi içeren sistemler

Eğer yağ yüksek miktarda serbest yağ asidi ve su içeriyorsa asit transesterifikasyonu en uygun yöntemdir. Asit katalizörlü transesterifikasyon reaksiyon mekanizması aşağıdaki gibidir. Alkol hem ayırıcı hem de esterifikasyon ajanı görevi görmektedir. Bu yöntemde genellikle sülfürik asit

kullanılır ama bazı çalışmalarda sülfonik asit, hidroklorik asitte kullanılmaktadır.

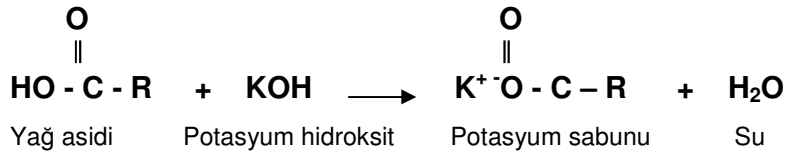


R' = yağ asidi karbon zinciri

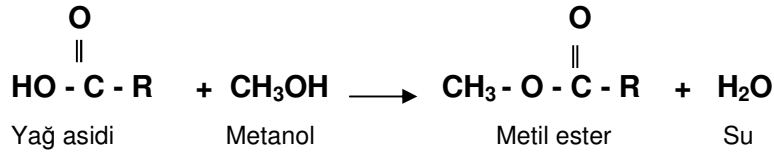
R = alkol alkil grubu

Alkali reaksiyonda olduğu gibi asit proseste de teorik orandan fazla alkol kullanıldığında trigliserit dönüşümünün çok daha iyi olduğu gözlenmektedir fakat gliserin kazanımı zorlaşmaktadır ve bu yüzden alkol hammadde oranı her proses için ayrı düşünülmesi gerekmektedir [3, 30].

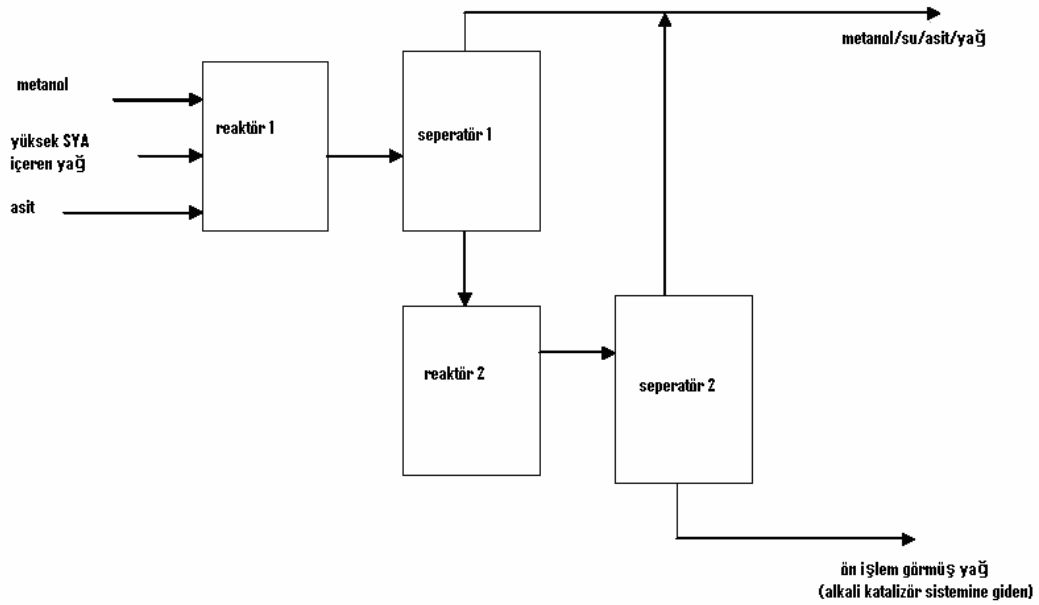
Yüksek yağ asidi içeren yağlar baz katalizörlü sistemlerde kullanıldığında, serbest yağ asitleri katalizörle reaksiyona girerek sabun ve su oluşturacaktır.



Serbest yağ asidi % 5 üzerindeyse sabun gliserolun metil esterlerden ayrışmasında engel olur ve suyla yıkamada emülsiyon oluşumuna destek olur. Bu sebeplerden dolayı serbest yağ asitlerini metil estere esterifiye etmek için bir asit katalizör kullanılabilir:



Şekil 2.8 da görüldüğü gibi, bu proses yüksek serbest yağ asitlerini (SYA) metil esterlere çevirmek için yapılan bir ön işlem olarak kullanılabilir böylece SYA seviyesi düşürülür. Sonra düşük SYA li yağ bir alkali katalizörle transesterifiye edilip trigliserit ve metil esterlere dönüştürülebilir [43].



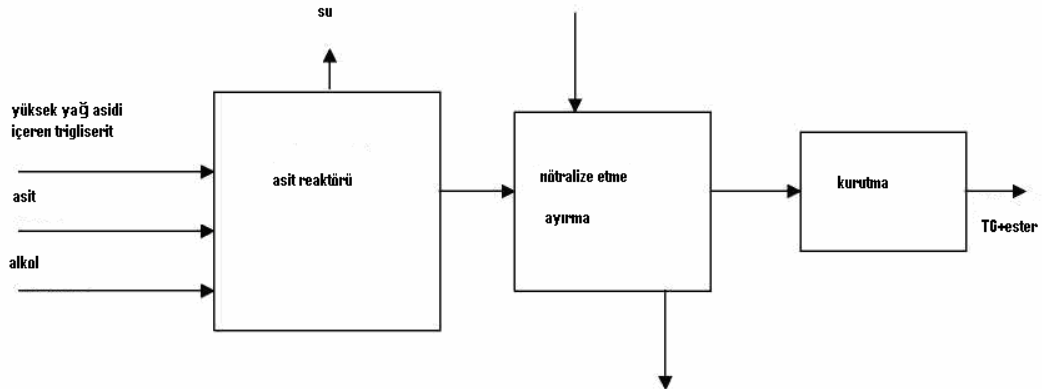
Şekil 2.8. Yüksek serbest yağ asidi içeren sistemler

Kullanılan bir diğer yöntem de hammaddeye kostik katarak sabun oluşmasını sağlamak ve sonrasında bu sabunu santrifüj yardımıyla dipten almaktır. Buna kostik sıyırması denir. Bazı trigliseritler de kostik sıyırması esnasında kaybedilebilir. Sabun karışımı ayrıştırma tankında asitlenerek serbest yağ asitleri ve kaybedilen yağ geri kazanılabilir. Buradan kazanılan yağ kurutularak sonraki işlemler için transesterifikasyon tankına gönderilir. Böylece tekrar kazanılan serbest yağ asitleri de asit esterifikasyonu ile metil esterlere dönüştürülebilir. Daha önce de bahsedildiği üzere, asit

esterifikasyonu, yüksek serbest yağ asidinin olduğu hammaddelerde bir ön işlem olarak değil de direkt esterifikasyon yöntemi olarak kullanılabilir. Ucuz fiyattaki yağlar (donyağı, kuyruk yağı) yüksek miktarda serbest yağ asidi içerirler. Hayvan yağı için serbest yağ asidi sınırı % 15'tir. Bazı yağlar bu değeri aşabilir.

Direkt asit esterifikasyonun uygulandığı, yüksek yağ asidi içeren yağların kullanıldığı sistemlerde, suyun reaksiyondan sürekli uzaklaştırılması gerekmektedir. Aksi takdirde reaksiyon tamamlanmadan biter. Ayrıca alkol: serbest yağ asidi oranlarını da yüksek tutmak gerekmektedir. Bu oranlar 20:1, 40:1 civarında değişmektedir. Direkt esterifikasyon sistemi az miktarda asit katalizör gerektirmektedir.

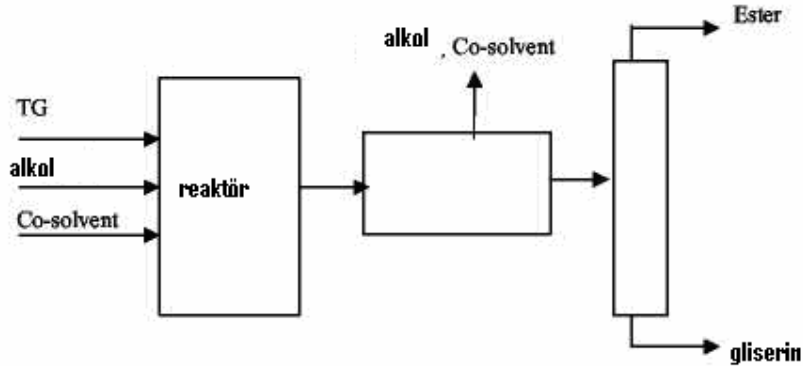
Asit katalizörlü sistemlerdeki bir uygulama şöyledir: Başlangıçta katalizör olarak fosforik asit kullanılır. Daha sonra baz basamağında asidi nötrleştirmek için fazla oranda potasyum hidroksit kullanılır. Tamamlama basamağında ise nötrleşme işleminden artan potasyum hidroksit yine fosforik asit ile yeterli oranda reaksiyona sokularak işlem tamamlanır. Çözünürlüğü az olan potasyum fosfat tuzları geri kazanılır, yıkanır, kurutulur ve gübrelerde kullanılır. Şekil 2.9 asit katalizörlü direk esterifikasyon prosesinin akım şemasını göstermektedir [24].



Şekil 2.9. Asit katalizörlü direkt esterifikasyon süreci

2.7.4. Katalizörsüz bioks yöntemi

Alkolün trigliseritlerin içinde az çözünmesinden kaynaklanan uzun reaksiyon süresinin üstesinden gelebilmek için bir çözücü kullanılması düşünülmüştür. Buna ticari olarak çözüm bulan yöntem Biox Prosesidir. Bu proses metanolü çözünebilir hale getirmek için tetrahidrofuran kullanmaktadır. 5-10 dakika gibi kısa sürede tamamlanan bir reaksiyon sonunda ne ester fazda ne gliserin fazda katalizör kirliliği oluşmadığı gözlenmiştir. Tetrahidrofuranın tercih edilmesinin sebebi kaynama noktasının, metanolün kaynama noktasına çok yakın olmasıdır. Reaksiyonun tamamlanmasından sonra fazla alkol ve çözünürlüğü arttıran tetrahidrofuran tek basamakta geri kazanılır. Bu sistem 30 °C sıcaklık gerektirmektedir. Diğer çözünürlüğü arttıran madde olarak MTBE (metil tert-bütil eter) kullanılabilir [24].



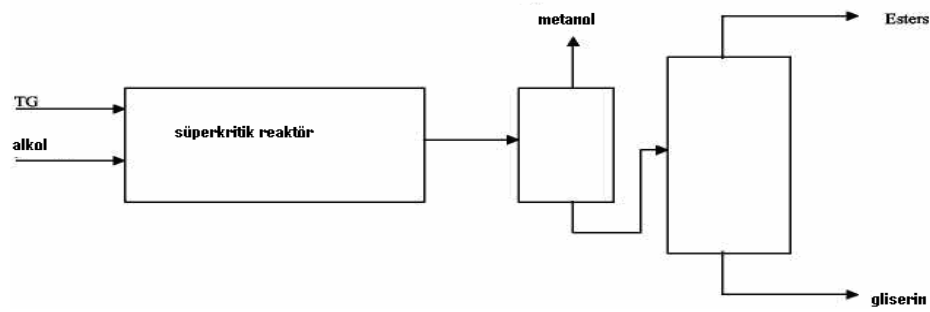
Şekil 2.10. Biox co-solvent

2.7.5. Katalizörsüz süperkritik değerli yöntem

Sıvılar ve gazlar, kritik sıcaklık ve basınç değerleri üzerine çıkıldıkları zaman farklı özellikler göstermektedir. Ne sıvı, ne gaz, akışkan bir faz olur. OH grubu taşıyan su veya birincil alkoller süper-asit özelliği gösterir.

Katalizör kullanmayan sistem yüksek alkol:yağ oranı (42:1) gerektirmektedir. Süperkritik koşullarda (350-400 °C ve >80 atm veya 1200 psi) reaksiyon 4 dakikada tamamlanıyor. İşletme ve yatırım maliyeti yüksek, enerji tüketimi fazladır [24].

Şekil 2.11. bu sistemin akım şemasını vermektedir.



Şekil 2.11. Süperkritik değerli yöntem

2.8. Biyodizel Standartları

Başlangıçta biyodizel için belli bir norm olmaması ve üretimin şimdiki tekniklere göre ilkel sayılabilecek şekilde yapılması sonucunda çok kaliteli olmayan biyodizel üretilmiştir.

Biyodizel kullanımın çevre ve ekonomiye getireceği katkıların beklenen düzeyde gerçekleşebilmesi, ancak uluslararası standartlara uygun bir üretim ile sağlanabilir.

Üretim kalitesindeki yetersizlikler, ürün kaybı, hammadde kaybı ve üretimdeki stabilizasyonun sağlanamaması gibi problemler ile verimliliği düşürecek, ürünün kalitesini bozacaktır. Aynı şekilde düşük kalitedeki ürün, kullanım zorluklarına ve daha da önemlisi tüketildiği motorların doğrudan zarar görmesine neden olacaktır.

Çizelge 2.13. EN 590 dizel yakıt standardı

Özellikler	Birim	Sınırlar	
		En az	En çok
Yoğunluk, 15 °C,	kg/m ³	820	860
Viskozite, 40 °C	mm ² /s	2.00	4.50
Alevlenme Noktası	°C	>55	
Kükürt İçeriği	% kütle		<0.20
Oksijen İçeriği	% kütle	-	-
Setan Sayısı		>49	
Isıl Değer	MJ/dm ³	35.6	
Su muhtevası	Mg/kg		200
Bakır korozyonu (3h at 50°C)		Sınıf 1	
Soğuk filtre tıkanma noktası	°C	-15	-5
Toplam kirlilik	Mg/kg	-	24
Karbon kalıntısı(%10 damıtma kalıntısında)	%(m/m)	-	0.30

İlk biyodizel yakıt standardı kolza tohumu yağı metil esteri için 1991'de Avusturya'da ON C 1191 kodu altında yapılmıştır. A.B.D'de biyodizel kullanımı ASTM D 6751 standardına uygun olarak yapılmaktadır. Çizelge 2.14 te, Almanya'da, Avusturya'da, İtalya'da Fransa'da, İsveç te ve ABD de uygulanmakta olan biyodizel standartları karşılaştırmalı olarak verilmiştir [12].

Avrupa da kabul edilen EN 14214 standardı Ekim 2005 te ülkemizde de kabul edilmiş TS EN 14214 Otomotiv yakıtları - Yağ asidi metil esterleri (YAME/ biyodizel)-Dizel motorlar için- Gerekler ve deney yöntemleri adında yayınlanmıştır. Çizelge 2.15. de TS EN 14214 verilmiştir.

Çizelge 2.14. Bazı ülkelerin biyodizel standartları

Özellikler	Avusturya	Fransa	Almanya	İtalya	İsveç	ABD
Standart	ONC 1191	Journal Officiel	DIN V51606	UNI 10635	SS 155436	ASTM PS 121-99
Yoğunluk, 15°C, g/cm ³	0.85-0.89	0.87-0.90	0.875-0.90	0.86-0.90	0.87-0.90	-
Viskozite, 40°C, mm ² /s	3.5-5	3.5-5	3.5-5	3.5-5	3.5-5	1.9-6
Alevlenme noktası, °C	≥100	≥100	≥100	≥110	≥100	≥100
Distilasyon %95, °C	-	≤ 360	-	≤360	-	-
Soğukta filtre tıkanma noktası, °C	0/-15	-	0/-10/-20	-	-5	-
Setan sayısı	≥ 49	≥ 49	≥ 49	-	≥ 48	≥ 40
Akma noktası, °C	-	≤ -10	-	≤ 10≤-15	-	-
Conrasson kok bakiyesi, ağır. % si						
% 100	≤ 0.05	-	≤ 0.05	-	-	≤ 0.05
% 10	-	≤ 0.3	-	≤ 0.5	-	-
Su, mg/kg	-	≤ 200	≤ 300	≤ 700	≤ 300	≤ 0.05%
Bakır şerit korozyonu (50°C'ta 3 saat)	-	-	1	-	-	≤ No.3
Fosfor, mg/kg	≤ 20	≤ 10	≤ 10	≤ 10	≤ 10	-
Nötralizasyon sayısı, mg KOH/g	≤ 0.8	≤ 0.5	≤ 0.5	≤ 0.5	≤ 0.6	≤ 0.8
İyot sayısı	≤ 120	≤ 115	≤ 115	-	≤ 125	-
Belirlenmemiş bileşenler mg/kg	-	-	≤ 20	-	≤ 20	-
C 18:3, Yüksek doymamış yağ asitleri, ağır. % si	≤ 15	-	-	-	-	-
Metanol, ağır. % si	≤ 0.2	≤ 0.1	≤ 0.3	≤ 0.2	≤ 0.2	-
Monogliserit, ağır. % si	-	≤ 0.8	≤ 0.8	≤ 0.8	≤ 0.8	-
Digliserit, ağır. % si	-	≤ 0.2	≤ 0.4	≤ 0.2	≤ 0.1	-
Trigliserit, ağır. % si	-	≤ 0.2	≤ 0.4	≤ 0.1	≤ 0.1	-
Serbest gliserin, ağır. % si	≤ 0.02	≤ 0.02	≤ 0.02	≤ 0.05	≤ 0.02	≤ 0.02
Toplam gliserin, ağır. % si	≤ 0.24	≤ 0.25	≤ 0.25	-	-	≤ 0.24
Okside kül, ağır. % si	-	-	-	≤ 0.01	≤ 0.01	-
Sülfat kül, ağır. % si	≤ 0.02	-	≤ 0.03	-	-	≤ 0.02
Ester, ağır. % si	-	≥ 96.5	-	≥ 98	≥ 98	-

Çizelge 2.15. TS EN 14214 standardı

Özellik	Birim	Sınırlar		Deney Yöntemi
		En az	En çok	
Ester muhtevası	% (m/m)	96,5	-	EN 14103
Yoğunluk, 15°C'ta	kg/m ³	860	900	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viskozite , 40 °C'ta	mm ² /s	3,50	5,00	EN ISO 3104
Parlama noktası	°C	120	-	EN ISO 3679
Kükürt muhtevası	mg/kg	-	10,0	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Karbon kalıntısı (%10 damıtma kalıntısında)	% (m/m)	-	0,30	EN ISO 10370
Setan sayısı		51,0	-	EN ISO 5165
Sülfatlanmış kül muhtevası	% (m/m)	-	0,02	ISO 3987
Su muhtevası	mg/kg	-	500	EN ISO 12937
Toplam kirlilik	mg/kg	-	24	EN 12662
Bakır şerit korozyonu (50 °C'ta 3 saat)	derece	Sınıf 1		EN ISO 2160
Oksidasyon kararlılığı, 110 °C'ta	h	6,0	-	EN 14112
Asit sayısı	mg KOH/g	-	0,50	EN 14104
İyot sayısı	giyot/100g	-	120	EN 14111
Linolenik asit metil esteri	% (m/m)	-	12,0	EN 14103
Çoklu doymamış (>=4 çift bağ) metil esterleri ¹	% (m/m)	-	1,0	
Metanol muhtevası	% (m/m)	-	0,20	EN 14110
Monogliserit muhtevası	% (m/m)	-	0,80	EN 14105
Digliserit muhtevası	% (m/m)	-	0,20	EN 14105
Trigliserit muhtevası	% (m/m)	-	0,20	EN 14105
Serbest gliserin	% (m/m)	-	0,02	EN 14105 EN 14106
Toplam gliserin	% (m/m)	-	0,25	EN 14105
Grup I metaller(Na+K)	mg/kg		5,0	EN 14108 EN 14109
Grup II metaller (Ca+Mg)	mg/kg		5,0	prEN 14538
Fosfor muhtevası	mg/kg	-	10,0	EN 14107

2.9. Kirliliklerin Biyodizel Üzerindeki Etkileri

2.9.1. Sabunlaşmayan madde

Ham soya yağının içinde % 16 kadar sabunlaşmayan madde mevcuttur. Bu madde bileşiminde bitki steroller, tokoferoller, hidrokarbonlar ve çok az miktarda mineraller ve pigmentler bulundurulur. Sabunlaşmayan bu maddeler

esterleşme prosesinden etkilenmedikleri için ham yağda bulundukları orana yakın miktarda, biyodizel içinde de bulunurlar. Bu maddelerin motor performansına kötü etkisi yoktur ancak polar steroller kristallenme sıcaklığının değişmesine neden olabilir.

2.9.2. Su

Su, yakıt kirliliğinin temel kaynaklarından biridir. Yakıt tamamen sudan arındırılmış olmalıdır. Ancak depolama tanklarında hava açıklıklarından, havadaki nem tanka nüfuz edebilir. Veya tankların temizliği esnasında bir miktar su kalabilir.

Yakıt içindeki su iki soruna neden olur. Bunlardan biri motor yakıt sistemi elemanlarını korozyona uğratmasıdır. Su zamanla asidik hale gelir ve yakıt depolarında korozyon oluşmaya başlar. Diğer bir sorun ise mikroorganizmalar için uygun bir ortam olmasıdır. Yakıt deposunun dibine biriken suyla yakıt arasındaki yüzeyde maya, mantar ve bakteriler yaşayabilir. Bu organizmalar çamur oluşturarak filtre tıkanmalarına neden olur. Bazı organizmalar ise, sülfürü sülfürik aside dönüştürerek yakıt tanklarında metal korozyonuna neden olur.

Su yakıtta iki temel yapıda bulunur. Su iki şekilde bulunabilir: çözünmüş halde veya asılı zerrecikler halinde. Biyodizel genelde suda çözünmez olarak bilinmesine rağmen dizel yakıtı göre daha fazla su alır. Biyodizel yaklaşık 1500 ppm kadar çözünmüş su içerirken, bu değer dizel yakıt için yalnızca 50 ppm gibi düşük bir değerdir. Dizel standartları (ASTM D 975) ve biyodizel standartları (ASTM D 6751) su miktarını 500 ppm olarak belirler. Ayrıca depolama tanklarının altından su birikintileri sürekli alınmalıdır. Havalandırma ve borulardan yağmur sularının girmesi önlenmelidir [50].

2.9.3. Serbest gliserin

Son biyodizeldeki gliserin miktarı olarak ifade edilir. Gliserin biyodizelde çözünmez bu yüzden tamamen yakını dilendirme ya da santrifüjle alınabilir. Fakat serbest gliserin asılı kalmış damlacıklar veya çok küçük miktar çözünmüş halde biyodizelde bulunabilir. Alkol gliserinin biyodizeldeki çözünürlüğünü artırıcı bir rol izleyebilir. Yakıt içindeki serbest gliserin, motorda birikinti oluşmasına neden olur. Ayrıca, tankın dibinde birikmeye meyilli olduğundan yakıt depolama tanklarında dinlenirken kıvamlı bir karışım oluşturarak yakıt filtrelerini tıkayabilir ve motorda yanma sorunları yaratabilmektedir [50].

2.9.4. Monogliserit ve digliseritlerin etkisi

Transesterifikasyon reaksiyonu tam anlamıyla gerçekleşmediğinde ortamda trigliseritler, digliseritler ve monogliseritlerden oluşan bir karışım olacaktır. Tüm bu bileşiklerin her biri hala serbest hale gelmemiş bir gliserin içermektedir. İşte bu bileşiklerdeki gliserinler bağlı gliserin olarak tanımlanır. Bağlı gliserin serbest gliserine eklenince toplam gliserin miktarı bulunur.

Yüksek erime noktası polar karakteri nedeniyle monogliseritler (MG) ve digliseritler (DG) yakıtta kristallenmelere neden olabilir. Kristallenmelerden dolayı yakıt filtrelerinde tıkanmalara sebebiyet verir. DG ler MG lerden daha düşük bir kristallenme sıcaklığı gösterirler.

Van Gerpen ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, 1 nolu dizele, 2 nolu dizele, % 20 katkılı dizele ve % 100 biyodizele kütlece % 0, % 0,1, % 0,5 , % 1, % 2, % 3, % 5 oranında monogliserit eklenerek incelemeler yapılmıştır. 40 °C de % 2 ,% 3, % 5 karışımları varken kristal olduğu gözlenmiştir. Test sonuçları monogliserit yüzdesinin artmasıyla viskozitenin arttığını göstermiştir [50].

2.9.5. Alkol

Metanol ve etanol biyodizel üretiminde yoğun olarak kullanılan alkollerdir. Polar gliserin fazında daha çözünür oldukları için gliserin ayrıştırılırken ayrılırlar. Ancak ayırmadan sonra, biyodizel %2-4 oranında metanol içerir ki bu da fazla alkolün yaklaşık % 40 oranında ester fazında bulunması demektir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra, biyodizel suyla yıkanınca alkol suyun içinde kolayca çözünebilir olduğu için alkolün çoğu suyla gider. Kurutmadaki vakum işlemiyle de uzaklaştırılan suyla birlikte kalmış olan alkolde uzaklaşacaktır.

Alkol miktarında etkilenecek tek parametre parlama noktasıdır. Avrupa biyodizel standartlarına göre yakıt içinde kalan alkol miktarı sınırı % 0,2 dir, fakat bu ASTM standartlarına dahil değildir. Testler %1 oranındaki metanolün bile biyodizelin parlama noktasını 170 °C den 40 °C ye çektiğini göstermiştir. ASTM bu nedenle parlama noktasını 130 °C olarak belirleyerek alkol miktarının <0,1 olmasını istemektedir. Kalıntı alkol genelde yakıtın performansına negatif bir etkisi yoktur [50].

2.9.6. Serbest yağ asidi, sabun ve katalizör

Serbest yağ asidi, sabun ve katalizör birbirleriyle bağlantılı oldukları için beraber incelenirler. Biyodizel üretiminde genellikle sodyum metoksit, sodyum hidroksit, potasyum hidroksit gibi baz katalizörler yaygın olarak kullanılır. Herhangi bir yağ asidi varlığı baz katalizörle birleşerek sabun oluştururlar. Bu sabunlar ve kalan katalizör yıkamayla uzaklaştırılır.

Bu kirlilikle ilgili en büyük sıkıntı, yakıt motorda yandığı zaman katalizör veya sabundan kalan metallerin küle dönüşmesi ve bunlarında tortu şeklinde birikmesidir. Katalizörler hakkında bir ASTM kriteri olmamasına rağmen sülfat külü olarak bir limiti vardır. Kül fazlası motorda yüksek aşınmalara neden olur. Avrupa EN 14214 standardı kalsiyum magnezyum ve alkali metaller sodyum ve potasyuma limitler getirmiştir [50].

2.9.7. Depolama kararlılığı

Biyodizel kalite kriterlerinden biri de depolama kararlılığıdır. Depolama kararlılığı, yakıtın uzun zamanlı depolanmasında kimyasal değişikliklere karşı dayanma becerisi olarak ifade edilir. Bu genelde sıcak ve soğuk koşullar altında termal kararlılığı, oksidasyon ve polimerizasyon direncini, depolama esnasındaki mikrobiyal aktiviteyi ve su absorpsiyonu gibi olayları kapsamaktadır [45].

Biyodizelin yağ asidi bileşimi havaya karşı direncinin tespitinde önemli bir faktördür. Genellikle çoklu doymamış yağ asitleri (C18:2 linoleik asit; C18:3 linolenik asit) oksidasyona en duyarlı olanlardır. İki veya daha fazla çift bağ bulunduran yağ asitleri zincirinin doğal aktifleme özelliği bulunmaktadır. Mesela iki çift bağ bulunduran linoleik asit, tek çift bağ bulunduran oleik asitten daha fazla oksitlenme özelliğine sahiptir. Belli metallerin varlığıyla (depolama tanklarının bunlardan yapıldığı düşünülürse) katalize olabilirler ve alev alırlar. Oksidasyon metil esterin kimyasal yapısını değiştirir ve biyodizel özelliğini bozar. Yakıtın oksidasyonu sonucu oluşan kimyasal değişimler hidroperoksitler ortaya çıkarır ve bu devamında kısa zincir yağ asitleri, aldehitler ve ketonlar oluşturur. Oluşan hidroperoksitler esterlerin polimerizasyonuna neden olurlar ve çözünmeyen madde ve tortu oluştururlar. Bu da, yakıt sisteminde özellikle yakıt enjeksiyon pompasında sorunlar yaşanmasına neden olur. Aynı zamanda oksidasyon genelde asit değerinin artması ve kıvamın değişmesiyle anlaşılır. Genelde bu değişiklikler biyodizelin renginin sarıdan kahverengiye koyulaşması ve bir boya kokusu yayılmasıyla da desteklenir. Eğer su varsa, esterler uzun zincirli serbest yağ asitlerine hidrolize olur ve bu asit değerinin artmasına sebeptir [43, 46, 23].

BHT ve TBHQ (t-butil hidrokin) gibi katkı maddeleri gıda sektöründe sıkça kullanılmaktadır ve biyodizel depolamada da etkili olduğu gözlenmiştir. Soyadan üretilen biyodizel daha fazla antioksidan içerir (tokoferol, örnek olarak E vitamini) bu da oksidasyona karşı biraz daha koruma demektir(bazı

tokoferoller yağı rafine ederken kaybedilir) 6 aydan fazla bekleyecek dizel ya da biyodizele antioksidan katkı maddesi katılmalıdır [43].

Bondioli ve arkadaşları [47], kanola yağı metil esterinin kontrollü depolama koşullarındaki davranışlarını inceleyen bir çalışma yapmışlardır. Yapılan çalışmada, 20-40 °C sıcaklık aralığında ve farklı su oranlarında 180 günlük periyotta depolama yapılarak peroksit ve asit değerleri ölçülmüştür. Yakıt cam ve demir tanklarda depolanmıştır. Yapılan gözlemler sonucunda kanola metil esteri oksidasyonunun depolama tankı yapısına ve sıcaklığa bağlı olarak değiştiği gözlenmiştir.

2.10. Emisyonlar

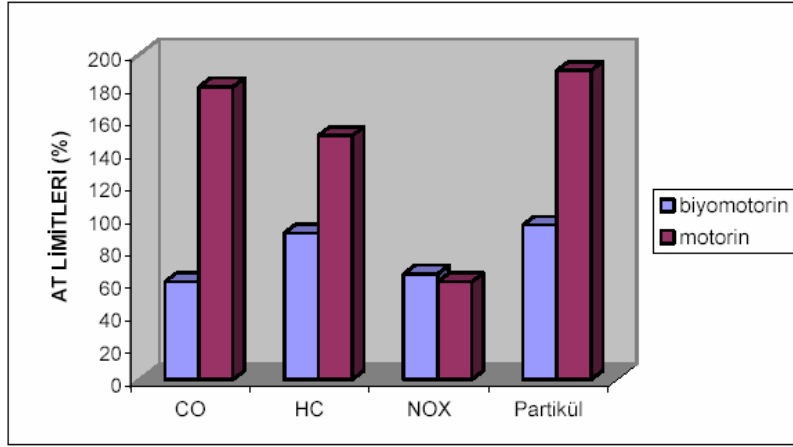
Taşıtlardaki kirlenici emisyonun en büyük kaynağı motor içinde, yanma sonucu oluşan egzoz gazlarıdır. Yanma sonucu oluşan bu egzoz gazlarının içinde hidrokarbonlar (HC), karbon monoksit (CO), azot oksitler (NO_x), kükürt dioksit (SO₂), partiküller (PM), hidroflorik asit (HF) gazları vardır ve egzozdan atmosfere atılmaktadır.

Çizelge 2.16. te Avrupa birliğinin otomobiller için emisyon standartları görülmektedir. Biyodizelin dizel karşısında üstünlük sağladığı belki de en önemli yönü, onun emisyon değerlerinin düşük olmasıdır.

Çizelge 2.16. Avrupa birliğinin otomobiller için emisyon standartları (g/km) [7]

	Yıl	CO	HC	HC+NO _x	NO _x	PM
Diesel	1996	1,00	-	0,90	-	0,10
	2000	0,64	-	0,56	0,50	0,05
	2005	0,50	-	0,30	0,25	0,025
Benzin	1996	2,20	-	0,57	-	-
	2000	2,30	0,20	-	0,15	-
	2005	1,00	0,10	-	0,08	-

Biyodizel ve dizel egzoz emisyonlarının karşılaştırılması şekil 2.12' de verilmiştir.



Şekil 2.12. Biyodizel ve dizel egzoz emisyonlarının karşılaştırılması

Biyodizelin egzoz emisyon değerleri dizelin emisyon değerlerinden daha düşüktür [7]. Dizel yakıtı göre;

- Azot oksit emisyonu (NO_x) aracın yaşına ve motorun devir sayısına bağlı olarak % 10-18 azalır ya da artar
- Hidrokarbon (HC) % 36,73 daha azdır.
- Karbon dioksit (CO_2) emisyonu %80 daha azdır
- Karbon monoksit (CO) emisyonu % 46,23 daha azdır
- Kükürt dioksit (SO_x) emisyonu %100 daha azdır
- Partikül madde (PM) % 68 daha azdır
- Toksik karakter gösteren PAH (poli aromatik hidrokarbon) % 80, nPAH (nitrated PAH) ise % 90 daha azdır.

Schmacher [48] yaptığı çalışmada soya yağı metil esterinin Dodge marka kamyon kullanarak emisyon analizlerini yapmıştır. Hacimce % 10-20-30-40-50 soya metil esteri/ dizel karışımları kullandığında soya metil esteri oranı arttıkça egzoz duman şiddetinin, CO ve HC emisyonlarının azaldığını, NO_x emisyonları ve yakıt tüketiminin arttığını gözlemiştir.

Çanakçı ve Gerpen [49] iç yağı ve soya biyodizeli kullanarak John Dere 4276T model dizel motorunda performans ve emisyon incelemeleri yapmışlardır. İç yağından ve soya biyodizelini % 20 oranında dizelle karıştırarak hazırlanan karışımlar 4 silindirli dizel motorunda normal çalışma şartlarında uygulanmıştır. Yapılan analizler sonunda PM, CO ve yanmamış HC emisyonlarında ciddi bir düşüş gözlenirken, NO_x ler de % 11-13 kadar bir artış gözlenmiştir.

Biyodizel biyolojik karbon döngüsü içinde fotosentez ile karbondioksiti dönüştürür, karbon döngüsünü hızlandırır, ayrıca sera etkisini artırıcı yönde etkisi yoktur. Çizelge 2.17. B100 ve B20 emisyonlarının (Life Cycle Emissions) dizel emisyonları ile karşılaştırılması verilmektedir [6].

Çizelge 2.17. B100 ve B20 emisyonlarının (Life Cycle Emissions) dizel emisyonları ile karşılaştırılması

Emisyonlar	B20	B100
CO: Karbonmonoksit	-6,90%	-34,50%
PM: Partikül Madde	-6,48%	-32,41%
HF: Hidroflorik Asit	-3,10%	-15,51%
SO _x : Kükürt Oksitler	-1,61%	-8,03%
CH ₄ : Metan	-0,51%	-2,57%
NO _x : Azot Oksitler	2,67%	13,35%
HCl: Hidroklorik Asit	2,71%	13,54%
HC: Hidrokarbonlar	7,19%	35,96%

2.11. Literatürde Yer Alan Diğer Çalışmalar

Saka ve Kusdiana, yağ ve metanolün katalizöre gerek kalmadan reaksiyona girebileceğini ortaya koymuşlardır. Böylece suyla yıkama aşamasına gerek olmayacaktır. Ancak bu şartları sağlamak için, reaksiyon koşullarının 300-350 °C de ve metanol yağ molar oranının 42:1 olması gerekmektedir. Yapılan çalışmada reaksiyon 120 s gibi kısa bir sürede gerçekleşirken, çok saf bir son

ürün elde edilmiş ve metil esterler dışındaki bileşiklerinin çok az miktarda bulunmuştur [52].

Dasari ve arkadaşları, 120-180 °C sıcaklıklar arasında katalizör kullanmadan reaksiyon hızlarını ölçmüşlerdir. Yaptıkları çalışmada reaksiyon kabı yüzeyindeki katalitik etkilerin yüksek sıcaklıklardan kötü etkilendiklerini vurgulamışlardır. Yüzey reaksiyonları etkisinin dahil edilmemesi reaktörlerin yüzey alanını hacim oranına bağlı olarak dengelenmesinde sorunlar yaratabileceğini savunmuşlardır [53].

Boocock ve arkadaşları, transesterifikasyon hızını artırmak için bir teknik geliştirmişlerdir. İlk aşamalarda, reaksiyon alkolün özellikle metanolun yağda düşük çözünürlüğüyle sınırlıdır. Boocock bir kosolvent ekleyerek tek faz yaratmayı önerir. Bu olay reaksiyonu oldukça hızlandırır ve reaksiyonda birkaç dakikada tamamlanma görülür. Yüksek serbest asit hammaddelerin ön işlemleri için ve diğer alkoller için bu sistem kullanılabilir. Bu metotla ilgili ilk kaygı, kaynama noktası alkole yakın bir kosolvent seçilerek basitleştirecek olsa da, kosolventin elde edilmesinde ve geri dönüşümünde fazladan karışıklık yaratacak olmasıdır. Ayrıca önerilen kosolventlerin (tetrahidrofuran, metil tersiyer bütül eter) risk seviyesi de başka bir sorundur [54].

Tashtoush ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, atık hayvansal yağın etil ve metil estere dönüşümünü ve optimum koşullarını incelemişlerdir. Etanol, metanole göre daha yüksek dönüşüm ve daha düşük viskozite sağlamıştır. Sıcaklık her ikisinin esterlerinde ayırıcı bir etki yaratmamıştır. Fakat yüksek sıcaklıklarda maksimum dönüşüme ulaşmak için gereken süre kısalmış ama maliyet artmıştır. Yapılan deneyler sonucunda optimum sıcaklık 50 °C, optimum süre ise 2 saat olarak bulunmuştur [55].

Vicente ve arkadaşları, ayçiçeği yağı metanolizinde farklı baz katalizörlerin karşılaştırmasını incelemişlerdir. Kullandıkları katalizörler soydum metoksit, potasyum metoksit, sodyum hidroksit ve potasyum hidroksittir. Bütün

katalizörlerde küttelece yaklaşık % 100 dönüşüm elde edilmiştir ancak sodyum hidroksit kullanılarak yapılan reaksiyonların en hızlı olduğu gözlenmiştir. Madde denkliğine göre ürün kayıpları, trigliserit sabunlaşması ve metil esterin gliserin içinde çözünmesine bağlı olduğu bulunmuştur [56].

Stavarache ve arkadaşları, bitkisel yağ metil esteri üretiminde mekanik karıştırıcı yerine ultrasonik enerji (yüksek frekanslı ses dalgaları ile) kullanmışlar ve reaksiyon süresinin 10-40 dk kadar azaldığını bulmuşlardır. Gerekli olan katalizör miktarı da 2-3 kat daha düşüktür [57].

Kalam ve Masjuki, palm yağından biyodizel elde ederek özellikleri ve performansını incelemişlerdir. Yapılan bu çalışmada palm yağı metil esterinin antikorozyon katkı maddeleri eklenerek, dakikada 800-3600 devir ile % 50 kısma valfi konulup performans, emisyon ve aşınma- dayanıklılık özellikleri bulunmuştur. Bu araştırma sonucunda biyodizelin motorda yağlayıcılık özelliği olduğu gözlenmiştir [58].

Tomasević ve Marinkovic, yaptıkları çalışmada kızartma yağının metanolizini incelemişlerdir. Ürün verimini ve saflığını etkileyen transesterifikasyon reaksiyon koşulları gözlenmiştir. Bunlar yağ kalitesi, yağ alkol oranı, baz katalizör konsantrasyonu, sıcaklık ve reaksiyon süresidir. Reaksiyon 25 °C de farklı yağlar kullanarak % 0,5-1,5 potasyum hidroksit veya sodyum hidroksit eşliğinde gerçekleştirilmiştir. % 1 potasyum hidroksitle 25 °C, 6:1 yağ alkol molar oranı, 30 dk reaksiyon süresinde üretilen biyodizel dizel motorunda kullanıma uygun bir biyodizeldir [37].

Gerpen ve Monyem, okside olmuş biyodizelin motor performansına ve emisyonuna etkilerini çalışmışlardır. 4276 T turbo şarjlı dizel motorunda oksidasyona uğrayan ve uğramayan biyodizel kullanarak D-2 yakıtıyla performans ve emisyon mukayesesi yapılmıştır. Saf biyodizel ve biyodizel karışımlarının termal verimler dizel yakıtla aynı bulunmuştur fakat yakıt tüketimi dizel yakıtı göre daha fazladır. Okside olmuş biyodizelde, okside

olmayana göre % 15-16 daha fazla egzoz gazı (karbon monoksit, hidrokarbonlar, nitrojen oksitler...) oluşumu gözlenirken duman emisyonunda fazla bir farklılık bulunmamıştır [59].

Antolin ve arkadaşları, ayçiçek yağı transesterifikasyonu ile biyodizel üretiminin optimizasyonunu incelemişlerdir. Yüksek kalitede biyodizel elde etmek için sıcaklık, girenlerin oranları, saflaştırma gibi konulara dikkat edilmiştir. Daha sonra üretilen metil esterlerin viskozitesi, parlama noktası, soğuk filtre tıkanma noktası ve asit değeri gibi özellikleri bulunmuştur. En iyi ürün 3:1 metanol, kütlece % 0.28 KOH, 70 °C sıcaklık ve iki yıkama (biri fosforik asit katılmış suyla, diğeri saf suyla) yapılan koşullarda elde edilmiştir. Sonuçlar, optimum koşullarda üretilen biyodizelin fosil yakıtların yerini alabileceğini göstermektedir [60].

Ramadhas ve arkadaşları, yüksek serbest yağ asidi içeren kauçuk tohumu yağından biyodizel üretimini çalışmışlardır. Yüksek yağ asidi içeren yağ monoesterlerine dönüştürmek için, iki basamaklı bir transesterifikasyon prosesi uygulamışlardır. İlk aşamada asit katalizli esterifikasyon serbest yağ asidi bileşimini % 2 nin altına düşürmüştür, ikinci aşamada ise transesterifikasyon birinci aşamada elde edilen ürünleri monoesterlere ve gliserine dönüştürmektedir. Maksimum dönüşüm 45 ± 5 °C de gerçekleşmiştir. Reaksiyonu etkileyen en önemli parametrelerin molar oran, katalizör miktarı, tepkime sıcaklığı ve süresi olduğunu savunmuşlardır [61].

Al-Widyan ve arkadaşları, atık palm yağından biyodizel sentezini incelemişlerdir. Bu çalışmada H_2SO_4 , farklı konsantrasyonlarda HCl ve farklı fazla alkol seviyelerinde etanol kullanılmıştır. Yüksek konsantrasyonda katalizör kullanıldığında (1,5-2,25) daha kısa sürede reaksiyon tamamlanmış ve daha düşük spesifik yoğunluk sağlanmıştır. 2,25 molar kullanıldığında H_2SO_4 HCl e göre daha iyi bir performans elde etmiştir. En iyi reaksiyon koşulları 2,25 M H_2SO_4 %100 fazla alkol kullanıldığında elde edilmiş ve bu koşullarda spesifik yoğunluğun 3 saatlik bir reaksiyon süresi içinde 0,916 dan

0,8737 ye düştüğü gözlenmiştir. Biyodizelin newtonian bir akışkan gibi davrandığı vurgulanmıştır [62].

Dorado ve arkadaşları, atık zeytinyağı metil esterinin direkt enjeksiyonlu dizel Perkins motorunda egzoz emisyonlarını incelemiştir. Sonuçlar, biyodizel kullanıldığında dizel yakıtı göre CO (% 58,9 a kadar), CO₂ (% 8,6 ya kadar), NO (% 37,5 e kadar), SO₂ (% 57,7 ye kadar) emisyonlarının azaldığını, NO₂ (% 81 e kadar) emisyonunu ise arttığını göstermektedir. Ayrıca biyodizel kullanımında yine dizel yakıtı göre yakıt tüketiminde % 8,5 ten daha az bir artış gözlenmiştir [63].

Altın ve arkadaşları, bitkisel yağlar ve onların metil esterlerinin direkt enjeksiyonlu, 4 vuruşlu, tek silindirli dizel motorunda performans ve egzoz emisyonlarını incelemiştir. Dizel yakıtla karşılaştırıldığında, bitkisel yağlı yakıtlarda çok az bir güç kaybı görülmüştür. Partikül emisyonu dizel yakıtlara göre yüksekken, NO₂ emisyonu azalmıştır. Bitkisel yağ metil esterlerin performansı ve emisyonları dizel yakıtı daha yakındır. Ham bitkisel yağların dizel yakıtlarda kullanılması için bazı modifikasyonların gerektiği vurgulanmıştır [64].

Allen ve arkadaşları, biyodizel yakıtların serbest yağ asidi kompozisyonu yardımıyla viskozitelerini tahmin etmek için logaritmik ifadeler geliştirmişlerdir. Serbest yağ asidi tayini gaz kromatografi cihazı kullanılarak yapılmıştır. Viskoziteler hesaplandığında doymamışlık arttıkça viskozitenin düştüğü gözlenmiştir. Ayrıca çok küçük miktarlardaki gliserit kirliliğinin bile viskoziteyi etkilediği saptanmıştır [65].

Aydın ve Keskin, pamuk yağı metil esterinin dizel ile belirli oranlardaki (30/70, 50/50, 70/30) karışımlarını tek silindirli bir dizel motorunda test etmişlerdir. Yüksek motor hızlarında pamuk yağı metil esterinin dizel yakıtı ile motorda benzer moment değerleri gösterdiği, yüksek ve düşük motor devirlerinde güç değerlerinin dizel yakıtı değerlerine yakın olduğu ve özgül yakıt tüketiminin

de dizel yakıtına göre daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre, pamuk yağı metil esteri / dizel yakıtı karışımlarının dizel motorlarda dizel yakıtına alternatif olarak rahatlıkla kullanılabileceğini ve bu karışımları alternatif yakıt olarak kullanan araçların egzoz emisyon testinden başarılı bir şekilde geçeceğini belirtmişlerdir [66].

Hu ve arkadaşları, biyodizelin yağlayıcılık özelliğine etki eden faktörleri incelemişlerdir. Yapılan çalışmalar sonucunda serbest yağ asitleri ve digliseritlerin monogliseritler kadar etkili olmadığı, trigliseritlerin ise hiçbir etkisi olmadığı bulunmuştur [67].

Iso ve arkadaşları, susuz ortamda lipaz ve kısa zincirli alkol kullanarak transesterifikasyonu incelemişlerdir. Bu reaksiyonda pseudomas fluorescens lipazı en yüksek aktiviteyi göstermiştir. Etanol ve metanol gibi bir alkol kullanıldığında organik bir çözücüye ihtiyaç duyulmuştur. Ancak 1-propanol ve 1-bütanol kullanıldığında çözücüye gerek kalmamıştır [68].

Işığigür ve arkadaşları, aspir yağı metil esteri ve D2 dizel yakıtı karışımlarının ASTM yakıt standardına uygunluğunu çalışmışlardır. Bu çalışma sonucunda % 20 karışimli yakıtın özelliklerinin D2 yakıtı limitlerine çok yakın olduğu, motor ve emisyon değerlerinin de çok benzer olduğu bulunmuştur [69].

Bournay ve arkadaşları, transesterifikasyon reaksiyonunda sodyum ve potasyum hidroksit gibi homojen bir katalizör yerine heterojen katalizör kullanmışlardır. Böylece biyodizel prosesinde diğer bir faz olan gliserinin saflığı normal proseslerde % 80 iken, bu proseste % 98 e ulaşmıştır. Katalizör olarak çinko ve alüminyum oksit karışımı kullanılmıştır. Bu prosesle ilgili 2 sabit yataklı reaktörlü bir pilot ölçekli tesis tasarlanmıştır. Üretilen biyodizel metil ester yüzdesi % 98,3 e ulaşmıştır [70].

Thompson ve arkadaşları, kanola yağı metil ve etil esterleri ile yapılan bir çalışmada ise esterlerin depolanma şartları ile yeni üretilmiş ve depolanmış

esterlerin motor performansına etkileri araştırılmış, iki yıl depolanmış esterlerin veriminin yeni üretilmiş esterlerden daha iyi olduğu fakat viskozitesinde yükselme meydana geldiği belirtilmektedir. Yeni üretilmiş ve depolanmış kanola yağı metil ve etil esterleri ile yapılan testlerde motor momenti ve gücünde yaklaşık % 2-3 arasında bir düşüş meydana geldiği ve duman koyuluğunda ise 1,7 ile 3,3 kat bir artış olduğu belirtilmektedir [71].

Diasakou ve arkadaşları, katalizörsüz sistemde soya yağının termal transesterifikasyonunu çalışmışlardır. Yapılan deneyler 6:1/27:1 metanol: soya yağı, 220-235 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Bu veriler için reaksiyon mekanizması incelenmiş ve kinetik model ve reaksiyon hız sabitleri oluşturulmuştur. Yapılan çalışmada katalizör kullanılmaması iki faz ayırımı esnasında kolaylık yaratmıştır [72].

Knothe, yağ asidi alkil esterlerin yapısının ve alkolün biyodizel yakıt özelliklerini etkilediğini savunmuştur. Setan sayısı, yanma ısısı, erime noktası ve viskozitenin zincir uzunluğu arttıkça arttığı, doymamışlık arttıkça azaldığı vurgulanmıştır. Ayrıca metanolla karşılaştırıldığında iso-propil esterler kullanıldığında, daha iyi yakıt özellikleri elde edileceği söylenmektedir. Ancak isopropanol kullanılması için transesterifikasyon reaksiyonunda bazı değişiklikler yapılmalıdır [73].

Tate ve arkadaşları, kanola ve soya metil esterinin, balık yağı etil esterinin 300 °C ye kadar olan Saybol vizkometresini kullanarak kinematik viskozitelerini ölçmüşlerdir. Sıcaklık arttıkça viskozitelerin düştüğü gözlenmiştir [74]. Tate ve arkadaşları, yaptıkları başka bir çalışmada yine kanola ve soya metil esterinin, balık yağı etil esterinin 20-300 °C sıcaklıkları arasındaki yoğunluklarını ölçmüşlerdir. Biyodizel örneklerinin yoğunluklarının sıcaklıkla lineer olarak azaldığı gözlenmiştir [75].

Leung ve arkadaşları, farklı depolama şartlarında biyodizel bozunmasını incelemişlerdir. 12 adet biyodizel örneği 52 hafta boyunca farklı çevrelerde ve

sıcaklıklarda gözlenmiştir. 4 - 20 °C arasında bozunmanın en az olduğu 40 °C civarında en fazla olduğu görülmüştür. Test sonuçları yüksek sıcaklıklarda havanın etkisi ile bozunma hızının arttığını göstermektedir. Biyodizeldaki su da, hidrolize neden olduğu için bozunmayı artırır. Ancak suyun bozunma üzerindeki etkisi hava ve sıcaklığa göre daha azdır [76].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Yapılan çalışmada kanola yağından biyodizel üretimi amaçlanmıştır. Sıcaklık, katalizör miktarı, alkol miktarı ve süre gibi parametrelerin biyodizel üzerindeki etkileri incelenmiştir. Üretim yöntemi olarak baz katalizörlü transesterifikasyon yöntemini kullanılmıştır. Baz katalizör olarak NaOH ve alkol olarak da metil alkol kullanılmıştır. Biyodizel saflaştırılmasında suyla yıkama yerine magnezyum silikat adsorbanıyla saflaştırma denenmiştir. Kullanılan hammaddeler ve bu maddeler hakkında detaylı bilgi aşağıda verilmiştir.

3.2. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

3.2.1.Kanola yağı

Çalışmada kullanılan kanola yağı Cargill Tarım ve Gıda San. Tic. A.Ş den temin edilmiştir. Yağın yoğunluğu bir hidrometre yardımıyla 0,914 g/ml olarak ölçülmüştür.



Resim 3.1. Kanola yağı

3.2.2. Metanol

Çalışmada kullanılan metanol MERCK marka olup $\geq 99.9\%$ saflıktadır. Kullanılan metanolün kimyasal ve fiziksel özellikleri aşağıda verilmiştir.

Çizelge.3.1. Metanolün özellikleri

<i>Kimyasal formülü</i>	CH ₃ OH
<i>Molekül ağırlığı</i>	32.04 g/mol
<i>Kaynama noktası</i>	64.5 °C (1013hPa)
<i>Erime noktası</i>	-98 °C
<i>Özkütlesi</i>	0.79 g/cm ³ (20°C)
<i>Buhar basıncı</i>	128 hPa (20°C)
<i>Parlama noktası</i>	11 °C
<i>Suda çözünürlük</i>	(20°C)



Resim 3.2. Metanol

3.2.3. Sodyum hidroksit

Sodyum hidroksit MERC firmasından alınmış olup pul şeklindedir. Kullanılan sodyum hidroksitin kimyasal ve fiziksel özellikleri aşağıda verilmiştir.

Çizelge 3.2. NaOH in özellikleri

<i>Kimyasal formülü</i>	NaOH
<i>Molekül ağırlığı</i>	40.00 g/mol
<i>Kaynama noktası</i>	1390 °C (1013hPa)
<i>Erime noktası</i>	323 °C
<i>Özkütlesi</i>	2.13 g/cm ³ (20°C)
<i>pH değeri</i>	≈ 14 (50 g/l, H ₂ O, 20 °C)
<i>Suda çözünürlük</i>	1090 g/l (20°C)



Resim 3.3. NaOH

3.2.4. Magnezyum silikat

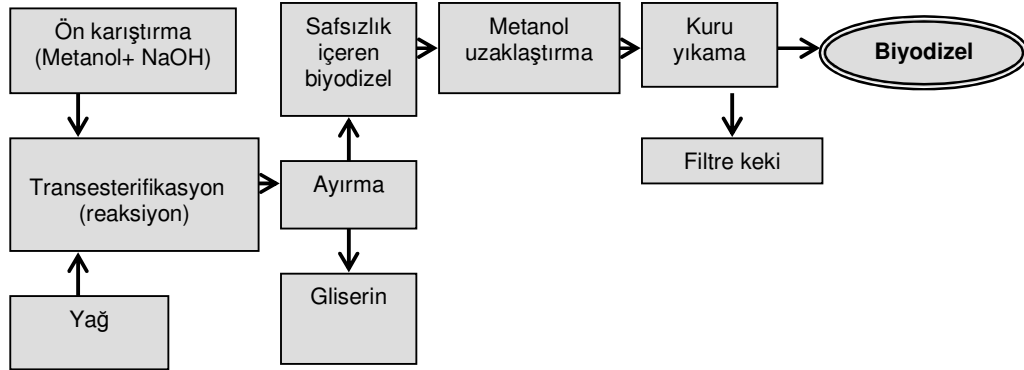
Magnezyum silikat, yüksek adsorblama özelliğine sahip, beyaz renkli, ince toz halinde kokusuz, tatsız bir maddedir. Kimyasal formülü $MgO_2 \cdot 6SiO$ dur. Deneyde kullanılan magnezyum silikat Altınpul Kimya Sanayi' den temin edilmiştir.



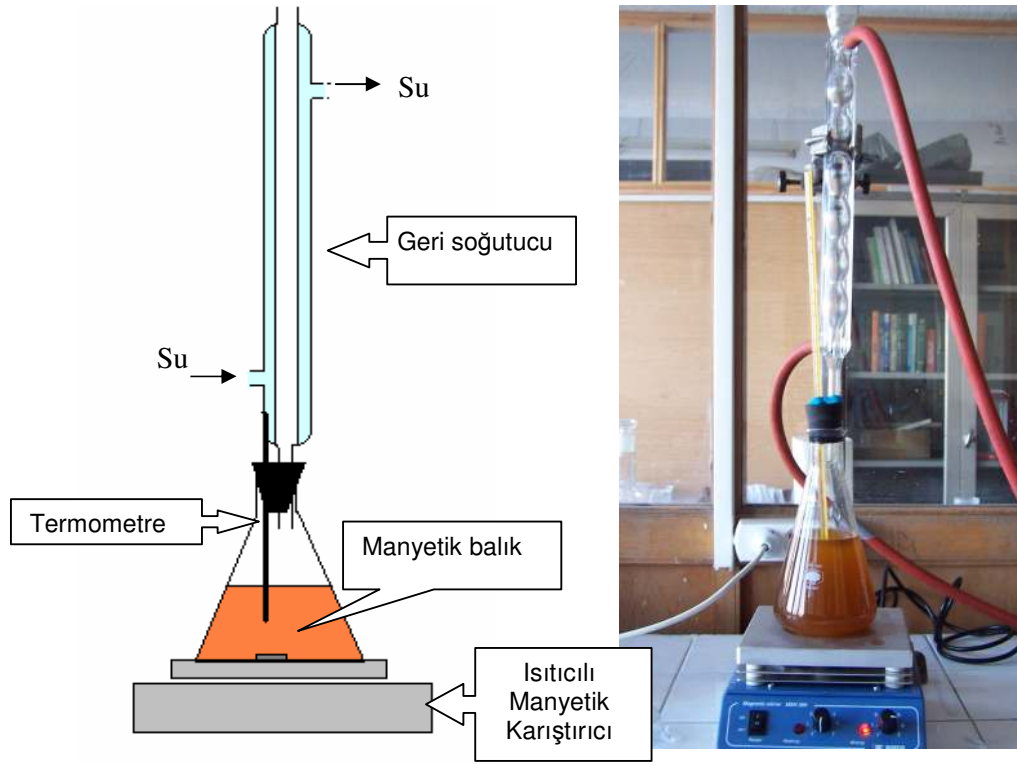
Resim 3.4. Magnezyum silikat

3.3. Deneylerin Yapılışı

Deneyler yukarıda bahsedilen malzemeler kullanılarak yapılmıştır. Kanola yağı asitlik değeri % 2 den az olduğu için baz katalizörlü transesterifikasyon yöntemi kullanılmıştır. Yapılan deneylerin proses akım şeması aşağıdaki gibidir.



Şekil 3.1. Proses akım şeması



Resim 3.5. Deney düzeneği

3.3.1. Yağa ön işlem

Kullanılan kanola yağı içinde taşıma ve depolamadan kaynaklı su bulunabileceği düşünülerek ve bulunan suyun sabunlaşmaya neden olmaması için yağa ön işlem yapılmıştır. Yağ, suyun kaynama noktasından yüksek bir sıcaklığa 110 °C ye getirilerek yaklaşık 1 saat ısıtılıp ve yağın içindeki suyun buharlaşması sağlanmıştır. Daha sonra 1 gün dinlenmeye bırakılmıştır.

3.3.2. Metoksi hazırlanması

Parametreye bağılı olarak metanol ve NaOH tartılıp reaktöre konulmuştur. NaOH atmosferik neme karşı çok çabuk konulması gereklidir. NaOH metanol içinde tamamen çözününceye kadar ağzı kapalı reaktörde manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Bu bileşik sodyum ve metanol kullanıldığı için sodyum metoksit adını alır.



Resim 3.6. Metanol NaOH karışımı

3.3.3. Reaksiyon

NaOH tamamen çözündükten sonra reaktöre yağ eklenmiştir. Metanolün kaçmaması için reaktör geri soğutucu altında ısıtılmıştır. Bu arada karışım sürekli ve hızlı ayarda karıştırılmaya devam edilmiştir. Sıcaklık, ısıtıcı ayarı sürekli kontrol edilerek termometre yardımıyla istenilen değerde kalması sağlanmıştır. Belirlenen süre tamamlandıktan sonra karıştırma durdurulmuş ve karışım soğumaya bırakılmıştır.

Reaksiyonun ilk dakikalarında karışım bulanık sarı bir renk almıştır.



Resim 3.7. Reaksiyonun ilk dakikalarında karışım

İlerleyen dakikalarda metil ester ve gliserin oluşumuyla birlikte karışımın rengi değişmiştir.



Resim 3.8. 30 dk sonra karışımın durumu

3.3.4. Ayırma

Karışım soğuduktan sonra santrifüj yardımıyla faz ayırımı gerçekleştirilmiştir. Üstte kalan biyodizel fazı şırınga yardımıyla üstten çekilerek alınmıştır. Kalan gliserinler ise bir kaptan toplanmıştır.

Aşağıdaki resimlerde reaksiyon sonrası ve santrifüj sonrası gliserin karışımları görülmektedir.



Resim 3.9 Reaksiyondan sonra elde edilen gliserin ester karışımı



Resim 3.10. Santrifüjlenen gliserin ester karışımı

3.3.5. Metanol uzaklaştırma

Biyodizel içindeki safsızlıkları uzaklaştırmak için kuru yıkama yapılmış ve magnezyum silikat adsorbantı kullanılmıştır. Magnezyum silikat, biyodizel içindeki metanolden dolayı aktifliğini kaybetmektedir. Bu yüzden magnezyum silikat kullanımından önce metanolün uzaklaştırılması gerekmektedir. Üretilen biyodizel 110 °C sıcaklıkta 1 saat süreyle etüve konmak suretiyle içindeki metanol uzaklaştırılmıştır. Metanolün kaynama noktası 64,5 °C olduğundan dolayı 110 °C metanol uzaklaştırılır. Etüvden alınan biyodizel soğumaya bırakılmıştır.

3.3.6. Kuru yıkama

Metanolü alınmış safsızlık içeren biyodizeli saflaştırmak için suyla yıkama ve ardından kurutma yapmak yerine, magnezyum silikat ile saflaştırma yoluna gidilmiştir. Numunenin ağırlıkça % 1' i kadar magnezyum silikat numune içine konularak ısıtıcı karıştırıcıda 77 °C sıcaklıkta 20 dakika boyunca karıştırılmıştır. Ve daha sonra en az 1 saat soğumaya bırakılmıştır. Soğuyan karışım 2 defa süzgeç kağıdından geçirilerek filtre edilmiştir ve son ürün biyodizel elde edilmiştir.



Resim 3.11 Magnezyum silikat uygulanan biyodizel



Resim 3.12. Süzüldükten sonra filtrede kalan magnezyum silikat kek tabakası



Resim 3.13. Magnezyum silikat uygulanmadan önceki biyodizel numunesi ve kanola yağı

Kuru yıkama yapıldıktan sonra biyodizel numunesini renginde az miktarda açılma gözlenmiştir.



Resim 3.14. En son ürün

3.4. Biyodizel Performans Deneyleri

3.4.1. Ester ve linolenik asit miktarı

Üretilen numunelerin ester miktarları Agilen Technologies 6890N marka gaz kromatografi cihazı ile tayin edilmiştir. 250 mg deney numunesi üzerine, 10 mg/ml' lik metil heptadekonat çözeltisinden 5 mL ilave edilmiştir. Örnek kabına konularak cihaza verilmiş ve analizi yapılmıştır. Cihaz 1 μ L çeker ve onun analizini yapar. Cihaz C₁₄ metil miristat, C_{24:1} nervonik asit arasındaki pikleri göz önüne alarak integrasyon yapar ve % miktarı hesaplar.



Resim 3.15. Ester ve linolenik tayini için kullanılan gaz kromatografi cihazı

3.4.2. Mono-, di-, trigliserit, serbest ve toplam gliserin miktarı

Üretilen numunelerin mono-, di-, trigliserit, serbest ve toplam gliserin miktarları Agilen Technologies marka gaz kromatografi cihazı ile tayin edilmiştir. 100 mg numune örnek kabına alınmıştır. Üzerine 80 μ L standart no 1 stok çözeltisi (50 mg 1, 2, 4 - butanetriol + 50 ml piridin), 100 μ L standart no 2 stok çözeltisi (80 mg 1,2,3-tricaproylglycerol + 10 mL piridin) ve N-methyl-N-trimethylsilyltrifluoroacetamid (MSTFA) çözeltisi eklenir. Ağzı kapatılıp ve hızlıca sallanarak karıştırılmıştır. Karışım 15 dakika oda sıcaklığında bekletilir daha sonra 8 mL heptan eklenip cihaza verilmiştir.

Cihaz 1 μ L çeker ve onun analizini yapar. Görülen pikler yardımıyla % miktarlar bulunur.



Resim 3.16. Mono-, di-, trigliserit, serbest ve toplam gliserin miktarı için kullanılan gaz kromatografi cihazı

3.4.3. Soğukta filtre tıkanma noktası

Numunelerin soğukta filtre tıkanma noktası tayinleri Tanaka AFP 102 model cihazla yapılmıştır. 45 mL biyodizel numunesi cihaz haznesine konulur. Cihazdaki soğutucu banyo ortamı soğutmaya başlamıştır. Bu esnada numune filtreden geçer. Numunenin filtreyi tıkadığı an kaydedilmiştir.



Resim 3.17. Soğukta filtre tıkanma noktası tayin cihazı

3.4.4. Alevlenme noktası

Alevlenme noktasını belirlemek için Cleveland Açık Kap metodu kullanılmıştır. Hazneye numune konularak ısıtma işlemi yapılmıştır. Isıtılan numunenin sıcaklığı termometre ile sürekli kontrol edilmiştir. Sistemde ani olarak mavimsi alev görüldüğü sıcaklık değeri alevlenme noktası olarak kaydedilmiştir.



Resim 3.18. Alevlenme noktası tayini

3.4.5. Kinematik viskozite

Kanola yağı metil esteri numunelerinin viskoziteleri Engler Viskozimetresi ile mm^2/s olarak bulunmuştur. Viskozimetre haznesine deney numunesi konularak $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ye ısıtılmıştır. Belli hacimdeki numunenin kaptan boşalma süresi kaydedilmiştir. Aynı işlem saf su için de yapılmış kaptan boşalma süresi kaydedilmiştir. Daha sonra numune için kaydedilen süre su için kaydedilen süreye oranlanarak Engler derecesi bulunmuştur. Bulunan bu değer viskozite çevrim tablosundan kinematik viskoziteye mm^2/s olarak çevrilmiştir.



Resim 3.19.Engler viskozimetresi

3.4.6. Yoğunluk

Yoğunluk hidrometre yardımıyla bulunmuştur. Yaklaşık 500 mL lik bir büretin 300-350 mL kadar numune konulup daha sonra hidrometre daldırılmıştır. Hidrometrenin asılı kaldığı nokta yoğunluk olarak kaydedilmiştir.

3.4.7. Sabun sayısı

Numunelerdeki sabun sayısını tayin etmek üzere titrasyon yöntemi kullanılmıştır. Sabun sayısı kuru yıkama yapılmamış biyodizel için ve magnesolle kuru yıkama yapılan biyodizel için bulunarak karşılaştırılmıştır. Sabun sayısı AOCS metodu (Cc 17-79) kullanılarak bulunmuştur. 5 g yıkanmış numune, 100 g da yıkanmamış numune kullanılmıştır. Numuneler 100 mL % 2 saf su içeren aseton çözeltisinde çözülmüştür. Karışıma 2- 3 damla fenolftaleyn indikatörü eklenip 0,01 N hidroklorik asit çözeltisiyle kırmızı renk görülene kadar titre edilmiştir. Rengi değişen karışıma bu defa bromofenol blue indikatörü 2-3 damla kadar damlatıp 0,01 N hidroklorik asitle titrasyona devam edilmiştir. Mavimsi renk değişimi gözlemlendiğinde, bromofenol

indikatörü konulduktan sonra harcanan HCl çözelti değeri kaydedilmiştir. Aşağıdaki denklemle sabun sayısı hesaplanmıştır [51].

$$\frac{(\text{Harcanan HCl, mL}) \times (0,01 \text{ HCl mol/L}) \times (304,4 \text{ g/ mol sabun})}{(1000 \text{ mL/1L}) \times (\text{numune, g}) \times (1 \text{ mol HCl/1 mol sabun})} = \frac{\text{Sabun, g}}{\text{numune, g}}$$

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Yapılan deneylerde sıcaklık, katalizör derişimi, alkol oranı ve süre gibi reaksiyona etki eden parametreler değıştirilerek biyodizel numuneleri üretilmiş, linolenik, mono-, di-, trigliserit, serbest ve toplam gliserin miktarları, viskozite, yoğunluk, alevlenme ve soğukta filtre tıkanma noktaları analizleri yapılmıştır. Yapılan analizler incelenerek reaksiyonun optimum şartları belirlenmiştir. Bütün deneyler 300 g kanola yağı esas alınarak gerçekleştirilmiştir.

4.1. Sıcaklık Etkisi

Reaksiyona etki eden en önemli parametrelerden biri reaksiyon sıcaklığıdır. Deneylerde alkol % 20, katalizör % 0,45 oranında ve süre 1 saat olarak sabit tutulmuş 50, 55, 60 ve 65 °C sıcaklıklarda 4 numune elde edilmiştir. Üretilen numunelerin analizleri yapıldıktan sonra optimum sıcaklığa karar verilmiştir.

Deney 1:

300 g yağ, $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 1$ saat,
% 20 metanol = 60 g , % 0,45 NaOH = 1,35 g

Deney 2:

300 g yağ, $T = 55\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 1$ saat
% 20 metanol = 60 g , % 0,45 NaOH = 1,35 g

Deney 3:

300 g yağ, $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 1$ saat,
% 20 metanol = 60 g , % 0,45 NaOH = 1,35 g

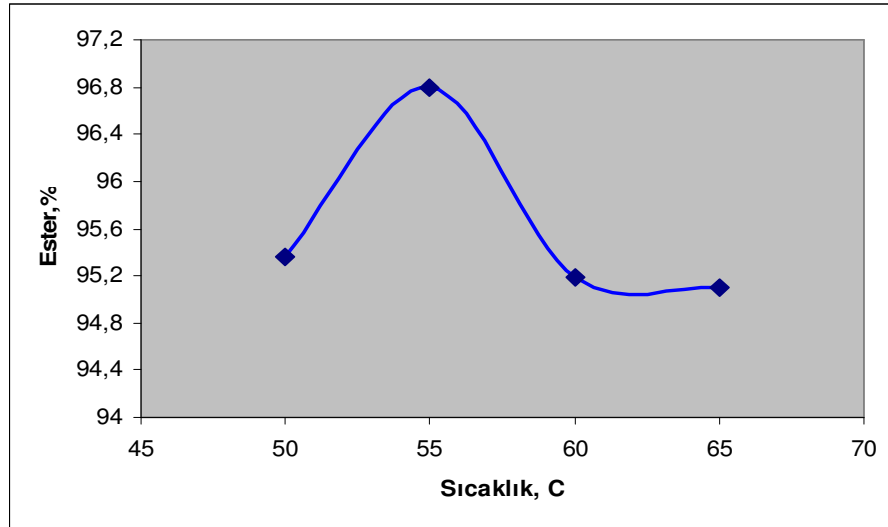
Deney 4:

300 g yağ, $T = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 1$ saat,
% 20 metanol = 60 g , % 0,45 NaOH = 1,35 g

Yapılan analizler sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

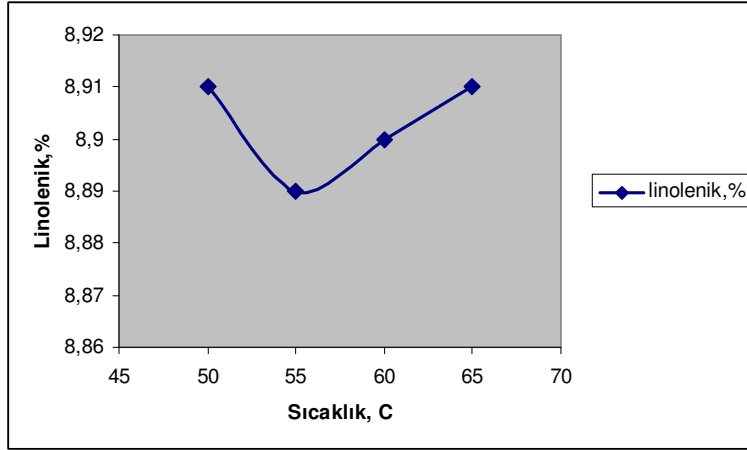
Çizelge 4.1. Farklı sıcaklıklarda üretilen biyodizel numunelerinin analizleri

Sıcaklık, °C	50	55	60	65
Ester, %	95,36	96,79	95,19	95,10
Linolenik, %	8,91	8,89	8,90	8,91
Monoglisericit, %	0,24	0,22	0,29	0,30
Diglisericit, %	0,56	0,32	0,48	0,63
Triglisericit, %	1,26	0,67	1,01	1,58
Serbest gliserin, %	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Toplam gliserin, %	0,27	0, 23	0,32	0,33
Yoğunluk, g/cm ³	0,866	0,866	0,867	0,867
Kinematik viskozite, mm ² /s	4,47	4,47	4,47	4,47
Soğuk filt. tık. nok., °C	- 12	-13	-12	-12
Alevlenme nok., °C	165	167	168	169

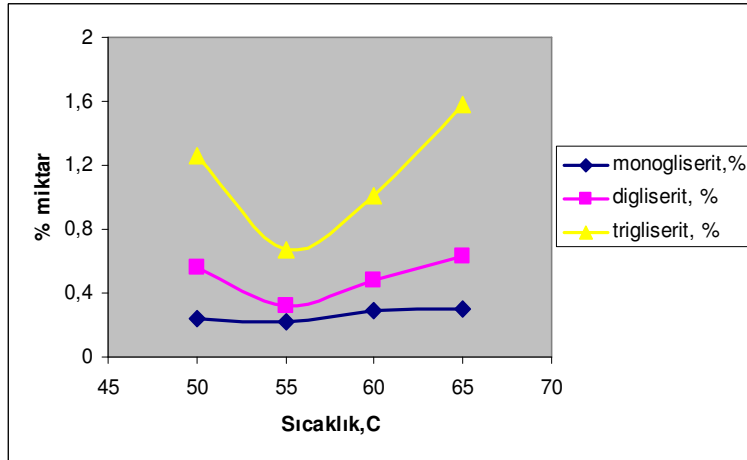


Şekil 4.1. Sıcaklığa bağlı olarak ester değişimi

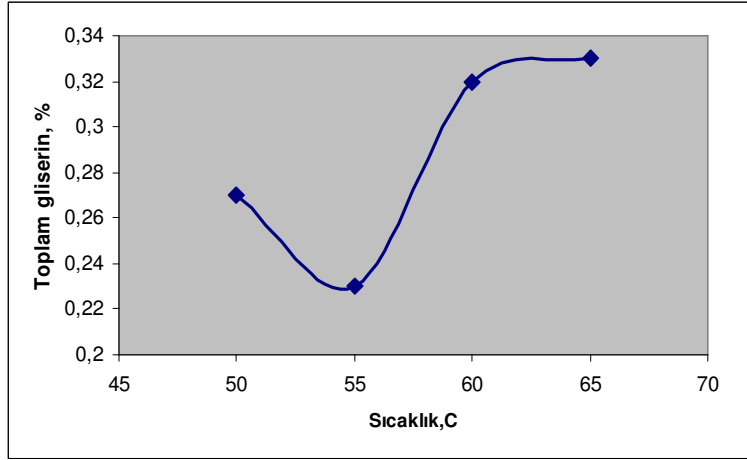
Şekil 4.1 incelendiğinde en yüksek ester verimi 55 °C sıcaklıkta elde edilmiştir. Daha yüksek sıcaklıklarda metanolün kaynama noktasına ulaşıldığı için metanol kayıpları söz konusu olmuş ve ester miktarında düşüş gözlenmiştir. En düşük ester yüzdesine ise 65 °C de ulaşılmıştır.



Şekil 4.2. Sıcaklığa karşı linolenik asit miktarı

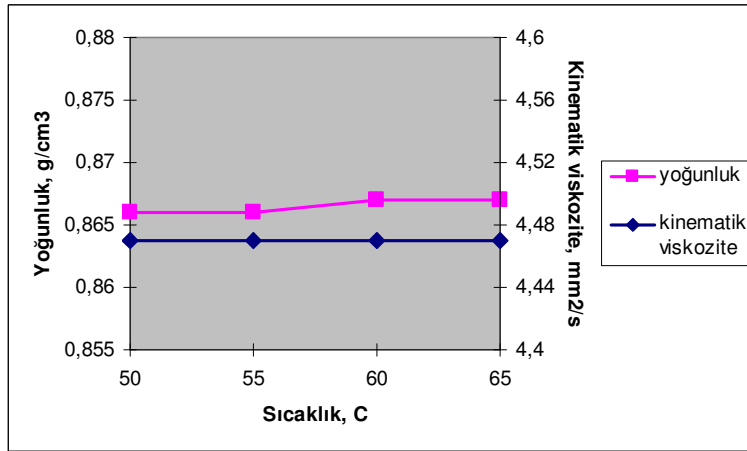


Şekil 4.3. Sıcaklığa karşı mono-,di-, triglisericit miktarı grafiği

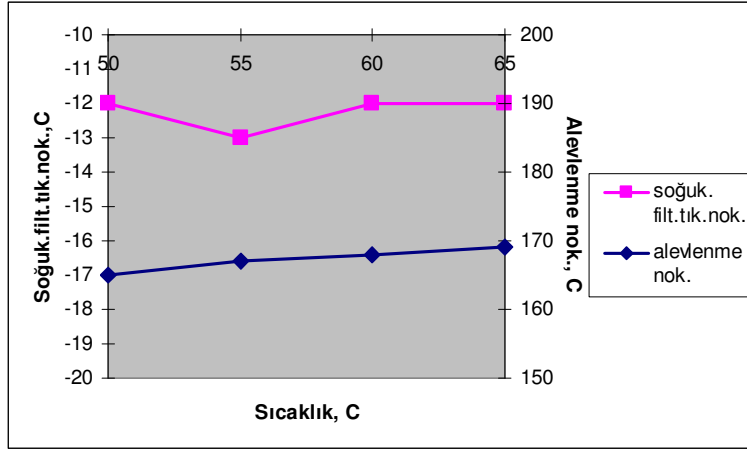


Şekil 4.4. Sıcaklığa karşı toplam gliserin miktarı grafiği

Şekil 4.2, 4.3, 4.4 incelendiğinde en düşük linolenik, mono-, di-, trigliserit miktarı ve toplam gliserin miktarı yine reaksiyon 55 °C sıcaklıkta yürütüldüğünde gözlenmiştir. 55 °C de ester dönüşümü fazla olmasına bağlı olarak linolenik, mono-, di-, trigliserit miktarı ve toplam gliserin miktarı düşüktür.



Şekil 4.5. Sıcaklığa karşı yoğunluk ve viskozite grafiği



Şekil 4.6. Sıcaklığa karşı alevlenme ve soğukta filtre tıkanma noktası

Şekil 4.5 incelendiğinde reaksiyon sıcaklığı ile viskozitenin ve yoğunluğun çok az miktarda değiştiği gözlenmiştir. Mono-, di-, trigliseritler ve toplam gliserin miktarına bağlı olarak yoğunluk 55 °C den sonra artmaktadır. Şekil 4.6 incelendiğinde soğukta filtre tıkanma noktası 55 °C en düşük değere olduğu görülmektedir. Bunun nedeni mono-, di-, trigliseritler ve toplam gliserinin 55 °C de en düşük değerde olmasıdır. Alevlenme noktası sıcaklık arttıkça azalmaktadır. Bunun nedeni metanolün kaynama noktasına ulaşılmış olmasıdır.

Bütün bu analiz sonuçları incelendiğinde en iyi şartların 55 °C de elde edildiği görülmektedir bu yüzden optimum sıcaklık olarak 55 °C seçilmiştir. Bundan sonraki çalışmalara 55 °C sıcaklıkla devam edilmiştir.

4.2. Katalizör Değişimi Etkisi

Katalizör sabun oluşumuna neden olduğundan en önemli parametrelerden birisidir. Reaksiyon sıcaklığı 55 °C de ve alkol oranı % 20 de sabit tutularak (yağın kütlece yüzdesi kadar) 1 saat reaksiyon süresinde katalizör değişimleri değiştirilmiştir.

Deney 5:

300 g yağ, $T = 55\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 1$ saat

% 0,45 NaOH = 1,35 g , % 20 metanol

Deney 6:

300 g yağ, $T = 55\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 1$ saat

% 0,75 NaOH = 2,25 g, % 20 metanol

Deney 7:

300 g yağ, $T = 55\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 1$ saat

% 1,05 NaOH = 3,15 g, % 20 metanol

Deney 8:

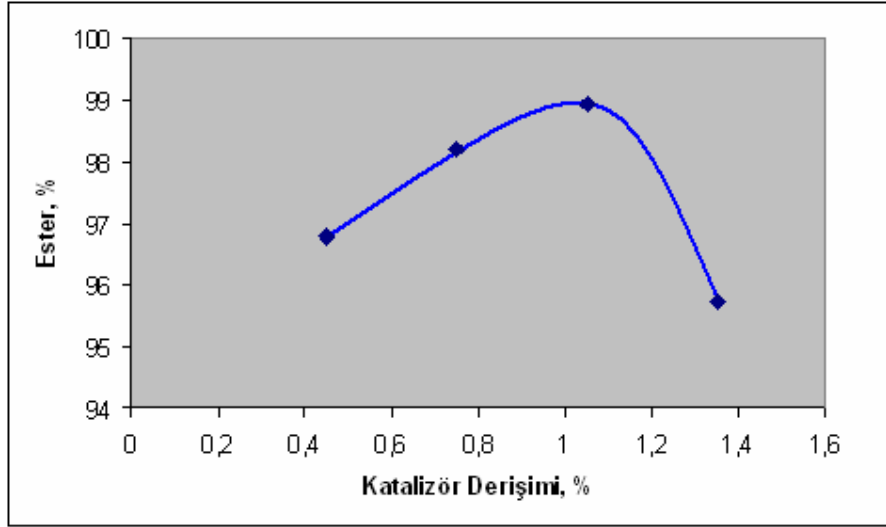
300 g yağ, $T=55\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t=1$ saat

%1,35 NaOH= 4,05 g, %20 metanol

Yapılan analizler sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

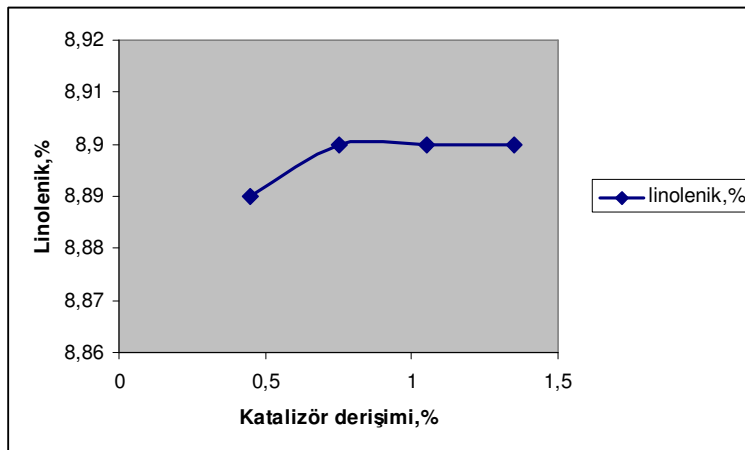
Çizelge 4.2. Farklı katalizör derişimde üretilen biyodizel numunelerinin analizleri

Katalizör , %	0,45	0,75	1,05	1,35
Ester, %	96,79	98,38	98,91	95,73
Linolenik, %	8,89	8,90	8,90	8,90
Monoglisericit , %	0,22	0,20	0,17	0,18
Diglisericit, %	0,32	0,16	0,10	0,12
Triglisericit, %	0,67	0,18	0,12	0,22
Serbest gliserin, %	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Toplam gliserin, %	0, 23	0,15	0,09	0,12
Yoğunluk, kg/m^3	0,866	0,865	0,865	0,866
Kinematik viskozite, mm^2/s	4,47	4,46	4,46	4,47
Soğuk filt. tık. nok., $^{\circ}\text{C}$	-13	-14	-14	-12
Alevlenme nok., $^{\circ}\text{C}$	167	167	167	167

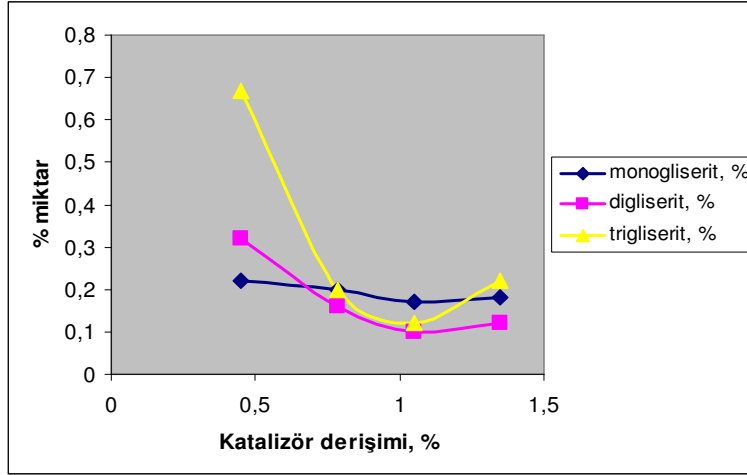


Şekil 4.7. Katalizör derişimine bağı olarak ester değışimi

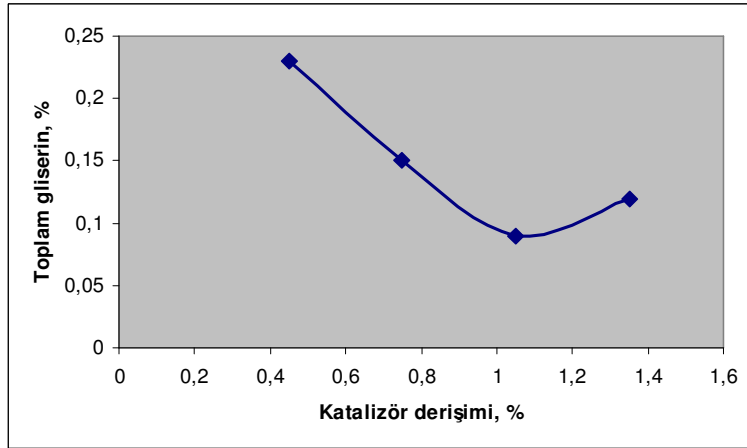
Şekil 4.7 incelendiğinde yağıın kütlege yaklaşık % 1,05 i kadar katalizör kullanıldığında en yüksek ester miktarına ulaşıldığı görülmektedir. %1,35 katalizör kullanıldığında sabun oluşumu fazla olduğu için ester miktarında azalma olmuştur. Sabun oluşumundan kaynaklı gliserin ayırımı da zorlaşmıştır.



Şekil 4.8. Katalizör derişimine karşı linolenik asit miktarı grafiğı

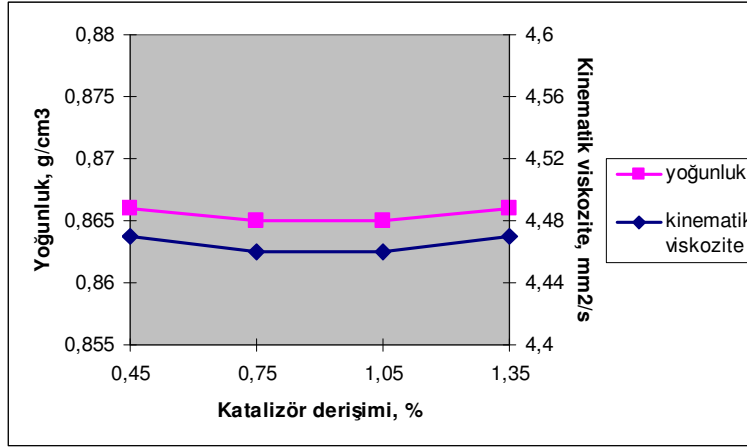


Şekil 4.9.Katalizör derişimine karşı mono-, di-, trigliserit miktarı grafiğı

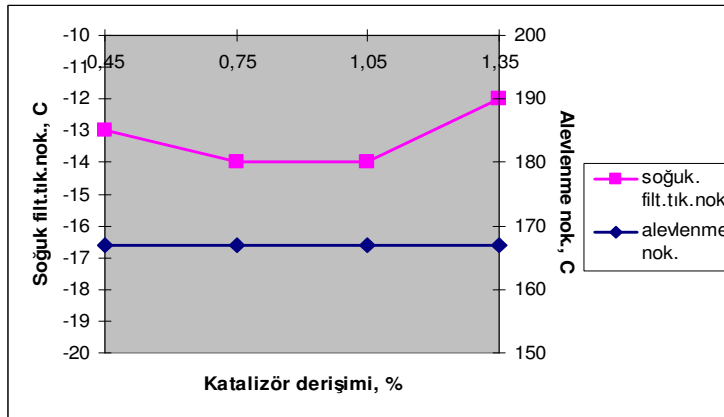


Şekil 4.10. Katalizör derişimine karşı toplam gliserin miktarı grafiğı

Şekil 4.8, 4.9 ve 4.10 da linolenik, mono-, di-, trigliserit miktarı ve toplam gliserin miktarı yaklaşık % 1,05 civarında en düşük değerdedir. Katalizör derişimi arttıkça mono-, di-, trigliserit miktarı ve toplam gliserin miktarında önce azalma görölmüş fakat % 1,35 kullanıldığında bu değer reaksiyon için fazla gelmiş ve ciddi miktarda sabun oluşmuştur. Oluşan sabun reaksiyonun yürümesine engel olmuş ester veriminde düşüğe neden olmuş dolayısıyla mono-, di-, trigliserit ve toplam gliserin miktarlarında tekrar bir artış olmuştur.



Şekil 4.11. Katalizör derişimine karşı yoğunluk ve viskozite grafiğı



Şekil 4.12. Katalizör derişimine karşı ve soğukta filtre tıkanma ve alevlenme

Şekil 4.11 de şekil 4.5 te olduğu gibi yoğunluk ve viskozite katalizör derişiminin artmasıyla çok az bir değışim göstermiştir. Alevlenme noktasında ise bir değışim görülmemektedir.

Tüm grafikler incelendikten sonra % 1,05 katalizör derişimi optimum katalizör miktarı olarak kabul edilmiş ve bundan sonraki deneylerde bu değış kullanılmıştır.

4.3. Alkol Oranı Etkisi

Alkol miktarının reaksiyona etkisini incelemek amacıyla % 1,05 katalizör, 55 °C sıcaklıkta 1 saat süreyle değişik alkol miktarları denenmiştir. Alkol reaksiyonda reaktif olması sebebiyle reaksiyon dönüşümünü artırması için teorik miktarından fazla konulmuştur.

Deney 9:

300 g yağ, T = 55 °C, t = 1 saat

% 15 metanol = 45 g, % 1,05 NaOH

Deney 10:

300 g yağ, T = 55 °C, t = 1 saat

% 20 metanol = 60 g, % 1,05 NaOH

Deney 11:

300 g yağ, T = 55 °C, t = 1 saat

% 25 metanol = 75 g, % 1,05 NaOH

Deney 12:

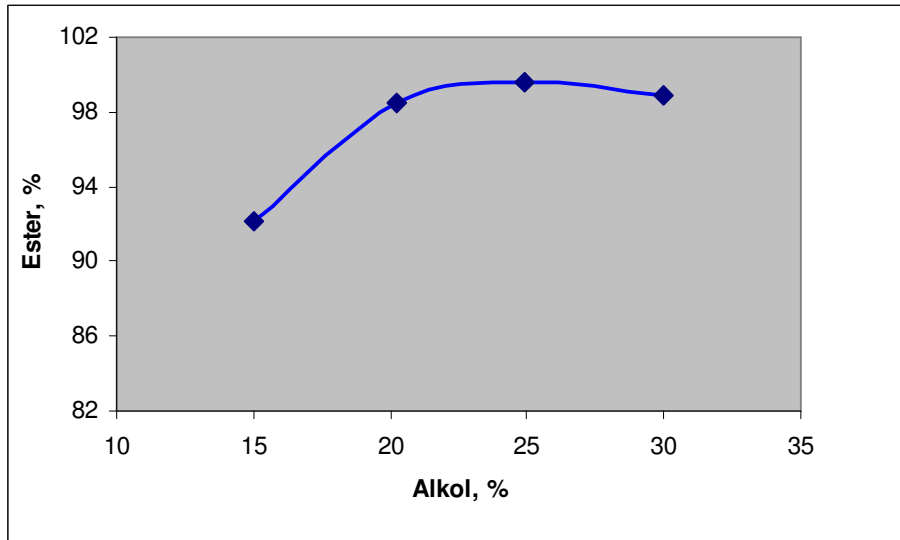
300 g yağ, T = 55 °C, t = 1 saat

% 30 metanol = 90 g, % 1,05 NaOH

Yapılan analizler sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

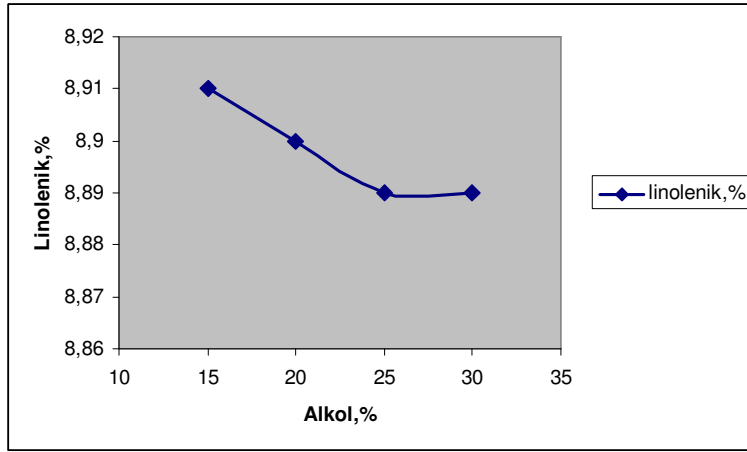
Çizelge 4.3. Farklı alkol oranlarında üretilen biyodizel numunelerinin analizleri

Alkol oranı, %	15	20	25	30
Ester, %	92,18	98,91	99,22	98,92
Linolenik, %	8,91	8,90	8,89	8,89
Monoglisarit, %	0,3	0,17	0,15	0,13
Diglisarit, %	1,49	0,10	0,09	0,07
Triglisarit, %	1,16	0,12	0,10	0,09
Serbest gliserin, %	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Toplam gliserin, %	0,72	0,09	0,05	0,06
Yoğunluk, g/cm ³	0,869	0,865	0,864	0,864
Kinematik viskozite, mm ² /s	4,53	4,46	4,44	4,44
Soğuk filt. tık. nok., °C	- 10	-14	-15	-13
Alevlenme nok., °C	169	167	164	162

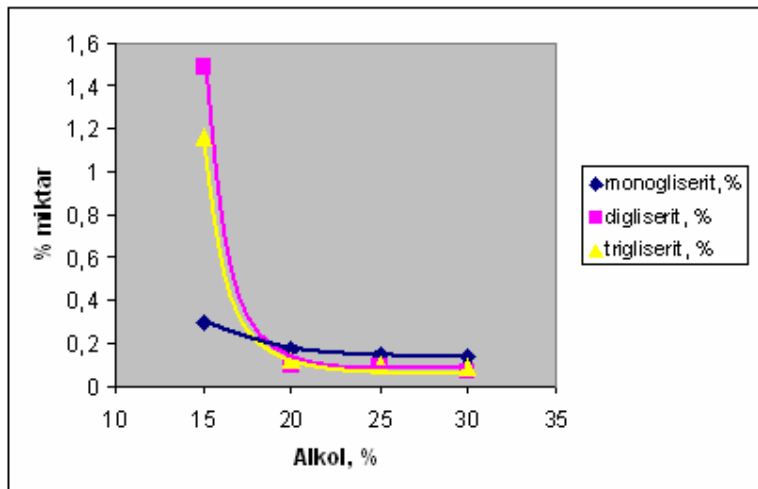


Şekil 4.13. Alkol miktarına bağlı olarak ester değişimi

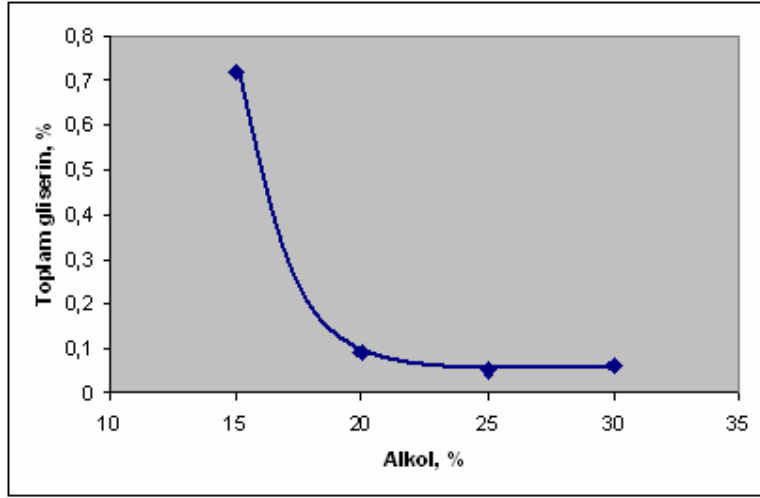
Şekil 4.13 e bakıldığında alkol yüzdesi arttıkça ester miktarı da artmış fakat % 30 alkol kullanıldığında az miktarda düşüş gözlenmiştir. En yüksek ester dönüşümüne % 99,22 olarak % 25 alkol kullanıldığında elde edilmiştir.



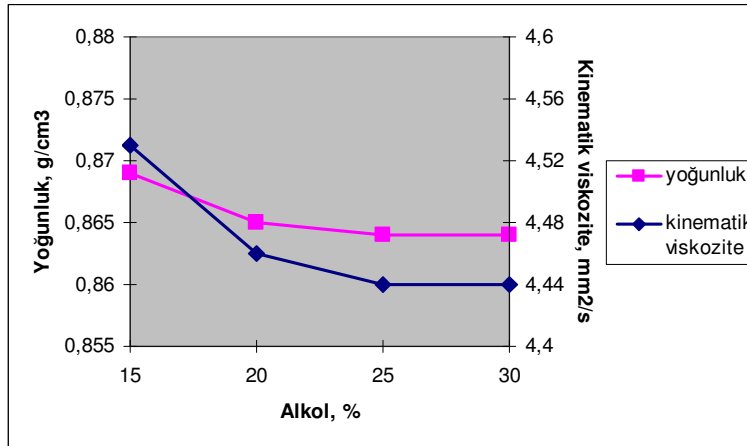
Şekil 4.14. % Alkole karşı linolenik asit miktarı grafiği



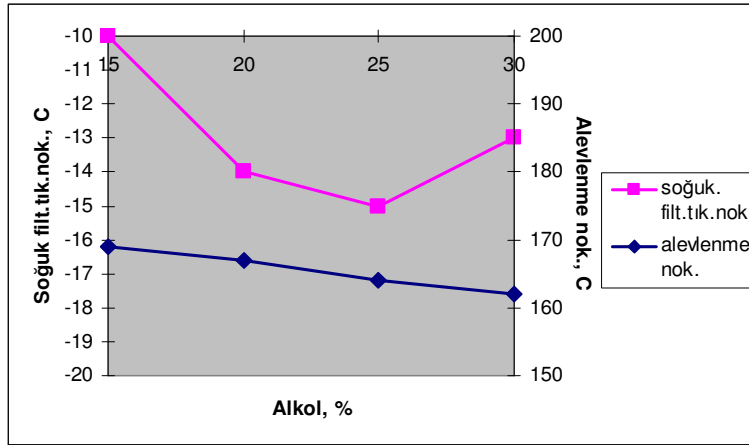
Şekil 4.15. % Alkole karşı mono-,di-, trigliserit miktarı grafiği



Şekil 4.16. % Alkole karşı toplam gliserin miktarı grafiği



Şekil 4.17. % Alkole karşı viskozite ve yoğunluk grafiği



Şekil 4.18. % Alkole karşı soğukta filtre tıkanma ve alevlenme noktası grafiği

Şekil 4.15 te linolenik asit miktarı alkol oranı arttıkça düşmüştür. Şekil 4.15 ve 4.16 da görüldüğü gibi % 15 alkol, reaksiyonu yürütmek için yeterli olmamış mono-, di-, trigliserit ve toplam gliserin miktarları çok yüksek çıkmıştır. Dolayısıyla viskozite ve yoğunluk da bu değerde yüksektir. Alkol oranı arttıkça alevlenme noktası azalma eğilimindedir. % 25 alkol kullanıldığında soğukta filtre tıkanma noktası - 15 °C a kadar düşmüştür.

4.4. Reaksiyon süresi etkisi

Reaksiyon süresinin etkisini incelemek amacıyla % 25 alkol, % 1,05 katalizör, 55 °C sıcaklıkta değişik sürelerde numuneler elde edilmiştir.

Deney 13:

300 g yağ, T = 55 °C, t = 30 dakika

% 25 metanol, % 1,05 NaOH

Deney 14:

300 g yağ, T = 55 °C, t = 1 saat

% 25 metanol, % 1,05 NaOH

Deney 15:

300 g yağ, T = 55 °C, t = 90 dakika

% 25 metanol, % 1,05 NaOH

Deney 16:

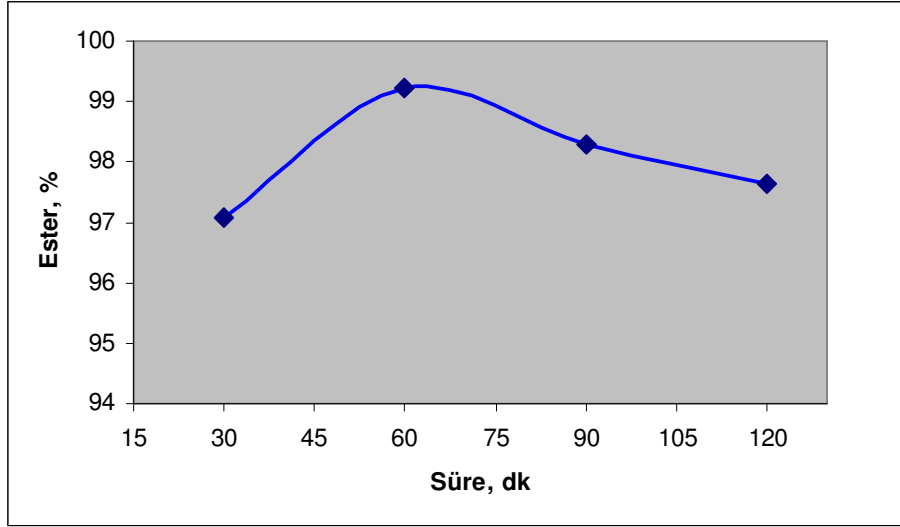
300 g yağ, T=55 °C, t=120 dakika

% 25 metanol, % 1,05 NaOH

Yapılan analizler sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

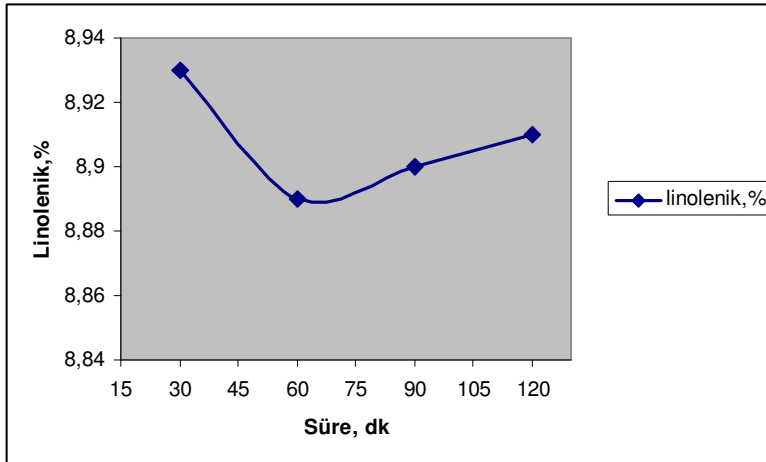
Çizelge 4.4. Farklı sürelerde üretilen biyodizel numunelerinin analizleri

<i>Süre, dakika</i>	<i>30</i>	<i>60</i>	<i>90</i>	<i>120</i>
<i>Ester, %</i>	97,07	99,22	98,28	97,63
<i>Linolenik, %</i>	8,93	8,89	8,90	8,91
<i>Monoglisericit, %</i>	0,57	0,15	0,27	0,25
<i>Diglisericit, %</i>	1,09	0,09	0,34	0,29
<i>Triglisericit, %</i>	2,2	0,10	0,75	0,71
<i>Serbest gliserin, %</i>	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
<i>Toplam gliserin, %</i>	0,53	0,05	0,2	0,2
<i>Yoğunluk, g/cm³</i>	0,868	0,864	0,866	0,866
<i>Kinematik viskozite, mm²/s</i>	4,48	4,44	4,46	4,46
<i>Soğuk filt. tık. nok., °C</i>	- 13	-15	-13	-13
<i>Alevlenme nok., °C</i>	167	164	167	167

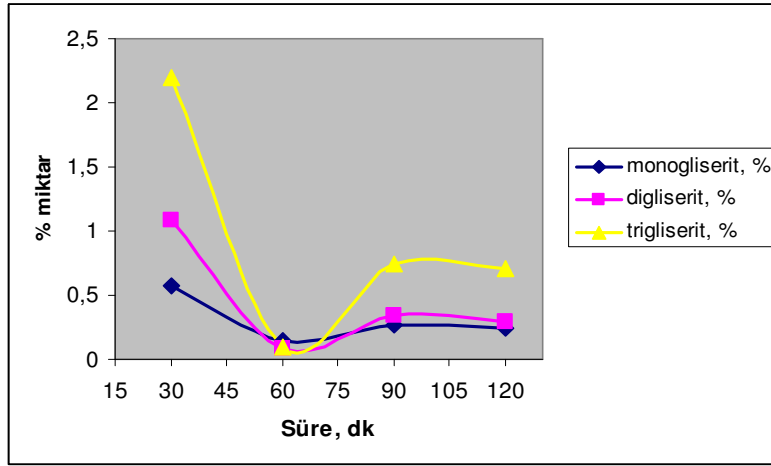


Şekil 4.19. Reaksiyon süresine bağlı olarak ester değişimi

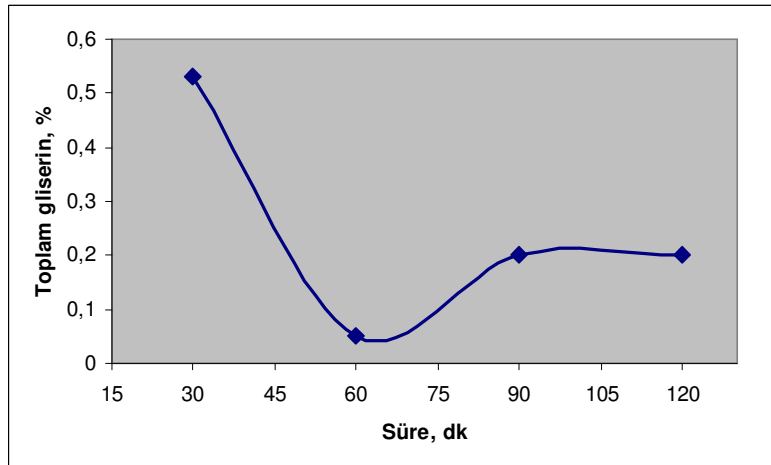
Bu analizler sonucunda reaksiyon süresinin ester dönüşümünde etkili olduğu ve şekil 4.19 da görüldüğü üzere 60 dakika reaksiyon süresinde en yüksek ester dönüşümünün elde ediliği görülmüştür.



Şekil 4.20. Reaksiyon süresine karşı linolenik asit miktarı grafiği

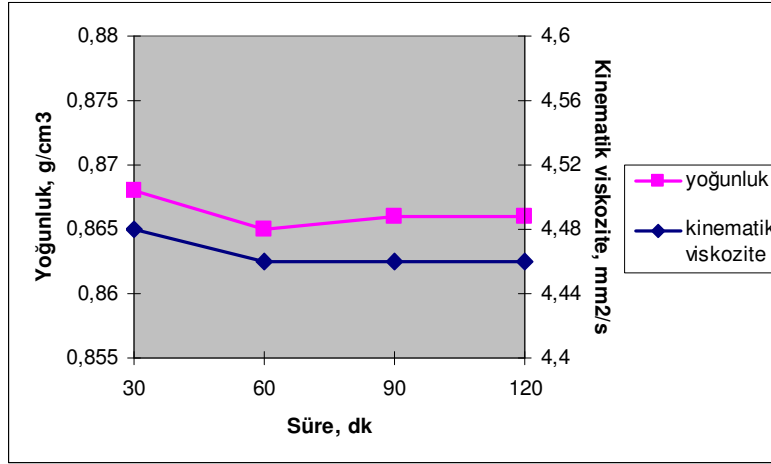


Şekil 4.21. Reaksiyon süresine karşı mono-, di-, trigliserit miktarı grafiği

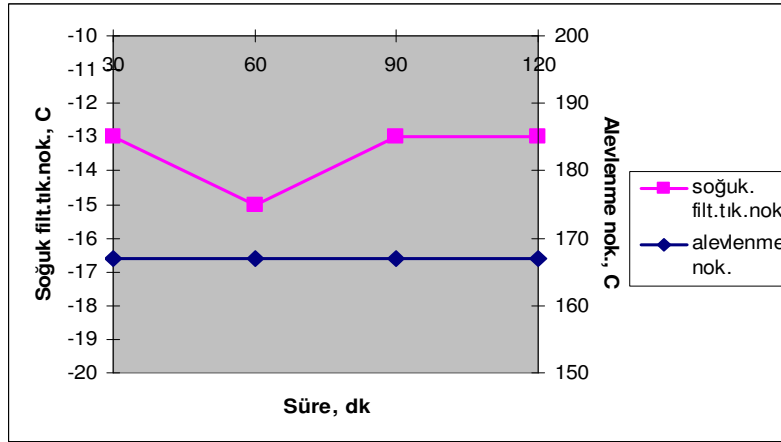


Şekil 4.22. Reaksiyon süresine karşı toplam gliserin miktarı grafiği

Şekil 4.20, 4.21 ve 4.22 de reaksiyon süresine karşı linolenik, mono-, di-, trigliserit ve toplam gliserin değişimleri görülmektedir. Ester miktarına ters oranlı olarak ester miktarı arttıkça linolenik, mono-, di-, trigliserit ve toplam gliserin miktarları azalmıştır.



Şekil 4.23. Reaksiyon süresine karşı viskozite ve yoğunluk grafiği



Şekil 4.24. Reaksiyon süresine karşı ve soğukta filtre tıkanma alevlenme noktası

Reaksiyon yaklaşık 1 saat sürede tamamlanmış daha yüksek sürelerde, oluşan ester ürünlerinin parçalanmasından kaynaklandığı tahmin edilen bir düşüş meydana gelmiştir. Şekil 4.23 ve 4.24 incelendiğinde kinematik viskozite yoğunluk ve soğukta filtre tıkanma noktası ester düşüşüne bağlı olarak aynı oranda değişim göstermiştir. Alevlenme noktası süre değişiminden etkilenmemiştir.

5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Yapılan çalışmada kanola yağını kullanarak farklı deney şartlarında biyodizel üretimi ve bu proses için optimum koşulların bulunması amaçlanmıştır. Sıcaklık, katalizör derişimi, alkol oranı, reaksiyon süresi gibi parametreler göz önünde bulundurularak 16 adet biyodizel numunesi üretilmiştir. Üretilen numunelerin ester, linolenik, mono-,di-, trigliserit, serbest ve toplam gliserin miktarları, viskozite, yoğunluk, soğukta filtre tıkanma noktası ve alevlenme noktası analizleri yapılarak parametrelere göre değişimi incelenmiş ve kanola yağı metil esteri üretimindeki optimum reaksiyon koşullarının 55 °C, % 25 metanol, % 1,05 NaOH ve 1 saat reaksiyon süresi olduğu belirlenmiştir. Bu koşullarda üretilen biyodizeldeki ester miktarı % 99,22 dir.

Biyodizel reaksiyonundan sonra ürünü saflaştırma yapmak için suyla yıkama prosesi yerine kuru yıkama adını verdiğimiz magnezyum silikat adsorbanıyla saflaştırma denenmiştir ve çok başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Kuru yıkama yapmadan önce optimum koşullarda üretilen numunedeki sabun miktarı 1491 mg/kg numune iken, magnezyum silikat kullanıldıktan sonra 23 mg/kg numune olarak bulunmuştur. Sabun miktarını bulurken Van Gerpen tarafından önerilen yöntem kullanılmıştır [51].

Yağ reaksiyona sokulmadan önce ön işlem olarak titrasyonla serbest yağ asidi miktarı bulunmuştur. Titrasyon yöntemi sonucunda serbest yağ asidi % 0,23 olarak bulunmuştur. Serbest yağ asidi miktarı % 2 den çok düşük olduğu için baz katalizörlü transesterifikasyon yöntemi seçilmiştir. Truck ve Gerpen' de yaptıkları çalışmalarda, yağ asidi miktarı % 2 nin altındaki yağlarda baz katalizörlü transesterifikasyon yöntemiyle çalışmanın uygun olacağından bahsetmişlerdir Kullanılan yağdaki asit miktarının düşük olması çok büyük bir avantajdır. Çünkü yağda asitlik ne kadar yüksekse, sabun oluşumuna neden olacağından dönüşüm verimi de o kadar düşük olur [24,35].

Vicente ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada sodyum hidroksit kullanılarak yapılan reaksiyonların en hızlı olduğu gözlenmiştir. Bu yüzden bu çalışmada da katalizör olarak sodyum hidroksit seçilmiştir. Tomaseviç yaptığı çalışmada kütlece yağın % 1 i oranında NaOH katalizörle çalışmanın uygun olacağından ve çok yüksek katalizör kullanımının sabun oluşturma riski olabileceğinden bahsetmiştir [37]. Yapılan çalışmada da en iyi şartlar % 1,05 NaOH kullanıldığında elde edilmiştir. Gerekli olandan yüksek miktarda katalizörün sabun oluşumuna, dolayısıyla ürün kaybına neden olduğu gözlenmiştir. % 1,35 oranında katalizör kullanıldığında ciddi miktarda sabun oluşmuş ve gliserin ayırma işlemi de güçleşmiştir.

Gerpen reaksiyon sıcaklığının en genel çalışma şartı 65 °C civarındayken, bu sıcaklık kullanılan hammaddeye göre 25 °C- 85 °C arasında değişebileceğinden bahsetmiştir [24]. Yapılan çalışmada da en iyi çalışma şartı 55 °C de sağlanmıştır. 65 °C ye yaklaştıkça metanolün kaynama noktasına yaklaşıldığı için, metanol kayıpları nedeniyle ester miktarının azaldığı gözlenmiştir. Ma ve arkadaşları da yaptıkları çalışmada sıcaklığın ester verimini ve reaksiyon hızını etkilediğinden bahsetmektedirler [36].

Bulunan sonuçlar ışığında alevlenme noktasının ürün içindeki alkol oranına bağlı olduğu, alkol miktarı fazlaysa alevlenme noktasının düştüğü görülmüştür.

Mono-, di-, trigliserit, serbest ve toplam gliserin gibi kirliliklerin yoğunluk, viskozite ve soğukta filtre akış noktası gibi yakıt özelliklerini olumsuz etkilediği, bu kirliliklerin yakıt içinde fazla olmasının yoğunluk, viskoziteyi ve soğukta filtre tıkanma noktasını artırdığı belirlenmiştir. Bu kirliliklerin yüksek olması reaksiyonun tamamlanmadığını göstermektedir. Benzer şekilde Gerpen ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada mono-, ve digliseritlerin artmasıyla viskozite ve yoğunluk artmıştır, sıcaklık azaltıldığında kristaller daha çabuk görülmüştür [50].

Linolenik asit miktarı oksidasyon kararlılığı ile ilgili bilgi verir. Ancak oksidasyon kararlılığı analizleri yapılmadığı için bununla ilgili bir yorum yapılmamıştır.

Deneysel çalışmalar sonucunda alkol molar oranı, katalizör miktarı, tepkime sıcaklığı ve süresinin reaksiyonu etkileyen en önemli parametreler olduğu sonucuna varılmıştır. Bulunan en iyi çalışma şartları, literatürde yapılan çalışmalarla karşılaştırıldığında çok yakın değerler bulunduğu gözlenmiştir. Kanola yağının yoğunluğu 0,914 g/mL iken reaksiyondan sonra biyodizelin yoğunluğu 0,865 g/mL ye kadar düşmüştür. Yağın rengi koyu turuncu bir renkten açık sarı berrak bir görüntüye dönüşmüştür.

TS EN 14214 biyodizel standardıyla karşılaştırıldığında optimum koşullarda üretilen biyodizelin standartta belirtilen şartları çok iyi derecede sağladığı ve bu koşullarda üretilen biyodizelin dizel yakıt yerine dizel motorlu araçlarda kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Daha sonraki çalışmalar için, farklı katalizörlerle homojen katalizörler yerine heterojen katalizörlerle veya lipazla çalışmak önerilebilir. Ayrıca, başka bir çalışma olarak katalizörsüz sistemde yüksek sıcaklık ve yüksek metanol molar oranında çalışmak önerilebilir.

KAYNAKLAR

1. İnternet: "Bp statistical review of world energy June 2005" BP Documents Online, www.bp.com/statisticalreview, (2005).
2. Zhang, Y., Dub, M.,A., D.,D., McLean, Kates, M., "Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment", **Bioresource Technology**, 89: 1–16 (2003).
3. Demirbaş, A., "Biodiesel production from vegetable oil via catalytic and non catalytic supercritical methanol transesterification methods", **Progress in Energy and Combustion Science**, 31: 466-487 (2005).
4. Kavalov, B., Peteves, S., D., "Impacts of the increasing automotive Diesel consumption in the EU", **European Communities**, Petten, 6-13 (2004).
5. Holbein, B., E., Stephen, J., D., Layzell, D., B., "Canadian biodiesel initiative: Aligning research needs and priorities with the emerging industry final report", **BIOCAP Canada Foundation**, Ontario,7-10 (2004).
6. Karaosmanoğlu, F., "Türkiye için çevre dostu-yenilenebilir bir yakıt adayı: biyomotorin" **Ekojenerasyon Dünyası-Kojenerasyon Dergisi**, ICC1 2002 Özel Sayısı, İstanbul, 10:50-56 (2002).
7. İnternet: "İçten yanmalı motorlarda biyomotorin yakıtlarının geleneksel yakıtlarla emisyon değerlerinin karşılaştırılması", S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Eğitimi ABD, Seminer, <http://alaeddin.cc.selcuk.edu.tr/~acaroglu/biomotorin/Mustafaseminer%20pdf.pdf>, (2006).
8. Hénard, M., C., Audran, X., "France agricultural situation french biofuel situation 2003", **FR3044**, Paris, 3-4 (2003).
9. "Biodiesel – a Success story the development of biodiesel in Germany" **Report for the International Energy Agency**, Vienna,10-12 (2002).
- 10.İnternet: "Bitkisel ve hayvansal atık yağdan biyodizel üretimi", <http://www.cevreorman.gov.tr/belgeler/yaglar.doc> (2006).
- 11.İnternet: "Biodiesel statistics", <http://www.ebb-eu.org/stats.php> (2006).
- 12.AR, F., "Biyodizel", **Kimya Mühendisliği Dergisi**, 167:18-24 (2005) .
- 13.İnternet: "Ham petrol temini/ işleme", http://www.tupras.com.tr/faaliyet_1_1.asp, (2006).
- 14.İnternet: "Biyodizel pazarının üretim, tüketim alanları", http://www.eie.gov.tr/biyodizel/index_biyodizel.html, (2006).

15. İnternet: "Türkiye'de biyodizel konusunda yasal altyapı, yatırım ve dünya perspektifi" ODTÜ Petrol Araştırma Merkezi, www.pal.metu.edu.tr/sunum/m_caglar.pdf, (2006)
16. İnternet: "Mevzuat", Online, <http://www.epdk.org.tr>, (2006).
17. İnternet: "Neden biyomotorin", <http://www.20.uludag.edu.tr/~yahyau/biyodizel.htm>, (2006).
18. Altıparmak D., Keskin, A., Yıldırım H., M., Gürü, M., "Dizel motorlarda fındık yağı metil esterinin alternatif yakıt olarak incelenmesi", **8. Uluslararası Yanma Sempozyumu**, Ankara, 5-27 (2004).
19. Karahan, Ş., "Biyodizel kalitesi ve biyodizel kalitesinin dizel motorlara etkileri", **Tübitak Mam Enerji Enstitüsü**, 20-51 (2006).
20. Akyarlı, A., Alpaslan, N., Çicek, T., Dikta, E., Elmacı Y., Karagözlü, C., Öztüre, N., Sayın, R., Sezerman, U., Sındır, K., Sipahi, D., Şahin, O. "Biyodizel yakıtın uluslararası standartlarda üretimi", **Bioenerji 2004 Sempozyumu**, İzmir, 1-8 (2004).
21. Karaosmanoğlu, F., "Biyomotorin - Türkiye", **Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı Petrol İşleri Genel Müdürlüğü Araştırma-Planlama Koordinasyon Raporu**, Ankara, 20-22 (2003).
22. Çaynak S., "Pirina yağının transesterifikasyonu ile biyomotorin sentezinin optimizasyonu ve performans özelliklerinin değerlendirilmesi", Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 31-38 (2005).
23. Srivasta., A., Prasad, R., "Trigliserit-based diesel fuels", **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 4:111-133 (2000).
24. Gerpen, J., V., Pruszko, R., Shanks, B., "Biodiesel production technology", **National Renewable Energy Laboratory**, Colorado, 30-43 (2004).
25. Demirbaş, A., "Biodiesel production from vegetable oil via catalytic and non catalytic supercritical alkol transesterification and other methods: a survey", **Energy Conversion and Management**, 44: 2093-2109 (2003).
26. Ma, F., Hanna, M., A., "Biodiesel production: a review", **Biosource Technology**, 70:1-15 (1999).
27. He, Y., Bao, Y., D., "Study on rapeseed oil as alternative fuel for a single-cylinder diesel engine", **Renewable Energy**, 28:1447-1453 (2002).

28. Fort, E., E., Blumberg, P., N., " Performance and durability of turbocharged diesel fueled with cottonseed oil blends", ***Vegetable Oil Fuels Proceedings of International Conference on Plant and Vetable Oil as Fuel***, ASAE, 4-9 (1982).
29. Kolsarıcı, Ö., Bayraktar, N., İşler, N., Mert, M., Arslan, B., "Yağlı tohumlu bitkilerin tüketim projeksiyonları ve üretim hedefleri", ***4: Teknik Tarım Kongresi***, 26: 467-483 (1995).
30. Marchetti, J.,M., Miguel, V.,U., Errazu A.,F., "Possible methods for biodiesel production", ***Renewable and Sustainable Energy Reviews***, In pres (2005).
31. Freedman, B., Butterfield, R.,O., Pryde E., H., "Transesterification kinetics of soybean oil", ***JAOCs***, 63:1375-1380 (1986).
32. Ma, F., Clements L.,D., Hanna M., A., "The effect of catalyst, free fatty acids, and water on transesterification of beef tallow.", ***Trans ASAE***, 41 (5):1261-4 (1998).
33. Freedman., B., Pryde., E., H., Mounts T.,L., "Variables affecting the yield of fatty esters from transesterified vegetable oils" ***J Am Oil Chem Soc***, 61(10):1638-43 (1984).
34. Canakci., M., Gerpen, J.,V., "Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acid", ***Trans ASAE*** ,44(6):1429-36 (2001).
35. Truck., R., "Method for producing fatty acid esters of monovalent alkyl alcohols and use thereof", ***USP 0156305***, 1-12 (2002).
36. Ma, F., Hanna, M.,A., "Biodiesel production: a review", ***Bioresource Technology***, 70:1-15 (1999).
37. Tomasevic, A.,V., Marinkovic, S.,S., "Methanolysis of used frying oils", ***Fuel Process Technology***,81:1-6 (2003).
38. Gryglewicz, S., "Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts", ***Bioresource Technology***, 70:249-53 (1999).
39. Mohamad, I., Ali O.,A., "Evaluation of the transesterification of waste palm oil into biodiesel", ***Bioresource Technology***, 85:25-256 (2002).
40. Enciner, J.,M., Gonzalez, J.,F., Rodriguez JJ, Tajedor A. Biodiesels fuel from vegetable oils: transesterification of *Cynara cardunculus* L. oils with ethanol", ***Energy Fuels***, 16:443-50 (2002).

41. Fukuda, H., Kondo, A., Noda, H., "Biodiesel fuel production by transesterification of oils", ***Journal of Bioscience and Bioengineering***, 92 (5): 405-416 (2001).
42. Ma F, Clements LD, Hanna MA. "The effect of mixing on transesterification of beef tallow", ***Bioresource Technology***, 69:289–93 (1999).
43. Internet: "Biodiesel production and fuel quality", <http://www.uidaho.edu/bioenergy/biodieselED/publication/01.pdf>, (2006).
44. Bryan, T., "Adsorbing it all", ***Biodiesel Magazine***, March, 43-45 (2005).
45. Meher, L.,C., Sagar, V.,D., Naik, S.,N., "Technical aspects of biodiesel production by transesterification- a review", ***Renewable and Sustainable Energy Reviews***, 10:248-268 (2006).
46. Hammond, E.,H., Yu, L., Monyem, A., "Determining the influence of contaminants on biodiesel properties," ***Society of Automotive Engineers Technical Paper***, 971685, SAE, Warrendale, 26-28 (1997).
47. Bondioli P., Gasparoli A., Lanzani A., Fedeli E., Veronese S., Sala M., "Storage stability of biodiesel", ***J Am Oil Chem Soc***, 72(6):699-702 (1995).
48. Internet: "Fueling used diesel engines with methyl-esters soybean oil" Soybean Research Documents Online, [http:// stratsoy ag.uiuc.edu](http://stratsoy.ag.uiuc.edu), (2006).
49. Çanakçı, M., Gerpen, V., J., "The performance end emissions of diesel engine fueled with biodiesel from yellow grease and soybean oil", ***ASAE***, California, 01-6050 (2001).
50. Van Gerpen, H., J., Hammond, E., G., Johnson, A., L., Marley, J.,S., Yu, L., Lee, I., Monyem, A., " Determining the influence of contaminants on biodiesel properties", ***Final Report For The Iowa Soybean Promotion Board***, Iowa State University, 2-28 (1996).
51. Van Gerpen, J., Shanks, B., Prusko, R., Clements, D., Knothe, G., "Biodiesel analytical methods", ***National Renewable Energy Laboratory Subcontractor Report***, Colorado, 32-56 (2004).
52. Kusdiana, D., Saka, S., "Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol," ***Fuel***, 80:693-698 (2001).

53. Dasari, M.,A., Goff, M.,J., Suppes G.,J., "Non-catalytic alcoholysis kinetics of soybean oil", **JAOCS**, 80:189-192 (2003).
54. Zhou, W., Konar, S., K., Boocock D., G., "Ethyl esters from the single-phase base-catalyzed ethanolysis of vegetable oils", **JAOCS**, 80:367-371 (2003).
55. Tashtoush, M., G., Al-Widyan, M., I., Al-Jarrah M., M., "Experimental study on eveluation and optimization of conversion of waste animal fat into biodiesel" , **Energy Conversion and Management**, 45:2697-2711 (2004).
56. Vicente, G., Martinez, M., Aracil, J., "Integrated biodiesel production: a comparision of different homogeneous catalysts systems", **Bioresource Technology**, 92:297-305 (2004).
57. Savarache, C., Vinatoru, M., Nishimura, R., Maeda, Y., "Fatty acids methyl esters from vegetable oil by means of ultrasonic energy" **Ultrasonics Sonochemistry** 12:367-373 (2005).
58. Kalam, M., A., Majsuki, H., H., "Use of an additive in biofuel to evaluate emissions, engine component wear and lubrication characteristics", **I MECH E Part D Journal of Automobile Engineering**, 216 (9): 751-757 (2002).
59. Monyem, A., Van Gerpen J.,H., "The effect of biodiesel oxidation on engine performance and emmisions", **Biomass and Bioenergy**, 20:317-325 (2001).
60. Antolin, G., Tinaut, F., V., Briceno, Y., Castano, V., Perez, C., Ramirez, A., I., "Optimization of biodiesel production by sunflower oil transesterification" **Biosource Technology**, 83:111-114 (2002).
61. Ramadhas, A., S., Jayaraj, S., Muraleedharan, C., "Biodiesel production from figh FFA rubber seed oil", **Fuel**, 84:335-340 (2005).
62. Al-Widyan I., M., Al-shyoukh, O., A., "Experimental evaluation of the transesterification of waste palm oil into biodiesel" , **Bisource Technology**, 85:253-256 (2002).
63. Dorado, M., P., Ballesteros, E., Arnal, J., M., Gomez, J., Lopez F., J., "Exhaust emissions from a Diesel engine fueled with transesterified waste olive oil", **Fuel**, 82:1311-1315 (2003).
64. Altın, R., Çetinkaya, S., Yücesü H., S., "The potential of using vegetable oil fuels for diesel engines", **Energy Conversion and Management**, 42:529-538 (2001).

65. Allen, C., A.W., Watts K.C., Ackman R.G., Pegg M.J., "Predicting viscosity of biodiesel fuels from their fatty acid ester composition", **Fuel**, 78:1319-1326 (1999).
66. Aydın, A., Keskin, A., "Dizel motorlarda motorin, bitkisel yağlar ve alkol karışımlarının performans ve emisyonu etkilerinin araştırılması", **Yanma ve Hava Kirliliği Kontrolü V. Ulusal Sempozyumu**, Elazığ, 149-158 (2000).
67. Hu, J., Du, Z., Li, C., Min, E., "Study on the lubrication properties of biodiesel as fuel lubricity enhancers", **Fuel**, 84:1601-1606 (2005).
68. Iso, M., Chen, B., Eguchi, M., Kudo, T., Shrestha, S., "Production of biodiesel from triglycerides and alcohol using immobilized lipase", **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, 16:53-58 (2001).
69. Işığör, A., Karaosmanoğlu, F., Aksoy, H., A., Hamdullahpur, F., Gülder, Ö., L., "Safflower seed oil of Turkish origin as a Diesel fuel alternative", **Applied Biochemistry and Biotechnology**, 40-41:89-103 (1993).
70. Bournay, L., Casanave, D., Delfort, B., Hillion, G., Chodorge, J.A., "New heterogeneous process for biodiesel production : A way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants", **Catalysis Today**, 106:190-192 (2005).
71. Thompson, J., C., Peterson, C., L., Reece, D., L., Beck, S., M., "Two-Years Storage Study with Methyl and Ethyl Esters of Rapeseed Oil", **Transactions of the ASAE**, 41 (4):931-939 (1998).
72. Diasakou, M., Louloudi, A., Papayannakos, N., "Kinetics of the non-catalytic transesterification of soybean oil", **Fuel**, 77 (2):1297-1302 (1998).
73. Knothe, G., "Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters", **Fuel Processing Technology**, 86:1059-1070 (2005).
74. Tate, R., E., Watts, K., C., Allen, C., A., W., Wilkie., K., I., "The viscosities of three biodiesel fuels at temperatures up to 300 C" **Fuel**, 85:1010-1015 (2006).
75. Tate, R., E., Watts, K., C., Allen, C., A., W., Wilkie., K., I., "The densities of three biodiesel fuels at temperatures up to 300 C" **Fuel**, 85:1004-1009 (2006).
76. Leung, D., Y., C., Koo, B., C., P., Guo, Y., "Degradation of biodiesel under different storage conditions", **Biosource Technology**, 97:250-256 (2006).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı, Soyadı : Özlem Fedai KORÇAK

Uyruğu : T.C.

Doğum tarihi ve yeri: 01.01.1981 Bursa

Medeni hali : Evli

Telefon : 0 (312) 473 37 25

Gsm : 0 532 471 28 72

e-mail : ozlemfedai@yahoo.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /Kimya Mühendisliği	
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya Mühendisliği	2003
Lise	Bursa Erkek Anadolu Lisesi	1998

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2004	Beta Lab.Cihazları A.Ş	Satış Mühendisi
2005	Milangaz A.Ş	Saha Mühendisi
2006	Mak-MC Danışmanlık Ltd.Şti	Kimya Mühendisi

Yabancı Dil

İngilizce, Almanca