T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YAĞ ASİDİ KATKILI KOLZA YAĞINDAN BİYODİZEL ÜRETİMİ VE ÜRETİLEN BİYODİZELLERİN KARAKTERİSTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

GİZEM UZUN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI

DANIŞMAN
DOÇ. DR. NİL ACARALI

İSTANBUL, 2018

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YAĞ ASİDİ KATKILI KOLZA YAĞINDAN BİYODİZEL ÜRETİMİ VE ÜRETİLEN BİYODİZELLERİN KARAKTERİSTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Gizem UZUN tarafından hazırlanan tez çalışması 18.04.2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Nil Acaralı

Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Nil Acaralı

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Jale GÜLEN

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Süheyla ÇEHRELİ

İstanbul Üniversitesi _____

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans Tez çalışması, Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği, Yakıt Laboratuvarı ve Krakow Teknoloji Üniversitesi, Organik Kimya ve Teknoloji Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmamın başından sonuna kadar bana her türlü desteği sağlayan ve her türlü bilgi ve tecrübesini en güzel şekilde bana aktaran saygıdeğer hocam ve tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Nil ACARALI'ya;

Krakow Teknoloji Üniversitesi'nde gerçekleştirdiğim tüm çalışmalarım boyunca benden yardımlarını ve bilgilerini esirgemeyen değerli hocam Dr. hab. inż. Elzbieta Skrzynska'ya;

Eğitim hayatım boyunca her zaman bana inanan, maddi ve manevi desteklerini hiç eksik etmeyen babama, anneme ve kardeşime teşekkür eder, sevgi ve saygılarımı sunarım.

Nisan, 2018

Gizem UZUN

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ....vii

KISALTMA LİSTESİ....viii

ŞEKİL LİSTESİ....ix

ÇİZELGE LİSTESİ x

ÖZET....xi

ABSTRACT....xiii

BÖLÜM 1

GİRİŞ 1

1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 3
1.3 Hipotez 3

BÖLÜM 2

BİYODİZEL 4

2.1 Dizel ve Biyodizelin Karşılaştırılması 5
2.2 Biyodizelin Avantajları 6
2.3 Biyodizelin Dezavantajları 8
2.4 Biyodizelin Yakıt Özellikleri 8
2.5 Biyodizelin Teknik Özellikleri 9
2.5.1 Kinematik Viskozite 11
2.5.2 Yoğunluk 12
2.5.3 Düşük Sıcaklık Akış Özellikleri 12
2.5.4 Yağ Asidi Metil Ester İçeriği 13
2.5.5 Alevlenme Noktası 14
2.5.6 Setan Sayısı 14
2.5.7 Diğer Özellikler 15
2.6 Biyodizel Üretiminde Kullanılabilen Hammaddeler 18

2.6.1 Bitkisel Yağlar 19
2.6.2 Atık Yağlar 20
2.6.3 Hayvansal Yağlar 20
2.7 Biyodizelin Çevresel Etkileri 20
2.8 Dünya'da ve Türkiye'de Biyodizel 21
2.8.1 Dünya Biyodizel 21
2.8.2 Türkiye'de Biyodizel 24
BÖLÜM 3
LİPİDLER VE YAKIT ÖZELLİKLERİ 27
3.1 Lipidler 27
3.1.1 Yağ Asitleri 29
3.1.2 Doymuş Yağ Asitleri 29
3.1.3 Doymamış Yağ Asitleri 31
3.1.3.1 Tekli Doymamış Yağ Asitleri 32
3.1.3.2 Çoklu Doymamış Yağ Asitleri 32
3.1.4 Yapılan Çalışmada Kullanılan Yağ Asitleri 32
3.2 Yağ Asitlerinin Fiziksel Özellikleri 32
3.3 Yağ Asitlerinin Kimyasal Özellikleri 33
3.3.1 Ester Oluşumu 33
3.3.2 Tuz (Sabun) Oluşumu 33
3.3.3 Çift Bağlarla İlgili Reaksiyonlar 34
3.4 Bitkisel ve Hayvansal Yağların Yakıt Özellikleri 34
3.5 Bitkisel Yağların Yakıt Özelliklerinin Geliştirilmesi 35
3.5.1 Seyreltme 36
3.5.2 Mikro-Emülsifikasyon 36
3.5.3 Piroliz (Termal Yıkım) 37
3.5.4 Süperkritik Yöntem 38
3.5.5 Transesterifikasyon 38
3.5.5.1 Transesterifikasyona Etki Eden Parametreler 42
BÖLÜM 4
DENEYSEL ÇALIŞMA 45
4.1 Kullanılan Maddeler 45
4.2 Kullanılan Gereçler 45
4.3 Yağların Hazırlanması 46
4.4 Saf Kolza Yağından ve Kontamine Atık Yağlardan Biyodizel Üretimi 46
4.5 Serbest Yağ Asitlerinin Atık Yağlardan Metanol ile Ekstraksiyonu 48
4.6 Asidik Reçine İlave Edilmesi 48
4.7 Biyodizel Performans Testleri ve Yağların Karakterizasyonu 48
4.7.1 Asidik Değerlerin Hesaplanması 48
4.7.2 Yoğunluğun Ölçülmesi 49
4.7.3 Viskozitenin Ölçülmesi 50
4.7.4 Düşük Sıcaklık Akış Özellikleri 50
4.7.5 Alevlenme Noktası 50

BÖLÜM 5

SONUÇLAR ve TARTIŞMA 52

5.1 Yağların Karakterizayonu 52
5.2 Biyodizel Üretim Verimi 54
5.3 Atık Yağlardan Serbest Yağ Asitlerini Uzaklaştırmaya Ekstraksiyonun Etkisi 56
5.4 Asidik Reçine İlavesinin Etkisi 59
5.5 Biyodizellerin Karakterizasyonu 62

BÖLÜM 6

SONUÇ ve ÖNERİLER 64

KAYNAKLAR 67

ÖZGEÇMİŞ 73

SİMGE LİSTESİ

A°	Angstrom
C	Konsantrasyon
Ca	Kalsiyum
CH_4	Metan
CO_2	Karbon Dioksit
CO	Karbon Monoksit
Cp	Santipoises
HC	Hidrokarbon
HCl	Hidroklorik asit
HF	Hidrojen Florür
K	Potasyum
k	Viskozite sabiti
KOH	Potasyum Hidroksit
LK	Asidik değer
Mg	Magnezyum
m	Kütle
MeOH	Metanol
Na	Sodyum
NO_x	Nitrojen oksit
SO_x	Sülfür oksit
T	Sıcaklık
t_m	Ortalama zaman
V	Hacim
γ_1	Kinematik viskozite
ρ	Yoğunluk

KISALTMA LİSTESİ

AB	Avrupa Birliği
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
ASTM	The American Society for Testing and Materials
EPDK	Enerji Piyasası Denetleme Kurumu
ISO	Uluslararası Standartlar Organizasyonu
ÖTV	Özel Tüketim Vergisi

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 ABD'nin aylık biyodizel üretimi 22
Şekil 2.2 Biyodizel üretiminin ülkelere göre dağılımı 23
Şekil 2.3 AB Biyodizel üretimi-ana üreticiler 24
Şekil 2.4 Ülkemizde biyodizel üretimi 25
Şekil 3.1 Gliserinin 3 yağ asidiyle esterleşmesi 28
Şekil 3.2. Karışık gliseridlerin yapısı 28
Şekil 3.3 Bir yağ asidinin genel formülü 29
Şekil 3.4 Doymuş yağ asidinde bulunan gruplar 30
Şekil 3.5 Termik ayrışma mekanizmaları 37
Şekil 3.6 Süperkritik yöntemle biyodizel üretimi 38
Şekil 3.7 Trigliseridlerin alkol ile transesterifikasyonu 39
Şekil 3.8 Biyodizel üretiminin geri dönüşümlü reaksiyon adımları 39
Şekil 3.9 Transesterifikasyon prosesindeki ürünün bileşimine alkol:yağ molar oranı etkisi 43
Şekil 4.1 Biyodizel üretiminin deney düzeneği 47
Şekil 4.2 Biyodizel üretimi akış şeması 47
Şekil 5.1 Biyodizelin yapısından gliserol fazın ayrılması 55
Şekil 5.2 Biyodizelin yıkanması sırasında ortaya çıkan sabunlaşma reaksiyonu 55
Şekil 5.3 "Yağ 1" için asidik değer değişimi 57
Şekil 5.4 "Yağ 2" için asidik değer değişimi 58
Şekil 5.5 "Yağ 1" için asidik reçine eklenmesinin asidik değere etkisi 60
Şekil 5.6 "Yağ 1" için asidik reçine eklenmesinin asidik değere etkisi 61
Şekil 5.7 Transesterifikasyon proseslerinin üretim verimleri 62

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 Biyodizel ve petrol bazlı dizel yakıtların yakıt özellikleri 6
Çizelge 2.2 Biyodizel için genel uygulanabilir gereklilikler ve test yöntemleri 10
Çizelge 2.3 Biyodizel üretiminde kullanılan yağ kaynakları 19
Çizelge 3.1 Başlıca doymuş yağ asitleri ve bulundukları gıdalar 30
Çizelge 3.2 Başlıca doymamış yağ asitleri 31
Çizelge 3.3 Bitkisel yağların yakıt özellikleri..... 34
Çizelge 3.4 Dizel yakıtı olarak kullanılan bitkisel yağın avantaj ve dezavantajları 35
Çizelge 5.1 Yağların karakterizasyonu..... 52
Çizelge 5.2 Yağların asidik değerleri..... 54
Çizelge 5.3 Üretim verimi..... 56
Çizelge 5.4 “Yağ 1” için asidik değerler..... 57
Çizelge 5.5 “Yağ 2” için asidik değerler..... 58
Çizelge 5.6 “Yağ 1” için reçine ilavesinden sonra ölçülen asidik değerler..... 59
Çizelge 5.7 “Yağ 2” için reçine ilavesinden sonra ölçülen asidik değerler..... 60
Çizelge 5.8 Biyodizel üretim verimi (iki basamaklı transesterifikasyon prosesi sonrası) 61
Çizelge 5.9 Üretilen biyodizellerin spesifikasyonları..... 62

ÖZET

YAĞ ASİDİ KATKILI KOLZA YAĞINDAN BİYODİZEL ÜRETİMİ VE ÜRETİLEN BİYODİZELLERİN KARAKTERİSTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Gizem UZUN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Nil ACARALI

Sıvı yakıtlar, şartlar ne olursa olsun modern insanlar için her zaman çok değerli bir kaynak olarak görülmüştür. Sıvı yakıtların içerisinde şuan için en değerli kaynak olarak petrol gösterilmektedir. Günümüzde fosil yakıt rezervlerinin tükenmeye başlaması ve siyasi ya da ekonomik sebeplerden dolayı petrol fiyatlarının artması, alternatif enerji kaynaklarının araştırılmasını hızlandırmıştır.

Bilim adamları yaptıkları araştırmalar ile fosil yakıtların küresel ısınmanın başlıca kaynağını oluşturduğunu ve sera gazı birikimine sebep olduğunu her çalışmalarında göstermişlerdir. Bu konu ile ilgili olarak çevreye dostça olarak düşünülen alternatif yakıtların geliştirilmesi, üretilmesi ve kullanılması üzerine birçok çalışmalar yapılmıştır.

Enerji, endüstriyel büyüme ve insanlığın yaşam kalitesini iyileştirmek için gerekli hizmetlerin sağlanmasında önemli bir faktördür. Günümüzde enerji güvenliği konusunun önem kazanması, biyo-yakıt ailesinden biyodizelin gelecekte fosil dizelin yerini alması için gerekli potansiyelleri olan bir yakıt olarak tanımlanma sürecini hızlandırmıştır.

Biyodizel, yenilenebilir lipid hammaddelerin alkoller ile beraber kimyasal reaksiyona girerek oluşturduğu, motorlarda alternatif olarak kullanılan bir dizel yakıttır. Biyolojik olarak parçalanabilen, toksik olmayan, yenilenebilen ve çevre dostu bir alternatif yakıt olması biyodizel üzerine yapılan çalışmaların artması konusunda en büyük etkendir.

Biyodizel üretiminde hammadde olarak genellikle yenilebilir bitkisel ve hayvansal yağlar kullanılmaktadır. Ancak son yıllarda, biyodizel üretimi için kullanılan yenilebilir bitkisel ve hayvansal yağların, gıda amaçlı kullanılan bitkisel ve hayvansal yağlar ile rekabet halinde bulunması bir takım endişelerin ortaya çıkmasına sebep olmuştur. Bu endişeler doğrultusunda yeni hammadde arayışlarına girilmiş ve atık yağların bu amaçla kullanılması üzerine araştırmalar yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda atık yağlardan biyodizel üretiminin mümkün olduğu gözlemlenmiştir.

Bu çalışmada saf kolza yağı ile laurik asit, kaproik asit, steraik asit ve oleik asit ilave edilerek oluşturulmuş kontamine yağ kullanılarak biyodizel üretimi gerçekleştirilmiştir. Atık yağlardan biyodizel üretebilmek amacıyla tek adımlı alkali katalizli transesterifikasyon ve iki adımlı asit-alkali katalizli transesterifikasyon yöntemleri kullanılmıştır. Her iki yöntemden elde edilen sonuçlar incelenmiş, farklı yollarla üretilen biyodizellerin yakıt özellikleri standartlar doğrultusunda karşılaştırılmış ve üretim verimleri gözlemlenmiştir. Çalışma sonucunda elde edilen tüm biyodizeller için ölçülen temel yakıt özelliklerinin standartlara uygun olduğu belirlenmiş ve iki adımlı transesterifikasyon yöntemi sayesinde yüksek üretim verimine ulaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Biyodizel, atık yağ, transesterifikasyon, kolza yağı

ABSTRACT

BIODIESEL PRODUCTION FROM RAPESEED OIL WHICH ADDED FATTY ACIDS and INVESTIGATION OF THE CHARACTERISTICS PRODUCED BIODIESEL

Gizem UZUN

Department of Chemical Engineering

MSc. Thesis

Adviser: Assoc. Prof. Dr. Nil ACARALI

Liquid fuel is a very valuable resource used abundantly and somehow indiscriminately by people. Among the liquid fuels, crude oil is currently shown as the most valuable resource. Nowadays, increasing oil prices due to the depletion of fossil fuel reserves and political or economic reasons have accelerated the search for alternative energy sources.

Scientists have shown in their studies that fossil fuels cause global warming and cause greenhouse gas accumulation. Thus an additional emphasis is being placed on the development, production and the use of alternative fuel considered being friendlier to the environment than fossil fuel.

Energy is an essential factor in industrial growth and in provision of required services that improve the quality of life of people. The importance of energy security today has accelerated the process of defining biodiesel as a fuel with the potential for future fossil diesel replacement.

Biodiesel is formed by the chemical reaction of renewable lipid raw materials with alcohols and it is used as an alternative fuel to diesel engines. The fact that biodegradable, non-toxic, renewable and environmentally friendly alternative fuel is the biggest influence on the work done on biodiesel.

In the production of biodiesel, edible vegetable and animal oils are generally used as raw materials. In recent years, however, the fact that edible vegetable and animal fats used for biodiesel production compete with vegetable and animal fats used for food have caused some concerns. These concerns have been explored in search of new raw materials and research has been done on the use of waste oils for this purpose. It has been observed that biodiesel production from waste oils is possible.

In this study, production of biodiesel was carried out using contaminant oil, which was formed by adding pure rapeseed oil with lauric acid, caproic acid, stearic acid and oleic acid. One step alkali-catalyzed transesterification and two step acid-alkali-catalyzed transesterification methods have been used to produce biodiesel from waste oils. The results obtained from both methods were examined and the fuel properties of the biodiesel that produced in different ways were compared in terms of standards and production efficiencies were observed. It has been determined that the basic fuel properties that measured for all biodiesel obtained as a result of the study conform to the standards and high production efficiency was achieved by the two step transesterification method.

Keywords: Biodiesel, physical properties, rapseed oil, waste oil

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Biyodizel gibi petrol bazlı kaynaklara alternatif yeni enerji kaynaklarının araştırılması son yıllarda giderek önem kazanmaktadır. Biyodizelin yerel bir kaynaktan türetilebilmesi, toksik olmaması, yenilenebilir ve biyobozunur olması günümüzde en değerli alternatif yakıt olmasına öncülük etmektedir. Bunun yanında biyodizelin sera gazı emisyonunu azaltarak çevresel kirliliğin azaltılmasında büyük rol oynadığı yapılan araştırmalarla ortaya konulmuştur [1], [2]. Ayrıca biyodizel sayesinde çevreye yayılan CO, CO_2 ve NO emisyonlarında da büyük azalmalar tespit edilmiştir [3].

Biyodizel üretiminde bitkisel ve hayvansal yağlar en yaygın olarak kullanılan hammaddelerdir. Özellikle saf bitkisel yağlar içerdikleri serbest yağ asidi miktarları sebebiyle üretim prosesleri için oldukça iyi birer kaynaktır. Ancak saf bitkisel yağların kullanılması yüksek hammadde maliyetlerine sebep olmaktadır [4]. Bunun yanında biyodizel üretimi için yenilebilir bitkisel yağların ve hayvan yağlarının kullanılması yemeklik bitkisel yağlar ile rekabet ederek büyük bir endişe haline gelmiştir [5]. Zhang ve arkadaşları biyodizel üretmek için atık yağları kullanarak hammadde maliyetini düşürülmesinde önemli adımlar atmıştır [6]. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda atık kızartma yağlarının biyodizel üretimi için iyi birer hammadde olduğu ve ürün maliyetinin düşürmesinin yanı sıra çevre dostu olduğu gözlemlenmiştir [7].

Atık yağlardan biyodizel üretmek ve yüksek verimlere ulaşabilmek için en önemli nokta yapısında bulunan yüksek serbest yağ asidi miktarının azaltılmasıdır [8]. Leung ve arkadaşları, serbest yağ asitlerini düşürmenin farklı yaklaşımlarını gözden geçirmiş ve

katalitik olmayan süper kritik metanol prosesinin reaksiyon süresinin kısaltılması ve daha az saflaştırma aşamasına sahip olması açısından avantajlı olduğunu, ancak yüksek sıcaklık ve basınç gerektirdiğini göstermiştir [9]. Aynı şekilde Predojevic de silika jel, % 5 fosforik asit ve sıcak distile su karışımı kullanarak serbest yağ asitlerini uzaklaştırmayı denemiştir [10]. Silika jel ve fosforik asit işlemlerinin en yüksek verimi sağladığını, sıcak suyun ise en düşük verimi sağladığını belirlemiştir.

Biyodizel üretiminde yaygın olarak kullanılan yöntem transesterifikasyon yöntemidir. Transterifikasyon, yağlı asit metil esterleri (biyodizel) ve gliserolü üretmek için katalizör varlığında bitkisel ya da hayvansal yağların alkol ile kimyasal tepkimeye girmesi olayıdır. Transesterifikasyon işlemi kullanılacak hammaddenin çeşidine göre tek adımlı olabileceği gibi daha yüksek verimlere ulaşabilmek adına iki adımda da gerçekleştirilmesi mümkündür. Sabudak ve Yıldız'ın yapmış oldukları çalışma ile en yüksek verimlere iki adımlı transesterifikasyon yöntemi ile ulaşılmıştır [11]. Aynı şekilde iki aşamalı süreç sayesinde yüksek veriminin yanında düşük ekipman maliyetlerinin oluştuğu gözlemlenmiştir [12], [13]. Katalizörün kolay geri kazanılmasının mümkün olduğu da iki aşamalı transesterifikasyon prosesi ile ilgili yapılan çalışmalar sonucunda belirlenmiştir [14].

Transesterifikasyon prosesine etki eden birçok parametre vardır. Bu parametreler arasında en önemlilerden biri de seçilen katalizörlerdir. Piker ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmalar uygun katalizörün seçilmesi ile atık yağlardan oda koşullarında dahi biyodizel üretmenin mümkün olduğunu ve bu yöntemin oldukça ekonomik ve çevre dostu olduğunu göstermiştir [15]. Transesterifikasyon proseslerinde yaygın olarak üç tip katalizör kullanılmaktadır. Bunlar asit katalizörler, alkali katalizörler ve enzimlerdir. Katalizörlerle ilgili yapılan çalışmalarda enzimatik yöntemle yapılan biyodizelin çevresel etkilerinin daha az zararlı olduğunu belirlenmiştir. Ancak maliyet bakımında yüksek fiyatlara sebep olduğu için ticari olarak kullanımı çok fazla yaygınlaşamamıştır [16].

Enzimler dışında karıştırma hızı, alkol:yağ molar oranı ve sıcaklık biyodizel üretimine etki eden diğer parametrelerdir [17]. Zheng ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada karıştırma hızının türbülans aralığında olduğunda biyodizel veriminde büyük bir farka neden olmadığını göstermiştir [18]. Buna karşın alkol:yağ molar oranının ve sıcaklığın

biyodizelin verimini etkileyen en önemli faktörler olduğu yapılan çalışmada ortaya konmuştur [19]. Charpe ve Rathod transesterifikasyondaki yağ dönüşümünde farklı çözücülerin etkilerini araştırmışlar ve n-heksan ve n-heptan gibi polar olmayan çözücülerin daha iyi dönüşümlere neden olduğunu göstermişlerdir [20]. Aynı şekilde seçilen yağların çeşidinin de biyodizel üretim veriminde doğrudan etkili olduğu yapılan çalışmaların ortaya çıkardığı sonuçlar arasındadır [21].

1.2 Tezin Amacı

Yapılan çalışmada, çevre sorunlarını azaltmak ve fosil yakıtlara bağlılığı düşürebilmek amacıyla çeşitli yağ asitleri kullanılarak kontamine edilmiş atık yağdan biyodizel üretimi hedeflenmiş ve farklı yöntemlerle üretimin daha yüksek verimlere ulaşması için incelemeler yapılmıştır. Biyodizel üretiminin gerçekleştirilmesi için tek adımlı alkali katalizli transesterifikasyon ve iki adımlı asit-alkali katalizli transesterifikasyon yöntemleri kullanılmıştır. Her iki yöntemden elde edilen sonuçlar incelenmiş, farklı yollarla üretilen biyodizellerin yakıt özellikleri standartlar doğrultusunda karşılaştırılmış ve üretim verimleri gözlemlenmiştir.

1.3 Hipotez

Bu çalışmada saf kolza yağı ve saf kolza yağına stearik asit, laurik asit, kaproik asit ve oleik asit karıştırılarak elde edilen kontamine olmuş atık yağ biyodizel üretimi için başlangıç maddeleri olarak seçilmiştir. Saf kolza yağından ve kontamine olmuş atık yağlardan biyodizel üretebilmek için transesterifikasyon yöntemi seçilmiştir. Atık yağdan üretilen biyodizellerin, standartlara uygun olacağı ve asidik reçine ilave edilerek gerçekleştirilen iki adımlı transesterifikasyon prosesi sayesinde saf yağdan biyodizel üretilirken ulaşılan verime ulaşılacağı varsayılmıştır.

BÖLÜM 2

BİYODİZEL

Biyodizel, bitkisel ve hayvansal yağlar gibi yenilenebilir lipid hammaddelerin alkoller ile kimyasal reaksiyona girmeleri sonucunda meydana gelen ve motorlarda alternatif olarak kullanılan bir dizel yakıttır [22]. Amerikan Test ve Malzeme Kurumu (ASTM), biyodizel yakıtını yenilenebilir bir bitkisel ya da hayvansal hammaddeden türetilen uzun zincirli yağ asitlerinin monoalkil esterleri olarak tanımlar. Biyodizel kelimesi "Biyo" ve "Dizel" kelimelerinin birleşmesinden türetilmiştir. "Biyo" kelimesi adından da anlaşıldığı gibi geleneksel petrol esaslı dizel yakıtların aksine yenilenebilir ve biyolojik kaynak anlamına gelirken; "Dizel" kelimesi de dizel motorlarda kullanıldığı anlamına gelmektedir [4].

Bitkisel yağlar kullanılarak üretilen dizel yakıtlarının geçmişine bakıldığında, tarihinin çok eski zamanlara dayandığı görülmektedir. 1930'lu ve 1940'lı yıllarda bitkisel yağların yalnızca acil durumlar ortaya çıktığında dizel yakıt olarak kullanıldığı bilinmektedir. Ancak 1970 ve 1980'lerin başında yaşanan enerji krizleri dizel yakıtlara alternatif bir yenilenebilir yakıt bulma gereksinimini arttırmıştır. Bu durum bitkisel veya hayvansal kaynaklı yeni dizel yakıtlar bulmak için yapılan araştırmalara ilgiyi arttırmış ve biyodizeli popüler hale getirmiştir. Rudolph Diesel (1858-1913) biyodizel konusunda yapılan araştırmalar için en önemli isimlerden biridir [23]. Rudolph Diesel yer fıstığı yağı kullanarak dizel yakıt üretmeyi denemiş ve bu konuda başarılı olarak bitkisel yağların yakıt üretiminde alternatif bir hammadde olarak kullanılabileceği konusunda önemli ipuçları vermiştir [24]. Ancak elde edilen bu bulgular o zamanlarda yaşanan çeşitli özel durumlar sebebiyle biyodizelin yayılması ve geliştirilmesi konusunda yeterli olamamıştır. İkinci Dünya Savaşı zamanlarında yaşanan kriz sonrası petrol fiyatlarının yükselmesi, fosil

yakıtların sınırlı sayıya inmesi ve çevre bilincinin artması hayvansal ve bitkisel kökenli yenilenebilir yakıtların üretilmesine olan ilgiyi tekrar arttırmıştır [8].

Biyodizel, biyolojik olarak parçalanabilen, toksik olmayan, çevre dostu bir alternatif yakıttır. Biyodizelin yenilenebilir olması dışında en önemli özelliği yerel bir enerji kaynağı olmasıdır. Yerel bir enerji kaynağı olması petrol yakıt ithalatına olan eğilimi azaltmakta ve ülke ekonomisine büyük katkılar sağlamaktadır [25].

Dizel yakıtlara alternatif olarak üretilen biyodizel, dizel motorlarda doğrudan kullanılabildiği gibi petrol bazlı bir dizel yakıt ile çeşitli oranlarda karıştırılarak da kullanılabilmektedir [26], [27]. Biyodizel-dizel yakıt karışımları, üstün yağlama özellikleri sayesinde motor parçalarının ömrünü uzatarak daha uzun süreler kullanılabilmesine olanak sağlamaktadır. Biyodizel-dizel yakıt karışımlarının oranı ekonomi, yanma özelliği, gaz emisyonu gibi birçok farklı faktörlere bağlıdır [28]. Karışımlarda kullanılan biyodizelin yüzdesi BXX şeklinde ifade edilebilmektedir. XX yakıt karışımında kullanılan biyodizelin yüzdesini ifade etmektedir. Yakıt karışımında %20 oranında biyodizel kullanılıyorsa bu karışım B20 şeklinde ifade edilmektedir [29].

2.1 Dizel ve Biyodizelin Karşılaştırılması

Dizel yakıtlar ile biyodizel yakıtların karşılaştırılmasında en önemli parametre viskoziteleridir. Viskozite değerindeki artış, yakıtın motorun yakıt besleme sistemindeki borularında ve pompasındaki akışını daha zor bir hale getirir. Bunun yanında pompa tarafından yanma odasına püskürtülen yakıt parçacıklarının boyutu da performans açısından çok önemlidir. Daha küçük parçacıklar, ısıtma, ateşleme ve havayı karıştırma konusunda çok daha iyidir. Özellikle düşük sıcaklık değerlerinde, viskozitede meydana gelen artış, yakıt enjeksiyonu sistemini etkiler ve püskürtme sisteminde çeşitli sorunlara neden olur. Biyodizelin yoğunluk ve viskozite değerleri dizel yakıtların yoğunluk ve viskozite değerlerine çok yakındır [30].

Oksijen bakımından zengin yakıtlar, diğer yakıtlara oranla çok daha yüksek yanma verimliliğine sahiptirler. Biyodizel yakıtların yapılarında bulunan oksijen miktarı yaklaşık olarak % 11 iken; bu değer dizel yakıtlar için % 5 ile % 8 arasında değişmektedir. Biyodizel yakıtlar düşük ısı değerlerine sahip olmalarına karşın yapılarında bulunan oksijen

içeriğinin yüksekliği sayesinde dizel yakıtların sahip olduğu spesifik tüketim değerine ulaşabilmektedir. Biyodizellerin termal değerleri dizel yakıtlara göre daha düşüktür. Aynı çalışma koşullarında biyodizel daha düşük güce ve torka sahiptir.

Biyodizel, içeriğindeki kükürt miktarı nedeniyle daha büyük yağlama özelliğine sahiptir. Bu nedenden dolayı, biyodizel kullanılan motorlarda piston, halka, yakıt pompası ve enjektörlerde aşınma dizel yakıtların kullanıldığı motorlara göre daha az olur. Ayrıca, biyodizelin yanma ve parlama noktası petrol bazlı dizel yakıtlara göre daha yüksektir. Bu özellikleri sayesinde biyodizel depolama ve taşınma bakımında daha elverişlidir. Biyodizel ve petrol bazlı dizel yakıtların yakıt özellikleri Çizelge 2.1'de belirtilmektedir [31].

Çizelge 2.1 Biyodizel ve petrol bazlı dizel yakıtların yakıt özellikleri [31]

Özellikler	Petrol Bazlı Dizel	Biyodizel
Formül	C12.226 H23.29 S0.0575	C19H35, O2
Moleküler Ağırlık (g/mol)	120-320	296
Düşük Isıl Değer Molar (kJ/kg) Volumetrik (kJ/L)	42700 35500	37100 32600
Yoğunluk, 15°C (kg/mL)	820-860	875-880
Kinematik Viskozite, 40°C (mm^2/s)	2,50-3,50	4,3
Alevlenme Noktası, (°C)	>55	>100
Sülfür İçeriği (ağırlıkça %)	<0,05	<0,01
Setan Numarası	49-55	>55
Sülfatlanmış Kül İçeriği (ağırlıkça %)	<0,01	<0,01
Su İçeriği (mg/kg)	<200	<300

2.2 Biyodizelin Avantajları

Yağ asidi alkil esterlerinin yapısına sahip biyodizel toksik olmayan, çevre dostu ve yenilenebilir bir enerji kaynağıdır. Biyodizelin yapısını oluşturan C_{16}-C_{18} metil esterler

hızla ve kolaylıkla parçalanabilmektedir. Bu durum biyodizelin doğada kolaylıkla bozunabilmesini sağlamaktadır. Ayrıca biyodizel uygun bir yanma-emisyon profiline sahiptir. Petrol bazlı yakıtlara kıyasla daha az CO, S_2O ve yanmamış hidrokarbon üretmektedir [17], [32]. Tüm bu özellikler göz önünde bulundurulduğunda biyodizelin petrole dayalı dizel yakıtlara göre daha iyi bir alternatif olduğu söylenebilmektedir.

Biyodizel atmosferde CO_2 birikimine ve sera etkisine neden olmaz. Çünkü üretilen CO_2 biyodizelin elde edildiği bitkiler tarafından kullanılmaktadır. Bu açıdan doğadaki CO_2 döngüsüne yararı olduğu da düşünülmektedir [33].

Biyodizel çoğunlukla pahalı yüksek kalitedeki saf yağlardan sentezlenebilmektedir. Bununla beraber bu durum biyodizelin üretim maliyetin petrol bazlı diğer yakıtların üretim maliyetinden çok daha yüksek olmasına neden olmaktadır [17]. Ancak yüksek kalitedeki saf yağlar yerine düşük fiyatlarda atık bitkisel veya hayvansal yağların biyodizel üretiminde kullanılması, biyodizel üretim maliyerini düşürebilmektedir [7], [17]. Ayrıca biyodizel üretiminde atık yağların kullanılması yeryüzündeki atık miktarının azalmasına sebep olmakta ve tarım ürünlerine ikinci bir artı değer verebilmektedir [34].

Biyodizel, petrol türevli dizel yakıtlardan daha yüksek bir ateşleme hızı ve parlama noktası sunmaktadır. Bu durum biyodizelin depolanması ve taşınması sırasında daha güvenli şekilde tutulmasını sağlamaktadır [32], [35].

Biyodizel yakıtlar yüksek oranda yağlama özelliklerine sahiptirler. Bu sayede motor ömürlerini uzatabilmektedirler. Ayrıca setan sayısı dizel yakıtlara göre daha yüksektir ve bu özellik sayesinde motorun çalışması daha sessiz bir şekilde gerçekleşebilmektedir.

Biyodizel üretimi sayesinde elde edilen yakıtın yanı sıra ticari gliserin ve potasyum gübre yan ürün olarak elde edilmektedir [32].

Biyodizelin bir diğer önemli avantajı ise ülke ekonomisinedir. Petrole bağımlılığı azaltması ve her bölgenin kendine özgü ürünleri ile rahatlıkla bu yakıta sahip olabilmesi biyodizelin ülke ekonomisinde önemli yer tutmasını sağlamaktadır. Biyodizel, kırsal alanın sosyo-ekonomik yapısını iyileştirir, iş olanakları yaratır ve yan kuruluşun gelişmesine yardımcı olur. Ayrıca petrolden kaynaklı uzun yıllardır süregelen devletlerarası sorunlar, biyodizelin yaygınlaşması ile kısmen çözülebilir. Biyodizel

üretiminde meydana gelecek artış, petrol fiyatlarındaki olağanüstü artışı durdurabilir ve talebin büyük çoğunluğunu karşılayabilir [36].

2.3 Biyodizelin Dezavantajları

Biyodizelin ısısal değeri petrol bazlı dizel yakıtların ısısal değerine oranla biraz daha azdır. Isısal değerler arasındaki bu fark motordaki yanma olaylarında güç kayıplarına sebep olmaktadır.

Soğuk iklim koşullarından biyodizel dizel yakıtlara göre çok daha hızlı ve çok daha fazla etkilenir. Biyodizel soğuk havalarda daha yüksek bulutlanma noktasına sahiptir. Bu durum soğuk kış koşullarında biyodizel kullanımı için sınırlayıcı bir faktördür. Bu sorunu gidermek ve biyodizeli daha etkili bir şekilde kullabilmek adına biyodizelin dizel yakıt ile B20 (%20 biyodizel %80 dizel karşım) formunda karışımlarının kullanılması tercih edilmektedir [36].

Biyodizel, petrol bazlı dizel yakıtlara oranla atmosfere daha yüksek miktarda NO_x emisyonu üretmektedir. Bu durum bakır ve pirinç malzemeler için aşındırıcı bir etkiye sebep olabilmektedir [30].

Biyodizelin viskozitesi diğer dizel yakıtların viskozitelerine göre daha yüksektir. Yüksek viskozite değeri motorun yanma haznesinin atomizasyonunu bozar ve damlacık boyutunda neden olduğu büyüme ile tam yanmayı engeller. Tam yanma işleminin tamamlanamaması, yanma haznesinde birikmelere, enjektörlerde koklaşmaya ve tıkanmaya, yağlama yağının kontaminasyonuna sebep olur [32].

2.4 Biyodizelin Yakıt Özellikleri

- Biyodizel iyi bir çözücüdür. Boyalı yüzeylerle temas halinde bulunduğunda, kolaylıkla boyayı çözebilmektedir. Biyodizelin sahip olduğu yüksek çözücü özelliği nedeniyle, dizel motorlarda kullanılan yakıt elementleri, biyodizelin çözemeyeceği türden maddelerle değiştirilmelidir [37].
- Biyodizelin kimyasal yapısı petrol bazlı dizel yakıtların kimyasal yapılarından farklıdır.

- Dizel motorlarda yakıt olarak kullanılan biyodizel, herhangi bir teknik modifikasyona veya değişime gerek duyulmadan rahatlıkla kullanılabilmektedir.
- Biyodizel, petrol bazlı dizeller ile herhangi bir oranda tam olarak karıştırılabilir. Bu özellik, petrol bazlı dizel yakıtların kalitelerini yükseltir ve yanma sonucunda meydana gelen zararlı gazların emisyon değerlerini düşürür.
- Biyodizelin parlama noktası dizel yakıtların parlama noktasına oranla daha yüksektir. Bu durum da biyodizelin kullanımı, taşınması ve depolanması bakımından daha güvenli bir yakıt olmasını sağlar.
- Biyodizelin ısıl değeri, dizel yakıtların ısıl değerine oldukça yakındır ve sahip olduğu setan sayısı, dizel yakıtların sahip olduğu setan sayısından daha yüksektir. Bu özelliklerinden dolayı biyodizel kullanılarak çalıştırılan motorlar daha az gürültü çıkarak çalışır. Ayrıca biyodizel motorlar için daha iyi yağlama özelliğine sahiptir [36].
- Biyodizelin sahip olduğu soğuk akış özellikleri petrol bazlı dizel yakıtlara göre daha kötü sonuçlar gösterir. Sahip olduğu bu dezavantaj durum soğuk iklimlerde motorun ilk çalıştırılmasında çeşitli sorunlar ile karşılaşılmasına neden olabilmektedir.
- Biyodizel oksidasyona yüksek bir eğilim gösterir. Biyodizel, hava ile temas halinde bulunduğu noktalarda ve özellikle yüksek sıcaklıklara maruz kaldığında hemen oksitlenmeye başlar [29].

2.5 Biyodizelin Teknik Özellikleri

Biyodizelin ticari bir yakıt olarak kullanılabilmesi için gelişmiş analitik ekipmanlar kullanılarak analiz edilmesi ve sonuçların uluslararası standartlara uygunluğunun garanti altına alınması gerekmektedir [38]. Avrupa'daki EN 14214 ve ASTM D6751 standartları biyodizel ile ilgili olarak en fazla kullanılan standartlardır. ASTM D6751 biyodizel yakıt standardı Çizelge 2.2'de verilmektedir [39].

Çizelge 2.2 Biyodizel için genel uygulanabilir gereklilikler ve test yöntemleri [39]

Özellik	Birim	Limitler		Test metodu
		Minimum	Maksimum	
FAME İçeriği	% (m/m)	96,5	-	EN 14103
Yoğunluk (15°C)	kg/m^3	860	900	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viskozite (40°C)	mm^2/s	3,50	5,00	EN ISO 3104
Alevlenme Noktası	°C	101	-	EN ISO 2719 EN ISO 3679
Sülfür İçeriği	mg/kg	-	10,0	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Karbon Kalıntısı (% 10 distilasyon kalıntısı)	% (m/m)	-	0,30	EN ISO 10370
Setan Sayısı	-	51,0	-	EN ISO 5165
Sülfatlanmış Kül İçeriği	% (m/m)	-	0,02	ISO 3987
Su İçeriği	mg/kg	-	500	EN ISO 12937
Toplam Kirlilik	mg/kg	-	24	EN 12662
Bakır şerit korozyonu (50°C-3 saat))	Derece	Sınıf 1		EN ISO 2160
Oksidasyon kararlılığı (110°C için)	Saat	6,0	-	PrEN 15751 EN 14112
Asit Değeri	mg KOH/g	-	0,50	EN 14104
İyot Değeri	g iyot/100g	-	120	EN 14111
Linolenik asit metil ester	% (m/m)	-	12,0	EN 14103
Doymamış metil esterler	% (m/m)	-	1	
Metanol içeriği	% (m/m)	-	0,20	EN14110
Monogliserid içeriği	% (m/m)	-	0,80	EN 14105
Digliserid içeriği	% (m/m)	-	0,20	EN 14105
Trigliserid içeriği	% (m/m)	-	0,20	EN 14105
Serbest gliserol	% (m/m)	-	0,02	EN 14105 EN 14106
Toplam gliserol	% (m/m)	-	0,25	EN 14105

Çizelge 2.2 Biyodizel için genel uygulanabilir gereklilikler ve test yöntemleri [39] (devamı)

Özellik	Birim	Limitler		Test metodu
		Minimum	**Maksimum**	
Grup I metalleri (Na+K)	mg/kg	-	5,0	EN14108 EN14109 EN 14538
Grup II metalleri (Ca+Mg)	mg/kg		5,0	EN 14538
Fosfor içeriği	mg/kg	-	4,0	EN14107

2.5.1 Kinematik Viskozite

Motor yakıtları için kritik özelliklerden biri olan viskozite, akışkan maddelerin akmaya karşı gösterdiği direnç olarak tanımlanmaktadır [40]. Viskozite moleküllerin iç sürtünmeleri sonucunda meydana gelmektedir. Düşük viskoziteye sahip maddeler daha akışkandır. Bu sebepten dolayı viskozite kısaca akışkanlığın ölçüsü olarak tanımlanabilmektedir [41]. Viskozite dizel motorların karıştırma, yakma ve enjeksiyon sistemleri için oldukça önemli bir değerdir [42].

Kinematik viskozite, biyodizelin bitkisel ve hayvansal yağlar yerine alternatif yakıt olarak kullanılmasının en önemli sebebidir. Bitkisel ve hayvansal yağların sahip olduğu yüksek viskozite, doğrudan yakıt olarak kullanıldığında motorun çalışmasında büyük sorunlara neden olabilmektedir [43].

Viskozite dizel motorların enjektör yağlama sistemlerini ve yakıt atomizasyonunu etkiler. Düşük viskoziteye sahip yakıtlar, yakıt enjeksiyon sistemlerinde yeterli yağlamayı sağlayamazlar. Bunun sonucunda yakıt sistemlerinde erozyon ve sızıntılar görülür. Yakıt atomizasyonu kullanılan yakıtın viskozitesinden etkilenir [40], [44].

Hidrokarbonların zincir uzunluğuna bağlı olarak viskozite doğru orantılı bir değişim gösterir. Buna karşın hidrokarbonun yapısında bulunan çift bağ sayısı artışına bağlı olarak viskozite azalır. Viskozitenin artmasına sebep olan faktörlerden biri de biyodizelin saflığı ve oksidasyon ürünleridir [45]. Bu gibi durumlarda, viskoziteyi azaltmak için bir transesterifikasyon yöntemi kullanılır [46].

2.5.2 Yoğunluk

Yoğunluk, motor performans özelliklerini doğrudan etkileyen kilit bir teknik özelliktir. Yakıt yoğunluğu setan sayısı, ısıtma değeri ve viskozite gibi motor özelliklerini etkilediği için performansı da doğrudan etkiler [44]. Bunun yanında yakıt yoğunluğunda meydana gelen değişiklikler, enjekte edilen farklı yakıt kütlesi sebebiyle motor gücünü etkileyebilmektedir. Yakıt yoğunluğu ve viskozitesi, enjeksiyonun başlangıcını, enjeksiyon basıncını ve yakıt sprey özelliğini etkiler, böylece motor performansında, yanma ve egzoz emisyonlarında değişimlere sebep olur [47].

Biyodizelin imalatı, depolanması, taşınması ve dağıtılması sürecinde biyodizelin yoğunluğunun bilinmesi önemli bir parametredir. Ayrıca biyodizelin kirlenmesi yoğunluğu önemli bir ölçüde etkiler. Bu durum da kontaminasyonun bir göstergesi olabilir [44].

2.5.3 Düşük Sıcaklık Akış Özellikleri

Düşük sıcaklık akış özellikleri, biyodizel kullanımında göz önünde bulundurulması gereken en önemli özelliklerinden biridir. Düşük sıcaklık özellikleri genel olarak üç başlık altında toplanabilmektedir. Bunlar, “Bulutlanma Noktası”, “Soğuk Filtre Tıkanma Noktası ve “Akma ve Donma Noktası”dır [38].

Bulutlanma Noktası: Bulutlanma noktası, yakıt numunesinin bulutlu görünmeye başladığı, mum kristallerinin oluştuğu sıcaklıktır. Oluşan mum kristalleri biyodizelin, aracın yakıt sistemindeki yakıt hatlarını ve filtreleri tıkayabilir hale geldiğini gösterir [38]. Düşük sıcaklıklarda dizel motorların performansı biyodizelin bulutlanma noktasına bağlıdır [15]. Genellikle, biyodizelin bulutlanma noktası, klasik bir dizel bulut noktasına göre daha yüksektir [32].

Bulut noktası, farklı coğrafi ve iklim koşullarında biyodizel kullanımını etkileyen sıcaklığa bağlı parametrelerden biridir. Bulutlanma noktası için izin verilen sınır, ASTM D6751 standardına göre rapor edilememektedir. Bu parametre, her bir bölgenin her iklim şartları için ayrı ayrı belirlenmelidir. Fakat bazı yeni araştırmalarda, EN ISO 3016 standardına uygun olarak üretilen biyodizelin bulutlanma noktası bildirilmiş olup bu parametre, üretilen yeni biyodizele göre -20 ile 284°C arasında değişmektedir [40].

Soğuk Filtre Tıkanma Noktası: Soğuk Filtre Tıkanma Noktası yakıtın kristalleşmesi nedeniyle bir filtrenin tıkanmasına neden olan sıcaklıktır. Numune öngörülen koşullar altında bir cam tüp içinde soğutulur ve 1°C aralıklarla kontrol edilir. Ester yapılarının kristalleştiği sıcaklık "Soğuk Filtre Tıkanma Noktası" olarak belirlenir. Bu özellik dizel motor yakıtlarının soğuk akış özelliklerini en iyi tanımlayan özelliktir. Soğuk koşullarda dizel motorlar için hayati öneme sahiptir [38], [48].

Akma ve Donma Noktası: Akma noktası yakıtın hala aktığı pompalanabilen en düşük sıcaklıktır. Kaynağından bağımsız olarak tüm biyodizel yakıtları, dizel yakıtlarından daha yüksek bulutlanma ve akma noktalarına sahiptir. Bu kötü soğuk akış özelliği, yaygın biyodizel kullanımına karşı en kritik engellerden biridir [42].

Biyodizelin sahip olduğu bu özellik, katalizör türü ve reaksiyon koşullarından bağımsızdır. Biyodizelin akma noktası, yağdaki doymuş yağ asitlerinin miktarına bağlıdır [49]. Viskozitede meydana gelen bir artış veya yağın yapısında bulunan mumun kristalleşmesi akışın kesilmesine sebep olabilmektedir. Akma noktası ayrıca katılaşma veya donma noktası olarak da ifade edilebilir [32], [38].

Biyodizelin yağlı asit bileşimi, soğuk akış özelliklerini büyük ölçüde etkiler. Bir biyodizel yakıtının donma noktası, karbon zincirindeki artan karbon atomlarıyla birlikte artar ve artan çift bağlarla azalır. Bunun sonucunda büyük miktarlarda doymuş yağ asitleri bulunan hammaddelerden elde edilen biyodizelin daha yüksek bulutlanma ve akma noktalarına sahip olması beklenen bir sonuçtur.

2.5.4 Yağ Asidi Metil Ester İçeriği

Yağ asidi metil ester içeriği diğer maddelerin varlığını belirlemek amacıyla kullanılan önemli bir parametredir. Bunun yanında bu terim birçok durumda biyodizelin yasal tanımını karşılamaktadır. Saf biyodizel örneklerindeki düşük ester miktarı uygun olmayan reaksiyon koşullarından veya orijinal yağ kaynağı içerisindeki çeşitli minör bileşenlerden kaynaklanmaktadır. Sabunlaştırılamaz maddenin yüksek konsantrasyonu limit altında değerlere yol açabilir. Bu bileşiklerin çoğu, nihai ürünün damıtılması sırasında uzaklaştırılırken, damıtılmış alkil esterler, genellikle, damıtılmamış alkil esterlerden daha yüksek ester içeriği gösterirler [38].

2.5.5 Alevlenme Noktası

Alevlenme noktası, bir ateşleme kaynağı etki ettiğinde, uçucu bir maddenin buharının tutuşabileceği en düşük sıcaklıktır. Biyodizelin en önemli özelliklerinden biri yüksek parlama noktasıdır çünkü parlama noktası yakıtın depolanması ve emniyetiyle ilgilidir [32], [40].

Biyodizelin parlama noktası yakıtın yapısında bulunan metanol miktarından önemli ölçüde etkilenir. Biyodizel içindeki metanol miktarı %5 artarsa, biyodizel için parlama noktası yaklaşık 52°C azalır [16]. Yağdan elde edilen yakıtlar için parlama noktası 52°C iken ASTM D6751-2 standardına göre parlama noktasının 132°C'den yüksek olduğu bildirilmiştir. Birçok araştırmada, biyodizellerin parlama noktasının ASTM D6751 standardındaki tahmini parlama noktasından daha yüksek olduğu ve 160°C ile 200°C arasında değiştiği rapor edilmiştir [44], [50].

2.5.6 Setan Sayısı

Setan sayısı bir yakıtın ateşleme kalitesinin bir ölçüsüdür ve bir benzinli yakıtın oktan sayısının tersidir. Setan sayısı yakıt kalitesinin birincil göstergesi olduğu gibi kendinden tutuşma özelliğini de açıklar. Bir dizel yakıtın vuruntu eğiliminin ölçüsü olarak kullanılabilir. Setan sayısı, enjeksiyonun başlangıcı ile yanmanın başlaması arasındaki zaman olan ateşleme gecikme süresine ilişkindir. Setan sayısı arttıkça, ateşleme gecikmesi azalır ve ana yanma fazı (difüzyon kontrollü yanma) artar. Uzun süreli ateşleme gecikmesi, dizel vuruntusuna neden olduğundan kabul edilemez. Setan sayısı, soğuk motorun çalıştırılmasını ve bundan sonra beyaz duman ve gürültü emisyonlarını da etkisiz hale getirebilir.

Düşük setan sayısı gibi, çok yüksek setan sayısı da elverişsizdir. Bir dizel yakıtın setan sayısı çok yüksekse, bu yakıt enjektöre yakın bir mesafede ateşlenecek ve enjektörün aşırı derecede ısınmasına neden olacaktır. Yoğun ısınmanın getirisi olarak, enjektörün içindeki yanmış yakıt parçacıkları enjektör başlığını tıkayabilir. Bu sebeple, dizel yakıtının setan sayısı 65'den yüksek olmamalıdır [51], [42].

Zincir uzunluğu arttıkça, dallanma ve doymamışlık azalmakta, setan sayısı artmaktadır Bu kimyasal yapılar ısıl değeri de arttırır, bu nedenle setan sayısının viskozite ve ısıl değer

ile artma eğilimi vardır. Biyodizel, dizel yakıtla karşılaştırıldığında daha yüksek bir setan sayısına ve daha küçük ateşleme gecikmesi sürelerine sahiptir. Uzun karbon zincirli hammaddelerden elde edilen biyodizel yakıtlarıyla birlikte yağlar veya atık gresler gibi daha doymuş yağ asitlerinden üretilen bitkisel yağlardan üretilen biyodizellerden daha yüksek setan sayılarına sahiptir. Bu fark yanma olayını belirgin biçimde etkileyebilir [52], [42].

2.5.7 Diğer Özellikler

Yanma Isısı: Yanma ısısı, yakıtın uygunluğunu gösteren bir başka yakıt özelliğidir. Sadece karbon, hidrojen, oksijen, azot ve kükürt unsurlarını içeren bir yakıtın sabit hacminde yanma ısısı (ısıtma değeri), birim miktarda yakıtın sabit hacimde oksijen ile yakıldığında ortaya çıkan ısı miktarıdır. Isıtma değerinin ölçüm birimleri kJ/kmol, kJ/kg'dır. Yanma hacmi ısısı, yani birim yakıt hacmi başına yanma ısısı, yanma kütle ısısının yakıt yoğunluğuyla (birim hacim başına kütle) çarpımı ile hesaplanabilir. Yanma kütlesi ısısından ziyade hacimsel yanma ısısı, dizel motorlar gibi hacim dozlu yakıt sistemleri için önemlidir [44].

Yağ esterleri ve triasilgliserollerin yanma ısısı, C_8-C_{22} yağ asitleri ve esterleri için yaklaşık 1300 kg/m^3 ile yaklaşık 3500 kg cal/mol aralığındadır. Yanma ısısı zincir uzunluğuyla birlikte artar [53].

İyot Sayısı: İyot değeri biyodizeldeki çift bağ sayısını ölçer ve doymamışlığı gösterir. İyot değeri veya iyot sayısı, oksidasyona kararlılıklarını değerlendirmek için biyodizel kalite standartlarında tanıtılmıştır [54].

İyot değeri, iyot ikili bağlara eklendiğinde g iyot/100 g olarak bir biyodizel örneğinde ölçülen yağ asitlerinin toplam doymamışlığının bir ölçümüdür.

Yüksek iyot numarasına sahip bir biyodizel hava ile temasında kolayca okside olur. İyot değeri biyodizel üretiminde kullanılan hammaddelerin doğasına ve ester bileşimine bağlıdır. Bu nedenle iyot numarası, Avrupa ve Japonya'da 120, ısıtma yağı olarak kullanılan biyodizel için Avrupa'da 130, Güney Afrika'da 140 olarak sınırlandırılmıştır. Brezilya ve ABD'de herhangi bir sınırlama yoktur. Avustralya ve Hindistan'da kalite standardına dahil değildir. Yüksek iyot numarasına sahip biyodizel, enjektör

memelerinde, piston segmanlarında ve segman oluklarında polimerize olma ve birikme eğilimi gösterir. Polimerizasyon eğilimi, yağ asitlerinin doymamışlığına bağlı olarak artar [44].

Oksidasyon Kararlılığı: Biyodizelin bir diğer önemli parametresi oksidasyon kararlılığıdır. Bu özellik yakıtın uzun süre depolamada oksidasyona karşı direncini gösterir. Genellikle, hava varlığı, yüksek sıcaklık veya metal varlığı gibi faktörler oksidasyonu kolaylaştırır. Biyodizelin kalitesi, depolama sırasındaki oksidasyondan (hava ile temas halinde olması) ve hidrolitik bozunmadan (suyla temas halinde) etkilenebilmektedir. Bu iki süreç, biyodizelin oksidatif stabilitesi ve hidrolitik stabilitesi olarak karakterize edilebilir. Biyodizel oksidasyonu dağıtım sırasında veya araç yakıt sistemi içinde beklerken meydana gelebilir. Biyodizelin kararlılığı ile ilgili iki önemli konu: uzun süreli saklanma kararlılığı ve motorun yakıt sisteminde devirdaimi sonucu meydana gelen yüksek sıcaklık ve yüksek basınçlardaki kararlılığıdır [48].

Oksidasyon kararlılığı, oksidasyon üzerinde çok güçlü bir katalizör etkisine sahip olduğu için bakır şerit ile belirlenir. Olağan sıcaklıklarda oksidasyon meydana geldiğinde, başlangıçtaki ürünler hidroperoksitlerdir. Oksidasyon devam ederken, peroksitler bölünebilir ve hoş olmayan kokular üreten aldehitleri, ketonları ve kısa zincirli asitleri oluşturabilir. Oksidasyon sonunda yapışkan ürünlerin oluşumu nedeniyle yakıt özelliklerini kötüleştirir. Bu oluşan ürünler tamamen yanmaz, yanma odasında karbon birikimi ve yağlama yağının kalınlaşmasına sebep olur [8]. Üstelik oksidasyona girdikçe, biyodizel daha viskoz hale gelir ve onun setan sayısı yükselir. Bu nedenle oksitlenmiş biyodizel, oksidize edilmemiş olana göre daha erken yanmaya başlar ve NO_x emisyonu artar [44].

Biyodizel yakıtının kimyasal yapısı oksidasyon reaksiyonunda önemli bir faktördür. Oksidasyon, zincirlerdeki çift bağların varlığından kaynaklanmaktadır yani çoklu doymamış yağ asitleri bakımından zengin hammaddeler, doymuş veya tekli doymamış yağ asitleri bakımından zengin hammaddelere göre oksitlenmeye çok daha duyarlıdır [55].

Su ve Sediman İçeriği: Su içeriği, biyodizel yakıt için bir saflık göstergesidir. Su spesifikasyonunu 500 ppm'in (%0,050) altına düşürmek için biyodizel suyla yıkandıktan

sonra kurutulmalıdır. Biyodizel üretici tarafından düzgün bir şekilde kurutulduğunda bile, su depolama ve taşıma sırasında birikebilir. Biyodizelde biriken nem, motorun yakıt sisteminin metal parçalarını korozif hale getirebilen serbest yağ asidi konsantrasyonunun artmasına neden olur. Biyodizel dizel yakıttan çok daha higroskopikdir yani suyu çeker. Biyodizel, depolama esnasında yüksek sıcaklıklarda suyu emer ve bu emilmiş su düşük sıcaklıklarda çöktürülür. Tekrarlanan süreçlerin ardından, biriken su tankın tabanında tortulaşır. Biyodizelin içindeki su mikrobiyal büyümeyi ve sedimanların oluşumunu kolaylaştırır. Su ve tortu içeriğini ölçmek için, 100 mL'lik seyreltilmemiş bir yakıt numunesi, 21 ile 32 °C'de 10 dakika süreyle 800'lük bir bağıl santrifüj kuvveti ile santrifüjlenir. Santrifüjden sonra, santrifüj tüpünün ucuna yerleşen su ve tortu hacmi, en yakın 0,005 mL' ye göre okunur ve su ve tortu hacim yüzdesi olarak rapor edilir [44].

Sülfatlanmış Kül İçeriği: Sülfatlı kül inorganik metalik bileşiklerinden oluşan külün ölçüsüdür. Biyodizelin yakılmasından sonra, CO_2 ve H_2O'ya ek olarak, yanmamış hidrokarbonlar ve inorganik safsızlıklardan (örneğin, metal saflığı) ötürü oluşan bir miktar kül oluşur [44]. Kül içeriği, aşındırıcı katılar ve katalizör kalıntıları gibi inorganik kirletici maddelerin miktarını ve yakıtta bulunan çözünür metal sabunlarının konsantrasyonunu tarif eder. Metalik kül çok aşındırıcıdır ve silindir duvarlarının ve piston segmanının aşınmasına neden olabilir [38].

Asit Değeri: Nötralizasyon sayısı veya asit sayısı olarak da adlandırılan asit değeri, bir gram numunedeki asidik bileşenleri nötralize etmek için gereken miligram cinsinden potasyum hidroksit kütlesidir. Asit değeri tayini, bir biyodizel bileşiminde asit parçalarının varlığını ölçmek için kullanılır. Bir başka ifadeyle asit değeri üretilmiş bir yakıtta kalan tepkimeye girmemiş asit miktarını ölçer ve aynı zamanda oksitlenmiş yakıtın bir göstergesidir [56].

Biyodizelde muhtemelen bulunabilen asidik bileşikler üretim sürecinden gelen artık mineral asidi, esterlerin hidroliz işleminden veya hidroliz sonrası işlemden kalan artık yağ asitleri ve oksitleme yan ürünlerinin diğer organik asitlerdir. Bu parametre, serbest yağ asitleri içeriğinin direkt bir ölçümüdür, buradan hareketle yakıtın paslanması, filtrenin tıkanması ve biyodizelde su varlığı hakkında bilgi verir. Düşük sıcaklıklarda çok yüksek

miktarlarda serbest gliserin yakıt filtresi tıkanıklığına ve yakıt pompası problemlerine yol açabilir. Bu parametre biyodizelin tazeliğini ölçmek için de kullanılabilir. Uzun süreli depolamadan sonra oksitlenen yakıt muhtemelen daha yüksek bir asit değerine sahip olacaktır [44].

Karbon Kalıntısı: Karbon kalıntısı, yakıtın yeterli hava miktarının bulunmadığı yüksek bir sıcaklığa ısıtılmasıyla oluşan karbon miktarının yüzdesidir. Yanma odasındaki karbonlu birikintilerin miktarının bir ölçüsüdür [57]. Motor yanma odasında kirliliklerin ve birikintilerin varlığına işaret eder ve aynı zamanda gliseridlerin, serbest yağ asitlerinin, sabunların ve transesterifikasyon reaksiyonu kaynaklı katalizör artıklarının bir göstergesidir. Karbon kalıntı miktarı, biyodizelin kalitesini etkileyen önemli bir parametredir [44].

Bakır Şerit Korozyonu: Yağlar, değişen miktarda sülfür ve kükürt bileşiklerini içerir. Bakır şerit korozyon testi göreceli olarak aşındırma derecesini değerlendirmek için kullanılan bir ölçüttür ve aynı zamanda kükürt bileşiklerinin varlığını gösterir. Bakır şerit korozyonu biyodizelin, üretim işlemi sırasında reaksiyona girmeyen maddelerden türetilen yağ asitlerinin aşındırıcı varlığının bir göstergesidir [44], [57].

Sülfür İçeriği: Yakıt ve yağda karbon ve hidrojenden sonra en önemli bileşen kükürttür. Kükürt, temas ettiği çelik yüzeylerde aşındırıcı bir etkiye sahiptir. Yüksek sülfür miktarı, düşük sıcaklıkta dizel motorlarda sorun yaratmaktadır. Yakıtta bulunan kükürt içeriği, özellikle egzoz borularında ve hava susturucusunda kükürt birikimine neden olur. Bu, egzoz gazının içeriğinin bozulmasına neden olur.

2.6 Biyodizel Üretiminde Kullanılabilen Hammaddeler

Yenilebilir ve yenilebilir olmayan bitkisel yağlar, hayvansal yağlar, geri dönüştürülmüş veya atık yağlar, yenilebilir yağ ve süt endüstrilerinin yan ürünleri ve farklı karbon zincir uzunluğuna ve doymamışlık derecesine sahip doymuş veya doymamış diğer yağ asitleri biyodizel üretimi için hammadde olarak kullanılabilmektedir. Kullanılabilirlik, maliyet, yağ kalitesi (kompozisyonu) ve ürün raf ömrü bitkisel yağlar seçilirken göz önünde bulundurulması gereken kriterlerdir.

Fosil rezervlerinin aksine, dünyanın hemen her bölgesinde kendilerine ait bitkisel yağ kaynakları bulunur ve bunlar biyodizel üretimi için kullanılabilir. Biyodizel üretiminde en çok kullanılan yağlar soya, ayçiçek, palmiye, kolza tohumu, kanola, pamuk tohumu ve Jatrofa'dır [2], [5] (Çizelge 2.3).

Çizelge 2.3 Biyodizel üretiminde kullanılan yağ kaynakları [2]

Bitkisel yağlar	Yenilemeyen yağlar	Hayvansal yağlar	Diğer kaynaklar
Soya	Badem	Domuz	Bakteriler
Kolza	Kauçuk	İç yağlar	Algler
Kanola	Babassu	Kanatlı hayvanlar	Mantarlar
Ayçiçek	Somon yağı	Balık	Mikro algler
Buğday	Cumaru		
Hindistan cevizi	Defne yağı		
Sorgum	Jatrophacurcas		
Pamuk	Tütün tohumu		
Yer fıstığı			
Pirinç			
Keten			
Aspir			
Susam			
Palm			

2.6.1 Bitkisel Yağlar

Bitkisel yağlar, çeşitli meyvelerin ve tarım ürünlerinin tohumlarının işlenmesi sonucunda elde edilir. Bitkisel yağların yapısı, petrol bazlı yakıtların sahip olduğu kimyasal yapıya göre daha farklı özellikler göstermektedir. Ürünlerinin yenilenebilir ve çevre dostu olması nedeniyle alternatif yakıtlar olarak bitkisel yağlar yaygın olarak kullanılmaktadır [36].

Bitkisel yağlar dizel yakıtlar gibi doğrudan kullanılamazlar. Bu durumun başlıca sebebi de sahip oldukları yüksek viskozite değeridir. Viskozite değişimleri, günümüzde kullanılan dizel motorlarının enjeksiyon sistemlerinde farklılıklara sebep olmaktadır. Viskozite

değerinin yüksek olması yanma odasındaki yakıtın atomizasyonunun bozulmasına ve sebep olduğu damlacık boyutundaki büyüme nedeniyle de tam yanmanın engellenmesine neden olur [58].

2.6.2 Atık Yağlar

Geri dönüştürülen ve atık yağlar, yenilebilir diğer bitkisel ve hayvansal yağların yağlı asit kompozisyonları için biyodizel üretiminde hammadde olarak kullanılabilir [59]. Yenilebilir bitkisel yağların fiyatları dizel yakıtların fiyatlarına kıyasla daha yüksek olduğundan, atık bitkisel yağlar ve yenilebilir olmayan saf bitkisel yağlar, potansiyel olarak düşük fiyata sahip oldukları için biyodizel kaynakları olarak tercih edilmektedir [2]. Evde kullanılan kızartma yağları, restorant atıklarından elde edilen yağlar, yağ fabrikalarından çıkan atık yağlar biyodizel üretiminde hammadde olarak kullanılabilir. Bu tür atık yağların safsızlıkları ve su içeriği yüksektir. Buna ek olarak, oksidasyon kararlılıkları düşüktür ve doymuş yağ asidi profiline uygundur. Atık yağlar, biyodizel üretiminde kullanılmadan önce mutlaka filtrelenmelidir. Bu yağların hammadde olarak kullanılması sonucunda elde edilen biyodizellerin viskoziteleri, yapısında bulunan karbon kalıntıları ve soğuk akış özellikleri saf yağlardan elde edilen biyodizele oranla iyi değildir [60].

2.6.3 Hayvansal Yağlar

Kemiklerden elde edilen yağlar ve kuyruk yağları biyodizel üretimi için alternatif hammaddeler olarak kullanılabilmektedir. Bu yağlar sıvı hale getirildikten sonra yapılarında bulunan gliserin ayrılır. Yüksek doymuş yağ asidi miktarı sebebiyle hayvansal yağlar oda sıcaklığı koşullarında katı halde bulunurlar [2]. Bu özellikler, hayvansal yağların doğrudan yakıt olarak kullanılmasını imkânsız hale getirmektedir [32], [36].

2.7 Biyodizelin Çevresel Etkileri

Biyodizel, yenilenebilir hammaddeler kullanılarak üretilen ve sürdürebilir enerji özelliğine sahip alternatif bir yakıttır. Biyodizel çevre dostu ve çevreyle uyumludur. Çünkü doğada çok kısa sürede %99,6'ya kadar biyolojik olarak parçalanabilmektedir.

Yapılan araştırmalara göre biyodizelin %95'i 28 günde suda bozunabilmektedir. Bununla birlikte dizelin yalnızca %40'ı bu süre zarfında bozunmaktadır [24].

Biyodizel, atık bitkisel yağlardan ve hayvansal yağlardan üretilebilir. Bu nedenle biyodizel üretimi, atıklardan gelen enerjiyi geri kazanmada büyük önem taşımaktadır. Bu durumdan ötürü biyodizel çevre dostu yakıt olarak adlandırılır.

Biyodizel, dizel yakıttan daha düşük emisyonlara sahiptir. Biyodizel ve biyodizel-mazot karışımları yakıt olarak kullanılması CO, HF, SO_x ve CH_4 emisyonlarında azalmalara, NO_x ve HC emisyonlarında ise artışlara sebep olmaktadır [37]. Buna ek olarak biyodizel kükürt içermez.

Sera gazları içerisinde büyük bir paya sahip olan karbondioksit, küresel ısınmaya neden olur. CO_2' in yanısıra hidrokarbonlar, kloroflorokarbonlar, SO_x, metan ve NO_x gibi yanma sonucunda ortaya çıkan gazların da artması sera etkisini hızlandırmaktadır. Bununla birlikte biyodizel, karbon döngüsünü hızlandırdığı için sera etkisini azaltır.

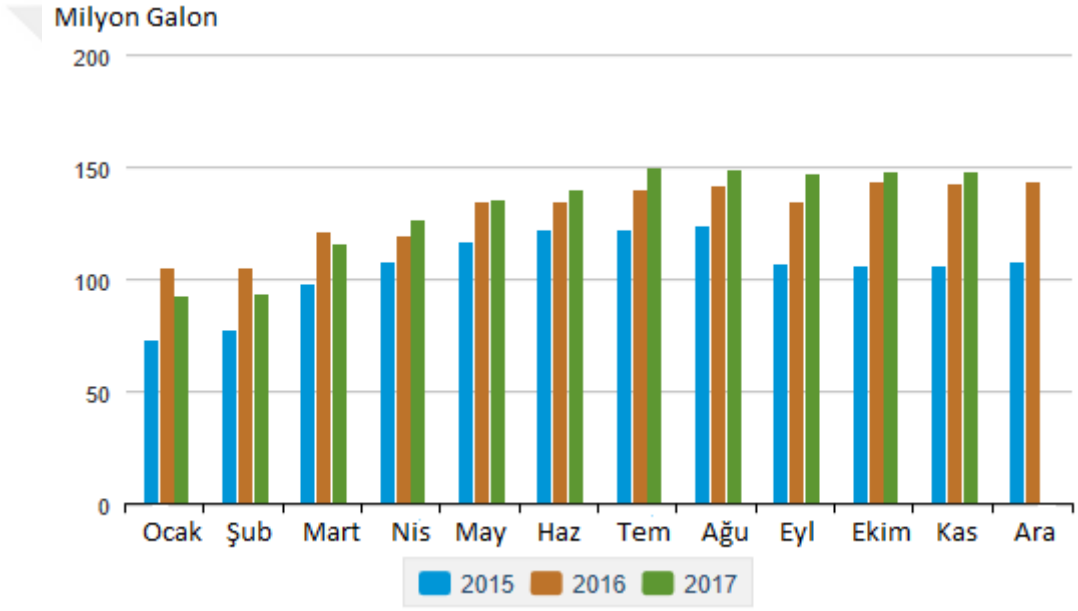
Dizelin ozon tabakası üzerindeki olumsuz etkileri biyodizele göre daha yüksektir. Biyodizel yakıtlarında asit yağmuruna neden olan kükürt bileşeninin oranı daha düşüktür. Bunların yanında biyodizelin su ekolojisi üzerinde de herhangi bir toksik etkisi yoktur.

2.8 Dünya'da ve Türkiye'de Biyodizel

2.8.1 Dünya Biyodizel

Alternatif enerji üzerine yapılan çalışmalar incelendiğinde ilk biyodizel üretiminin 1983 yılında Avusturya'da gerçekleştirildiği görülmektedir. 1994 yılında ortaya çıkan petrol krizi alternatif enerji kaynaklarına olan ilgiyi arttırmış ve bu konuda yapılan çalışmaları hızlandırmıştır. 1994 yılında Mureck'deki ilk sanayi tesisinin kurulması ile başlayan süreç, Hollanda ve İngiltere gibi diğer Avrupa ülkelerinin de biyodizel üzerine çalışmalar yapmaya başlamalarıyla devam etmiştir. Özellikle 2000 yılında ham petrol fiyatlarında meydana gelen artış biyodizele olan ilgiyi arttırmış ve bu konu üzerine yapılan yatırımları oldukça yükseltmiştir [29], [36].

2025 yılında toplam enerji tüketiminin %25'ini 25x25 sloganıyla yenilenebilir enerjiden karşılamayı ve bu yönde projeler geliştirmeyi amaçlayan ABD, biyodizel konusunda kendi ulusal sistemini de kurmuştur. ASTM-6751 standardı ulusal bir bitkisel yağ olan soya yağı için geçerli yayınlanan ilk standarttır. Yayınlanmış olan bu ilk standart AB standartına göre daha basittir ve sadece piyasada uygulanabilen biyodizel yakıt spesifikasyonlarına sahiptir. Bununla birlikte, bu standartların yaygınlaştırılması, güncel şartlara göre geliştirilmesi ve biyodizel üreticilerinin standartlara adaptasyonu için 10 yıllık bir geçiş süreci başlatılmıştır. Ancak yine de standartların uygulanması kesin şartlarla bağlayıcı nitelikte değildir. ABD'nin 2014-2016 yılları arasında aylık ürettiği biyodizel miktarı Şekil 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.1 ABD'nin aylık biyodizel üretimi [61]

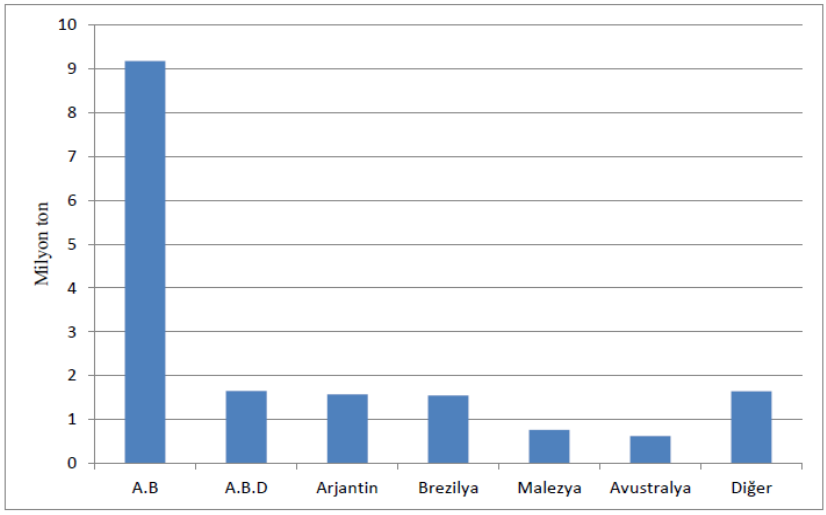
Malezya, dünyanın en büyük palmiye yağı ihracatına ve önemli petrol rezervlerine sahip bir ülkedir. Ülkenin etrafına biyodizel üretiminde kullanılmak üzere palmiyelerin dikilmesi için vatandaşlara büyük kolaylıklar sağlanmış ve 73 şirkete biyodizel yatırımları için yatırım lisansı verilmiştir. Böylece, kendi yerel yakıtına sahip olan Malezya, başka ülkelere bağlı olmaksızın ülke için gerekli enerjisini üretebilmekte ve aynı zamanda diğer ülkelere ürettiği yakıtı ihraç ederek ekonomisini hızla geliştirmektedir.

Brezilya, % 80'lere varan biyoetanol oranı ile inanılmaz bir başarı elde ederek bunu geliştirmiş ve daha sonra biyodizel yatırımına geçiş yapmıştır. Ülke, soya ve soya

yağından biyodizel üretimini geliştirmiş, bunun yanında alternatif hammadde elde etmek amacıyla palmiye dikimleri yaptırmıştır.

Hindistan, ekolojisi için uygun olan Jotropha bitkisi üzerinde yoğunlaşmıştır. Mevzuatını ve araştırmalarını bu hammadde üzerinde yoğunlaşarak düzenlemiştir. Çin ise kendi kaynakları için ulusal biyoyakıt politikasına bağlı kalmış, diğer ülke etkilerine karşı kendini kapalı tutmuştur [31].

2014 yılı itibariyle dünya üzerinde üretilen biyodizel miktarı 17,8 milyon ton olarak belirlenmiştir. Biyodizel üretiminin ülke bazında dağılımı Şekil 2.2'de gösterilmektedir.



Şekil 2.2 Biyodizel üretiminin ülkelere göre dağılımı [31]

Almanya, birçok alanda olduğu gibi biyoyakıt ve biyodizel üretiminde de AB ve dünyada oldukça önemli bir konuma sahiptir. Ülke, 2007 yılından bu yana, biyoyakıtlarda kademeli vergi uygulamaya başlamıştır. Buna karşın tarımda vergi muafiyeti getirmiş ve enerji tarımını desteklemiştir. İzledikleri enerji politikası sayesinde her yıl biyodizel üretiminde milyonlarca ton artış sağlanmıştır.

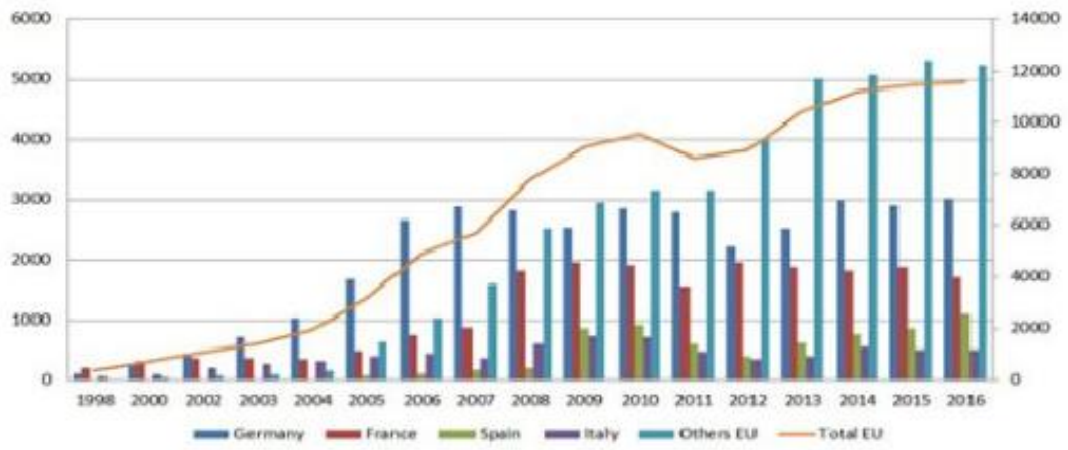
Fransa'nın yıllık biyodizel üretimi ise yaklaşık olarak 450.000 ton olarak belirlenmiştir. Sahip oldukları birçok önemli otomobil şirketinin yanı sıra, biyodizel üretimini arttırmaya çalışan petrol şirketleri tarafından da alternatif yakıtların kullanımı desteklenmiştir.

Avusturya, Avrupa'daki diğer ülkelerin aksine biyodizel öncülüğünden yoksun kalan bir ülkedir. Ancak Almanya ile ortaklaşa yapılan program ve ihracat çerçevesinde şuan için 100.000 ton/yıl olan biyodizel üretim değerini her yıl arttırmaktadır.

Biyodizel üretiminin teşvik edildiği bir diğer ülke ise İtalya'dır. İtalya, 100.000'den fazla nüfusa sahip yerleşim alanlarındaki belediye araçlarında biyodizel kullanımına başlamıştır. Toplu taşımada biyodizel kullanımını yaygınlaştırmak için ülke çalışmalarını hala sürdürmektedir. Bunun yanında, biyodizelin konut ısıtma amaçlı kullanımı da desteklenmektedir.

Belçika, diğer ülkelerdeki gelişmeleri de dikkate alarak araçlarda %100 oranında biyodizel kullanılmasına izin vermiştir. Çek Cumhuriyeti ve İspanya, biyodizel üretimi açısından büyük gelişmeler kaydetmiştir. Yunanistan da birçok ülke gibi kanunda biyodizel üzerinden vergi almayacağını ve teşviklerin devam edeceğini ilan ederek ülkede biyodizel kullanımını yaygınlaştırmak için çalışmalar yapmıştır. [31].

1996-2016 yılları arasında üretilen biyodizel miktarlarının ülkeler göre dağılımı Şekil.2.3'de gösterilmiştir.



Şekil 2.3 AB Biyodizel üretimi-ana üreticiler [31]

AB Komisyonu, dizel yakıt kullanımının azaltılmasını ve biyodizel üretiminin yayınlaştırmasını önermekte ve yaygınlaşması için teşvik etmektedir. Yapılan istatistikler göz önüne alındığında biyodizel üretim oranlarının 2020 yılında %20'ye ve 2030 yılında da %30'a yükselmesi öngürülmektedir [61].

2.8.2 Türkiye'de Biyodizel

Biyodizel ile ilgili ilk çalışmalar 1934 yılında Mustafa Kemal ATATÜRK tarafından "Bitkisel Yağların Tarım Traktörlerinde Yakıt Olarak Kullanımı" adı altında Atatürk Orman

Çiftliği'nde gerçekleştirilmiştir. Savaş ve benzeri durumlarda enerji ile ilgili yaşanabilecek sıkıntılar düşünülmüş ve yerel kaynaklar kullanılarak dışa bağımlı olmadan bu sıkıntıların giderilmesi hedeflenmiştir. Tüm bu sebepler ülkemizde biyodizel üretiminin temelini oluşturmuştur. Biyodizel ile ilgili olarak ilk çalışmaların Avrupa Birliği'nden önce ülkemizde yapılması oldukça olumlu bir gelişme olmasına rağmen ilerleyen zamanlarda gereken gelişmelerin gösterilememesi bu konuda Türkiye'yi Avrupanın gerisine düşürmüştür. 1934 yılından uzun süre sonra 1998 yılında Bursa'da küçük bir işletmede ticari üretime başlanmıştır. Enerji temininde yaşanan sorunlar, petrol piyasasında yaşanan krizler ve dışarıya olan bağımlılık zamanla ülkemizde de enerji konusunda alternatif olanakların araştırılması gerekliliğini ortaya çıkarmıştır. Asıl olarak Türkiye, 2000'li yılların başında biyodizel sektöründe yer almaya başlamıştır. Şu anda Türkiye, biyodizel üretim kapasitesi dikkate alındığında Almanya'nın hemen gerisindedir. Ülkemizdeki biyodizel üretiminin dağılımı Şekil 2.4'de gösterilmektedir.



Şekil 2.4 Türkiye'de biyodizel üretimi [62]

Hızlı gelişen dizel teknolojisinin benzinli araçlarla rekabet edebilir duruma gelmesi ve biyodizelin dizel yakıta oranla daha düşük fiyata sahip olması biyodizelin ülkemizdeki hızlı gelişiminin nedenleri arasında yer almaktadır [63].

Biyodizel üretiminde ortaya çıkan maliyetin büyük bir çoğunluğunu üretimde kullanılan hammaddeler oluşturmaktadır. ÖTV uygulamasının getirilmesiyle biyodizel üretiminin yapılan maliyetleri karşılamadığı üreticiler tarafından özellikle belirtilmiş ve bu konuda

önlem alınması beklenmiştir. Gerekli önlemler alınamadığı için hali hazırda ülkemizde biyodizel sektörü duraklamış durumdadır. Yaşanan ekonomik zorluklar nedeniyle birçok üretici lisanslarını iptal ettirmiş, lisansı aktif olan yatırımcılar ise üretimi durdurma seviyesine gelmiştir. Ülkemizde 2012 yılı itibari ile 34 adet biyodizel üretimi için İşletme Lisansı almış tesis bulunmaktadır. EPDK tarafından bu tesislerin toplam biyodizel üretim kapasitelerinin 561.217 ton olduğu bildirilmiştir [64].

Türkiye'de; biyodizel üretim kapasitesi, Avrupa Birliği içindeki konumu, kaynakların biyodizel üretiminde kullanımı, biyodizel standardı, biyodizelin yasal mevzuatları, biyodizel üretim tesislerinin ve yöntemlerinin yeterliliği, üretim sonrası satış koşulları ile ilgili belirsizlikler ve çelişkiler mevcuttur [65].

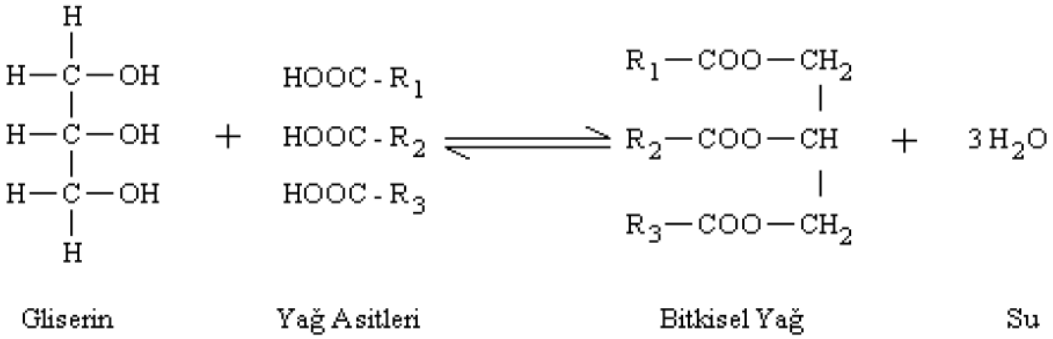
BÖLÜM 3

LİPİDLER VE YAKIT ÖZELLİKLERİ

3.1 Lipidler

Temel yapısını karbon, hidrojen ve oksijen atomları oluşturan yağlar, bitki ve hayvan dokularında bulunan, biyolojik kaynaklı organik bileşikler olarak tanımlanabilmektedir. Bu tanımı daha da kısaltmak gerekirse, alkollerin organik asitlerle yaptıkları esterlerdir. Yağların temelini oluşturan karbon, hidrojen ve oksijen atomlarının yanı sıra azot, fosfor ve kükürt gibi elementler de bazı yağların yapısına katılabilir. Yağ asitleri yağların temel yapı taşlarını oluşturmaktadır. Kutupsuz bir yapıya sahip olmaları yağların suda çözünmemesine ya da çok az çözünmesine neden olmaktadır. Buna karşın hidrofob (suyu sevmeyen, suda çözünmeyen) yapıya sahip olmalarından dolayı eter, kloroform, benzen, aseton gibi organik çözücülerde çözünebilirler. Yağlar sahip oldukları 9,3 kcal/g enerji değeri ile en yüksek enerji sahibi organiklerdir [66].

Katı ve sıvı yağların neredeyse tamamı, (R-COOH) yapısına sahip yağ asitleri ile üç değerlikli bir alkol olan gliserinin esterleşme reaksiyonu sonucunda oluşan trigliseridlerdir. Yağ asidi ve gliserinin esterleşmesinin kimyasal denklemi Şekil 3.1'de görülmektedir [67].



Şekil 3.1 Gliserinin 3 yağ asidiyle esterleşmesi [67]

Trigliseridler, gıda olarak tüketilen katı ve sıvı yağların sahip oldukları ağırlıklarının %95'ten fazlasını meydana getirmektedir. Geride kalan %5'lik kısmı da serbest yağ asitleri, steroller, mono ve digliseridler, fosfatidler, yağ asitleri, yağda çözünen vitaminler ve diğer maddeler gibi minör bileşikler oluşturur. Yapılarında bulunan yağ asitlerinin çeşitlerine göre trigliseridler basit ve karışık trigliseridler olarak ikiye ayrılırlar. R1, R2, R3 pozisyonlarının hepsinde aynı tür yağ asidi içeren yağ asitlerinin gliserin ile esterleşmesi sonucunda oluşan trigliseridler, basit yağlar olarak tanımlanırlar. Esterleşme reaksiyonuna giren yağ asidi iki veya üç farklı radikal gruptan oluşuyorsa bu tip trigliseridlere "karışık trigliserid" denir. Doğal trigliseridler genellikle, karışık gliserid yapısındadır (Şekil 3.2).

α 1 $CH_2 - COO - R1$

β 2 $CH - COO - R2$

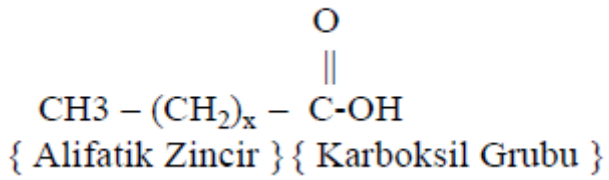
ά 3 $CH_2 - COO - R3$

Şekil 3.2. Karışık gliseridlerin yapısı [67]

Bitkisel yağların yapısında bulunan trigliserid moleküllerinin α-karbon atomlarında doymuş yağ asitlerinin, β (2) pozisyonunda ise doymamış yağ asitlerinin bağlandığı tespit edilmiştir. Bu durum hayvansal yağlarda ise tam tersi şekilde gerçekleşmektedir. Hayvansal yağların kimyasal dizilişinde dolayı sahip olduğu özellik, yağların sindirilebilirliğine ve erime noktalarına etki etmektedir.

3.1.1 Yağ Asitleri

Yağı meydana getiren iki ana öğeden biri olan gliserol, bütün yağ bitkilerinde aynı yapıya sahip iken, yağ için önemli olan diğer bir öğe yağ asitleri, sahip olduğu radikal gruplara bağlı olarak her bir yağ bitkisinde değişik bir kompozisyonda bulunmaktadır [68]. Genellikle uzun zincir yapısına sahip, alifatik kuyruklu, yapısında karboksil grubu (-COOH) taşıyan çoğunlukla düz bir hidrokarbon zinciri olan yağ asidi, yağın en önemli öğesidir. Her yağ asidinin yapısında bir alkil ve karboksil grup yer alır (Şekil 3.3).



Şekil 3.3 Bir yağ asidinin genel formülü [69]

Çift karbon atom sayısına sahip ve bir karboksil grubu içeren yağ asitleri hâkim yağ asitleri olarak belirlenebilir [70]. Tek karbon sayılı ve dallanmış yapıda yağ asitleri doğada az miktarda bulunmaktadır. Yağ asitleri; hidrokarbon zincirinde bulunan karbon sayısı, karbon atomları arasında bağ çeşidi, çift bağ varsa bulunduğu yeri ve sayısı gibi özellikler bakımından birbirinden ayrılırlar [68].

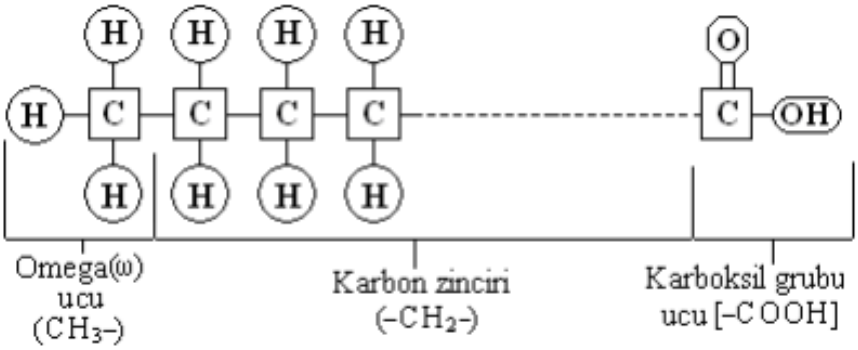
Değişik zincir uzunluğunda ve yapısında olabilen yağ asitleri, trigliseritlerin yapıtaşını oluştururlar. Kompleks yağların göstermiş olduğu karakteristik özellikler, yapısında bulunan yağ asitlerine ve bu yağ asitlerinin oranlarına bağlıdır. Doğal yağlarda bulunan yağ asitleri doymuş ve doymamış yağ asitleri olmak üzere 2 şekilde sınıflandırılır.

3.1.2 Doymuş Yağ Asitleri

Doymuş yağ asitleri, hidrokarbon zincirlerinde çift bağ bulunmayan ve dallanmamış bir yapıya sahip olan yağ asitleridirler. Genel formülleri C_n-H_{2n}-O_2 şeklinde değişen doymuş yağ asitlerinin yapılarında bulunan karbon atomu sayısı 4 ile 38 karbon arasında değişir. Doymuş yağ asitleri, 4 karbon atomundan başlar ve 8 karbon atomuna kadar oda sıcaklığında sıvı halde bulunurlar. Bu yağ asitleri su buharı ile uçtukları için uçucu yağ asitleri olarak tanımlanabilirler. Daha fazla karbon atomuna sahip olanlar ise katıdır. Doymuş yağların sahip oldukları yoğunluklar molekül ağırlıkları artışına bağlı olarak

azalma gösterirlerken, viskozitelerinde ve kırılma indislerinde artış meydana gelir. Çift bağlar veya hidrojen dışında başka hiçbir fonksiyonel doymuş yağ asitlerinin zincirlerinde bulunmaz [71].

"Doymuş" terimi yağ asidinin karboksil grubundaki karbon hariç diğer karbonlara olabildiğince çok hidrojen bağlanmış olduğunu belirtir (Şekil 3.4).



Şekil 3.4 Doymuş yağ asidinde bulunan gruplar [71]

Başlıca doymuş yağ asitleri ve bulundukları gıdalar Çizelge 3.1'de verilemektedir.

Çizelge 3.1 Başlıca doymuş yağ asitleri ve bulundukları gıdalar [71]

Yağ Asidinin Adı	Kapalı Formülü	Donma Noktası	Bulunduğu yer
Bütirik Asit	$CH_3\ (CH_2)_2\ COOH$	-7,9	Tereyağı, palm yağı
Kaproik Asit	$CH_3(CH_2)_4\ COOH$	-3,4	Süt yağı, koka yağı
Kaprilik Asit	$CH_3(CH_2)_6\ COOH$	16	Süt yağı, palm yağı
Kaprik Asit	$CH_3(CH_2)_8\ COOH$	31,3	Süt yağı, palm yağı
Laurik Asit	$CH_3(CH_2)_{10}\ COOH$	43,5	Süt yağı, defne ve palm yağı
Miristik Asit	$CH_3(CH_2)_{12}\ COOH$	54,4	Hayvansal yağlar, koka yağı
Palmitik Asit	$CH_3(CH_2)_{14}\ COOH$	62,9	Tüm yağlar
Stearik Asit	$CH_3(CH_2)_{16}\ COOH$	69,6	Hayvansal yağlar
Arasidik Asit	$CH_3(CH_2)_{18}\ COOH$	75,3	Yer fıstığı yağı
Behenik Asit	$CH_3(CH_2)_{20}\ COOH$	79,9	Yer fıstığı yağı, hardal yağı
Lignoserik Asit	$CH_3(CH_2)_{22}\ COOH$	84,2	Yer fıstığı yağı, kolza yağı

3.1.3 Doymamış Yağ Asitleri

Hidrokarbon zincirinde bir veya daha fazla çift bağ bulunduran yağ asitleri doymamış yağ asitleri olarak adlandırılır. Doymamış yağ asitlerinin özellikleri yapılarında bulunan çift bağların sayısına ve konumlarına göre çeşitlilikler göstermektedir.

Doymamış yağ asitlerinin formül yapısı genel olarak $C_nH_{2(n-a)}O_2$ şeklindedir. Doymamış yağ asitleri yapılarında yer alan çift bağlardan dolayı, doymuş yağ asitlerine oranla daha reaktif bir yapı gösterirler. Yağ asitleri üzerine yapılmış olan araştırmalar, doymamış yağ asitlerinin izomerizasyon ve polimerizasyon tepkimelerine daha yatkın olduklarını göstermiştir. İzomerizasyon ve polimerizasyon tepkimelerine olan bu yatkınlık yağ asidinin yapısında bulunan çift bağ sayısına göre artış göstermektedir [72].

Doğada bulunan bütün doymamış yağ asitleri de, zincir yapıların dallanma tespit edilmediği sürece, çift sayıda karbon atomu içerirler ve aynı sayıda karbon atomuna doymuş yağ asitlerine oranla daha yüksek çözünürlüğe sahiptirler. Diğer taraftan bazı konjuge yapıdaki yağ asitleri ile trans formdaki yağ asitleri dışındaki doymamış yağ asitlerinin sahip olduğu erime ve donma noktaları, aynı zincir uzunluğuna sahip doymuş yağ asitlerine oranla daha düşüktür. Buna karşın kaynama noktaları ile buhar basınçlarında önemli bir farklılık söz konusu değildir. Bu özelliklere ek olarak doymamış yağ asitlerinin yoğunlukları ve kırılma indisleri, aynı zincir uzunluğundaki doymuş yağ asitlerine kıyasla daha yüksektir. Başlıca doymuş yağ asitleri Çizelge 3.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.2 Başlıca doymamış yağ asitleri [71]

Adı	Kapalı Formülü	Çift Bağ Sayısı	Bulunduğu Yer
Kaproleik asit	C_9H_{17}-COOH	1	Tereyağı
Lauroleik asit	$C_{11}H_{21}$-COOH	1	Deniz hayvanları yağı
Miristoleik asit	$C_{13}H_{25}$-COOH	1	Balık yağı
Palmitoleik asit	$C_{15}H_{29}$-COOH	1	Balık yağı, tereyağı
Oleik asit	$C_{17}H_{33}$-COOH	1	Birçok bitki ve hayvan yağı
Linoleik asit	$C_{17}H_{31}$-COOH	2	Keten, ceviz, ayçiçeği yağları
Linolenik asit	$C_{17}H_{29}$-COOH	3	Keten ve soya yağları

3.1.3.1 Tekli Doymamış Yağ Asitleri

Tekli doymamış yağ asitleri ya da diğer bir deyişle monoenoik yağ asitleri yapılarında bir çift bağ içeren yağ asitleridir. Bu grubun en önemli üyeleri daha çok deniz hayvanları yağları için karakteristik bir bileşen olan palmitoleik asit (C16:1) ve neredeyse bütün doğal yağların yapısında yer alan oleik asittir (C18:1). Bunların yanında zeytinyağı, fındık ve kanola yüksek miktarda tekli doymamış yağ asitleri içeren yağlardandır [73].

3.1.3.2 Çoklu Doymamış Yağ Asitleri

Çoklu doymamış yağ asitleri ya da polyenoik yağ asitleri olarak adlandırılan yağ asitleri ise yapılarında birden fazla çift bağ içeren yağ asitleridir. Çoklu doymamış yağ asitleri beslenme bakımından oldukça önemli olan temel yağ asitleridir ve F vitamini olarak da isimlendirilmektedir. Bu gruba örnek en önemli yağ asitleri; linoleik (C18:2), linolenik (C18:3) ve araşhidonik (C20:4) yağ asitleridir [72].

3.1.4 Yapılan Çalışmada Kullanılan Yağ Asitleri

Yapılan çalışmada yağ asidi olarak stearik asit, oleik asit, kaproik asit ve laurik asit kullanılmıştır. $CH_3(CH_2)_{16}COOH$ formülüyle gösterilen stearik asit, doymuş bir yağ asididir. Genellikle hayvan ve bitkilerden elde edilen katı-sıvı yağlarda, ekseriya gliserid stearin şeklinde bulunur ve uzun zincirli alkol esterleri, mum olarak bilinmektedir [74]. Oleik asit ($C_{17}H_{33}COOH$), doğada fındık, ayçiçek, zeytin gibi birçok bitki yağında ve hayvansal yağlarda gliserin esteri şeklinde bulunan doymamış bir yağ asididir. Kaproik Asit C_5H_{11}-COOH formülüyle gösterilir ve süt yağında % 2 civarında, koko yağında % 1'den az, palm çekirdeği yağında % 1,5 'e kadar bulunur. Kaproik asit bütil asetik asit, heksanoik asit, n-heksanoik asit, n-heksilik asit, pentil formik asit de denilen renksiz, sıvı bir doymuş yağ asididir. Laurik Asit ($C_{12}H_{24}O_2$), 12 karbon atomuna sahip doymuş bir orta zincirli yağlı asittir. Laurik asit doğal olarak çeşitli bitki ve hayvan yağ ve yağlarında bulunur ve hindistan cevizi yağı ve hurma çekirdeği yağının önemli bir bileşenidir [75].

3.2 Yağ Asitlerinin Fiziksel Özellikleri

Yağ asitleri çözünürlük özelliğine bakıldığında, organik çözücülerde rahatlıkla çözünebildiğini söylemek mümkündür. Kısa zincire sahip yağ asitlerinin suda

çözünmesine rağmen kaproik asit gibi uzun zincirlere sahip olan yağ asitleri suda çözünmez. Bu şekilde uzun zincirli yağ asitleri sadece yağ eritkenlerinde çözünebilmektedir. Bir yağ asidinin geometrik yapısının erime noktasına etkisi vardır. Dallı zincirlerin ve cis çift bağlarının, eşdeğer doymuş zincirlere kıyasla erime noktasını düşürecekleri bilinmektedir. Buna ek olarak, bir yağ asidinin erime noktası, zincirin çift mi yoksa tek sayılı mı olduğuna bağlıdır ve tek sayılı olanların erime noktası daha yüksektir [76].

Karbon atomu sayısı 10'a kadar olan kısa zincirli yağ asitleri düşük sıcaklıklarda sıvı ve uçucu bir halde bulunur. Karbon sayısının artması ile birlikte yağ asitlerinin fiziksel halleri değişir ve vücut sıcaklığında katı hale ulaşır. Yapısında çift bağlar bulunduran yağ asitleri geometrik izomerizm gösterebilirler. Çifte bağın yerine ve çift bağ ekseni etrafındaki radikallerin durumuna göre değişik izomerler meydana gelir.

3.3 Yağ Asitlerinin Kimyasal Özellikleri

3.3.1 Ester Oluşumu

Ester oluşumu, yağ asitlerinin karboksil gruplarının alkoller ile beraber gerçekleştirdiği en önemli reaksiyonlardan birisidir. Meydana gelen esterleşme reaksiyonu sonucunda bir molekül ester ve bir molekül su meydana gelir. Isı ve hidrojen iyonları reaksiyonun istenilen hızda gerçekleşebilmesi için katalizör olarak kullanılmaktadır.

3.3.2 Tuz (Sabun) Oluşumu

Asit ve alkaliler ile hidrolize uğrayan yağlar, yağ asitleri ve gliserole parçalanırlar. Endüstriyel anlamda büyük önem taşıyan, yağların alkalik hidrolize uğraması bir başka deyişle yağ asitlerinin, karboksil grupları vasıtasıyla metallerle tuzları oluşturması olayına saponifikasyon (sabunlaşma) denir. Sabunların alkalik metallerle yaptıkları tuzlar suda çözünebilir yapıda olmasına rağmen, ağır metal tuzları suda çözünmezler. Sodyum ve potasyum sabunları suda erirler, diğer metallerin tuzları ise çoğunlukla erimezler ve temizleyici değillerdir. Doymamış yağ asitlerinin tuzları doymuşlara kıyasla daha çok çözünürler.

3.3.3 Çift Bağlarla İlgili Reaksiyonlar

Doymamış yağ asitlerinin kimyasal yapısında bulunan çift bağ; flor, klor, brom, nikel, bakır veya platin gibi elementler ile beraber kolaylıkla hidrojenle doyurulabilir ve bu sayede doymamış yağ asidi doymuş şeklini alır. Doymamış yağ asitleri tarafından absorbe edilen iyot miktarı hesaplanarak yağ asidinin yapısında yer alan çift bağ sayısı ya da doymamışlık derecesi kolaylıkla hesaplanabilmektedir. Doymamış yağ asitlerinde bulunan çift bağlar, maruz kaldığı oksidan etkiye göre oksitlenerek epoksit, peroksit gibi farklı ürünlerin meydana gelmesine sebep olabilir [66].

3.4 Bitkisel ve Hayvansal Yağların Yakıt Özellikleri

Bitkisel ve hayvansal yağlar çeşitli formlarda dizel motorlarda yakıt olarak kullanılabilirler. Bunlar, saf bitkisel yağ ile karıştırılmış fosil dizel yakıtlar, metil esterler, metil ester/ petrodizel karışımları ve su ile işlenmiş bitkisel yağ karışımlarıdır. Bazı bitkisel yağların yakıt özellikleri Çizelge 3.3'de gösterilmektedir [59].

Çizelge 3.3 Bitkisel yağların yakıt özellikleri [59]

Yağ	Kinematik viskozite (310.8 K için) (mm^2/s)	Setan Sayısı	Isıl Değeri (MJ/kg)	Bulutlanma Noktası (K)	Akma Noktası (K)	Alevlenme Noktası (K)
Mısır	34,9	37,6	39,5	271,9	233,0	550
Pamuk	33,5	41,8	39,5	274,7	258,0	507
Keten Tohumu	27,2	34,6	39,3	274,7	258,0	514
Palm	39,6	42,0	-	304,0	-	540
Fıstık	39,6	41,8	39,8	285,8	266,3	544
Kolza	37,0	37,6	39,7	269,1	241,3	519
Soya	32,6	37,9	39,6	269,1	260,8	527
Ayçiçeği	33,9	37,1	39,6	280,2	258,0	547
Dizel	2,7	47,0	45,3	258,0	240,0	325

Dizel motorlarda petrol dizeliyle yarışan alternatif bir yenilenebilir yakıt olarak bitkisel yağların doğrudan kullanılması birçok avantaj ve dezavantaja sahiptir (Çizelge 3.4).

Çizelge 3.4 Dizel yakıtı olarak kullanılan bitkisel yağın avantaj ve dezavantajları [59]

Avantajlar
❖ *Rahatlıkla taşınabilir olması*
❖ *Yenilenebilir ve biyobozunur yapıda olması*
❖ *Yüksek ısı içeriğine sahip olması*
❖ *Düşük sülfür ve aromatik içeriğine sahip olması*
Dezavantajlar
❖ *Yüksek viskoziteye ve düşük uçuculuğa sahip olması*
❖ *Fiyatının yüksek olması*
❖ *Doymamış hidrokarbon zincirlerinin reaktivitesi*
❖ *Sınırlı kullanılabilirliği*

Dizel motorlarda bitkisel yağın doğrudan kullanılması, boru tesisatı ve enjektör yapı malzemelerinin değiştirilmesi de dahil olmak üzere birçok önemli motor değişikliklerini gerektirir. Aksi takdirde yağların direkt olarak kullanımı motor çalışma sürelerini azaltır, bakım aşamalarında daha yüksek aşınma nedeniyle bakım maliyetlerini arttırır ve motor arızası tehlikesine sebep olur. Yerli bitkisel yağların kullanımı sadece klasik dizel motorlarda belirli bir ölçüde mümkündür. Sadece bitkisel yağlar ile beraber kullanılmak üzere yeniden yapılandırılan özel motorlar veya bazı özel motorlar doğal bitkisel yağlar ile sorun yaratmadan uzun vadede kullanabilir.

3.5 Bitkisel Yağların Yakıt Özelliklerinin Geliştirilmesi

Dizel motorların kullanılmaya başlandığı zamandan beri bitkisel ve hayvansal yağların yakıt olarak kullanılmasının mümkün olduğu bilinmektedir. Araştırmacılar uzun yıllar boyunca dizel yakıtlara alternatif kaynaklar bulmakla uğraşmışlar ve sonucunda bitkisel yağların iyi bir alternatif olduğu sonucuna ulaşmışlardır [38].

Biyodizel üretimi için en önemli parametrelerden biri saf bitkisel yağların viskozite değerleridir. Viskozite dizel motorlarda penetrasyonu arttırır. Bunun yanında piston segmanı yapışması, enjektör koklaşması ve yağın kalınlaşması gibi durumlardan sorumlu olan yakıt atomizasyonunu azaltır [38]. Bitkisel yağların viskozite değerlerini düşürebilmek için birçok farklı yöntem keşfedilmiştir. Yağların dizel yakıtlara alternatif

olabilecek kapasiteye gelebilmesi için kullanılan işlemler seyreltme, mikro emülsifikasyon, piroliz ve transesterifikasyondur.

3.5.1 Seyreltme

Bitkisel ve atık yağlar, motorun çalışmasını sağlayabilmek için petrol bazlı dizel yakıtlar kullanılarak seyreltilir [2]. Seyreltme işlemi sayesinde yağların viskozite değerleri azaltılır [36]. Bitkisel veya atık yağların dizel yakıtlarla yapılacak olan karışımın oranı, karışım yakıt özelliklerinin standartlar içinde olmasını sağlayacak şekilde seçilmek zorundadır [32]. Karışımda kullanılacak dizel yakıtın yüzdesinin artması viskozite ile ters orantılı bir ilişkiye sahiptir. Düşük viskozite motorun daha iyi bir performans gösterebilmesi için oldukça önemlidir [2]. Aynı zamanda viskozitenin azalması kullanılacak dizel yakıt miktarının da azalmasını sağlamaktadır. Bu amaçla kullanılan karışım oranlarından en yaygın olanlar B20, B30 ve B40'tır. Seyreltme yöntemi kullanılarak elde edilen yakıtlarda, yakıtın maliyeti çok daha düşüktür. Dizel yakıtlar ve bitkisel yağlar üzerine yapılan çalışmalar incelendiğinde, bitkisel yağların dizel yakıtlar ile bir araya gelerek oluşturduğu karışımların dizel yakıtlardan çok da farklı özelliklere sahip olmadığı görülmüştür. Seyreltme yönteminin en fazla tercih edildiği bitkisel yağlar; ayçiçek yağı, soya yağı, aspirant yağı, kolza yağı, yer fıstığı yağı, palmiye yağı, kanola yağı ve atık yağlardır [32], [36].

3.5.2 Mikro-Emülsifikasyon

Bitkisel yağların viskozitesini düşürmenin bir diğer yöntemi de mikro-emülsifikasyondur. Mikro emülsifikasyon yöntemi teknik olarak sıvı fazın sabit olarak dağıtılmasıdır. Mikroemülsiyonların damla çapları 100 A° ile 1000 A° arasında değişmektedir [77]. Bir biyodizel yakıtının mikro emülsiyonunun bileşenleri; dizel yakıt, bitkisel yağ, setan geliştirici, alkol ve sürfaktanı uygun oranlarda içerir [5]. Bitkisel yağların viskozitesini azaltmak için metil alkol veya etil alkol gibi kısa zincire sahip alkoller kullanılır [36]. Yüzey aktif maddeler olarak daha uzun zincire sahip alkoller, setan geliştirici olarak da alkil nitratlar kullanılır [5]. Metanolün bitkisel yağ ile emülsiyonu dizel yakıtlardaki emülsiyon kadar etkili olabilmektedir [31].

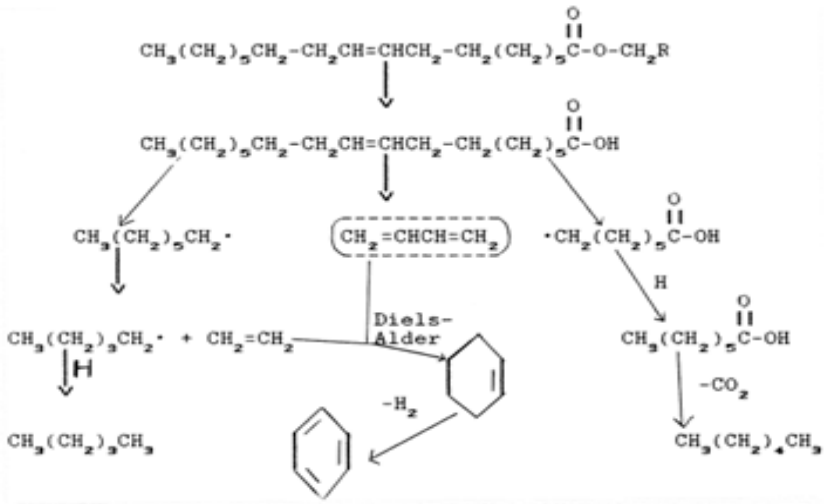
Bir mikroemülsiyon, birbiriyle karışmayan iki farklı sıvı ve bir veya birden fazla amfifil bir araya geldiğinde oluşur. Bu yöntem, alternatif dizel yakıtları tamamen petrol içermeyen bir hale getirmeyi mümkün kılar [36]. Bununla birlikte, bu yöntemin barındırdığı dezavantajlar ise, karışımın düşük sıcaklıklarda ayrışma eğilimi göstermesi ve alkollerin sahip olduğu düşük setan sayılarına bağlı olarak emülsiyondaki setan sayısının düşük olmasıdır [33].

Mikroemülsiyon yöntemi ile hazırlanan yakıtların ısıl değerleri dizel yakıtların ısıl değerlerinden daha düşüktür. Bunun nedeni içerisindeki alkol varlığıdır. Bu durum üretilen toplam gücün düşmesine sebep olur. Araştırmacılar, bu yöntem kullanılarak hazırlanan yakıtların dizel yakıta alternatif olarak kullanabileceğini belirtmektedir [31].

3.5.3 Piroliz (Termal Yıkım)

Piroliz, bir maddenin ısı vasıtasıyla veya ısıyla birlikte hava veya oksijen olmadan katalizör yardımı ile başka bir maddeye dönüştürülmesi olarak tanımlanabilir [2]. Bitkisel yağlarda piroliz yöntemi ile ürün elde etmek için iki farklı yöntem vardır. Bunlardan biri kapalı bir kapta ısı etkisi ile bitkisel yağı parçalamak diğeri ise standart ASTM damıtmasıyla ısıl bozunmaya maruz bırakmaktır [32].

Bitkisel yağın pirolizi incelenmiş ve çeşitli oranlarda alkanlar, alkenler, alkadienler, aromatikler ve karboksilik asitler ürettiği tespit edilmiştir. Pirolizin termal bozunma mekanizması Şekil 3.5'de gösterilmiştir [77].



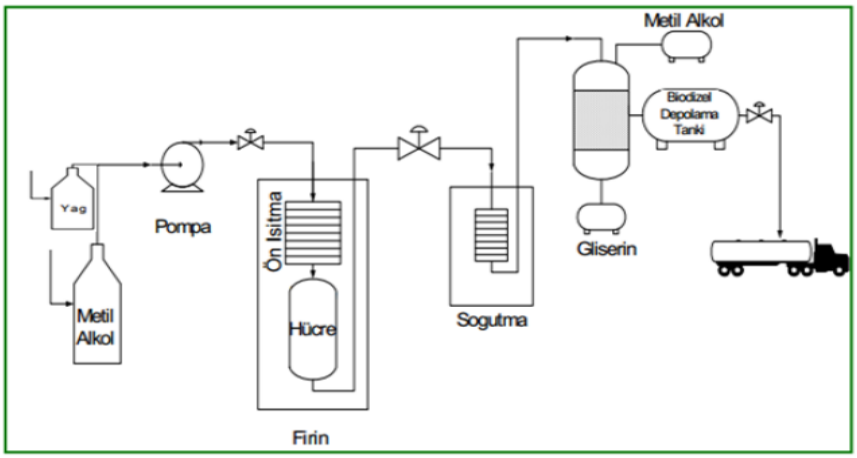
Şekil 3.5 Termik ayrışma mekanizmaları [77]

Isıl işlemin gerçekleştirildiği sırada oksijenin uzaklaştırılması, oksijen içeren bir yakıt kullanmanın getirdiği tüm çevresel faydaları da ortadan kaldırır. Bir başka dezavantaj ise, farklı fraksiyonlarda ayrılmanın gerçekleşmesi için ayrı distilasyon ekipmanlarına ihtiyaç duyulmasıdır [77].

3.5.4 Süperkritik Yöntem

Süperkritik yöntem teknolojik gelişmelerin beraberinde son yıllarda geliştirilmiş yeni yöntemlerden biridir. Bu yöntemde, metanol süperkritik şartlara ulaşmak için 80 atm'nin üzerinde basınçta 350°C-400°C sıcaklıklara kadar ısıtılır. İşlem katalizör kullanımına gerek kalmadan, 240 saniye gibi kısa bir süre içerisinde gerçekleşir [32].

Süperkritik yöntemle biyodizel üretimi Şekil 3.6'da verilmektedir [31].

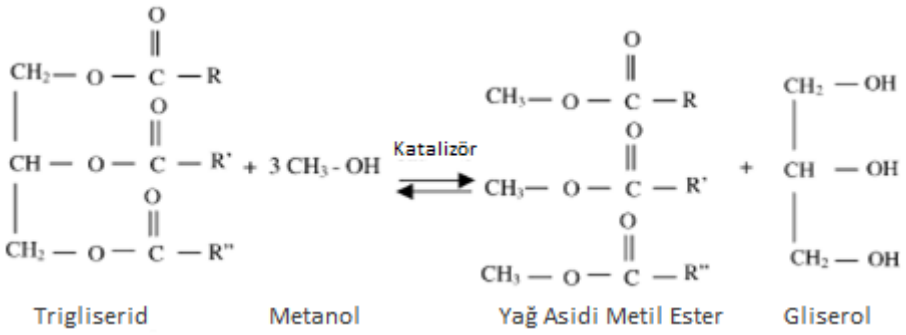


Şekil 3.6 Süperkritik yöntemle biyodizel üretimi [31]

3.5.5 Transesterifikasyon

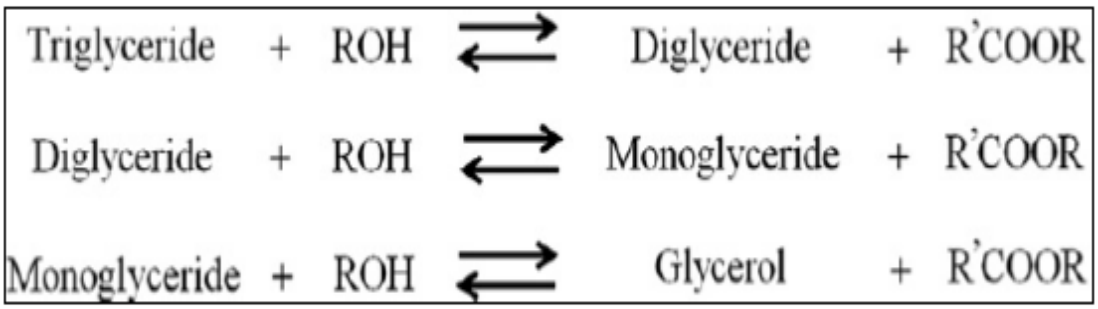
Transesterifikasyon, bitkisel yağların dizel yakıta alternatif olarak geliştirilebilmesi için en popüler kimyasal yöntemdir. Transesterifikasyon işlemi için bitkisel kaynaklı yağlar yaygın olarak kullanılmasına rağmen; hayvan yağları, atık yağlar, gresler veya yosun yağı da biyodizel üretiminde kullanılabilir [78]. Transesterifikasyon, hayvansal yağların veya bitkisel yağların bir alkolle, ester ve gliserol oluşturmak üzere reaksiyona girmesi işlemidir [8]. Tüm bitkisel yağlar ve hayvansal yağlar gliserin molekülüne bağlı üç esterden oluşur [79]. Bu sebeple bitkisel yağlar trigliseritler olarak adlandırılabilir.

Transesterifikasyon işlemi ile yağın ana bileşeni olan trigliseritler, karşılık gelen mono alkil esterlerine başarıyla dönüştürülür [32]. Reaksiyon Şekil 3.7'de gösterilmiştir [8].



Şekil 3.7 Trigliseridlerin alkol ile transesterifikasyonu [8]

Transesterifikasyon reaksiyonu, tersinir üç ardışık reaksiyondan oluşur. İlk adım, trigliseridlerin digliseritlere dönüştürülmesidir. İkinci aşamada, digliseridlerin monogliseridlere dönüştürülmesi gerçekleşir. Üçüncü ve son adım ise monogliseridlerin gliserole dönüştürülmesidir. Her adımda her gliserid için bir yağ asidi alkil esteri elde edilir [74]. Üç ardışık basamağın temel mekanizması Şekil 3.8'de verilmektedir [78].



Şekil 3.8 Biyodizel üretiminin geri dönüşümlü reaksiyon adımları [78]

Reaksiyonda kullanılabilecek alkoller kısa zincirli alkollerdir [32]. Transesterifikasyon işlemi esnasında metanol, etanol, propanol, butanol, izopropanol, tert-butanol ve amil alkol kullanılabilir [79]. Bu alkoller arasında pratikte en yaygın kullanılanımı olan alkoller metanol ve etanol'dür. Düşük maliyeti ve fiziksel, kimyasal avantajlarından dolayı metanol, ticari anlamda en çok tercih edilen alkoldür [24], [78]. Bir transesterifikasyonu stokiyometrik olarak tamamlamak için trigliseritlere karşı 3:1 molar oranda bir alkol oranı gereklidir [8].

Bir katalizör transesterifikasyon işlemlerinde genellikle reaksiyon hızını ve verimini arttırmak amacıyla kullanılır [8]. Transesterifikasyon işlemi için kullanılan katalizörler,

alkalin katalizörler, asit katalizörler, enzimatik katalizörler ve inorganik heterojen katalizörler olarak sınıflandırılabilir [26]. Alkalin katalizörler, sodyum hidroksit, potasyum hidroksit, karbonatlar ve sodyum metoksit, sodyum etoksit, sodyum propoksit ve sodyum bütoksit gibi mütekabil sodyum ve potasyum alkoksitleri içerir. Asit katalizörleri olarak genellikle sülfürik asit, fosforik asit, hidroklorik asit, sülfonik asit kullanılır. Lipazlar enzimatik katalizörler olarak da kullanılabilir. Katı faz katalizörü inorganik heterojen katalizör olarak kullanılabilir [8], [78].

Günümüzde sanayilerde biyodizel üretimi için en yaygın olarak kullanılan yöntem alkali katalizör kullanılarak gerçekleştirilen transesterifikasyon yöntemidir. Bu proseste alkali katalizörler etanol veya metanol gibi bir alkolle beraber kullanılır. İlk olarak katalizör ve alkolün tepkimeye girmesi ile alkoksi meydana gelir. Daha sonra bu alkoksi yağ ile tepkimeye girerek biyodizeli ve gliserolü oluşturur. Gerçekleşen bu reaksiyon için kullanılan sıcaklık 60°C olarak ayarlanabilir. Bu proses diğer proseslere göre daha önemli ve etkilidir. Ancak bu avantajlarının yanında çeşitli dezavantajlara da sahiptir [36]. Alkali katalizli transesterifikasyon işleminin en büyük iki dezavantajı kullanılan katalizörlerin reaksiyon sonunda uzaklaştırılmasının gerekmesi ve reaksiyon süresinin çok uzun olmasıdır [32]. Bunun yanında alkali katalizli transesterifikasyon prosesinin sabunlaşma prosesine dönüşmesini ve sabun oluşmasını engellemek için kullanılan gliseridlerin ve alkollerin susuz olmasına dikkat edilmelidir. Aksi takdirde biyodizel ve gliserolün birbirinden ayrılması zorlaşacağı için biyodizel üretiminin verimi ve ürünün kalitesi düşebilir. Ayrıca yağ asitlerini uzaklaştırmak adına yapılan su ile yıkama işlemi de sabun oluşumu yüzünden oldukça zor olabilmektedir. Alkali katalizli transesterifikasyon prosesi için trigliseridlerin yapısında düşük miktarda serbest yağ asidinin olması son derece önemlidir. Trigliseridler sabunlaştırma işlemi ile saflaştırılabilir ve daha sonra bir alkali katalizör kullanılarak transesterifiye edilebilir [8].

Biyodizel üretimindeki ikinci bir yöntem ise asit katalizör kullanılarak transesterifikasyon işleminin gerçekleştirilmesidir. Yüksek miktarda serbest yağ asidi ve su içeren yağların kullanıldığı proseslerde asit katalizörlerin kullanılması daha uygundur [36]. Asit katalizli reaksiyonların alkali katalizli reaksiyonlara göre daha etkili olmasına rağmen reaksiyon hızı daha yavaştır. Ayrıca bu proses için daha yüksek sıcaklıklar ve substrat molar oranları gereklidir. Sülfirik asit, fosforik asit, hidroklorik asit ve organik sülfonik asit biyodizel

üretiminde asit katalizör olarak en yaygın kullanılan asitlerdir. Asit katalizörlerin yüksek aşındırıcı etkiye sahip olması ekipmana zarar vereceğinden bu proses endüstriyel ölçekte yaygın olarak kullanılmaz [78].

Alkali ve asit katalizli proseslerin olumsuz etkilerini azaltmak için yüksek serbest yağ asidi miktarına sahip olan yağın öncelikle asit ile ön işlemden geçirildiği, sonrasında ise alkali katalizör ilave edilerek reaksiyonun sürdürüldüğü iki adımlı transesterifikasyon prosesleri geliştirilmiştir. Bu iki adımlı transesterifikasyon prosesi reaksiyonun verimi artmasını ve reaksiyon süresinin daha kısa bir hale gelmesini sağlar [78].

Biyodizel üretiminin üçüncü yöntemi heterojen katalizörlerin kullanıldığı transesterifikasyon prosesleridir. Amorf zirkonya, titanyum, alüminyum ve potasyum katkılı zirkonlar, bitkisel yağların transesterifikasyonunu katalizlemek için yaygın olarak kullanılan heterojen katalizörlerdir. Daha yüksek verimlere ulaşabilmek ve biyodizel sentezlenme sürecinde karşılaşılan sorunları çözmek için bu konuda araştırmalar devam etmektedir.

Son olarak, yapılan araştırmalar lipaz gibi enzimlerin transesterifikasyon sürecini katalizlemek için kullanılabileceğini göstermiştir. Yapılan araştırmalarda enzimler kullanılarak konvansiyonel alkali katalizli transesterifikasyon proseslerinin getirdiği dezavantajların üstesinden gelmek amaçlamış ve umut verici sonuçlar elde edilmiştir. Bir enzimin katalizör olarak kullanılması birçok avantajı beraberinde getirir. Enerji tüketiminin ve atık su miktarının azalması, daha iyi reaksiyon koşullarına ulaşılması, gliserolün biyodizelden daha kolay ayrılması yağ ve su içeriğindeki serbest yağ asitlerine duyarlılığın azalması, ayrıştırma ve saflaştırma proseslerinin kolaylaşması ve katalizörlerin tekrar kullanılma ve yenileme imkanlarına sahip olması enzimlerin kullanılmasının getirdiği avantajlardan yalnızca bazılarıdır. Buna karşın reaksiyon hızının yavaş olması ve enzim inhibisyon riskinin yüsek olması enzimlerin getirdiği dezavantajlardandır [78].

3.5.5.1 Transesterifikasyona Etki Eden Parametreler

Transesterifikasyon yönteminin etkinliğine etki eden birçok parametre varıdr. Bunlar; nem ve serbest yağ asidi, katalizör tipi ve konsantrasyonu, yağ: alkol oranı ve alkol türü, reaksiyon süresi ve ısıtma, karıştırma, yağ türüdür.

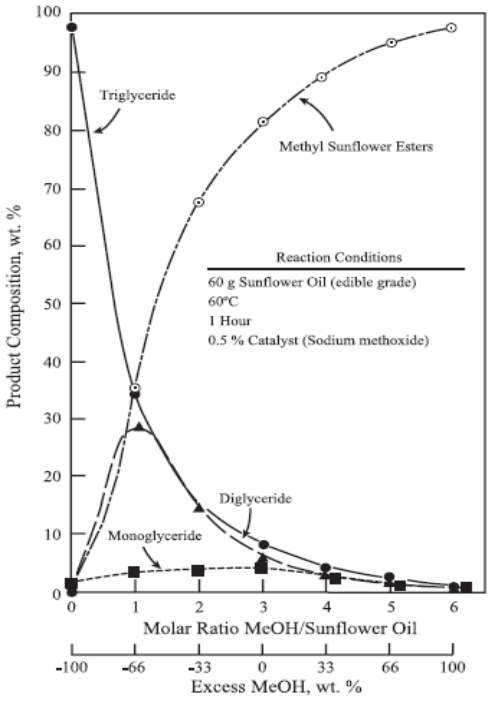
Nem ve serbest yağ asidi: Genellikle, alkali katalizli transesterifikasyon proseslerinde iyi bir dönüşüm elde edilirken, serbest yağ asidi miktarı % 1'den düşüktür [80]. Bitkisel yağda ve alkollerde kesinlikle su bulunmamalıdır. Çünkü su, biyodizelin reaksiyonunda değişime sebep olur ve istenmeyen sabunlaşma reaksiyonuna gerçekleşebilir [36]. Bununla birlikte sabunlaşma reaksiyonu, katalizörün etkinliğini azaltır. Gliserinin ayrışması için iyi değildir. Ayrıca bu reaksiyon jel oluşumuna ve viskozitede artışa neden olur [30].

Katalizör tipi ve konsantrasyonu: Alkali katalizler, asit katalizler ve enzimler transesterifikasyon reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılabilmektedir. En yaygın kullanılan alkali katalizörler sodyum metoksit, sodyum hidroksit, potasyum hidroksit, sodyum hidrit, potasyum amit ve potasyum hidrid gibi katalizörlerdir. Biyodizel üretiminde kullanılacak olan yağ eğer yüksek miktarda serbest yağ asidi içeriyorsa alkali katalizlerin yerini asit katalizler alır ve hidroklorik asit, fosforik asit ve sülfürik asit gibi asit katalizörler transesterifikasyon proseslerinde kullanılır [30], [80]. Alkali kataliz reaksiyonları asit katalizli transesterifikasyon reaksiyonlarına göre çok daha hızlı gerçekleşir. Bu reaksiyonlar düşük sıcaklık değerlerinde meydana gelebildiği gibi az miktarda kataliz kullanılarak da gerçekleştirilebilir. Buna karşın su ve serbest yağ asidi miktarına çok daha fazla duyarlıdırlar.

Asit veya alkali katalizli transesterifikasyon proseslerinde gliserolun geri kazanılması, katalizörlerin üründen uzaklaştırılması ve atık su işlemleri gibi çeşitli zorluklarla karşılaşılır. Tam da bu aşamada enzimatik katalizörler, trigliseridlerin transesterifikasyonlarını verimli bir şekilde katalizlemek için kullanılır. Buna karşın, enzim üretim fiyatlarının çok yüksek olması, enzim katalizli proseslerin ticari olarak kullanılabilirliği önünde büyük bir engel teşkil etmektedir [30].

Yağ: Alkol Molar Oranı ve Kullanılan Alkolün Çeşidi: Yağ:alkol molar oranı, ester ürünlerini etkileyen en önemli parametrelerden biridir. 1-8 C atomlu monohidrik alifatik

alkoller biyodizel üretiminde en yaygın olarak kullanılan alkollerdir [80]. Bu gruba dahil olarak etanol ve metanol transesterifikasyon proseslerinde en fazla kullanılan alkollerdir. Sitokiyometrik transesterifikasyon reaksiyonunda bir mol yağ ve üç mol alkol reaksiyona girerek üç mol yağ asidi ve bir mol gliserolü meydana getirir. Meydana gelen bu reaksiyon geri dönüşümlüdür ve bu reaksiyonun gerçekleşebilmesi için çok miktarda alkolün kullanılması gerekmektedir [30]. Diğer yandan, fazla miktarda alkol kullanılması gliserolün ayrılma problemlerinde neden olan çözünmezliği arttırır. Bir transesterifikasyon prosesindeki ürün bileşimi üzerindeki alkol:yağ molar oranı etkisi Şekil 3.9'da verilmektedir [22].



Şekil 3.9 Transesterifikasyon prosesindeki ürünün bileşimine alkol:yağ molar oranı etkisi [22]

Tepkime Süresi ve Isıtma İşlemi: Transesterikasyon prosesinde kullanılan alkol ve yağ çeşidine bağlı olarak, reaksiyon çeşitli sıcaklıklarda gerçekleştirilebilir. Yüksek sıcaklıklar reaksiyon sürelerini kısaltırken, reaksiyonları hızlandırır ve dönüşümün artmasına sebep olur. Buna karşı oda sıcaklığı gibi düşük sıcaklıklarda da biyodizel üretim prosesinin gerçekleştirilmesi mümkündür.

Atık kızartma yağları yüksek molekül ağırlıklarına ve yüksek viskozite değerlerine sahiptir. Aynı zamanda bu atık yağlar kimyasal yapılarında diğer yağlara oranla çok daha

fazla miktarda serbest yağ asidi barındırmaktadır. Bu sebepten dolayı, atık yağların biyodizel üretiminde yüksek sıcaklıkların kullanılması viskozite değerlerini düşürür ve reaksiyon süresini kısaltır [80]. Ester dönüşümü ise reaksiyon süresinin uzatılmasıyla arttırılabilmektedir. [60].

Karıştırma: Karıştırma işlemi esterleşme prosesleri için oldukça önemlidir. Biyodizel üretiminde kullanılacak olan yağ kesinlikle doğrudan katalizör ve metanol ile karıştırılmamalıdır. İlk olarak reaksiyonun başlatılabilmesi için alkol ve katalizör ayrı bir yerde karıştırılır ve çözünme gerçekleştirildekten sonra yağın üzerine yavaşça ilave edilir [80].

Yağın Çeşidi: Biyodizel üretiminde reaksiyon, yağ asitlerinin çeşidine ve molar oranlarına bağlıdır. Çünkü biyodizel üretimi için kullanılacak olan hammadde çok önemlidir. Ayrıca reaksiyonun verimi, kullanılacak olan yağın yapısındaki çeşitli safsızlıklardan az ya da çok şekilde etkilenebilmektedir [30].

BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMA

4.1 Kullanılan Maddeler

Yapılan çalışmada kullanılan kolza yağı Wielkopolski marka olup Polonya'da bulunan yerel bir marketten alınmıştır. Kontamine yağı elde etmek amacıyla kullanılan yağ asitlerinden laurik asit ($C_{12}H_{24}O_2$) SAFC firmasından, kaproik asit ($C_6H_{12}O_2$) Aldrich firmasından, oleik ve stearik asitler ise Poch firmasından temin edilmiştir.

Biyodizel üretiminde ve analizlerinde kullanılan susuz metanol ve izopropanol Poch firmasına, potasyum hidroksit (KOH) ise Chempur firmasına aittir. Son olarak çalışmada kullanılan asidik reçine ise Dowex firmasından temin edilmiştir.

4.2 Kullanılan Gereçler

Yapılan çalışmada tüm biyodizellerin üretimi üç boyunlu bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Bunun yanında sürekli karışımı gerçekleştirecek bir mekanik karıştırıcı ve üretim sırasında yoğunlaşmayı sağlayacak bir kondenser kullanılmıştır.

Elde edilen biyodizellerin standartlara uygun olup olmadığını kontrol edebilmek için bazı temel teknik özellikleri kontrol edilmiştir. Bu aşamada yoğunluk ölçümleri için piknometre, viskozite ölçümleri için viskozimetre ve termostatlı banyo, parlama noktası ölçümü için Pensky-Martens aparatlarına sahip açık kap ve son olarak düşük sıcaklık özelliklerini ölçmek amacıyla izole tüpler ile birlikte kriyostat kullanılmıştır.

4.3 Yağların Hazırlanması

Kontamine atık yağları elde etmek amacıyla iki farklı çözelti kullanılmıştır. İlk olarak kütlece 1:1 oran kullanılarak 25 gramlık oleik asit+stearik asit karışımı hazırlanmıştır. Hazırlanan bu karışım 250 gram saf kolza yağına ilave edilmiştir. Bu ilave etme işlemi sırasında reaksiyon 40°C'de sabitlenmiştir ve karıştırma işlemine 15 dakika devam edilmiştir. Homojen bir görüntüye ulaşıldıktan sonra reaksiyon durdurulmuştur. Elde edilen bu yağ karışımı "Yağ 1" olarak isimlendirilmiştir.

Diğer bir kontamine atık yağı elde etmek amacıyla aynı prosedür izlenmiştir. Sistem yine 40°C'de sabitlenmiş ve yağ asitleri ile saf kolza yağı 15 dakika boyunca karıştırılmıştır. Bu defa yağ asidi olarak kütlece 1:1 oran kullanılarak hazırlanan 25 gram laurik asit+kaproik asit karışımı kullanılmıştır. Reaksiyon sonucunda elde edilen atık yağ "Yağ 2" olarak isimlendirilmiştir.

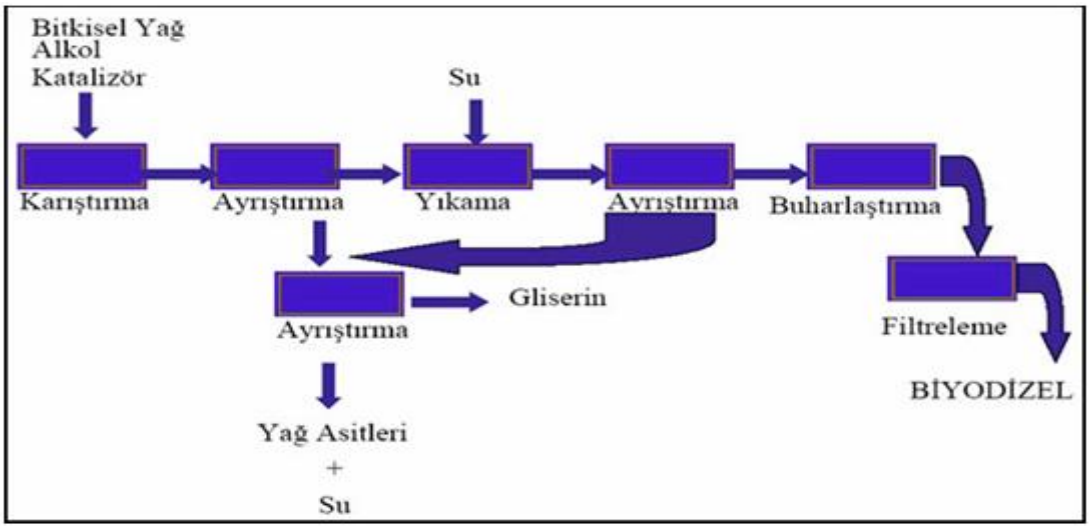
4.4 Saf Kolza Yağından ve Kontamine Atık Yağlardan Biyodizel Üretimi

İlk olarak biyodizel üretmek için tek adımlı alkali katalizli transesterifikasyon yöntemi kullanılmıştır. Transesterifikasyon ile biyodizel üretiminde en önemli konulardan biri işlem basamaklarıdır. Yağlardan biyodizel üretilirken katalizörün ya da çözücünün direkt olarak yağın yapısına katılmaması oldukça önemlidir. Bu amaçla ilk olarak saf kolza yağı ve atık yağlar üç boyunlu bir reaktörün içerisinde reaksiyon ısısı 60°C olarak ayarlanıp karıştırılmaya bırakılmıştır. Karıştırma işlemi devam ederken diğer yandan katalizör ve çözücünün birbirini çözmesi için ayrı bir beherde ön karıştırma işlemine başlanmıştır. Bu çalışmada çözücü olarak metanol, bazik katalizör olarak da potasyum hidroksit kullanılmıştır. Potasyum hidroksit miktarı deneyde kullanılan yağ miktarının %1'i olarak seçilmiştir. Metanol miktarı ise kullanılan yağ miktarına bağlı olarak metanol:yağ kütlece 6:1 oranı referans alınarak belirlenmiştir. Belirtilen parametrelere bağlı kalınarak ölçülen miktarlar birbirini tamamen çözdükten sonra yavaş yavaş üretilecek biyodizelin hammaddesi olan yağa ilave edilmiştir. Bu aşamada ilk 15 dakika boyunca metanol çözeltisi çok az miktarlarda yavaşça yağa ilave edilmiştir. 15 dakikanın sonunca çözeltinin tamamı yağa karıştırılmış ve 1 saat boyunca reaksiyonun tamamlanması beklenmiştir. Gerçekleştirilen biyodizel üretiminin düzeneği Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1 Biyodizel üretiminin deney düzeneği

Reaksiyon tamamlandıktan sonra bir diğer önemli aşama olan gliserolün biyodizelden uzaklaştırılması kısmına geçilmiştir. Bu amaçla bir ayırma hunisi yardımıyla alt fazda bulunan gliserol biyodizelden ayrılmıştır. Geriye kalan kısmın içindeki serbest yağ asitlerinden kurtarabilmek amacıyla karışım su ile yıkanmıştır. Su ile yıkama işlemine sabunlaşmaların bittiği, şeffaf görünüme ulaşıldığı ana dek devam edilmiştir. Yıkama işlemi bittikten sonra çözelti reaksiyona girmeyen metanolün ve metil esterin yapısındaki suyun uzaklaştırılması için oda sıcaklığında filtrelenmiştir. Biyodizel üretiminde izlenen akış şeması Şekil 4.2'de gösterilmektedir.



Şekil 4.2 Biyodizel üretimi akış şeması [64]

4.5 Serbest Yağ Asitlerinin Atık Yağlardan Metanol ile Ekstraksiyonu

Çalışmanın bu adımında biyodizel üretimi için hammadde olarak kullanılan atık yağların yapısında bulunan serbest yağ asitlerinin azaltılması için ekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır. “Yağ 1” ve “Yağ 2” kontamine yağlarından 100 gram alınmış ve 100 ml metanol ile homojenlik sağlanana kadar oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Yağların yapısındaki serbest yağ asidi miktarlarının sıcaklığa bağlı değişimlerini görebilmek için 5°C, 20°C, 30° ve 40°C’de 2’şer ml alt ve üst fazlardan örnekler alınarak titrasyon yapılmıştır. Her bir sıcaklık değeri için asidik değerleri hesaplanmış ve sonuçlar gözlemlenmiştir.

4.6 Asidik Reçine İlave Edilmesi

Çalışmanın bu aşamasında tek adımlı alkali katalizli transesterifikasyon yöntemi yerine iki adımlı asit-alkali katalizli transesterifikasyon yöntemi kullanılmıştır. Bu amaçla atık yağların yapısında bulunan serbest yağ asitlerini azaltmak için asidik reçine kullanılmıştır. Metanol:asidik reçine kütle oranı 1:20 olarak belirlenmiştir. Hesaplanan miktarda reçine daha önce hazırlanan atık yağların metanolle karıştırılmış hallerine eklenmiştir. Oluşturulan çözelti 60°C’de karıştırılmıştır. 1, 5 ve 9. saatlerde karışımların alt ve üst fazlarından 2 ml örnek alınarak titrasyon yapılmış ve asidik değerleri hesaplanmıştır. Son olarak 9 saatin sonunda elde edilen çözelti kullanılarak aynı prosedür takip edilerek alkali transesterifikasyon yöntemiyle biyodizel üretimi gerçekleştirilmiştir.

4.7 Biyodizel Performans Testleri ve Yağların Karakterizasyonu

4.7.1 Asidik Değerlerin Hesaplanması

Biyodizel üretim proseslerinde en önemli parametre asidik değerdir. Yapılan çalışmada eklenmesi gereken potasyum hidroksit miktarını belirleyebilmek amacıyla asidik değerlerin hesaplanması yapılmıştır. Aynı zamanda yağların metanol ile ekstraksiyonundan ve asidik reçine ilavesinden sonra yapılan asidik değer hesaplamalarıyla yapılan işlemlerin prosese etkisi ölçülmüştür. Hesaplanan miktarda yağ izopropanol içerisinde çözülerek titrasyon için gerekli çözelti oluşturulmuştur. Bu

aşamada fenolftalein indikatör olarak kullanılmıştır. Asidik değer analizi için titrasyonlar yapılmış ve asidik değer (4.1) eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır [81]:

$$LK= \frac{56.1*(V-V0)*CKOH}{m} \text{ [mg KOH/ g yağ]} \quad (4.1)$$

LK: Asidik Sayı (mg KOH/ g oil)

V: Numunenin titrasyon sonucu (ml)

V_0: Referans analiz titrasyonu (ml)

C_{KOH}: Potasyum hidroksitin konsantrasyonu (mg/ml)

m: Örneğin kütlesi (g)

4.7.2 Yoğunluğun Ölçülmesi

Yoğunluk bir maddenin birim haciminde sahip olduğu kütlesi olarak tanımlanmaktadır. Yapılan çalışmada biyodizellerin ve yağların yoğunluklarını belirlemek amacıyla PN-EN ISO 3838 standart test metodu kullanılmıştır. Çalışma boyunca yapılan ölçümler 15°C referans alınarak piknometre yardımıyla yapılmıştır. Yoğunluk ölçümü 20°C ile 60°C arasındaki tüm sıcaklıklarda Kasım 1995'te Viyanada gerçekleştirilen Uluslararası Biyodizel Standardizasyonu ve Analizi Konferansı'nda yayınlanan veriler doğrultusunda oluşturulan EN ISO 3675 standardına göre 15°C için dönüşüm faktörü kullanılarak yapılmıştır [82].

Biyodizellerin ve yağların yoğunluğu hesaplanırken EN ISO 3675 standardı doğrultusunda yapılan ölçümlerde (4.2) eşitliği kullanılmıştır [39]:

$$\rho(15) = \rho(T) + 0{,}723(T-15) \quad (4.2)$$

ρ(T): 20°C ile 60°C sıcaklık aralığında ölçülen yoğunluk (kg/m^3)

T: Yoğunluk ölçümünün yapıldığı sıcaklık (°C)

ρ(15):): 15°C sıcaklık değeri için hesaplanan yoğunluk (kg/m^3)

4.7.3 Viskozitenin Ölçülmesi

Biyodizel ve yağların viskozitelerini ölçmek için Ubbelhold test metodu (PN-EN ISO 3104) kullanılmıştır [83]. Viskozimetre ölçümleri için sistem 40°C olarak ayarlanmıştır. Viskozite ölçümleri belirli hacimdeki sıvının belirli bir sabite sahip, kalibre edilmiş bir cam kılcal viskozimetre tüpünden yerçekimi etkisiyle akarken geçen süresi hesapanarak yapılmıştır. Her bir örnek için viskozite ölçüm işlemi iki kez tekrarlanmış ve geçen sürelerin ortalamaları alınarak (4.3) ile gösterilen denklem üzerinden hesaplamalar yapılmıştır [83].

$$\gamma_1 = t_m * k \quad (4.3)$$

γ_1: Viskozite (mm^2/s)

t_m: En az iki ölçüm sonuçlarına göre hesaplanan ortalama zaman (saniye)

k: Kapiler sabiti (mm^2/s^2)

4.7.4 Düşük Sıcaklık Akış Özellikleri

Yapılan çalışmada bulutlanma ve donma noktaları PN-55/C-04016 standart test yöntemlerine göre belirlenmiştir. Test edilecek örnek öncelikle yarısını dolduracak şekilde izole bir tüpe dökülmüştür. Tüpün kapatılmasında içerisinde termometre bulunan bir mantar tercih edilmiş ve bu şekilde dışarıdaki ısı değişimlerinden etkilenmesi engellenmiştir. Termometrenin sıcaklık algılayan ucu örneğin içersine yerleştirilmiştir. Sıcaklık yavaş yavaş azaltılmış ve her 1 °C sıcaklık düşüşünde numune kontrol edilmiştir. Şeffaf görünümün kaybolduğu beyaz bir buğu yapısının görüldüğü ilk sıcaklık bulutlanma noktası olarak belirlenmiştir. Bulutlanma noktası belirlendikten sonra soğutma işlemi ara verilmeden sürdürülmüştür. Numunenin hareket etmediği, tamamen donduğu sıcaklık ise donma noktası olarak kaydedilmiştir.

4.7.5 Alevlenme Noktası

Alevlenme noktası, yakıtın hava ile birleşip alev aldığı ilk nokta olarak tanımlanır. Yakıtların depolanma ve taşınması konusunda güvenliği sağlayabilmek için en önemli parametrelerden biri bu değerdir. Yağların ve biyodizellerin parlama noktalarının

ölçülebilmesi için numuneler alevlenme cihazının ortasına yerleştirilmiş ve ısıtma işlemi başlatılmıştır. Her 1-2°C'lik sıcaklık değişimlerinde numuneler bir alev yardımıyla kontrol edilmiştir. Yakıtın, hava ile temas ederken aniden mavi bir alevin belirdiği sıcaklık parlama noktası olarak kaydedilmiştir. Araştırmada, parlama noktası belirleme çalışmaları Marcusson yöntemi (PN-82/C-04008) ile açık pota üzerinde gerçekleştirilmiştir [39].

BÖLÜM 5

SONUÇLAR ve TARTIŞMA

5.1 Yağların Karakterizayonu

Yapılan çalışmada atık yağları oluşturmak için kullanılan yağ asidi karışımları, her bir yağ asidinin yapısı incelenerek ilave edilmiştir. Burada doymuş ve doymamış yağ asit karışımları kullanılarak elde edilen yağlara ve o yağlardan üretilen biyodizellere yağ asidi çeşidinin etkisini ölçmek amaçlanmıştır. Aynı şekilde farklı molekül ağırlıklarının, karışımlar üzerinde bir etkisi olup olmadığını belirleyebilmek amacıyla farklı molekül ağırlığına sahip yağ asitleri kullanılmıştır.

Çizelge 5.1'de saf kolza yağı, oleik asit +stearik asit karışımının oluşturduğu "Yağ 1" ve laurik asit+kaproik asit karışımının oluşturduğu "Yağ 2" için yoğunluk, viskozite, düşük sıcaklık akış özellikleri ve alevlenme noktaları için ölçülen değerler verilmiştir.

Çizelge 5.1 Yağların karakterizasyonu

Yağ	Yoğunluk 15°C için (kg/m^3)	Viskozite 40°C için (cP)	Bulutlanma Noktası (°C)	Donma Noktası (°C)	Alevlenme Noktası (°C)
Saf kolza yağı	919,0	35,1	-15	-22	339
"Yağ 1"	916,2	33,7	-13	-21	260
"Yağ 2"	919,0	29,6	-18	-23	227

Yağların karakterizasyonu için yapılan çalışmaların sonuçları incelendiğinde saf kolza yağının sahip olduğu yoğunluk değerinin oleik asit +stearik asit karışımı ilave edildikten sonra bir miktar azaldığı görülmüştür. Saf kolza yağının yapısına katılan yağ asitlerinin sahip olduğu yapısal farklılıklar ve farklı molekül ağırlıkları bu azalmaya sebep olarak gösterilebilmektedir. Buna karşın laurik asit+kaproik asit karışımı ilave edildikten sonra yoğunluk değerinin değişmediği saptanmıştır.

Viskozite için ortaya çıkan sonuçlar incelendiğinde, üç örnek içinde en yüksek viskozite değeri saf kolza yağı için ölçülmüştür. Yağ asitlerinin ilavesi viskozitenin azalmasına sebep olmuştur. Ancak sonuçlara bakıldığında "Yağ 1" ve "Yağ 2" için viskozite düşüşlerinin aynı miktarda olmadığı, "Yağ 2" için bu değerin daha düşük olduğu görülmüştür. Her iki numune için farklı azalmaların görülmesini sebebi yağ yapısında yer alan yağ asitlerinin farklı moleküler ağırlıklara sahip olmalarıdır. Laurik ve kaproik asitler daha düşük molekül ağırlığına sahip oldukları için ilave edilmeleri viskozitede bir düşüşe sebep olmuştur.

Her bir yağ için düşük sıcaklık akış özellikleri incelendiğinde, arada büyük farklılıkların olmadığı, hemen hemen aynı değerlerde değişimlerin olduğu görülmüştür. Serbest yağ asidi ilavesi "Yağ 2" için sıcaklığı azaltıcı bir rol oynarken "Yağ 1" için bu etki tam tersi yönde olmuştur. Bu durumun temel sebebi de saf kolza yağının yapısına katılan serbest yağ asitlerinin farklı molekül ağırlıklarına sahip olmalarıdır. Bu doğrultuda sonuçlar incelendiğinde soğuk havaya karşı dayanıklılığı en iyi olan "Yağ 2" olmuştur.

Son olarak alevlenme noktası için yağ örnekleri incelendiğinde viskozitedeki değişime benzer bir değişim gözlemlenmiştir. Bu durumun temel sebebi yine molekül ağırlığı farklılığıdır ve düşük molekül ağırlına sahip yağ asidi ilavesinden dolayı en düşük değer "Yağ 2" için ölçülmüştür.

Yağların karakterizasyonu yapılırken kuşkusuz en önemli parametrelerden biri sahip oldukları asidik değeridir. Asidik değer biyodizel üretimi üzerinde doğrudan bir etkiye sahiptir. Bu amaçla biyodizel üretimi gerçekleştirilmeden önce hammadde olarak kullanılacak her yağ için asidik değer ölçülmüş ve proses bu değerler doğrultusunda ilerlemiştir.

Her bir yağ örneğinin titrasyonu için 2 gram numune alınmış ve 20 ml izopropanol solüsyonu içerisinde çözülmüştür. Elde edilen sonuçlar (4.1) numaralı denklemde kullanılarak asidik değerler hesaplanmıştır. Denklemi kullanarak hesaplanan asidik değerler Çizelge 5.2'de verilmiştir.

Çizelge 5.2 Yağların asidik değerleri

Yağlar	Asidik Değer [mg KOH/ g oil]
Saf Kolza Yağı	0,00
Yağ 1 (Oleik asit+Stearik asit)	20,50
Yağ 2 (Kaproik asit+Laurik asit)	37,95

Yapılan çalışmada saf kolza yağının yapısında hiç serbest yağ asidi barındırmadığı varsayılmış ve bu yüzden asidik değer sıfır olarak kabul edilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde saf yağın yapısına oleik ve stearik asit eklendiğinde 20,5 mg KOH/ g oil olarak ölçülen asidik değer kaproik ve laurik asidin ilavesi ile çok daha yüksek asidik değerlere ulaşmıştır.

5.2 Biyodizel Üretim Verimi

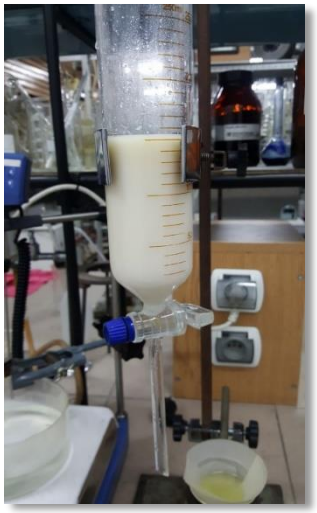
Çalışmanın ilk aşamasında saf kolza yağından ve kontamine yağlardan direkt olarak alkali katalizli transesterifikasyon yöntemi ile biyodizel üretimleri gerçekleştirilmiştir. Çalışmada kullanılan üç farklı yağ için üç farklı biyodizel örnekleri elde edilmiştir.

Biyodizelleri üretebilmek amacıyla belirlenen asidik değerlerinin %1'i kadar KOH, 6:1 yağ:metanol oranını sağlayacak miktarda metanol içerisinde çözülmüş ve istenen parametrelerde üretim gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra gliserol fazın ayrılması sürecinde hiçbir yağ örneği için sorun yaşanmamış ve tüm örnekler için gliseril faz kolayca uzaklaştırılmıştır (Şekil 5.1).



Şekil 5.1 Biyodizelin yapısından gliserol fazın ayrılması

Yağın yapısına katılan serbest yağ asitlerinin etkisi en fazla biyodizelin yıkanması aşamasında görülmüştür. Reaksiyon sonrası biyodizelin yapısında kalan serbest yağ asitlerinin sabunlaşma reaksiyonlarına neden olduğu gözlemlenmiştir. Bu aşamada yıkama prosesi oldukça uzun sürmüş ve elde edilen biyodizel miktarı buna bağlı olarak azalmıştır. Şekil 5.2 ile biyodizelin yıkanma işlemi sırasında gözlemlenen sabunlaşma reaksiyonları gösterilmiştir. Bu aşamada biyodizelin ayrılmasını kolaylaştırmak için NaCl çözeltisi yardımıyla çöktürme gerçekleştirilmiş ve çözelti 24 saat beklemeye alınmıştır.



Şekil 5.2 Biyodizelin yıkanması sırasında ortaya çıkan sabunlaşma reaksiyonu

Gerekli işlemler yapılıp reaksiyona girmeyen metanol ve serbest yağ asitleri uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen biyodizellerin miktarları ölçülmüş ve her bir örnek için verim hesabı yapılmıştır (Çizelge 5.3).

Çizelge 5.3 Üretim verimi

Yağ	Yağın kütlesi (g)	Metanol+KOH kütlesi (g)	Elde edilen biyodizelin kütlesi (g)	Verim (%)
Saf Kolza Yağı	50	12,47	28,67	57,3
"Yağ 1"	50	13,12	17,62	35,2
"Yağ 2"	50	14,01	17,61	35,2

Sonuçlar incelendiğinde saf kolza yağından biyodizel üretilirken %57,3'lük bir verim elde edilmiştir. Buna karşın yağ asidi ilave edilmiş kontamine atık yağlardan biyodizel üretimi çok düşük verimlerde gerçekleşmiştir ve verim neredeyse yarısına kadar düşmüştür. Verimde büyük bir düşüşün gözlemlenmesinin sebebi atık yağların yapısında serbest halde bulunan yağ asitlerinin varlığıdır. Bu serbest yağ asitlerinin doğrudan sabunlaşma tepkimesine girdiği ve biyodizelin de bir miktarının yıkama prosesinde uzaklaştırılmasına neden olduğu söylenebilmektedir.

5.3 Atık Yağlardan Serbest Yağ Asitlerini Uzaklaştırmaya Ekstraksiyonun Etkisi

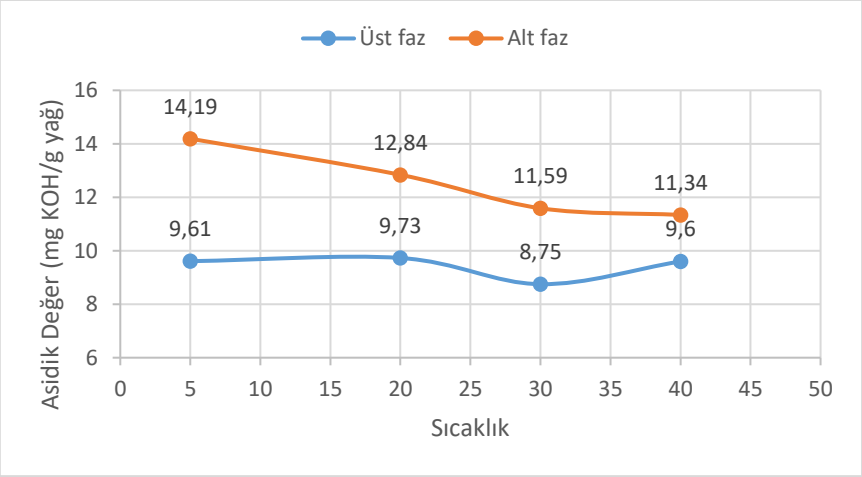
Serbest yağ asitleri biyodizel üretiminde karşılaşılan en büyük zorluklardan birisidir. Yağ asidi ilave edilerek kontamine edilmiş kolza yağından yüksek verimlerde biyodizel üretebilmek ve serbest yağ asidi engelini ortadan kaldırabilmek amacıyla metanol ile ekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır. Metanol:yağ oranı 1:1 alınmış; "Yağ 1" ve "Yağ 2" için 5 °C, 20 °C, 30 ° ve 40 °C'lerde alt ve üst fazlardan numuneler alınarak asidik değerler hesaplanmıştır. Yapılan karışım sonucunda numune alınan alt fazı yağ, üst fazı ise metanol oluşturmaktadır. Ölçülen asidik değerler Çizelge 5.4 ve Çizelge 5.5'de gösterilmektedir.

Çizelge 5.4 “Yağ 1” için asidik değerler

	Yağ 1+metanol	
	Asidik Değer (mg KOH/g yağ)	
Sıcaklık (°C)	Üst Faz	Alt Faz
5	9,61	14,19
20	9,73	12,84
30	8,75	11,59
40	9,60	11,34

Asidik değerler için hazırlanan tablo “Yağ 1”için incelendiğinde ekstraksiyon işleminin serbest yağ asidi miktarını azalttığı söylenebilmektedir. Üst faz için sonuçları incelediğimizde sıcaklık değişiminin asidik değer üzerinde net bir şekilde artış ya da azalışa neden olmadığı, buna karşın asidik değerin en düşük olduğu sıcaklığın 30°C olduğu görülmüştür.

Asidik değer değişimini gözlemlemek için en doğru kısım alt faz yani yağ fazıdır. Çünkü biyodizel üretimi hammaddeyi oluşturacak kısım burasıdır. “Yağ 1” için alt faz incelendiğinde sıcaklık artışına bağlı olarak asidik değerde sürekli bir azalma gözlemlenmiştir. Bu durumun en temel sebebi sıcaklık artışından etkilenen yağ asitlerinin yağ fazından metanol fazına doğru bir geçiş yapmasıdır. Başlangıçta “Yağ 1” için asidik değer 20,5 mg KOH/g yağ olarak ölçülmüştür. Metanol yardımıyla gerçekleştirilen ekstraksiyon sonucunda 40°C için bu değer 11,34 mg KOH/g yağ’a kadar azalmıştır (Şekil 5.3).



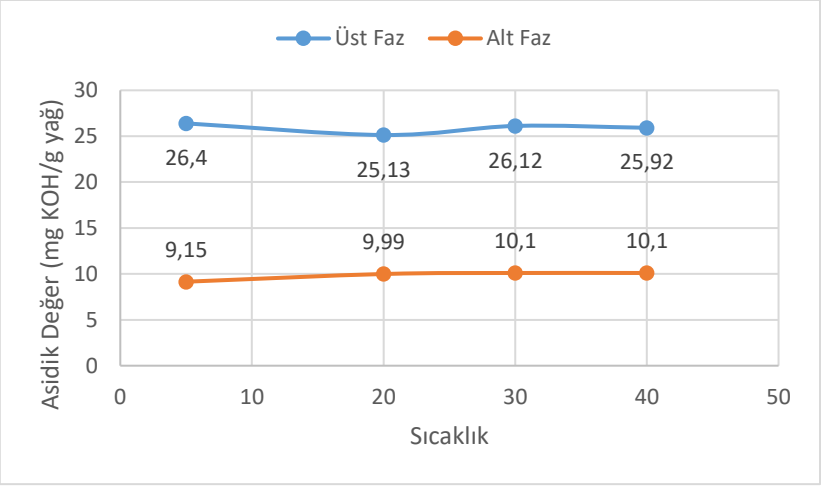
Şekil 5.3 “Yağ 1” için asidik değer değişimi

Çizelge 5.5 “Yağ 2” için asidik değerler

	Yağ 2+metanol	
	Asidik Değer (mg KOH/g yağ)	
Sıcaklık (°C)	Üst Faz	Alt Faz
5	26,40	9,15
20	25,13	9,99
30	26,12	10,10
40	25,92	10,10

Ekstraksiyon yönteminin “Yağ 2” için sonuçlarına bakıldığında, çok daha büyük varyasyonlara yol açtığı söylenebilmektedir. Üst faz yani metanol fazı için asidik değerler incelendiğinde diğer yağda olduğu gibi net bir artma ya da azalma olmadığı görülmüştür. En düşük asidik değer 25,13 mg KOH/g yağ ile 20°C’de hesaplanırken en yüksek değer ise sıcaklığın en düşük olduğu anda hesaplanmıştır.

“Yağ 2” için alt faz yani yağ fazı incelendiğinde sıcaklık arttıkça yağ asidi miktarının arttığı gözlemlenmiştir. Bu durumun sebebinin artan sıcaklıkla beraber yağ asitlerinin metanol fazına kayması olduğunu söylemek mümkündür. Sonuç olarak sıcaklık değişiminin serbest yağ asidi miktarında büyük değişiklikler yaratmadığı görülmüştür. Buna karşın ekstraksiyon yöntemiyle yağ asidi miktarının keskin bir düşüş yaşadığı da elde edilen sonuçlar doğrultusunda ulaşılan bilgilerdendir. Başlangıçta “Yağ 2” için 37,95 mg KOH/g yağ olan asidik değer ekstraksiyon sonunda 10,10 mg KOH/g yağ’a kadar düşmüştür (Şekil 5.4).



Şekil 5.4 “Yağ 2” için asidik değer değişimi

Tüm sonuçlar genel olarak değerlendirildiğinde, ekstraksiyon yönteminin serbest yağ asidi miktarını yani asidik değeri azaltmada önemli etkileri olduğu görülmüştür. Ancak gözlemlenen büyük düşüşlere karşın atık yağların yapısında bulunan serbest yağ asidi miktarı hala yeterli ölçüde azalmamıştır. Bu durumda asidik değerler geleneksel alkali katalizli transesterifikasyon yöntemi ile biyodizel üretimi için uygun değildir. Aynı şartlarda yüksek verimlere ulaşabilmek için yüksek sıcaklıklara ve uzun sürelere ihtiyaç duyulur ve bu da çok mümkün değildir.

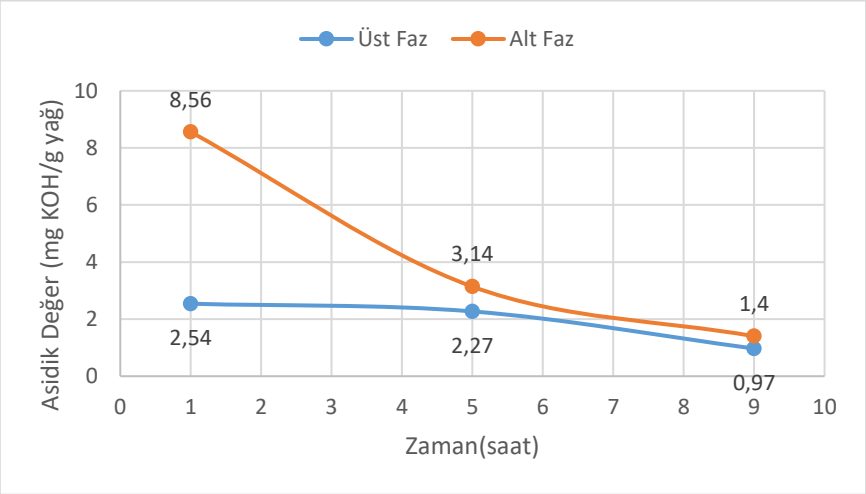
5.4 Asidik Reçine İlavesinin Etkisi

Atık yağların yapısında bulunan serbest yağ asitleri, yüksek verimlerde biyodizel üretilmesinde oldukça büyük engel olmaktadır. Üretimi daha yüksek verimlere ulaştırmak ve ayrılma proseslerindeki sabunlaşma reaksiyonlarını en aza indirerek biyodizel-gliserin faz ayrımını kolaylaştırabilmek için yağ asitlerinin uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu amaçla gerçekleştirilen ekstraksiyondan sonra serbest yağ asidi miktarının azaldığı görülmüştür. Ancak yapıda var olan serbest yağ asitleri hala üretimin önünde engel olacağı için bu prosesin yeterli olduğunu söylemek mümkün değildir. Bu amaçla atık yağlardan biyodizel üretmek için asit-alkali katalizli iki adımlı transesterifikasyon prosesi kullanılmıştır. Yapılan çalışmada asidik reçine asit katalizör olarak kullanılmıştır. Karışım reçine ilavesinde 1:20 yağ:metanol molar oranı sabit alınarak gerçekleştirilmiştir. Reçine ilavesinden sonra 1., 5. ve 9. saatlerde alt ve üst fazlar için örnekler alınıp titrasyon yöntemiyle asidik değerler ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.6 ve Çizelge 5.7'de verilmiştir.

Çizelge 5.6 "Yağ 1" için reçine ilavesinden sonra ölçülen asidik değerler

Yağ 1+metanol+asidik reçine		
	Asidik değer (mg KOH/g yağ)	
Zaman (h)	Üst faz	Alt faz
1	2,54	8,56
5	2,27	3,14
9	0,97	1,40

Serbest yağ asidi miktarı, “metanol+Yağ 1” karışımına asidik reçinenin ilave edilmesinden itibaren zamanın artışına bağlı olarak hem alt hem üst faz için büyük azalmalar göstermiştir. Üst faz için 1. saat sonunda 2,54 mg KOH/g yağ olarak ölçülen asidik değer 9 saatin sonunda 0,97’lere kadar büyük bir düşüş göstermiştir. Sonuçlar alt faz için incelendiğinde ise azalma daha da net bir şekilde gözlemlenmiştir. Çalışmanın başında “Yağ 1” için ölçülen değer 20,5 mg KOH/g yağ iken ekstraksiyon ve asidik katalizör ilavesinden sonra 1,4 mg KOH/g yağ gibi düşük bir değere azalmıştır (Şekil 5.5).

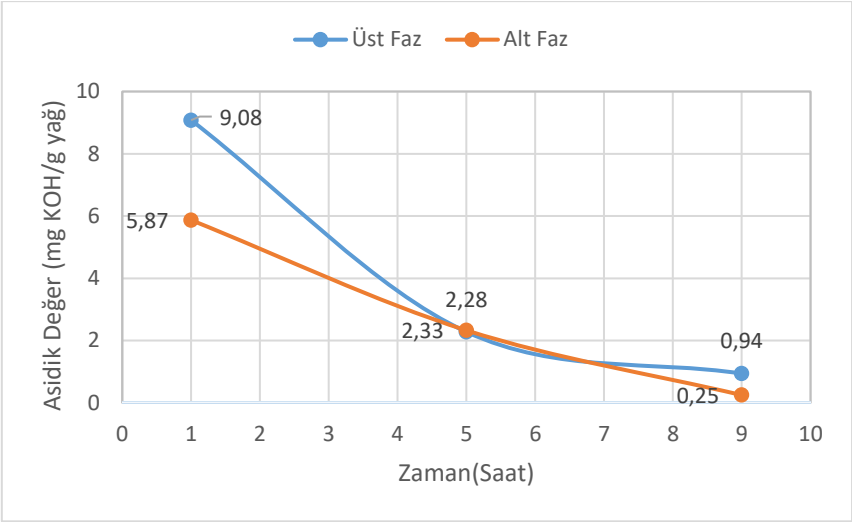


Şekil 5.5 “Yağ 1” için asidik reçine eklenmesinin asidik değere etkisi

Çizelge 5.7 “Yağ 2” için reçine ilavesinden sonra ölçülen asidik değerler

Yağ 2+metanol+asidik reçine		
	Asidik değer (mg KOH/g yağ)	
Zaman (h)	Üst faz	Alt faz
1	9,08	5,87
5	2,28	2,33
9	0,94	0,25

Sonuçlar “Yağ 2+metanol” karışımı için incelendiğinde ise daha da büyük düşüşlerin gerçekleştiği görülmüştür. Hem alt hem üst fazın yapısında bulunan serbest yağ asidi miktarı zaman artışına bağlı olarak ciddi derecede azalmıştır. “Yağ 2” için başlangıçta ölçülen asidik değer 37,95 (mg KOH/g yağ) iken yapılan işlemler sonucunda alt faz için neredeyse sıfıra yaklaşmıştır (Şekil 5.6).



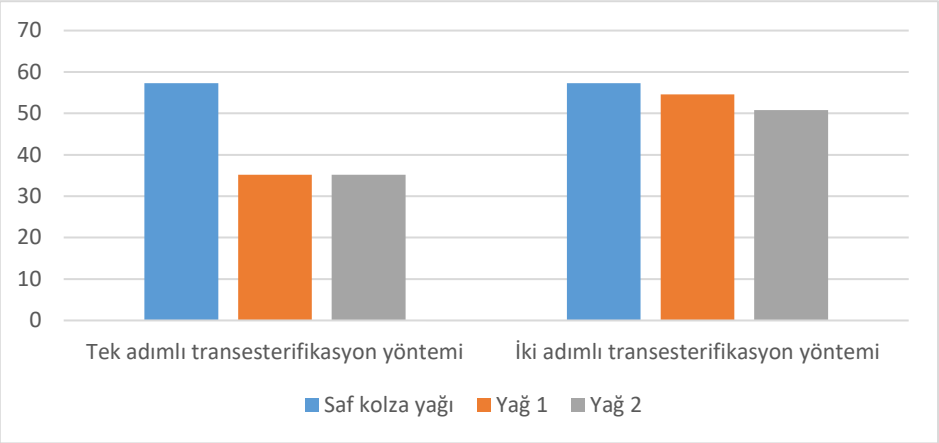
Şekil 5.6 "Yağ 1" için asidik reçine eklenmesinin asidik değere etkisi

Asidik reçinenin ilave edilmesinden sonra elde edilen asidik değerler, yağların biyodizel üretimi için uygun olduğunu göstermiştir. Bu aşamada transesterifikasyon prosesinin ikinci aşaması olan alkali katalizli transesterifikasyona geçilmiştir. Alkali katalizör olarak KOH kullanılmış ve proses ilk uygulanan alkali katalizli esterifikasyon yöntemine göre aynı koşullar altında sürdürülmüştür. Biyodizel üretimi sonucunda elde edilen verim değerleri Çizelge 5.8'de verilmiştir.

Çizelge 5.8 Biyodizel üretim verimi (iki basamaklı transesterifikasyon prosesi sonrası)

Yağ	Yağın kütlesi (g)	MeOH+KOH karışımının kütlesi (g)	Biyodizelin kütlesi (g)	Verim (%)
Saf kolza yağı	50,00	12,47	28,67	57,3
"Yağ 1+reçine"	59,24	15,02	32,36	54,6
"Yağ 2+reçine"	63,44	15,85	32,25	50,8

Asidik reçinenin ilavesi ile serbest yağ asidi miktarının azalması her iki yağ örneği için de biyodizel üretiminin verimini arttırmıştır. Çalışmanın başında elde edilen atık yağlardan biyodizel üretiminin verimi bu prosesler sayesinde neredeyse iki katına yükselmiştir. Aynı zamanda hemen hemen saf kolza yağı ile ulaşılan üretim verimine ulaşılmıştır (Şekil 5.7).



Şekil 5.7 Transesterifikasyon proseslerinin üretim verimleri

5.5 Biyodizellerin Karakterizasyonu

Tek adımlı transesterifikasyon ve iki adımlı transesterifikasyon yöntemleri sonucunda her iki atık yağ ve saf yağ için beş farklı biyodizel üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen her bir biyodizel için yoğunluk, viskozite, alevlenme noktası, bulutlanma ve donma noktaları ölçülmüştür. Ölçülen tüm sonuçların standart değerler ile karşılaştırılmış ve uygun olup olmadığı kontrol edilmiştir. Biyodizel için kontrol edilen temel özellikleri Çizelge 5.9'da verilmiştir.

Çizelge 5.9 Üretilen biyodizellerin spesifikasyonları

Biyodizel	Yoğunluk 15°C için (kg/m^3)	Viskozite 40°C için (Cp)	Bulutlanma Noktası (°C)	Donma Noktası (°C)	Alevlenme Noktası (°C)
TekAdımlı Transesterifikasyon Yöntemi					
Saf kolza yağ	883,520	4,78	-6	-15	186
"Yağ 1"	882,578	4,62	-5	-15	184
"Yağ 2"	882,032	4,93	-7	-18	181
İki Adımlı Transesterifikasyon Yöntemi					
"Yağ 1"	882,696	4,67	-6	-14	187
"Yağ 2"	878,659	4,31	-7	-18	175

Biyodizelin yoğunluğu için tanımlanmış EN ISO 3675 standardına göre bir biyodizelin yoğunluğu 860-900 kg/m^3 arasında değişmelidir. Elde edilen sonuçlara göre tüm biyodizel örneklerinin uygun bir yoğunluk değerine sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca, her bir biyodizel örneği için sahip oldukları yoğunluk değerinin birbirine çok yakın olduğunu da söylemek mümkündür. En düşük yoğunluk değeri, iki adımlı transesterifikasyon prosesi sonucunda üretilen biyodizel örneğinde görülmüştür. Bunun nedeni, bileşiminde bulunan yağ asidi metil esterlerinin miktarı ve türüdür.

Viskozite için belirlenen EN ISO 3104 standardına göre biyodizel için viskozite değeri 3,50-5,00 Cp'dir. Elde edilen tüm biyodizellerin viskozite değerlerinin bu aralıkta olduğu gözlemlenmiştir.

Biyodizelin alevlenme noktası için EN ISO 2719 ve EN ISO 3679 standartlarında belirtilen belirtilen minimum sıcaklık 101°C'dir. Yapılan ölçümler sonucunda tüm biyodizel örneklerinin alevlenme noktalarının bu değerin üzerinde olduğu görülmüştür. En düşük değer, bileşiminde düşük molekül ağırlıklı yağ asitleri varlığına bağlı olarak "Yağ 2" den iki aşamalı transesterifikasyon yöntemiyle elde edilen biyodizelde bulunmuştur.

Bulutlanma ve donma noktaları için net bir standart ya da değerin olmamasına bağlı olarak bu değer değişiklik gösterebilmektedir. Ancak her biyodizel örneği için bulutlanma ve donma noktaları incelendiğinde sonuçların belirli limitlerin içinde olduğu görülmüştür. Buna karşın elde edilen sonuçlara göre üretilen biyodizellerin soğuk iklime sahip ülkelerde kışın kullanılmasının zor olduğu tespit edilmiştir. Ancak yaz ve ilkbahar aylarında ya da kış boyunca aşırı soğukların yaşanmadığı bölgelerde de kullanıma uygun olduğu görülmüştür. Üretilen biyodizeller için incelenen tüm sonuçlar doğrultusunda her birinin standartlar içerisinde olduğu belirlenmiştir.

BÖLÜM 6

SONUÇ ve ÖNERİLER

Yapılan çalışmada saf kolza yağına farklı molekül ağırlığına ve kimyasal özelliklere sahip yağ asitleri katılarak kontamine atık yağlar üretilmiş ve çalışma boyunca biyodizel üretimi için bu yağlar kullanılmıştır. Saf kolza yağından ve elde edilen atık yağlardan biyodizel üretebilmek amacıyla iki farklı üretim metodu kullanılmıştır.

Çalışmanın ilk adımında biyodizel üretimi için tek adımlı alkali katalizli transesterifikasyon yöntemi kullanılmıştır. Bu aşamada deneyler alkali katalizör olarak KOH, alkol olarak da metanol kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen üretim prosesinde atık yağların yapısında bulunan fazla miktardaki serbest yağ asitleri özellikle ayrılma evresinde büyük zorluklar çıkarmıştır. Biyodizel ve gliserin fazın ayrılması esnasında gerçekleştirilen yıkama işleminde sabunlaşma reaksiyonları görülmüş, biyodizelin ayrılması uzun zaman almıştır. Hatta bu aşamada karışımın ayrılmasının daha kolay gerçekleşmesi ve sabunlaşma reaksiyonlarının durdurulması için NaCl çözeltisine başvulmuş, sonrasında da 24 saat gibi uzun bir süre beklemeye bırakılmıştır.

Ayrılma prosesinin zorluğunun yanı sıra üretim gerçekleştikten sonra elde edilen biyodizel miktarlarına ve verimlere bakıldığında çok düşük değerler görülmüştür. Atık yağlar kullanılarak gerçekleştirilen biyodizel üretiminde, saf kolza yağından elde edilen verimin ancak yarısı elde edilebilmiştir. Elde edilen sonuçlar, atık yağlardan biyodizel üretiminde tek adımlı alkali transesterifikasyonun kullanılmasının uygun olmadığını göstermiştir.

Atık yağlardan biyodizel üretimi için en önemli parametre yapısında bulunan serbest yağ asidi miktarıdır. Bu serbest yağ asidi miktarı ne kadar az olursa üretimin verim de o kadar yüksek olacaktır. Bu amaçla sahip olunan atık yağların yapısındaki serbest yağ asidi miktarını azaltmak için metanol ile ekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır. Kontamine yağlar metanol ilk karıştırılmış, 5°C, 20°C, 30° ve 40°C için alt ve üst fazlardan örnekler alınıp titrasyonlar yapılarak yağ asidi miktarına etkileri ölçülmüştür. Sıcaklık artışının üst faz için önemli olmadığını fakat alt faz için yağ asidi değerini düşürdüğü gözlemlenmiştir. 40°C'nin sonunda her iki atık yağ için de asidik değerler azalmış ancak yeterli seviyeye ulaşılamamıştır. Bu yöntemle istenilen seviyeye ulaşılması yüksek sıcaklık ve zaman gerektirdiğinden serbest yağ asidi miktarının azaltabilmek adına farklı yöntemler denenmiştir.

Bu aşamada kullanılan tek adımlı transesterifikasyon yöntemi değiştirilmiş, yerine iki adımlı asit-alkali katalizli transesterifikasyon yöntemi kullanılmıştır. Üretime ilk olarak asidik değerin azaltılması için asit katalizör uygulanarak başlanmıştır. Bu amaçla asidik reçine asit katalizör olarak seçilmiştir. 1., 5. ve 9. saatler için alt ve üst fazlardan örnekler alınarak asidik değerleri ölçülmüş, serbest yağ asidi miktarındaki değişim gözlemlenmiştir. Zamana bağlı olarak her iki atık yağ örneğinin alt ve üst fazları için asidik değerler azalmış ve 9. saatin sonunda biyodizel üretimi için istenilen seviyeye ulaşılmıştır.

Asidik değer biyodizel üretimi için uygun seviyeye geldikten sonra alkali katalizli transesterifikasyon aşamasına geçilmiş ve aynı şekilde KOH katalizörlüğünde, tüm koşullar aynı tutularak biyodizel üretimleri gerçekleştirilmiştir.

İki adımlı transesterifikasyon yöntemi ile üretim prosesinde karşılaşılan sorunlar ortadan kalkmış ve verim yükselmiştir. Atık yağlardan tek adımlı transesterifikasyonla gerçekleştirilen üretimin veriminin neredeyse iki katına; saf kolza yağından gerçekleştirilen üretim verimi ile ise hemen hemen aynı değere ulaşılmıştır.

Çalışma boyunca iki farklı yöntem ve üç farklı yağ kullanılarak toplamda beş farklı biyodizel üretilmiştir. Üretilen her bir biyodizel için viskozite, yoğunluk, alevlenme noktası ve düşük sıcaklık özellikleri ölçülmüş; sonuçlar standartlara uygunluk açısından

değerlendirilmiştir. Tüm sonuçlar göz önünde bulundurulduğunda elde edilen tüm biyodizellerin standartlara uygunluk sağladığı belirlenmiştir.

Sonuç olarak, yapılan bu çalışma atık yağların biyodizel üretimi için bir hammadde olarak kullanabileceğini göstermiştir. Ancak hammadde olarak atık yağların kullanıldığı biyodizellerin üretim proseslerinin zorlu olduğu ve elde edilen verimin çok düşük olduğu yine bu çalışma ile ulaşılan sonuçlar arasındadır. Buna karşın iki adımlı asit-alkali katalizli transesterifikasyon yönteminin üretimde karşılaşılan tüm sorunların ortadan kaldırıldığı, bu yöntem sayesinde atık yağların biyodizel üretiminde kolaylıkla kullanılabildiği ve en önemlisi üretimin yüksek verimlerde gerçekleştiği yapılan çalışma ile ulaşılan asıl sonuçlardır. İki adımlı transesterifikasyon yöntemi sayesinde üretim için harcanan enerji ve ücretlerin azalabileceğini söylemek mümkündür.

KAYNAKLAR

[1] Moecke, E. H. S., Feller, R., Santos, H. A., Machado, M. M., Cubas, A. L. V., Dutra, A. R. A., Santos, L: L: V. ve Soares, S. R., (2016). "Biodiesel Production From Waste Cooking Oil For Use As Fuel In Artisanal Fishing Boats: Integrating Environmental, Economic And Social Aspects", Journal of Cleaner Production, 135:679-688.

[2] Singh, S. P. ve Singh, D., (2010). "Biodiesel Production Through The Use Of Different Sources And Characterization Of Oils And Their Esters As The Substitute Of Diesel: A Review", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 14:200–216.

[3] Dorado, M. P., Ballesteros, E., Arnal, J. M., Gomez, J. ve Lopez, F. J., (2003). "Exhaust Emissions From A Diesel Engine Fueled With Transesterified Waste Olive Oil", Fuel, 82:1311-1315.

[4] Zhang, Y., Dub, M. A., McLean, D.D., ve Kates, M., (2003). "Biodiesel Production From Waste Cooking Oil: 1", Process Design And Technological Assessment, 89:1–16.

[5] Gashaw, A. ve Teshita, A., (2014). "Production Of Biodiesel From Waste Cooking Oil And Factors Affecting Its Formation: A Review", International Journal of Renewable and Sustainable Energy, 3(5):92-98.

[6] Zhang, Y., Dub, M. A., McLean, D.D., ve Kates, M., (2003). "Biodiesel Production From Waste Cooking Oil: 2. Economic Assessment And Sensitivity Analysis", Bioresource Technology, 90:229–240.

[7] Cubas, A. L. V., Machado, M. M., Pinto, C. R. S. C., Moecke, E. H. S. ve Dutra, A. R. A., (2016). "Biodiesel Production Using Fatty Acids From Food Industry Waste Using Corona Discharge Plasma Technology", Waste Management, 47:149–154.

[8] Ma, F. ve Hanna, M. A., (1999). "Biodiesel Production: A Review", Bioresource Technology, 70:1-15.

[9] Leung, D. Y. C., Wu, X. ve Leung, M. K. H., (2010). "A Review On Biodiesel Production Using Catalyzed Transesterification", Applied Energy, 87:1083–1095.

[10] Predojevic, Z. J., (2008). "The Production Of Biodiesel From Waste Frying Oils: A Comparison Of Different Purification Steps", Fuel, 87:3522–3528.

[11] Sabudak, T. ve Yildiz, M., (2010). "Biodiesel Production From Waste Frying Oils And Its Quality Control", Waste Management, 30:799–803.

[12] Wang, Y., Ou, S., Liu, P., Xue, F. ve Tang, S., (2006). "Comparison Of Two Different Processes To Synthesize Biodiesel By Waste Cooking Oil", Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 252:107–112.

[13] Wang, Y., Ou, S., Liu, P. ve Zhang, Z., (2007). "Preparation Of Biodiesel From Waste Cooking Oil Via Two-Step Catalyzed Process", Energy Conversion and Management, 48:184–188.

[14] Tran, T. V., Kaiprommarat, S., Kongparakul, S., Reubroycharoen, P., Guan, G., Nguyen, M. H. Ve Samart, C., (2016). "Green Biodiesel Production From Waste Cooking Oil Using An Environmentally Benign Acid Catalyst", Waste Management, 52:367–374.

[15] Piker, A., Tabah, B., Perkas, N. ve Gedanken, A., (2016). "A Green And Low-Cost Room Temperature Biodiesel Production Method From Waste Oil Using Egg Shells As Catalyst", Fuel, 182:34–41.

[16] Noda, H., Fukuda, H. ve Kondo, A., (2001). "Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils", Journal of Bioscience and Bioengineering, 92(5):405-416.

[17] Leung, D. Y. C ve Guo, Y., (2006). "Transesterification Of Neat And Used Frying Oil: Optimization For Biodiesel Production" Fuel Processing Technology, 87:883–890.

[18] Zheng, S., Kates, M., Dube, M. A. ve McLeana, D. D., (2006). "Acid-Catalyzed Production Of Biodiesel From Waste Frying Oil", Biomass and Bioenergy, 30:267–272.

[19] Felizardo, P., Correia, M. J. N., Raposo, I., Mendes, J. F., Berkemeier, R. ve Bordado, J. M., (2006). "Production Of Biodiesel From Waste Frying Oils", Waste Management, 26:487–494.

[20] Charpe, T. W. ve Rathod, V. K., (2011). "Biodiesel Production Using Waste Frying Oil", Waste Management, 31:85–90.

[21] Kafadar, A. B., (2010). Yağlardan Biyodizel Eldesine Etki Eden Faktörlerin Araştırılması, Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.

[22] Gerpen, J. V, (2005). "Biodiesel Processing And Production", Fuel Processing Technology, 86:1097– 1107.

[23] Gerhard, K., Jon, V. G. ve Jürgen, K., (2005). The Biodiesel Handbook, Second Edition, AOCS Press, ABD.

[24] Kutluk, T., (2013). Bitkisel Atık Yağlardan Tutuklanmış Lipaz Katalizli Biyodizel Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.

[25] Hama, S., Yamaji, H., Fukumizu, T., Numata, T., Tamalampudi, S., Kondo, A., Noda, H. ve Fukuda, H., (1999). "Biodiesel Production: A Review", Bioresource Technology, 70:1-15.

[26] Robles-Medina, A., Gonzalez-Moreno, P.A., Esteban-Cerdan, L. ve Molina-Grima, E., (2009). "Biocatalysis: Towards Ever Greener Biodiesel Production", Biotechnology Advances, 27:398-408.

[27] Yimer, S. ve Sahu, O., (2014). "Optimization of Biodiesel Production from Waste Cooking Oil.", Sustainable Energy, 2 (3): 81-84.

[28] Lotero E., Goodwin J. G., Bruce D. A., Suwannakarn K., Liu Y. ve Lopez D. E., (2016). "The Catalysis Of Biodiesel Synthesis", Catalysis, 19:41–83.

[29] Aybastıer, Ö., (2010). Bitkisel Atık Yağların Karakterizasyonu ve Biyodizel Üretiminde Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.

[30] Gülyurt, M. O., (2016). Optimization Study Of Novel Biodiesel Production Methods From Chlorella Protothecoides Oil", Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[31] Arslan, M., (2015). Laboratuvar Ölçekli Biyodizel Üretim Tesisinin Projelendirilerek İmal Edilmesi Ve Yabani Zeytinden (Oleaoleaster) Üretilecek Biyodizelin Yakıt Özelliklerinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.

[32] Koç, M., (2011). Biyodizel Üretimine Uygun Türkiye'de Yetişen ve Yetişebilecek Bitkilerin ve Biyodizel Teknolojilerinin Belirlenmesi, Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[33] Öğüt, H. ve Oğuz, H., (2006). Third Millennium Fuel Biodiesel, İkinci Baskı, Nobel Yayınevi, Ankara.

[34] Bozbaş, K., (2008). "Biodiesel As An Alternative Motor Fuel: Production and Policies In The European Union", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 12:542–552.

[35] Altıparmak D., Keskin, A., Yıldırım H.M. ve Guru, M., (2008). "Use of Hazelnut Kernel Oil Methyl Ester and Its Blends as Alternative Fuels in Diesel Engines", Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences, 32(3):133-141.

[36] Deniz, Ç., (2013). Biyodizel Dizel Karışımlarının Bazı Fiziksel Özelliklerinin Biyodizel Oranı İle Değişimi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

[37] Ölçüm, T., (2006). Biyodizel Teknolojisi, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[38] Sarin, A., (2012). Biodiesel- Production and Properties, Royal Society of Chemistry Publishing, UK.

[39] EN 14214, (2009). Automotive Fuels-Fatty Acid Methyl Esters (FAME) For Diesel Engines-Requirements and Test Methods, EN, Europe.

[40] Esmaeili, H. ve Foroutan, R., (2017). "Biodiesel Production Using Trans-Esterification Process and Investigation Of Fuel Properties: A Review Study" Recent Advances in Petrochemical Science (RAPSCI), 1(5): 555571.

[41] Alptekin, E. ve Çanakçı, M., (2008). "Determination Of The Density and The Viscosities of Biodiesel–Diesel Fuel Blends" Renewable Energy, 33:2623–2630.

[42] Çanakçı, M. ve Şanlı, H., (2008). "Biodiesel Production From Various Feed Stocks And Their Effects On The Fuel Properties", J Ind Microbiol Biotechnol, 35(5): 431-441.

[43] Moser, B. R., (2009). "Biodiesel Production, Properties, and Feedstocks", In Vitro Cell. Dev. Biol.- Plant, 45:229–266.

[44] Barabás, I. ve Adrian, I., (2017). "Refining, Toxicology Study and Biodiesel Potentials of Used Vegetable Oils", American Journal of Food Science and Technology, 5 (3):78-88.

[45] Tillem, İ., (2005). Dizel Motorlar İçin Alternatif Yakıt Olarak Biyodizel Üretimi ve Kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli.

[46] Nişancı, S., (2007). Biyodizel Yakıt Karışımlarının Performans ve Emisyon Üzerine Etkilerinin Deneysel Araştırılması, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[47] Boz, N., Kara, M., Sunal, O., Alptekin, E. ve Değirmenbaş, N., (2009). "Investigation Of The Fuel Properties Of Biodiesel Produced Over An Alumina-Based Solid Catalyst" ,Turk J Chem, 33:433 – 442.

[48] NREL, (2009). Biodiesel Handling and Use Guide, Fourth Edition, U.S.

[49] Alptekin, E. ve Çanakçı, M., (2011). "Optimization Of Transesterification For Methyl Ester Production From Chicken Fat", Fuel, 90:2630-2638.

[50] Uzun, B.B., Kılıç, M., Özbay, N., Pütün, A.E. ve Pütün, E., (2012). "Biodiesel Production From Waste Frying Oils: Optimization Of Reaction Parameters and Determination Of Fuel Properties", Energy, 44:347-351.

[51] Heywood, J.B., (1988). Internal Combustion Engines Fundamentals, McGraw-Hill Inc, New York.

[52] Demirbaş, A., (2003). "Chemical And Fuel Properties Of Seventeen Vegetable Oils", Energy Sources, 25:721–728.

[53] Knothe, G., (2005). "Dependence Of Biodiesel Fuel Properties On The Structure Of Fatty Acid Alkyl Esters", Fuel Processing Technology, 86:1059– 1070.

[54] Güler, K., (2008). Biyodizel Teknolojisi, Sistem Tasarımı ve Deneysel Olarak Biyodizel Üretimi", Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.

[55] Graboski, M.S. ve McCormick, R.L., (1998). "Combustion Of Fat And Vegetable Oil Derived Fuels İn Diesel Engines", Prog Energy Combust Sci, 24:125–164.

[56] European Automobile Manufacturers Association, Alliance of Automobile Manufacturers, Engine Manufacturers Association ve Japan Automobile Manufacturers Association, Biodiesel Guidelines, http://www.acea.be/uploads/publications, 27 Ocak 2018.

[57] Hotti, S.R., (2015). "Biodiesel Production and Fuel Properties From Non-Edible Champaca (Michelia Champaca) Seed Oil For Use In Diesel Engine", Journal of Thermal Engineering, 1 (1): 330-336.

[58] Altinsoy, A. S., (2007). Biyodizel Üretimi, Motorlarda Kullanımı ve Türkiye'deki Kaynakların İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, ITÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[59] Bart, J.C. J., Palmeri, N. ve Cavallaro, S., (2010). Biodiesel Science and Technology - From Soil to Oil, Woodhead Publishing, First Edition, UK.

[60] Guerrero C.A.,Guerrero-Romero, A. ve Sierra, F.E, Biodiesel Production from Waste Cooking Oil, http://cdn.intechopen.com, 25 Ocak 2018.

[61] Independent Statistics & Analysis, U.S. Energy Information Administration, Monthly Biodiesel Production Report, http://www.eia.gov/biofuels/biodiesel/production, 21 Ekim 2017.

[62] Alternatif Enerji ve Biyodizel Üreticileri Birliği, Türkiye'de Biyodizel Mevcut Durum, http://www.albiyobir.org.tr/, 23 Ekim 2017.

[63] Sabancı, A., Atal, M., ve Yaşar, A., (2006), "Türkiye'de Biyodizel Kullanım ve Olanakları", Tarım Makinaları Bilimi Dergisi, 2 (1):33-39.

[64] T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, Biyodizel, http://www.eie.gov.tr/yenilenebilir/biyodizel, 2 Aralık 2017.

[65] Acaroğlu, M., (2017). "AB Sürecinde Türkiye'de Biyodizel Üretimi 'Sorunlar Öneriler'" Türkiye 10. Enerji Kongresi, 27-30 Kasım, 2017, Türkiye.

[66] Altınşık, M., (2006). Lipidlerin Yapısal ve İşlevsel Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü, Adana.

[67] Bulut, C., (2008). Atık Bitkisel Yağ Metil Esteri Kullanılan Dizel Motorunda Aşırı Doldurma Uygulamasının Motor Prerformansına Etkisinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü, Sakarya.

[68] Baydar, H., (2000). "Bitkilerde Yağ Sentezi, Kalitesi Ve Kaliteyi Artırmada Islahın Önemi", Ekin Dergisi, 11: 50-57.

[69] Karaca, E. ve Aytaç, S, (2017). "Yağ Bitkilerinde Yağ Asitleri Kompozisyonu Üzerine Etki Eden Faktörler" OMÜ Ziraat Fakültesi Dergisi, 22(1):123-131.

[70] Kayahan, M., (2003). Yağ Kimyası, Birinci Baskı, ODTÜ Yayıncılık, Ankara.

[71] Tütüncü, H., (2013). Transesterifikasyonla Balık Yağı Metil Esteri Sentezinin Optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon.

[72] Nas, S., Gökalp, Y.H. ve Ünsal, M., (2001). Bitkisel Yağ Teknolojisi, Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Ders Kitapları Yayın No: 005, Denizli.

[73] Koçak, D., (2017). Yağlar, http://www.dilarakocak.com.tr/, 22 Eylül 2017.

[74] Solver Kimya, Stearik Asit, http://www.hammaddeleransiklopedisi.com/, 2 Şubat 2018.

[75] U.S Nationanl Library of Medicine, Laurik Asit, www.pubchem.ncbi.nlm.nih.gov, 2 Şubat 2018.

[76] Rustan, A.C. ve Drevon, A.C., (2005) "Fatty Acids: Structures and Properties", Encyclopedia Of Life Sciences, Nature Publishing, Norway.

[77] Srivastava, A. ve Prasad, R., (2000). "Triglycerides-Based Diesel Fuels", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 4:111-133.

[78] Kılınçlı, Ö. (2011), Biodiesel Production, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.

[79] Bisen, P.S., Sanodiya, B.S., Thakur, G.S., Baghel, R.K. ve Prasad, G.B.K.S., (2010). "Biodiesel Production With Special Emphasis On Lipase-Catalyzed Transesterification" Biotechnol. Lett., 32:1019-1030.

[80] Kiani, S., (2014), "Bitkisel Yağlardan Biyodizel Üretimde Yüzey Aktif Maddelerin Etkisi", Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

[81] Student Instruction for Laboratory on Biofuels Course, (2016-2017), Faculty of Chemical Engineering and Technology, Cracow University of Technology.

[82] Firestone, D. (1998). The Official Methods and Recommended Practices of the AOCS, 5th edition, ABD.

[83] ISO 3104, (1994). Petroleum Products-Transparent and Opaque Liquid-Determination Of Kinematic Viscosity And Calculation of Dynamic Viscosity, ISO, Europe.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Gizem UZUN

Doğum Tarihi ve Yeri : 20.02.1992 / KIRKLARELİ

Yabancı Dili : KIRKLARELİ

E-posta : gizzem.uzun@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2015
Lise	Anadolu Lisesi	Kırklareli Anadolu Lisesi	2010

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2017	Exeltis İlaç Sanayi ve Ticaret A.Ş.	Kalite Güvence Uzman Yardımcısı
2014	Bilim İlaç Sanayi ve Ticaret A.Ş	Stajyer
2013	Zentiva Sağlık Ürünleri Sanayi ve Ticaret A.Ş	Stajyer

YAYINLARI

Bildiri

1. Gizem Uzun, Nil ACARALI, *“Yağ Asidi Katkılı Kolza Yağından Biyodizel Üretimi ve Üretilen Biyodizellerin Karakteristik Özelliklerinin İncelenmesi”* 8. Ulusal Kimya Öğrenci Kongresi-2017 - İstanbul-TÜRKİYE.