

**HAYVANSAL ATIK YAĞLARDAN BİYODİZEL ÜRETİMİ VE
ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

Bursev DOĞAN ARTUKOĞLU

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

HAZİRAN 2006

ANKARA

Bursev DOĞAN ARTUKOĞLU tarafından hazırlanan HAYVANSAL ATIK YAĞLARDAN BİYODİZEL ÜRETİMİ VE ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

.....
Prof. Dr. Metin GÜRÜ

Tez Yöneticisi

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

Başkan : Prof.Dr. B. Zühtü UYSAL

Üye : Prof.Dr. Metin GÜRÜ

Üye : Doç.Dr.İrfan AR

Üye : Doç.Dr. Ali KARADUMAN

Üye : Doç.Dr. Yakup İÇİNGÜR

Tarih ://

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

TEZ BİLDİRİMİ

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

Bursev DOĞAN ARTUKOĞLU

**HAYVANSAL ATIK YAĞLARDAN BİYODİZEL ÜRETİMİ VE
ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

Bursev DOĞAN ARTUKOĞLU

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Haziran 2006**

ÖZET

Günümüzde petrol ürünlerine bağımlılığın artması, meydana gelen enerji krizleri ve çevresel sorunlar nedeni ile alternatif enerji kaynakları alanında araştırmalar hızla devam etmektedir. Bunlardan biyodizel yakıtlar bu kapsamda en yeniler arasındadır ve dizel yakıtına alternatiftir.

Bu çalışmada, önemli bir potansiyeli bulunan hayvansal atık yağlar, metil alkol ile çift katalizli esterleşme reaksiyonuna sokulmuş ve sıcaklık, metil alkol miktarı, katalizör cinsi ve miktarı parametrik olarak incelenmiş olup, viskozite, alevlenme noktası değişimleri kaydedilmiştir. Diğer taraftan, organik esaslı metal katkı maddeleri sentezlenerek, akma noktası düşürülmeye çalışılmıştır.

Yapılan deneyler sonucu kütlece %35 metanol/yağ oranında, 63 ± 1 °C sıcaklıkta, 2 saat sürede, %1 NaOH katalizörlüğünde, yağın kütlesi esas alındığında, %89 verim ile en yüksek değere ulaşılmıştır. Sentezlenen organik esaslı NiO ve MgO bileşiklerinin, katkı maddesi olarak biyodizele; 12 µmol/L biyodizel oranında katılmasıyla akma noktasının düşürülmesi mümkün olmuştur.

Bilim Kodu : 912.1.038
Anahtar Kelimeler : Biyodizel, Hayvansal atık yağ, transesterifikasyon
Sayfa Adedi : 94
Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Metin GÜRÜ

BIODIESEL SYNTHESIS FROM WASTE OF ANIMAL FATS AND IMPROVEMENTS OF ITS PROPERTIES

(M.Sc. Thesis)

Bursev DOĞAN ARTUKOĞLU

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

June 2006

ABSTRACT

Investigation of alternative energy resources have been continuing rapidly because of increasing dependence on petroleum products, energy crisis and environmental issues. In this frame, biodiesel fuels are the emerging issue and alternative for diesel fuels.

In this study, two step catalytic process for synthesis of biodiesel was studied by reacting waste animal fats with methanol. The temperature, amount of methanol, type and amount of catalyst are studied as parameters and changes in viscosity and flash point were measured. On the other side, it is tried to decrease the pour point by addition of organic based metal additive substances.

At the end of experiments, the maximum yield of %89 was obtained with %35 methanol with respect to fat, at temperature 63 ± 1 °C, 2 hours reaction time and by catalysing with %1 NaOH. Reduction of pour point was achieved by adding organic based NiO, and MgO compounds to biodiesel at the ratio of 12 µmol/L.

Science Code	: 912.1.038
Key Words	: Biodiesel, Waste of animal fats, Transesterification
Page Number	: 94
Advisor	: Prof. Dr. Metin GÜRÜ

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren hocam Prof. Dr. Metin GÜRÜ'ye ve 2001K120590 No.lu DPT Projesi ile kurulan GİMBAM Laboratuvarı cihaz ve malzemelerinden yararlanmamdan dolayı DPT yetkililerine ve yardımlarından dolayı iş arkadaşım Şeref YILMAZ'a teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, çalışmalarım sırasında her zaman destek gördüğüm eşim Oğuzhan ARTUKOĞLU'na anlayış ve yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xi
RESİMLERİN LİSTESİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. BİYODİZEL, YAĞLAR VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	4
2.1. Biyodizelin Özellikleri	4
2.2. Biyodizel Kalite Parametreleri	6
2.3. Dizel ve Biyodizel Standartları	8
2.4. Biyodizelin Avantajları ve Dezavantajları	13
2.5. Dünyada Biyodizel Üretimi ve Tüketimi	15
2.6. Ülkemizdeki Durum.....	17
2.7. Biyodizel Üretimi.....	19
2.8. Yağların Yapısı	20
2.8.1. Havyasal yağların özellikleri.....	22
2.9. Transesterifikasyon Reaksiyonları	24
2.9.1. Transesterifikasyon reaksiyonunu etkileyen değişkenler.....	28

Sayfa

2.10. Literatürde Yer Alan Diğer Çalışmalar	31
3. DENEYSEL ÇALIŞMA	40
3.1. Deneyde Kullanılan Kimyasal Malzemeler	40
3.2. Deney Düzeneği	40
3.3. Deneyin Yapılışı.....	41
3.4. Biyodizel Performans Deneyleri	44
3.4.1. Viskozite tayini	44
3.4.2. Parlama noktası tayini	44
3.4.3. Akma noktası tayini	44
3.5. Organik Esaslı Metal Katkı Maddelerinin Sentezi.....	46
3.6. Ürün Karakterizasyonu ve Yakıt Özellikleri.....	47
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA	49
4.1. Sıcaklığın Metil Ester Reaksiyonu Verimi Üzerine Etkisi	49
4.1.1. Sıcaklığın viskozite üzerine etkisi	51
4.1.2. Sıcaklığın parlama noktası üzerine etkisi.....	51
4.2. Sodyum Hidroksit Miktarının Metil Ester Reaksiyonu Verimi Üzerine Etkisi	52
4.2.1. Sodyum hidroksit miktarının viskozite üzerine etkisi.....	54
4.2.2. Sodyum hidroksit miktarının parlama noktası üzerine etkisi.....	55
4.3. Metil Alkol Miktarının Metil Ester Reaksiyonu Verimi Üzerine Etkisi.....	55
4.3.1. Metil alkol miktarının viskozite üzerine etkisi.....	57
4.3.2. Metil alkol miktarının parlama noktası üzerine etkisi.....	58
4.4. Metal Bileşiklerinin Akma Noktası Sıcaklığı Üzerine Etkisi	59

Sayfa

4.5. Ürün Karakterizasyonu ve Yakıt Analiz Sonuçları.....	60
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	63
KAYNAKLAR	67
EKLER	71
EK-1 1,2-Propanediol, 3-methoxy- ($C_4H_{10}O_3$)	72
EK-1 (Devam) 1,2-Propanediol, 3-methoxy- ($C_4H_{10}O_3$)	73
EK-2 Methyl 6,7-dideuterooctadecanoate ($C_{19}H_{36}D_2O_2$)	74
EK-2 (Devam). Methyl 6,7-dideuterooctadecanoate ($C_{19}H_{36}D_2O_2$)	75
EK-3 L-Serine, N-methyl- ($C_4H_9NO_3$)	76
EK-3 (Devam) L-Serine, N-methyl- ($C_4H_9NO_3$)	77
EK-4 O-D4-1,2,3,4-Cyclohexanetetrol ($C_6H_8D_4O_4$).....	78
EK-4 (Devam) O-D4-1,2,3,4-Cyclohexanetetrol ($C_6H_8D_4O_4$)	79
ÖZGEÇMİŞ	80

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Biyodizel ve petrol dizel yakıt özellikleri	4
Çizelge 2.3. Dizel ve Biyodizel yakıtlar için mevcut standartlar	9
Çizelge 2.4. TS EN 14214 - genel özellikler ve deney yöntemleri	11
Çizelge 2.5. TS EN 14213 - genel özellikler ve deney yöntemleri	12
Çizelge 2.6. B20 ve B100 yakıtlarının emisyonlarının karşılaştırılması	13
Çizelge 2.7. Bazı yağ asitlerinin özellikleri	21
Çizelge 2.8. Hayvansal yağda bulunan yağ asitleri ve oranları	22
Çizelge 4.1. Sabit tutulan şartlar ve parametre olarak değiştirilen sıcaklıklar	49
Çizelge 4.2. Sıcaklığın metil ester verimi üzerine etkisi	49
Çizelge 4.3. Sıcaklığın viskozite üzerine etkisi	51
Çizelge 4.4. Sıcaklığın parlama noktası üzerine etkisi	51
Çizelge 4.5. Sabit tutulan şartlar ve parametre olarak değiştirilen sodyum hidroksit miktarı	53
Çizelge 4.6. Sodyum hidroksit miktarının metil ester verimi üzerine etkisi	53
Çizelge 4.7. Sodyum hidroksit miktarının viskozite üzerine etkisi	55
Çizelge 4.8. Sodyum hidroksit miktarının parlama noktası üzerine etkisi	55
Çizelge 4.9. Sabit tutulan şartlar ve parametre olarak değiştirilen metil alkol miktarı	56
Çizelge 4.10. Metil alkol miktarının metil ester verimi üzerine etkisi	56
Çizelge 4.11. Metil alkol miktarının viskozite üzerine etkisi	57
Çizelge 4.10. Metil alkol miktarının parlama noktası üzerine etkisi	58
Çizelge 4.11. Katkı maddesi cinsine bağlı olarak akma noktası düşüşü değerleri	60

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Etanoliz ve metanoliz ile biyodizel oluşum reaksiyonu	25
Şekil 2.2. Trigliseritlerin organik asitlerle verdiği asidoliz reaksiyonu	25
Şekil 2.3. İnteresterifikasyon reaksiyonu	26
Şekil 2.4. İnteresterifikasyon reaksiyonu	26
Şekil 3.1. Akma noktası tayini için kullanılan deney düzeneği	45
Şekil 3.2. Organik esaslı mangan bileşiğinin sentezinde kullanılan deney düzeneği	46
Şekil 4.1. Biyodizel veriminin reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak değişimi; 300 g HAY, %35 alkol, 24 g H ₂ SO ₄ , 3 g NaOH, 2 saat	50
Şekil 4.2. Sıcaklığa bağlı olarak parlama noktası değişimi; 300 HAY, %35 alkol, 24 g H ₂ SO ₄ , 3 g NaOH, 2 saat	52
Şekil 4.3. Sodyum hidroksit miktarına bağlı olarak verimin değişimi; 300 g HAY, %35 alkol, 24 g H ₂ SO ₄ , T=63 ± 1°C, 2 saat	54
Şekil 4.4. Metil alkol miktarına bağlı olarak verim değişimi; 300 g HAY, 24 g H ₂ SO ₄ , T=63 ± 1°C, 3 g NaOH, 2 saat	57
Şekil 4.5. Metil alkol miktarına bağlı olarak viskozite değişimi; 300 g HAY, 24 g H ₂ SO ₄ , T=63 ± 1°C, 3 g NaOH, 2 saat	58
Şekil 4.6. Metil alkol miktarına bağlı olarak parlama noktası değişimi; 300 g HAY, 24 g H ₂ SO ₄ , T=63 ± 1°C, 3 g NaOH, 2 saat	59

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. Deney düzeneği.....	40
Resim 3.2. Reaksiyon sonunda oluşan gliserin fazı ve ayırma hunisinde ayrılması	42
Resim 3.3. Metil alkol-sodyum hidroksit karışımı – ester fazı reaksiyonu ve ayırma hunisinde ayrılması.....	43
Resim 3.4. Elde edilen metil esterler	43

HARİTALARIN LİSTESİ**Harita****Sayfa**

Harita 2.1. Türkiye’de biyodizel üretimi.....	18
---	----

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Açıklama

μ

Micro

cSt

Centistokes

Kısaltmalar

Açıklama

AB

Avrupa Birliği

ABD

Amerika Birleşik Devletleri

ASTM

American Society for Testing and Material

DIN

Deutschland Industrial Norm

DPT

Devlet Planlama Teşkilatı

GİMBAM

Gazi Üniversitesi İleri Malzeme ve Boya
Araştırma Merkezi Laboratuvarı

GC-MS

Gas Chromatograph and Mass Spectrometer

EPDK

Enerji Piyasası Düzenleme Kurulu

HAY

Hayvansal Atık Yağ

MeOH

Metil Alkol

1. GİRİŞ

İnsan, yaşamı boyunca enerjiye ihtiyaç duymuştur. Enerji olmadan yaşamının mümkün olmadığı fiziksel bir olgudur. Tarih boyunca meydana gelen birçok büyük sosyal, siyasal, ekonomik çalkantılar ve savaş felaketlerinin temelinde yatan en büyük etken, toplumların, ihtiyaç duydukları enerjiyi temin etmek ve ülkelerine dışarıdan enerji akışını sürekli kılmak arzularıdır.

İçinde yaşadığımız dönem geleneksel olarak bilinen ve yaygın kullanımdaki enerji kaynaklarının yok olma riskinin arttığı bir dönemdir. Son yıllarda özellikle fosil kökenli enerji kaynaklarında, gerek nüfus artışı ve bunun doğal sonucu olan hızlı kentleşme, gerekse hızlı sanayileşme ve bilinçsiz kullanımdan dolayı hızlı azalma olduğu gözlenmektedir.

Klasik enerji kaynaklarının birçoğunun bir süre sonunda tükeneceği beklenmektedir. Bu tür kaynaklar çevre için büyük ve geri dönüşümü olmayan tehlikeler yaymakta, artan ihtiyacı ve gelişen teknolojiyi beslemekte yetersiz kalmaktadır. Bu nedenle, bugünkü dünya ülkelerinin her biri, gelecekte alternatif olarak ne tür bir yakıt kullanacaklarını ve bu yakıtın kaynağının rezerv durumunun ne düzeyde olduğunu iyi hesaplamak zorundadırlar. Geleceğin yakıt türünün seçimini etkileyen en önemli faktörlerin başında, rezervlerin büyüklüğünün yanı sıra, yakıtın ekonomikliği ile fiziksel ve kimyasal özelliklerinin uygunluğu gelmektedir. Bununla beraber, yakıtın yanması sonucu oluşan kirlетici emisyonların insan ve çevre sağlığı üzerindeki olumsuz etkileri de alternatif yakıtın türünü belirlemede kısıtlayıcı bir faktör olacaktır.

Çağımızda yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarının çeşitliliği artmakta, bir kısmı ekonomik alternatiflik açısından değer kazanmakta, bir kısmı üzerinde de ekonomik analizler yapılmakta ve her gün başka enerji kaynakları ortaya çıkmaktadır. Bu kaynakların neredeyse tamamının ortak yönü çevreye kısa ve uzun vadede olumsuz etki oluşturmamasıdır. Biyodizel yakıtlar bu kapsamda en yeniler arasındadır. 1992

yılında pazar piyasasına sunulan biyodizel enerji kaynağı önemli bir sektör oluşturma aşamasında çok hızlı bir potansiyel kazanmaktadır.

Dizel motorlarda yakıt olarak kullanılan ve yenilenebilir biyolojik maddelerden türetilen yakıtlar biyodizel olarak adlandırılır. Biyodizel saf olarak kullanılabileceği gibi petrolden elde edilen dizel yakıtlara karıştırılarak da kullanılabilir. Rudolph DIESEL ilk olarak 1893'te Almanya'da motorunun denemesini gerçekleştirmiş ve 1898'te Paris Dünya Fuarı'nda yer fıstığı yağını yakıt olarak kullanan motorunu sergilemiştir. 1911 yılında bitkisel yağların motor yakıtı olarak kullanımının ülkelerin tarımının gelişiminin ciddi bir katkısı olacağını" ifade etmiş ve 1912'de "Bitkisel yağların motorlarda kullanımı günümüzde önemsiz görünebilir, ancak bitkisel yağlar zamanla petrol ve kömür katranı kadar önem kazanacak" demiştir.

1990'lı yıllarda başta Avrupa olmak üzere, dünya genelinde uygulama artmış ve biyodizel, günümüzde "Ticari Başarıyı Yakalamış Tek Alternatif Dizel Yakıtı" konumuna ulaşmıştır. Avrupa'da temiz enerji kaynağı olan biyokütleden, çeşitli dönüşüm süreçleri kullanılarak pek çok biyoyakıt elde edilebilmektedir. Avrupa Birliği ve Amerikan standartlarınca tanımlanmış bu yakıt, ülkemiz için de çok önemli bir yakıt seçeneğidir.

Biyodizel, Avrupa Birliği'ne üye ülkelerde dizel yakıt içerisine %2 oranında karıştırılarak satılmaktadır. Avrupa Birliği enerji politikalarının belirtildiği "Beyaz Kitap"a göre biyodizelin dizele karışım oranının 2005 yılında %5,75'e, 2010 yılında %10'a ve 2020 yılında %20'ye çıkartılması hedeflenmiştir.

Türkiye gibi petrol konusunda dışa bağımlı bir ülkenin alternatif bir yakıt üretebileceği ve bu yakıtın kullanımı sonucunda çevreye zararlı emisyon değerlerinin azalacağı gerçeklerinin gündeme getirilerek; biyodizel kullanımının yaygınlaştırılması ve kullanıcılarının bilgilendirilmesi, içinde bulunduğumuz Avrupa Birliği Uyum Süreci açısından da önem arz etmektedir.

Bu çalışmanın amacı; dizel yakıtının özelliklerine yakın, temiz, ucuz alternatif bir yakıt olan biyodizel üretiminin, hayvansal atık yağlarından yapılması, böylece atık yağların değerlendirilerek alternatif yakıtta dönüştürülmesi ile milli gelire katkı sağlamak ve yakıt özelliklerinin iyileştirilmesi olanaklarının araştırılması ile biyodizel üretiminin yaygınlaştırılmasını sağlayarak dışa bağımlılığı azaltmaktır.

Hayvansal atık yağların direkt enjeksiyonlu dizel motorlarında kullanılmaları, başta viskozite olmak üzere, istenmeyen çeşitli fiziksel özellikleri sebebi ile kısıtlı ölçüdedir. Hayvansal ve bitkisel yağların viskozite değerleri, dizelden daha fazladır. Dolayısıyla bu tür yağlar eksik yanmaya, enjektör valf yuvaları üzerinde karbon birikimine ve sonuçta motor sorunlarına yol açabilmektedir. Bu nedenle, bu tür yağların viskozite değerlerinin düşürülmesi gerekmektedir. Bu amaçla, dizelle karıştırarak kullanma, emülsiyon, piroliz, kraking ve transesterifikasyon yaygın olarak kullanılan metotlardır.

2. BİYODİZEL, YAĞLAR VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Biyodizelin Özellikleri

Biyodizel, kolza (kanola), ayçiçeği, soya, aspir gibi yağlı tohum bitkilerinden elde edilen yağların veya hayvansal yağların bir katalizör eşliğinde kısa zincirli bir alkol ile (metanol veya etanol) reaksiyonu sonucunda oluşan ve alternatif yakıt olarak kullanılan bir üründür. Evsel kızartma yağları ve hayvansal yağlar da biyodizel hammaddesi olarak kullanılabilir.

Biyodizelin kimyasal yapısı petrol kökenli dizel yakıtından farklıdır. Çizelge 2.1’de petrol dizel yakıtı ile biyodizelin fiziksel ve kimyasal özellikleri karşılaştırılmıştır.

Çizelge 2.1. Biyodizel ve petrol dizel yakıt özellikleri [1]

Özellikler	Petrol Dizeli	Biyodizel
Kapalı Formül	$C_{12,226}H_{23,29}S_{0,0575}$	$C_{19}H_{35,2}O_2$
Molekül Ağırlığı, (g/mol)	120-320	296
<u>Alt Isıl Değeri</u>		
Kütlesel, (kJ/kg)	42 700	37 100
Hacimsel, (kJ/L)	35 500	32 600
Yoğunluk, 15 °C, (kg/m ³)	820-860	875-880
Kinematik Viskozite, 40 °C, (mm ² /s)	2,50-3,50	4,3
Alevlenme Noktası, (°C)	>55	>100
Kükürt İçeriği (%kütlesel)	<0,05	<0,01
Tutuşma Katsayısı (Setan Sayısı)	49-55	>55
Kül (% kütlesel)	<0.01	<0,01
Su miktarı (mg/kg)	<200	<300

Biyodizel çoğunlukla 16 ila 20 arasında karbona sahip hidrokarbon zincirlerinden oluşur ve ağırlığının yaklaşık %11'ini oksijen oluşturur. Biyodizel, dizel motor yanma verimini ve emisyon oluşumunu olumsuz etkileyen kükürt'ü, aromatik hidrokarbonları, metalleri ve ham petrol artıklarını bünyesinde içermez [2]. Isıl değer, yoğunluk ve viskozite değerleri gibi özellikleri dizel yakıtı değerlerine çok yakındır. Ayrıca dizel yakıtına göre yağlama özelliğinin daha iyi, setan sayısının daha yüksek ve daha az toksik olması önemli yakıt özelliklerindendir.

Biyodizelin doğada bozunabilme özelliği, dekstrozunkine (şeker) benzemektedir. Biyodizeli oluşturan C16 – C18 metil esterleri doğada kolayca ve hızla parçalanarak bozunur ve 10 000 mg/l'ye kadar olumsuz bir mikrobiyolojik etki göstermezler. Suyu bıraktığında 28 günde biyodizelin %95'i, dizelin ise %40'ı bozunabilmektedir [3].

Biyodizelin olumsuz bir toksik etkisi bulunmamaktadır. Ağızdan alınmada biyodizel için öldürücü doz 17,4 g biyodizel/kg vücut ağırlığı olup, tuz biyodizelden 10 kat daha yüksek öldürücü etkiye sahiptir. İnsanlar üzerinde yapılan elle temas testleri, biyodizelin, ciltte %4'lük sabun çözeltisinden daha az toksik etkisi olduğunu göstermiştir. Biyodizel toksik olmadığı halde, dizel toksik etkilere sahip olduğundan, biyodizel-dizel karışımlarının kullanımında; göz koruyucular, havalandırma sistemi gibi standart koşulların sağlanması önerilmektedir [4].

Biyodizel temiz, kuru, karanlık bir ortamda depolanmalı, aşırı sıcaktan korunmalıdır. Depo tankı malzemesi olarak, yumuşak çelik, paslanmaz çelik, florlanmış polietilen ve florlanmış polipropilen seçilebilir. Depolama, taşıma ve motor malzemelerinde, bazı elastomerlerin, doğal ve butil kauçukların kullanımı sakıncalıdır; çünkü biyodizel bu malzemeleri parçalamaktadır. Bu gibi durumlarda, biyodizelle uyumlu Viton B tipi elastomerik malzemelerin kullanımı önerilmektedir [4].

Biyodizel ve biyodizel-dizel karışımları, dizelden daha yüksek akma ve bulutlanma noktasına sahiptir. Bu durum, bu yakıtların soğukta kullanımında sorun teşkil etmektedir. Uygun katkı maddeleri kullanımı ile biyodizelin akma ve bulutlanma noktaları düşürülebilmektedir. Biyodizel-dizel karışımları +4 °C üzerinde

harmanlama ile hazırlanmalıdır. Harmanlama işleminin, +4 °C'nin altındaki sıcaklıklarda gerçekleştirileceği durumlarda, biyodizelin dizel üzerine eklenmesi, +4 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleştirileceği durumlarda ise karışımda daha fazla olan kısım üzerine eklenmesi önerilmektedir. Harmanlama işlemi yapılırken, soğumaya bağlı kristal yapılar oluşursa, bulutlanma noktası üzerine ısıtılması ve karıştırılması gerekmektedir.

2.2. Biyodizel Kalite Parametreleri

Viskozite, yoğunluk, setan sayısı, ısıl değer, akış özellikleri, parlama noktası, oksidasyon kararlılığı, yağlayıcılık özelliği ve malzeme uyumu biyodizelin kalitesini belirleyen parametrelerdir.

Yakıt besleme sisteminde yakıtın akıcılığı çok önemlidir. Yakıtın silindirler içinde atomizasyonu yanma performansı açısından çok önemlidir. Yüksek viskozite yakıtın fakir atomizasyonuna, kötü yanmaya, enjektörlerin tıkanmasına, segmanlarda karbon birikmesine sebep olur ve yüksek pompalama basıncı gerektirir. Hidrokarbonların zincir uzunluğu arttıkça viskozite artar, çifte bağ sayısı arttıkça viskozite azalır [5]. Viskozitenin, yakıt enjeksiyon sistem performansı üzerine olumsuz etkiye sebep olmaması için, kabul edilebilir değerler aralığında tutulmalıdır. Bu yolla viskozite özellikleri, diğer dizel yakıtlarıninkile eşit tutulmaya çalışılmaktadır. Düşük sıcaklıkta biyodizel kalınlaşabilmekte ve akamayabilmektedir. Bu da, enjektör ve pompaların performansını etkilemektedir [6].

Biyodizelin yoğunluğu dizel yakıtına göre daha yüksektir. Yoğunluk, yakıt sarfiyatına ve yanma ısısına etki etmektedir. Hidrokarbon zinciri uzadıkça yoğunluk azalır, çifte bağ sayısı arttıkça yoğunluk artar [5].

Isıl değer, yakıtın birim kütlesi/hacmi başına alınan enerji miktarını belirler. Doymuş hidrokarbonların zincir uzunluğu arttıkça ısıl değer artar, doymamışlık arttıkça (hidrojen sayısı azaldıkça) ısıl değer azalır. Biyodizel oksijen içeriğinden dolayı dizel yakıtına oranla %11 daha az ısıl değere sahiptir [5]. Düşük ısıl değer sonucu, motor

gücü ve torkunda bir miktar düşüş görülebilmektedir. Ancak, yüksek yoğunluk sebebiyle, motorda ısı değere bağlı olarak meydana gelebilecek önemli orandaki güç kaybı kısmen azalır [7].

Setan sayısı dizel yakıtlarının yanma özelliğini etkileyen bir özelliktir. Yüksek setan sayısı tutuşma gecikmesi süresini azaltır. Uzun düz zincirli doymuş hidrokarbonların setan sayısı yüksektir. Soya ve ayçiçeği yağının doymamışlığı yüksek olduğundan setan sayıları düşüktür. Hayvansal yağların setan sayıları ise yüksektir [5]. Yüksek setan sayılı yakıtların tutuşma kabiliyetleri daha iyi olmaktadır. Bunun sonucunda, dizel motorlarında güç ve emisyon gibi parametreler daha iyi değerler vermektedir. Özellikle, tutuşma gecikmesi süresinin uzamasından dolayı ortaya çıkan dizel vuruntusu gibi bir problem azalmaktadır [7].

Bulutlanma noktası, soğuk filtre tıkanma noktası ve akma noktası (CP, CFPP, PP) yakıtın soğukta akış özelliğini belirler. Doymuş hidrokarbonların CP, CFPP, PP değerleri yüksektir. Yüksek sıcaklıklarda kristalize olurlar. Soğuk akış özelliği iyi olmayan yakıt kullanımı motorun yakıt besleme elemanlarına hasar verebilmekte. Ayrıca motorda ilk hareket problemleri oluşabilmektedir. Bu nedenle, biyodizelin soğuk havada çalışma özellikleri dizele oranla daha elverişsiz görünmektedir. Bunun için uygun biyodizel yakıt katkısı ve yakıt ısıtma işlemi gerekmektedir.

Parlama noktası yakıtların taşınma ve depolanmasında çok önemlidir. Yakıtın hava ile tutuşabilir bir karışım oluşturabilme eğilimini gösterir. Biyodizelin en önemli avantajlarından biri parlama noktasının yüksek olmasıdır. Bu da taşıma ve depolamaya olumlu etkide bulunur.

Biyodizelin kimyasal yapısı itibarı ile oksidasyon kararlılığı dizel yakıtına göre çok daha düşüktür. Özellikle çoklu doymamış yağ asitleri oksidasyon kararlılığı açısından düşük, doymuş yağ asitlerinin oksidasyon kararlılığı yüksektir. Oksidasyon kararlılığı ham yağın tokoferol ve karoten (antioksidan) içeriğine bağlıdır. Bu sorun antioksidan katkıları kullanılarak giderilebilmektedir [5].

Motor elemanlarının (piston-segman bölgeleri, yakıt pompaları, enjektörler vb.) sürtünme ve aşınma problemlerinin giderilmesi için yağlamaya ihtiyacı vardır. Günümüz dizel yakıtlarındaki kükürt miktarı oldukça düşürülmüştür. Kükürt miktarı düşürülmüş dizel yakıtları için yağlama özelliğini arttıran katkıları kullanılmaktadır. Ancak katkı miktarı arttığında yakıt besleme elemanlarında tortular oluşmaktadır. Biyodizelin yağlayıcılık özelliği çok iyidir. Bazı çalışmalar da %0.15-0.50 (v/v) biyodizel eklemesi ile kükürtsüz dizel yakıtı için aşınma izi standartta bulunan 460 mikrometre değerinin altında kalmıştır [5].

Biyodizel orta sınıf bir çözücüdür. Boyanmış yüzeyler ile temas ettiğinde bazı boyaları çözebilmektedir. Biyodizelin çözücü özelliğinden dolayı daha önceden dizel yakıtından kaynaklanan sediment ve tortuları çözerek yakıt filtresinin hatta enjektörlerin tıkanmasına sebep olur. Biyodizel yakıt deposuna konulmadan önce yakıt deposunun içi temizlenmelidir. Biyodizelin oksidasyonu sonucu organik asitler veya polimerler oluşmaktadır. Oluşan asitler bakır, pirinç, bronz ve diğer bakır alaşımları, çinko, çinko alaşımları, çinko-fosfat yüzeyler, kurşun, bronz içinde kurşun (alaşım olarak) gibi malzemelere etki etmektedir. Oluşan korozyonun enjektör memesinin koklaşması, yüzeylerin zayıflaması gibi etkileri olmaktadır. Bu nedenle, alüminyum ve paslanmaz çelik alternatif malzemeleridir.

2.3. Dizel ve Biyodizel Standartları

Biyodizel saf ve dizel-biyodizel karışımları şeklinde yakıt olarak kullanılmaktadır. Bu yakıtlar aşağıdaki gibi adlandırılmaktadır.

B5 : % 5 biyodizel + % 95 dizel

B20 : % 20 biyodizel + % 80 dizel

B50 : % 50 biyodizel + % 50 dizel

B100: % 100 biyodizel

Dizel ve Biyodizel yakıtlar için mevcut 4 standart bulunmaktadır. Bunlar Çizelge 2.3'te verilen EN 590, DIN 51606, EN 14214, EN 14213 standartlarıdır [8]. Biyodizel için EN 14214 Avrupa Birliği Standardı ile ASTM D 6751 Amerikan D Standardı yürürlüktedir. Ülkemizde EN 590, EN 14214 ve EN 14213 standartları temel alınarak Türk Standartları hazırlanmıştır. Bu standartlar kısaca aşağıda açıklanmıştır.

Çizelge 2.3. Dizel ve Biyodizel yakıtlar için mevcut standartlar

Kriterler	EN590	DIN 51606	EN14214
Yoğunluk(15 ⁰ C g/cm ³)	0,82-0,86	0,875-0,9	0,86-0,9
Viskozite(40 ⁰ C mm ² /s)	2,0-4,5	3,5-5,0	3,5-5,0
Parlama Nok. (⁰ C)	>55	>110	>101
Kükürt (%m/m)	0,20	<0,01	<0,01
Sülfatlanmış kül (%m/m)	0,01	<0,03	0,02
Su (mg/kg)	200	<300	<500
Karbon Kalıntısı (%m/m)	0,30	<0,03	<0,03
Toplam Kirlilik (mg/kg)	Bilinmiyor	<20	<24
Bakır Şerit Korozyonu (3h/50 ⁰ C)	Sınıf 1	Sınıf 1	Sınıf 1
Setan sayısı	>45	>49	>51
Metanol (%kütle)	Bilinmiyor	<0,3	<0,2
Ester içeriği (% kütle)	Bilinmiyor	>96,5	>96,5
Monogliseritler (% kütle)	Bilinmiyor	<0,8	<0,8
Digliseritler (% kütle)	Bilinmiyor	<0,4	<0,2
Trigliseritler (% kütle)	Bilinmiyor	<0,4	<0,4
Serbest Gliserol (% kütle)	Bilinmiyor	<0,02	<0,02
Toplam Gliserol (% kütle)	Bilinmiyor	<0,25	<0,25
Ladin sayısı	Bilinmiyor	<115	120
Fosfor (mg/kg)	Bilinmiyor	<10	<10
Alkali metaller Na K (mg/kg)	Bilinmiyor	<5	<5

TS EN 590: AB, Çek Cumhuriyeti, Iceland, Norveç, İsviçre ve Türkiye’de de satışa sunulacak olan tüm dizel yakıtların fiziksel özellikleri bu standartla belirlenen şartları karşılamak zorundadır. Bu standart, normal dizel ile biyodizelin %5 oranında karıştırılmasına izin vermektedir.

DIN 51606: Biyodizel için bir Alman standardıdır. Mevcut standartların en yükseği olarak değerlendirilmektedir ve tüm araç üreticileri tarafından dizel yakıtlar için en katı (yüksek) standartlar ile uygunluğun karşıtı olarak kabul edilmektedir. Ticari olarak üretilen biyodizelin büyük bir çoğunluğu bu standartları veya daha fazlasını karşılamaktadır.

TS EN 14214: Avrupa Standartlar Birliği (CEN) tarafından oluşturulan biyodizel standardıdır. Genel olarak DIN51606 standardını temel almaktadır. Bu standart, dizel motorlar için %100 derişimlerde otomotiv yakıtı olarak kullanılan veya TS EN 509’da belirtilen özelliklere uygun dizel yakıtlara ilave edilen biyodizel için gerekleri ve deney yöntemlerini kapsar (Çizelge 2.4).

TS EN 14213: Avrupa Standartlar Birliği (CEN) tarafından oluşturulan ısıtma amaçlı kullanıma uygun biyodizel standardıdır. Bu standart, %100 derişimlerde ısıtma yakıtı olarak veya ısıtma yakıtı üretimi için bir karışım bileşeni olarak kullanılmak üzere pazara sunulan biyodizel özelliklerini ve deney yöntemlerini kapsar (Çizelge 2.5).

Çizelge 2.4. TS EN 14214 - genel özellikler ve deney yöntemleri

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

Çizelge 2.5. TS EN 14213 - genel özellikler ve deney yöntemleri

Özellik	Birim	Sınırlar		Deney Yöntemi
		En az	En çok	
Ester muhtevası	% (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 ISO 3105
Parlama noktası	°C	120	-	EN ISO 3679
Kükürt muhtevası	mg/kg	-	10,0	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Karbon kalıntısı (%10 damıtma kalıntısında)	% (m/m)	-	0,30	EN ISO 10370
Sülfatlanmış kül muhtevası	% (m/m)	-	0,02	ISO 3987
Su muhtevası	mg/kg	-	500	EN ISO 12937
Toplam kirlilik	mg/kg	-	24	EN 12662
Oksidasyon kararlılığı, 110 °C'ta	h	4,0	-	EN 14112
Asit sayısı	mg KOH/g	-	0,50	EN 14104
İyot değeri	g iyot/100g	-	120	EN 14111
Çoklu doymamış (>=4 çift bağ) metil esterleri	% (m/m)	-	1,0	
Monoglisericit muhtevası	% (m/m)	-	0,80	EN 14105
Diglisericit muhtevası	% (m/m)	-	0,20	EN 14105
Triglisericit muhtevası	% (m/m)	-	0,20	EN 14105
Serbest gliserol	% (m/m)	-	0,02	EN 14105 EN 14106
Soğuk filtre tıkanma noktası (SFTN)	°C	-	-	EN 116
Akma noktası	°C	-	0	ISO 3016
Net yanma ısısı (hesaplanmış)	mj/kg	35	-	DIN 51900-1 DIN 51900-2 DIN 51900-3

2.4. Biyodizelin Avantajları ve Dezavantajları

Biyodizelin fiziksel ve kimyasal özelliklerindeki avantajları, motorda yanma verimini artırır ve CO, partikül ve SO_x emisyonlarında azalmalar sağlar. Çizelge 2.6.'da B100 ve B20 emisyonlarının dizel emisyonları ile karşılaştırması verilmektedir. Biyodizel-dizel karışımı ile karşılaştırıldığında Biyodizelin kullanılması ile CO, PM, HF, SO_x ve CH₄ emisyonlarında azalma, NO_x, HCl ve HC emisyonlarında ise artma görülmektedir [9].

Çizelge 2.6. B20 ve B100 yakıtlarının emisyonlarının karşılaştırılması

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

Setan sayısının yüksek olması, motorun daha gürültüsüz ve vuruntusuz çalışmasını sağlar. Biyodizel, değişiklik yapılmamış herhangi bir dizel motorunda dizel yakıtı ile değişik oranlarda karıştırılarak kullanıldığı gibi, %100 oranında da kullanılabilir [10].

Biyodizel çevresel yararlarından ve yenilenebilir kaynaklardan üretilmesinden dolayı son zamanlarda daha çekici hale gelmiştir. Biyodizelin maliyeti ve gelişme aşamasında ÖTV uygulaması bu ürünün ticari hale dönüşümünde en büyük engeldir [11].

Biyodizelin avantajları aşağıda verilmiştir.

- Mevcut motorlarda ve yakıt enjeksiyonlu cihazlarda modifikasyona ihtiyaç duyulmadan ve işletim performansına olumsuz bir etki yapmaksızın kullanılabilir.
- Biyodizel oldukça yüksek bir alev alma (parlama) noktasına sahiptir ve bu nedenle diğer tüm alternatif yakıtlara göre daha güvenlidir.
- Dizel ile kolaylıkla karışabilir ve bu halde tutulabilir, dolayısıyla dizel yakıtların depolandığı ve satıldığı her yerde depolanabilir.
- Herhangi bir emisyon yaratmayacak şekilde yanar ve rafine edilir.
- Üstün yağlama özellikleri sayesinde, motorun ömrünü gerçekten uzatabilen tek alternatif yakıttır.
- Atmosferde sera gazı bileşenlerinde önemli ölçüde azalma sağlayan tek alternatif yenilenebilir dizel yakıttır. Biyodizel kullanılması; karbon monoksit, zarar verici dizel parçacık, kükürt dioksit ve karbon dioksit emisyonlarını azaltır.
- Biyokütle yenilenebilir bir kaynaktır ve kolaylıkla elde edilebilir.
- Yakıt olarak kullanımı fosil yakıtlara olan ihtiyacı azaltır.
- Tarımsal ürünlere ikinci bir artı değer kazandırır.
- Biyokütle çeşitli enerji formlarına dönüştürülebilir.
- Biyokütle bitkileri büyüme esnasında karbon dioksiti kullanırken oksijeni atmosfere verirler.
- Atık maddelerden üretilmektedir. Atık maddelerin değerlendirilmesi yeryüzündeki atık miktarını azaltır.
- Biyodizel, doğada kolayca ve hızla parçalanarak bozunur.
- Ekim yapılmamış alanların, dört yılda bir ekilen şeker pancarı ve kıraç topraklarda yetişebilen aspirin ekilmesi ile değerlendirilmesini sağlar.

Biyodizelin dezavantajları aşağıda verilmiştir.

- Dizelden daha yüksek akma noktasına sahiptir.
- Soğuk havalarda dizelden daha yüksek bulutlanma noktasına sahiptir.
- Biyokütle bitkileri topraktaki besin elementlerini tüketebilir.
- Biyokütlenin ikincil ürünü, benzine göre birim hacim başına daha az enerji içerir.

- Maliyetin iyileştirilmesi için araştırma yapmak gerekir.
- Biyodizel, depolama, taşıma ve motor malzemelerinde doğal ve butil kauçukları parçalamaktadır.
- Uzun süre depolanamaz.

2.5. Dünyada Biyodizel Üretimi ve Tüketimi

Avrupa'nın çeşitli ülkelerinde biyodizel üretimi küçük çapta da olsa 1980'li yıllar ile başlamıştır. Başlangıçta biyodizel için belirli bir norm olmaması ve üretiminin şimdiki tekniklere göre ilkel sayılabilecek şekilde yapılması sonucunda pek kaliteli olmayan biyodizel üretilmiştir. Bu nedenle bu biyodizeli kullanan bazı araçlar bozulmuş ve yolda kalmıştır. Bu da biyodizelin o yıllarda kötü isim yapmasına neden olmuştur.

Ancak günümüzde yapılan araştırmalar, incelemeler ve deneyler sonucunda biyodizel için Almanya'da DIN 51606 ve Amerika'da soya bitkisinden elde edilen biyodizel için ASTM ve Avrupa Birliği'nde EN 14214 normları mevcuttur. Bu normlara uygun üretilmiş biyodizel güvenli bir şekilde kullanılmaktadır.

Biyodizel konusunda en yaygın araştırma yapan yerler; bazı Avrupa ülkeleri, Amerika, Yeni Zelanda ve Kanada'dır. Avrupa'da petrol ürünü yakıtlara uygulanan yüksek vergilerin %90'ının biyodizel yakıtlara uygulanmaması 1994 Şubatında Avrupa Parlamentosunda kabul edilmiştir. Böylece biyodizelin dizele alternatif olabilme şansı artmıştır.

2004 yılı verilerine göre Almanya'da 1 035 000 ton, Fransa'da 348 000 ton, İtalya'da 320 000 ton, Avusturya'da 57 000 ton, İspanya'da 13 000 ton, Danimarka'da 70 000 ton, İngiltere'de 9 000 ton, İsveç'te 1 400 ton, Çek Cumhuriyeti'nde 60 000 ton, Slovakya'da 15 000 ton ve Litvanya'da 5 000 ton biyodizel üretilmiştir. AB ülkelerinde 2004 yılı verilerine göre toplam 1 933 000 ton biyodizel üretilmiştir [12]. Almanya dizele karıştırılmış biyodizele izin vermemektedir. Sadece %100 biyodizel kullanımına izin vermekle birlikte, biyodizelden vergi alınmamaktadır. Biyodizel ile

ilgili en büyük yatırım Almanya’da yapılmıştır. Yapılan planlara göre 2005 yılında dizel ihtiyacının %2,2; 2020 yılında ise %4’ü biyodizel ile karşılanacaktır [13].

Fransa’da biyodizelin piyasaya arzı, belediye araç filolarında B30-B36, halka satışta ise B5 şeklindedir. Bu %5’lik kısım fosil yakıt vergisinden muaftır.

İtalya’da 100 000’den fazla nüfuslu belediyelerinin kullandığı araçlarda alternatif enerji kaynaklı yakıtların kullanılması yönünde tavsiyeler bulunmaktadır. İtalya’da biyodizel kalorifer yakıtı ve yağlama katkısı olarak da kullanılmaktadır [13].

Avusturya’da biyodizel için %95 vergi indirimi uygulanmaktadır ve piyasaya B100 şeklinde sunulmaktadır [13].

Çek Cumhuriyeti’nde benzin istasyonlarında %30 biyodizel + %70 dizel karışımı biyonafta adı ile daha ucuza satışa sunulmaktadır. Belediye araç filolarında ise B30-B36 olarak kullanılmaktadır.

ABD’da bitkisel ve hayvansal yağlardan biyodizel üretimi 7 000 000 m³/yıl üzerindedir [42]. ABD’de özellikle okul taşıtları biyodizel ile çalıştırılarak çevreci bir yaklaşım sergilenmekte ve teşvik görmektedir. Araçlar buna göre boyanmaktadır. Biyodizel yandığı zaman atılan kirleticiler dizelden atılan kirleticilere göre daha az zararlı olduğu öğretilmektedir. ABD’de Minosatta şehrinde 2005 Temmuz ayından itibaren tüm dizel yakıtlara %2 oranında biyodizel konulmasına karar verilmiştir. Medford Phoenix’de okul araçlarında ve Cincinnati’de şehir otobüslerinde %20 oranında biyodizel kullanılmaktadır. Okul servis araçları, park yerlerindeki araçlar, belediye araçları, iş makineleri, tarım araçları (traktör gibi) milli park araçları, askeri araçlar ve zirai araçlar da öncelikli olarak biyodizel kullanılmaktadırlar [13].

2.6. Ülkemizdeki Durum

Biyodizel, Türkiye’de mevcut olanaklarla uygulamaya alınabilecek en önemli alternatif yakıt seçeneklerinden biridir. Ülkemizde kara taşımacılığının önemli bölümünde ve deniz taşımacılığında dizel motorlu taşıtlar kullanılmaktadır. Ayrıca endüstride jeneratörler için önemli miktarda dizel kullanılmaktadır. Petrol tüketimimizin ancak %15’i yerli üretimle sağlanabilmektedir. Petrol ürünleri tüketimi içinde ise en büyük payı %34 değeri ile dizel almaktadır.

Biyodizel kullanımı ile petrol tüketiminde ve egzoz gazı kirliliğinde azalma gerçekleştirilebilmektedir. Biyodizel üretmek ve kullanmak için Türkiye yeterli uygun alt yapıya sahiptir. Türkiye biyodizel üretimini gerçekleştirebilecek teknolojiye ve yakıtın kullanımına kolaylıkla uyum sağlayabilir. Türkiye’de kolza (kanola), ayçiçeği, soya, aspir gibi yağlı tohum bitkilerinin enerji amaçlı tarımı mümkündür [4].

Biyodizel üretiminde bitkisel yağlar ile hayvansal ve bitkisel atık yağlar kullanılmaktadır. Bitkisel ve hayvansal atık yağlar geri kazanılması gereken önemli bir kaynaktır. Türkiye’de yaklaşık olarak 300 000 ton/yıl bitkisel ve hayvansal atık yağ oluşmaktadır. Bir litre atık yağdan bir litre biyodizel üretilmektedir. Türkiye’de oluşan bitkisel ve hayvansal atık yağlar biyodizel üretiminde kullanılırsa ekonomiye katkısı 300 milyon avro/yıl olacaktır [13].

Kasım 2005 itibariyle Türkiye’de yıllık biyodizel üretimi, Gebze, Adana, İzmir, Bursa, Polatlı, Şanlıurfa, Tarsus, Kırıkkale, Ankara bölgelerinde 90 000 tonu aşmış ve üretici sayısı 90’ı aşmıştır (Harita 2.1) [1].



Harita 2.1. Türkiye’de biyodizel üretimi

Türkiye’de kurulan birçok biyodizel tesislerinin alt yapı anlamında ciddi eksikleri ve sorunları mevcuttur. Bunlar genel hatlarıyla;

- Üretim tesisinin yeri ve yerleşimi,
- Üretim tesislerinde kullanılan malzemeler,
- Kullanılan katalizör, metanol veya etanol kalitesi,
- Enerji tasarrufu dönüşümleri (metanolün/etanolün geri kazanımı, saf su yerine arıtılmış su kullanımı vb),
- Üretilen yakıtların ham kaynak aynı olmasına rağmen, yakıt özelliklerinin farklı olması,
- Ham yağa göre katalizör ve alkol oranlarının değişik kullanılması,
- Üretim esnasında biyodizelin yıkama fazında problemler,
- Üretilen biyodizelin depolama koşulları ve depolama sistemlerinin yetersizliği,
- Biyodizel üretim sistemlerinde iş güvenliği tedbirleri ile ilgili hiçbir verinin olmaması olarak sıralanabilir.

Avrupa Birliğinin 2003/30/EC Direktifi 2005 sonunda piyasaya arz edilen fosil yakıtların yerine % 2 biyoyakıt konulması zorunluluğunu getirmiştir. Her yıl bu oran;

2006 yılında % 2,75

2007 yılında % 3,50

2008 yılında % 4,25

2009 yılında % 5,00

2010 yılında % 5,75

artarak devam edecektir. Dolayısıyla Türkiye'nin biyodizel üretimini teşvik edecek, kalite kontrolü ve denetimini sağlayan düzenlemeleri biran önce yasalaştırması önem arz etmektedir.

2.7. Biyodizel Üretimi

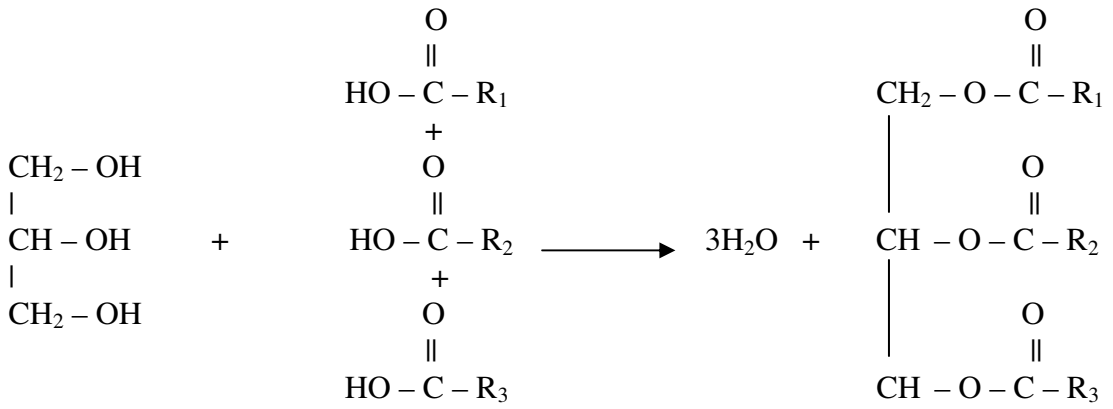
Biyodizel, hayvansal ve bitkisel yağlar gibi trigliseritlerin bir baz veya asit katalizörün varlığında alkol ile transesterleşmesi ile üretilen oksijene(oxygenated) bir yakıttır. Biyodizel yağ zincirindeki oksijen, biyodizeli petrol dizelinden ayıran özelliklerden biridir.

Herhangi bir kompleks yağ asidi biyodizel ve gliserin üretimi için kullanılabilir. Bugün, soya, kolza (veya kanola yağı), mısır, kullanılmış yemek yağı, donyağı, orman atıkları ve şeker kamışı kompleks yağ asidi kaynaklarıdır ve bunların türev ürünleri biyo yakıtlardır.

Biyodizel üretiminde ham madde olarak kullanılan yağın cinsi büyük önem arz etmektedir. Çünkü kullanılan yağın bünyesinde bulunan yağ asitlerinin türleri ve oranları üretilen biyodizelin yakıt kalitesi üzerinde önemli etkiye sahiptir.

2.8. Yağların Yapısı

Yağlar günlük yaşamımızın vazgeçilmez maddeleridir. Yağlar (trigliseritler), yağ asitlerinin, üç değerlikli alkol olan gliserinle ($C_3H_5(OH)_3$, 1,2,3 trihidrosipropan) yapmış oldukları esterlerdir. Esterleşme denkleminde de görüleceği üzere reaksiyon sonunda bir mol trigliserit ile birlikte bir mol su oluşur [14]. Trigliserit aynı cins yağ asitlerinden oluşmuş ise basit trigliserit, farklı cins yağ asitlerinden oluşmuş ise karışık trigliserit olarak adlandırılmaktadır. Yağlar çok büyük oranda trigliseritten oluşmakla birlikte, bünyelerinde az miktarda da olsa monogliserit ve digliserit ihtiva etmektedirler.



Yağların fiziksel ve kimyasal yapısını büyük oranda bünyelerindeki yağ asitlerinin cinsi ve miktarı belirler. Yağ asitlerinin genel formülü $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ 'dir. Yağ asitleri, bağ şekillerine göre üç tipe ayrılmaktadır.

1. Doymuş yağ asitleri
2. Tekli doymamış yağ asitleri
3. Çoklu doymamış yağ asitleri

Doymuş Yağ Asitlerinin yapılarında çift bağ bulunmayıp sadece tekli bağlar bulunmaktadır. Genel formülleri $\text{R} - \text{COOH}$ dır. R hidrokarbon zinciridir. Çizelge

2.7’de görüldüğü gibi doymuş yağ asitlerinin molekül ağırlığı arttıkça erime ve kaynama sıcaklıkları yükselmektedir. Ayrıca doymuş yağ asitlerinin kimyasal tepkimelere yatkınlığı azdır [15].

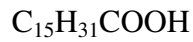
Çizelge 2.7. Bazı yağ asitlerinin özellikleri [16],[17],[18]

Yağ Asitleri	Karbon ve Çift Bağ Sayısı	Kimyasal Formül	Molekül Ağırlık (g)	Erime Noktası (°C)	Kaynama Sıcaklığı (°C)
Kaprilik	8:0	C ₈ H ₁₆ O ₂	144,23	16,5	239
Kaprik	10:0	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	172,27	31,5	269
Laurik	12:0	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	200,32	44,0	304
Miristik	14:0	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228,38	58,0	332
Palmitik	16:0	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256,43	63,0	349
Palmitoleik	16:1	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	254,41	33,0	-
Stearik	18:0	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284,43	71,0	371
Oleik	18:1	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282,47	16,0	286
Linoleik	18:2	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280,45	-5,0	202
Linolenik	18:3	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	278,44	-11,0	230
Arachidic	20:0	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	312,53	75,2	-
Eicosenoic	20:1	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	310,52	23,0	-
Behenik	22:0	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	340,59	80,0	-
Erüsik	22:1	C ₂₂ H ₄₂ O ₂	338,58	34,0	-

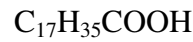
Doymuş yağ asitlerine bazı örnekler aşağıda verilmiştir.



(Bütirik Asit)



(Palmitik Asit)



(Stearik Asit)

Doymamış yağ asitleri yapılarında bir ya da daha fazla çift bağ içeren yağ asitleridir. Yağ asitleri bir tek çift bağ içerdikleri zaman tekli doymamış yağ asitleri, birden fazla çift bağ içerdikleri zaman çoklu doymamış yağ asitleri olarak adlandırılır.

Oleik asit, doymamış yağ asitlerine örnek olarak verilebilir.



(Oleik Asit)

Hayvansal atık yağlar, hayvanların iç yağlarından, kanatlılardan çıkan yağlar ve deri sektöründen çıkan yağlardan oluşabilmektedir.

Bitkisel yağlardan ve hayvansal yağlardan transesterifikasyon ile biyodizel üretimi, son dönemdeki araştırmalarda üzerinde en çok durulan metottur [19].

2.8.1. Hayvasal yağların özellikleri

Hayvansal yağların yakıt olarak kullanılabilmesi için bazı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olması gerekmektedir. Hayvansal yağlar %85 civarında serbest yağ asitleri içermektedir ve doğrudan yakıt olarak kullanılamamaktadır [6,20]. Serbest yağ asitlerinin dönüşümünde sülfürik asit, reçine asitlerinin metil estere dönüşümünde sodyum hidroksit kullanılmaktadır.

Çizelge 2.8’de hayvansal yağların içerisinde bulunan yağ asitleri ve oranları verilmiştir.

Çizelge 2.8. Hayvansal yağda bulunan yağ asitleri ve oranları [21]

Yağ asitleri	%
Oleik	31,9
Miristik	19,8
Palmitik	15,2
Stearik	14,9
Lauric	5,8
Bütirik	2,9
Kaproik	1,9
Kaprik	1,6
Kaprilik	0,8
Linoleik	0,20
Linolenic	0,1

Bitkisel ve hayvansal yağların, dizel yakıtına göre yüksek viskoziteye ve yüksek molekül ağırlığına sahip olmaları, uzun süreli çalışmalarda, enjektörlerde tıkanmaya, kötü atomizasyona ve piston, yanma odası, manifold gibi motor parçaları üzerinde karbon birikintilerine neden olmaktadır [22].

Geride bıraktığımız yüzyılın başından bugüne kadar araştırmacılar bitkisel ve hayvansal yağlardan değişik yöntemler kullanarak biyodizel elde etmişlerdir. Biyodizel üretiminde kullanılan yöntemler; doğrudan kullanım, mikroemülsiyon, piroliz ve transesterifikasyon olarak sıralanabilmektedir.

Doğrudan kullanım yönteminde, bitkisel yağların, dizel yakıtına göre yüksek viskoziteye ve yüksek moleküler ağırlığa sahip olmaları nedeni ile motor parçaları üzerinde normal sayılmayacak düzeyde karbon birikintileri, enjektörlerde ve filtrelerde tıkanma ve yağlama yağında bozulmalar gibi problemler oluşabilmektedir. Araştırmacılar bitkisel yağların dizel motorlarında direk kullanım imkanlarının iyileştirilmesi için iki yöntem üzerinde durmuşlardır. Bunlardan biri bitkisel yağların belirli oranlarda dizel yakıtı ile karıştırılması, diğeri ise çeşitli metotlar kullanılarak bitkisel yağların ısıtılması suretiyle özelliklerinin iyileştirilmesidir.

Bitkisel yağların viskozitesini düşürmek amacı ile kullanılan mikroemülsiyon metodu ise metanol, etanol veya 1-bütanol gibi kısa zincirli alkoller ile mikroemülsiyon oluşturulmasıdır. Bu yöntemle elde edilen yakıtların viskozitelerinde azalmalar ve püskürtme karakteristiklerin de iyileşmeler gibi olumlu sonuçlar kaydedilmiş olmasına rağmen, bu yakıtların bünyelerinde bulundurdıkları alkol nedeni ile setan sayılarında ve ısıl değerlerinde düşüşler olmakta ve dolayısıyla motor performansları olumsuz yönde etkilenmektedir.

Piroliz yönteminde, bitkisel yağ molekülleri yüksek sıcaklıkta oksijensiz bir ortamda daha küçük moleküllere parçalanmaktadır. Bu yöntemle bitkisel yağların yakıt özellikleri dizel yakıtı özelliklerine yaklaşmasına rağmen enerji sarfiyatının yüksek olması en önemli dezavantajdır. Bugün en çok tercih edilen yöntem transesterifikasyon yöntemidir.

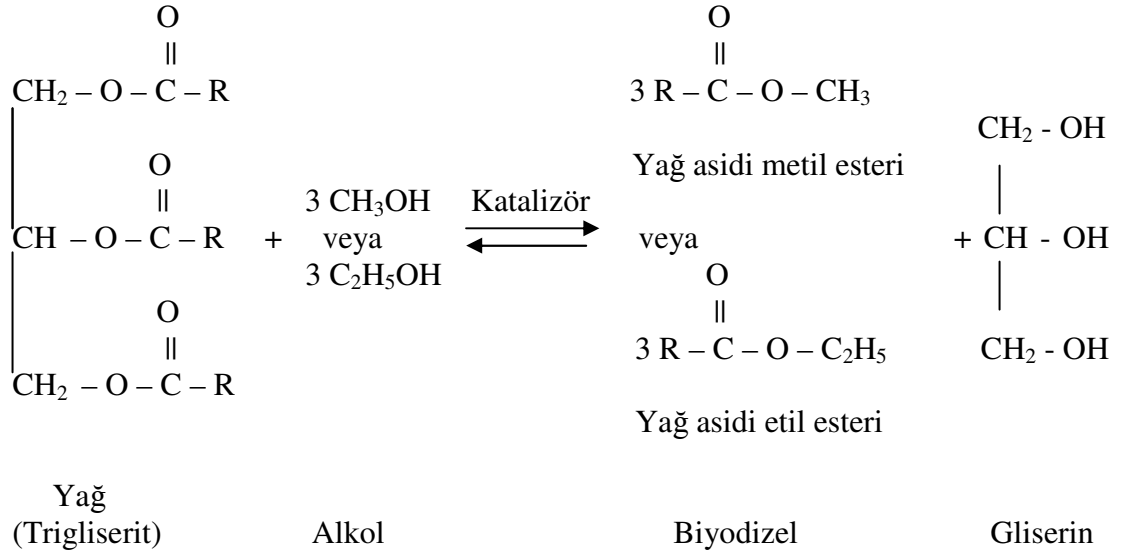
2.9. Transesterifikasyon Reaksiyonları

Transesterifikasyon; endüstriyel, klinik veya analitik amaçlı özel önemli esterlerin sentezlendiği bir metot olup, biyodizel üretiminde de başvurulan temel bir metottur. Transesterifikasyon reaksiyonunda, giren maddelerden biri ester olup bu monoester ya da trigliserit yapılı olabilir. Diğer reaktant ise alkoldür. Bir katalizör varlığında esterleşme reaksiyonu gerçekleşir. Bu kimyasal tepkime ile yağ asitleri bağlı bulundukları trigliseritlerden ayrılıp alkolle ile yeni esterler oluştururlar. Bu reaksiyonların su kontrollü olması gerekir, çünkü reaksiyon ortamında su miktarının fazla olması reaksiyonu esterifikasyon yönünün tam tersi olan hidroliz yönüne kaydırır.

Transesterifikasyonun alkoliz, asidoliz, interesterifikasyon ve intraesterifikasyon olmak üzere dört türü vardır [9, 23]. Her biri aşağıda kısaca anlatılmıştır.

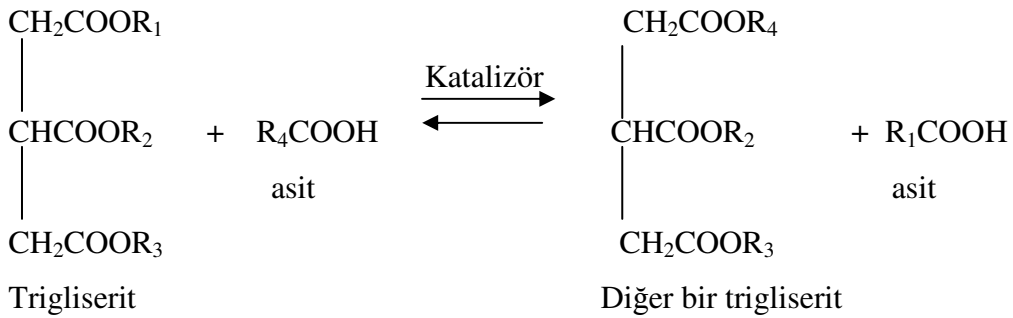
Alkoliz reaksiyonunda; bir mol trigliserit ile üç mol alkolün reaksiyonu sonucu üç mol ester ve bir mol gliserin oluşur. Bu genel olarak bir alkoliz reaksiyonudur. Alkoliz reaksiyonun da kullanılan alkole göre iki şekilde adlandırılır. Etanol kullanılırsa reaksiyon “etanoliz”, metanol kullanılırsa “metanoliz” adını alır. Etanolizde oluşan ürün yağ asidi etil esteridir, metanolizde ise yağ asidi metil esteridir. Her iki ürün de biyodizeldir. Endüstriyel olarak biyodizel daha çok metanoliz ile üretilir [9].

Trigliseritlerin transesterifikasyonunda kullanılan katalizörler alkali, asit enzim veya heterojen katalizörler olarak sınıflandırılır. Bunların arasında sodyum hidroksit, sodyum methoksit, potasyum hidroksit, potasyum metoksit gibi alkali katalizörler daha etkilidir [24]. Eğer yağ, yüksek serbest yağ asidi ve fazla su içeriyorsa, asit katalizörlü (asitler sülfürik asit, fosforik asit, hidroklorik asit veya organik sülfonik asit olabilmektedir) transesterifikasyon uygundur [25].



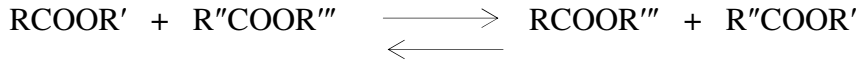
Şekil 2.1. Etanoliz ve metanoliz ile biyodizel oluşum reaksiyonu

Asidoliz reaksiyonunda; trigliseritler ile organik asitlerin verdiği reaksiyon sonucu yeni trigliserit ve yeni asit oluşur. Bu tip reaksiyonlara asidoliz reaksiyonu denir [9]. Reaksiyonda trigliserit yapılı ester yerine monoester de olabilir. Bu yolla biyodizel üretilemez.



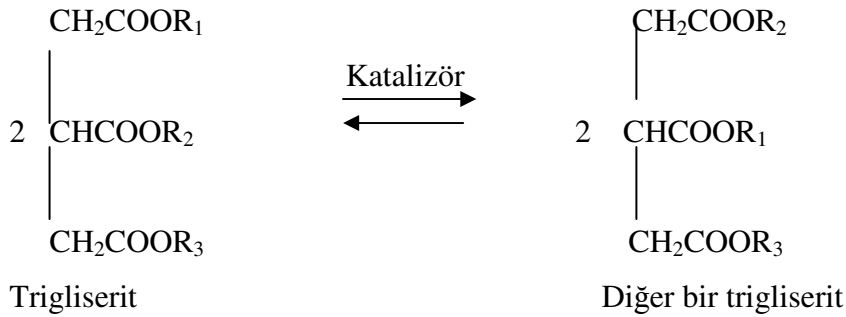
Şekil 2.2. Trigliseritlerin organik asitlerle verdiği asidoliz reaksiyonu

İnteresterifikasyon reaksiyonunda; iki ester molekülü arasındaki açıl gruplarının yer değiştirmesi sonucu yeni esterleri oluşturan reaksiyonlardır (Şekil 2.3). Reaksiyonda bir trigliserit ile başka bir trigliseritin tepkimesi ile de başka trigliseritler oluşur [9]. Bu yöntemde yine ürünler arasında yağ asidi metil veya etil esterleri varsa biyodizel üretimi mümkün olabilir.



Şekil 2.3. İnteresterifikasyon reaksiyonu

İntraesterifikasyon reaksiyonunda; bir trigliseritin kendi içinde açıl gruplarının yer değiştirerek yeni trigliseritler oluşturduğu reaksiyonlara intraesterifikasyon reaksiyonları denir [9]. Bu yöntem yine trigliserit türlerinin sentezlenmesi amacıyla kullanılabilir.



Şekil 2.4. İntraesterifikasyon reaksiyonu

Transesterifikasyon yöntemi ile biyodizel üretiminde sırasıyla; alkol ile katalizörü karıştırma basamağı, reaksiyon basamağı, ayırma basamağı, alkolün uzaklaştırılması basamağı, gliserin nötralleştirme basamağı ve ester yıkama basamağı takip edilmektedir. Bu basamaklarda gerçekleştirilen işlemler aşağıda kısaca verilmektedir.

Alkol ile katalizörü karıştırma basamağı: Katalizör tipik olarak sodyum hidroksit veya potasyum hidroksittir. Katalizör bir karıştırıcı yardımıyla kullanılan alkol içinde çözülür.

Reaksiyon basamağı: Alkol/katalizör karışımı kapalı reaksiyon kabı içerisine doldurulur ve bitkisel veya hayvansal yağ ilave edilir. Alkol kaybını önlemek için sistem tamamen atmosfere kapatılır. Reaksiyon karışımı, reaksiyonu hızlandırmak amacıyla belli bir sıcaklıkta tutularak karıştırılır. Önerilen reaksiyon süresi 1 ile 8 saat arasında değişmektedir ve bazı sistemler reaksiyonun oda sıcaklığında olmasını

gerektirir. Hayvansal veya bitkisel yağların kendi esterlerine tamamen dönüştürülmesinden emin olunmasını sağlamak için normal olarak fazla alkol kullanılır.

Beslemedeki hayvansal ve bitkisel yağların içerisindeki su ve serbest yağ asitlerinin miktarının izlenmesi konusunda dikkatli olunmalıdır. Çünkü bunların yüksek miktarda olması dengeyi tersine çevirir, verim düşer. Serbest yağ asidi veya su seviyesinin yüksek olması sabun oluşumu ve gliserin yan ürününün alt akım olarak ayrılması problemlerine neden olabilir.

Ayrırma basamağı: Reaksiyon tamamlandıktan sonra iki ana ürün gliserin ve biyodizeldir. Gerek görülürse reaksiyon karışımı bu basamakta nötralize edilir. Gliserin fazının yoğunluğu, biyodizel fazınınkinden çok daha fazla olduğundan bu iki faz gravite ile ayrılabilir ve gliserin fazı çöktürme kabının dibinden kolayca çekilebilir. Bazı durumlarda bu iki malzemeyi daha hızlı ayırmak amacıyla santrifüj kullanılır.

Alkolün uzaklaştırılması basamağı: Gliserin ve biyodizel fazları ayrıldıktan sonra her bir fazdaki fazla alkol bir flaş buharlaştırma veya distilasyon prosesi ile uzaklaştırılır. Diğer sistemlerde, önce alkol uzaklaştırılır ve sonra reaksiyon karışımı nötralize edilir, gliserin ve ester fazları ayrılır. Her iki durumda da alkol distilasyon donanımı kullanılarak geri kazanılır ve tekrar kullanılır. Geri kazanılan alkol akımı içerisinde hiç su birikimi olmadığından emin olunmalıdır.

Gliserin nötralleştirme basamağı: Yan ürün olan gliserin, kullanılmamış katalizör içerir. Sabunlaşan yağ asitleri ve gliserin bir asit ile nötralize edilir. Bazı durumlarda bu fazın geri kazanılması sırasında oluşan tuz, gübre olarak kullanılmak üzere geri kazanılır. Pek çok durumda tuz gliserin içerisinde bırakılır. Su ve alkol, ham gliserin olarak satışa hazır olan %80-88 saflıkta gliserin elde etmek amacıyla uzaklaştırılır. Daha karmaşık işlemlerde gliserin % 99 veya daha yüksek saflığa kadar distillenir, kozmetik ve ilaç sektörüne satılır.

Ester yıkama basamağı: Gliserinden ayrıldıktan sonra biyodizel bazen kalıntı katalizör ve sabunları uzaklaştırmak amacıyla suyla yavaşça yıkanır, suyu uzaklaştırılır ve depolamaya gönderilir. Bazı proseslerde bu basamak gereksizdir. Bu normal olarak, açık amber-sarı renkte, petrodizele yakın viskoziteli bir sıvı veren üretim prosesinin sonudur.

2.9.1. Transesterifikasyon reaksiyonunu etkileyen değişkenler

Transesterifikasyon verimini reaksiyon şartlarına bağlı olan çeşitli faktörler etkileyebilmektedir. Bu faktörlere aşağıda kısaca değinilmiştir.

Serbest yağ asidi ve nem etkisi

Serbest yağ asidi ve nem içeriği transesterifikasyonu etkileyen anahtar parametrelerdir. Baz katalizörlü reaksiyonun tamamlanmasını sağlamak için, serbest yağ asit miktarının %3'ten az olması gerekmektedir. Yağın asiditesi yükseldikçe dönüşüm verimi daha düşük olmaktadır. Katalizör miktarının yetersiz olduğu gibi aşırı olması sabun oluşumuna neden olabilir [24].

Yağın bünyesinde bulunan su reaksiyon esnasında sabun oluşumuna neden olduğundan kullanılan katalizör miktarının ve dolayısıyla katalizörün etkisizleşmesine neden olur. Oluşan sabun gliserinin ayrışmasını güçleştirdiği gibi, viskoziteyi ve jelleşmeyi de artırır. Ayrıca sabunun biyodizel bünyesinden ayrıştırılması biyodizelin sıcak su ile birçok defa yıkanmasını gerektirdiğinden üretim maliyetlerini arttırıcı etkiye de sahiptir.

Katalizör tipi etkisi

Trigliseritlerin transesterifikasyonunda kullanılan katalizörler alkali, asit enzim veya heterojen katalizörler olarak sınıflandırılır. Bunların arasında sodyum hidroksit, sodyum methoksit, potasyum hidroksit, potasyum metoksit gibi alkali katalizörler daha etkilidir [24]. Eğer yağ, yüksek serbest yağ asidi ve fazla su içeriyorsa, asit

katalizörlü (asitler sülfürik asit, fosforik asit, hidroklorik asit veya organik sülfonik asit olabilmektedir) transesterifikasyon uygundur [25]. Çünkü alkali katalizörler esterleşme reaksiyonundan çok daha hızlı bir şekilde yağ asitleri ile sabunlaşma reaksiyonu gerçekleştirirler [18]. Biyodizel üretim proseslerinde hammadde olarak kullanılan yağların içerisindeki serbest yağ asidi oranı %4 den fazla olduğu zaman asit katalizörler kullanılarak serbest yağ asitleri esterleştirilir. Serbest yağ asitleri esterleştirilerek nötrleştirilen ürün, alkali katalizör kullanılarak esterleştirilir. Asit katalizörle ön reaksiyonla nötrleştirme işlemleri, genelde serbest yağ asidi oranı yüksek olan kullanılmış yağlar ve hayvansal yağlardan biyodizel üretiminde kullanılır.

Alkol / yağ oranı ve alkol tipinin etkisi

Ester verimini etkileyen önemli faktörlerden biri alkol / trigliserit mol oranıdır. Transesterifikasyon stokiometrik olarak, üç mol yağ asidi alkil esterleri ve bir mol gliserin oluşturmak için üç mol alkol ve bir mol trigliserite ihtiyaç duymaktadır. Bununla birlikte, transesterifikasyon, reaksiyonu sağ tarafa kaydırmak için oldukça aşırı alkole ihtiyaç duyan bir denge reaksiyondur. Maksimum ester dönüşümü için mol oranı 6:1 olmalıdır. Molar oranın metil esterlerdeki asit, peroksit, iyot miktarı üzerine bir etkisi bulunmamaktadır [26]. Ancak, yüksek mol oranı çözünürlüğü artırdığı için gliserinin ayrılmasını zorlaştırmaktadır. Gliserin çözeltinin içinde kaldığı zaman, reaksiyon dengesini sol tarafa kaydırır ki bu da ester verimini düşürür.

Transesterifikasyon reaksiyonlarında en çok tercih edilen alkoller metil ve etil alkol olmasına rağmen izopropanol ve bütanol de kullanılabilir. Baz katalizörlü etil ester oluşumunun metil ester oluşumu ile karşılaştırılması güçtür. Etanoliz sırasında kararlı emülsiyon oluşumu sorun yaratmaktadır. Ortam sıcaklığında metanol ve etanol trigliseritlerle karışmazlar ve reaksiyon karışımı genelde kütle transferini artırmak için mekanik olarak karıştırılır. Reaksiyon sırasında genelde emülsiyonlar oluşur. Metanoliz olayında, bu emülsiyonlar düşük gliserin fazı ve yüksek metil ester fazı oluşturmak üzere çabuk ve kolay bozulurlar. Etanolizde bu emülsiyonlar daha

kararlıdır ve esterlerin ayrılmasını ve saflaştırılmasını oldukça zorlaştırır. Yapılan çalışmalar aynı şartlarda etil alkolün reaksiyon veriminin metil alkolün reaksiyon veriminden daha yüksek olduğunu göstermiştir. Metil alkol esterlerinin yakıt özellikleri, etil alkolün esterlerine göre dizel yakıtı özelliklerine daha yakındır. Büyük çaplı biyodizel üretim tesislerinde metil alkolün, etil alkole göre daha iyi sonuç vermesi, daha ekonomik olması ve temininde sıkıntı yaşanmaması tercih nedenleri arasındadır. Alkolün proses sonunda az da olsa biyodizel içinde kalması, yakıt pompası, conta ve plastik aksamla olumsuz etkileri olduğu gibi, parlama noktasını ve setan sayısını düşürmekte ve sonuçta kötü yanmaya neden olmaktadır.

Reaksiyon süresi ve sıcaklık etkisi

Dönüşüm oranı reaksiyon zamanına bağlı olarak artmaktadır. Yapılan farklı çalışmalarda, reaksiyonda ilk dakikalarda, karıştırmaya ve alkolün yağ içerisindeki dağılmasına bağlı olarak farklı verimler elde edilmesine rağmen, zaman içinde verimlerin birbirine yaklaştığı görülmektedir. Transesterifikasyon reaksiyon süresi alkali katalizör kullanıldığında genelde 1 saat civarında iken asit katalizörlerde ise daha fazla zamana ihtiyaç vardır.

Reaksiyon sıcaklığı transesterifikasyon verimi ve reaksiyon hızı üzerinde etkili olan önemli parametrelerden biridir. Transesterifikasyon kullanılan yağa bağlı olarak farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilebilmektedir.

Karıştırma şiddeti etkisi

Bitkisel veya hayvansal yağlar sodyum hidroksit – metanol çözeltisi ile karışmadığından, karıştırma transesterifikasyon reaksiyonunda oldukça önemlidir. İki faz karıştırıldıktan ve reaksiyon başlatıldıktan sonra daha fazla karıştırmaya ihtiyaç kalmamaktadır. Sığır donyağı ile yapılan çalışmalarda, karıştırma olmadığında herhangi bir reaksiyon gözlenmemiştir ve karıştırma sırasında erimiş sığır donyağına NaOH-MeOH eklendiğinde karıştırma hızının önemsiz olduğu gözlenmiştir [27].

2.10. Literatürde Yer Alan Diğer Çalışmalar

Antolin ve arkadaşları [28], yaptıkları çalışmada ayçiçeği yağının esterleştirilmesiyle biyodizel üretimi için optimum reaksiyon şartlarını, stokiyometrik oranın 3 katı metil alkol, katalizör olarak %0,28 m/m oranında potasyum hidroksit, reaksiyon sıcaklığını 70°C olarak tespit etmişlerdir. Saflaştırma için ham ester iki defa yıkanmış, ilk yıkamada %5 m/m oranında fosforikasit (H_3PO_4) çözeltisi, ikinci yıkamada ise saf su kullanılmışlardır. Elde edilen ayçiçek yağı metil esterinin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin büyük oranda Avrupa Birliği standartlarına uygun olduğunu görmüşlerdir.

Vincente ve arkadaşları [29], ayçiçek yağı metil esteri üretiminde farklı homojen katalizör (sodyum metoksit, potasyum metoksit, sodyum hidroksit ve potasyum hidroksit) sistemlerinin karşılaştırılması üzerinde çalışmışlardır. Bütün reaksiyonları ve sonrasında yapılan işlemleri aynı deney koşullarında yapılmışlardır. 65°C sıcaklıkta, 6:1 metil alkol / yağ ve %1 katalizör oranında yapılan deney sonucunda, sodyum hidroksit ile yaklaşık %100 saflıkta metil ester 30 dakikada, sodyum metoksit ve potasyum hidroksit ile 45 dakikada ve potasyum metoksit ile de 4 saatte elde edilmiştir. %1,5 potasyum hidroksit ile 10 dakikada ve %1 sodyum hidroksit ile 15 dakikada elde edilmiştir.

Usta ve arkadaşları [30], fındık yağı stoku ve kullanılmış ayçiçek yağı karışımından üretilen biyodizelin, dizel motorda yanmasını incelemişlerdir. Yapılan çalışmada, fındık yağı stoku ve kullanılmış ayçiçek yağı eşit oranlarda karıştırılıp %20 civarında serbest yağ asidi içeren bir karışım elde edilmiştir. Karışım, içerisindeki suyun uzaklaşması için 100°C sıcaklığa kadar ısıtılmıştır. Daha sonra karışımın içerisine %8 oranında metil alkol eklenip 35°C sıcaklıkta 5 dakika karıştırılmış ve 1 ml %95 saflıkta H_2SO_4 eklenip aynı sıcaklıkta karıştırma işlemi 1 saat sürdürülmüştür. Sonrasında karışım dinlenmeye bırakılmıştır. İkinci aşamada %12 oranında metil alkol içerisinde her bir litre karışım için 3 g NaOH çözülerek sodyum metoksit oluşturulmuştur. Sodyum metoksit karışıma eklenip 55°C sıcaklıkta 90 dakika boyunca karıştırılmıştır. Dinlenmeye bırakılan karışımın alt kısmında gliserin

tabakası, üst kısmında ise ester tabakasının oluştuğu tespit edilmiştir. Gliserin, karışımdan uzaklaştırıldıktan sonra, karışım saf su ile 3 defa yıkanmıştır. İlk yıkamada her bir litre biyodizel için 2,5 ml fosforik asit kullanılmıştır. Son olarak, ürün içerisindeki suyun uzaklaşması için ürün 100°C sıcaklığa kadar ısıtılıp kurutulmuştur. Üretilen biyodizelin pH'ı 6,7 olarak ölçülmüştür. Yapılan motor testleri sonucunda; biyodizelin ısı değeri dizel yakıtının değerinden daha düşük olmasına rağmen, %5, %10, %15, %17,5 ve %20 biyodizel karışımlarının tork ve güç değerleri tam yük ve kısmi yük şartlarında dizel yakıtı değerlerine göre hafif düzeyde daha yüksek ölçülmüştür. Tam yük şartlarında, karışım yakıtların CO emisyonları dizel yakıtı değerlerine göre düşük devirlerde daha yüksek, yüksek devirlerde ise daha düşük ölçülmüştür. CO₂ emisyonları ise dizel yakıtı değerlerine göre daha yüksek ölçülmüştür. Ayrıca kısmi yüklerde CO ve CO₂ emisyonlarında önemli bir değişim görülmemiştir. Biyodizelin düşük düzeyde kükürt içermesine bağlı olarak SO₂ emisyonlarında büyük ölçüde azalmalar olduğu görülmüştür. NO_x emisyonları yapılan bütün testlerde daha yüksek ölçülmüştür. Gürültü emisyonlarının biyodizel yakıtlar ile yapılan deneylerde daha düşük olduğu belirlenmiştir.

Altıparmak ve arkadaşları [10], yaptıkları çalışmada fındık yağı metil esterinin alternatif yakıt olarak kullanılabilirliğini incelemişlerdir. Yapılan çalışmada, fındık yağı metil esteri üretmek için bitkisel yağ/alkol molar oranı 6:1, katalizör olarak 1 litre bitkisel yağ için 0,35 g NaOH kullanılmıştır. Transesterifikasyon reaksiyonu, karışımın, 50-55°C sıcaklıkta 1 litrelik bir reaktörde 1 saat süreyle karıştırılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonunda elde edilen ham fındık yağı metil esterinin pH değeri asetik asit eklenerek 7'ye ayarlanmıştır. Daha sonra ürün, gliserinin dibe çöküp faz oluşturması için dinlenmeye bırakılmıştır. Çöken gliserin ayırma hunisi ile ayrıldıktan sonra ürün, saf su ile yıkanarak 100°C sıcaklıkta kurutulmuştur. Elde edilen metil esterinin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin dizel yakıtı değerlerine yakın olduğu görülmüştür. Fındık yağı metil esteri, tek silindirli direkt püskürtmeli bir dizel motorunda 1800–3200 rpm arasında tam yük testine tabi tutulmuştur. Testlerde, motor performans ve emisyon değerleri ölçülmüştür. Yapılan çalışmada ölçülen tork, güç ve özgül yakıt tüketimi gibi motor performans değerlerinin dizel yakıtı ile elde

edilen değerlere yakın olduğu görülmüştür. CO ve is emisyonları dizel yakıtı değerlerine göre daha düşük ölçülmüş ve SOx emisyonlarına rastlanmamıştır.

Aydın ve Keskin [31] yaptıkları çalışmada, dizel motorlarda bitkisel yağlar ve alkol karışımlarının performans ve emisyonu etkilerini araştırmışlardır. Yapılan çalışmada, pamuk yağı metil esteri; kütleli olarak 100 g ham pamuk yağı, 20 g metil alkol ve 5 g sülfürik asit karışımının 65–80 °C sıcaklıkta yaklaşık 2 saat süreyle karıştırılması ile ham metil ester elde edilmiştir. Elde edilen metil ester sodyum bikarbonat çözeltisi ile yıkandıktan sonra distile edilmiş ve saf pamuk yağı metil esteri elde edilmiştir. Elde edilen pamuk yağı metil esteri %30, %50 ve %70 oranlarında dizel yakıtı ile karıştırılarak motor performans ve emisyon testine tabii tutulmuştur. Tek silindirli direkt püskürtmeli bir dizel motorunda, 1500–3700 rpm arasında tam yük şartlarında deney yakıtları test edilmiştir. Test sonucunda yakıtların tork ve güç değerleri düşük, özgül yakıt tüketimi değerleri ise yüksek ölçülmüş ve buna bağlı olarak, büyük oranda karışım yakıtlarının alt ısı değerlerinin dizel yakıtına göre daha düşük olmasının neden olduğu tespit edilmiştir. Yüksek karışım oranlarında is emisyon değerlerinin dizel yakıtına göre bazı devirlerde daha düşük olduğu görülmüştür. Ayrıca kullanılan deney yakıtlarının motor parçaları üzerindeki etkileri deneyden sonra parçalar muayene edilmiş ve anormal bir aşınma saptanmamıştır.

Gürü ve arkadaşları [32] tarafından yapılan çalışmada, Mn, Mg, Cu ve Ca metallerinin organik esaslı metal bileşikler sentezlenmiş ve sentezlenen bileşiklerin çözeltileri dizel yakıtı katkı maddesi olarak test edilmiştir. Reaksiyon, 1000 ml cam reaktörde, damlatma hunisi ve geri soğutucu kullanılarak 180 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen katkı maddesi %2 oranında etanol ile çözülmüştür. Daha sonra dizel yakıtı içerisine katılarak dozlanmıştır. Başta mangan olmak üzere elde edilen katkı maddelerinin tümü dizel yakıtının donma noktasının düşürülmesi üzerinde etkili olmuştur. Mn organik bileşiği için 54,2 µmolMn/l olarak belirlenen optimum doz miktarında dizel yakıtının donma noktasında katkısız dizele göre 12,4 °C'lik bir fark oluştuğu, tutuşma noktasının 3 °C düştüğü, viskozitesinin 5 SU düştüğü ve Setan sayısının da 43,22'den 48,24'e çıktığı tespit edilmiştir. Yapılan motor testlerinde elde edilen egzoz emisyonlarında dizel yakıtı değerlerine göre

partikül, CO ve SO₂'de düşme, CO₂ emisyonlarında artış tespit edilmiştir. SO₂ emisyonlarındaki azalma MnSO₄ oluşumuna, partikül emisyonlarındaki azalma ise Setan sayısındaki artışla ilişkilendirilmiştir.

Tashtoush ve arkadaşları [33], hayvansal atık yağların, etil ve metil alkol ile biyodizele dönüşümlerinin optimizasyonu ve değerlendirilmesi üzerinde çalışmışlardır. Elde edilen biyodizelin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin, bitkisel yağ esaslı biyodizelin özelliklerine göre dizel yakıtı değerlerine daha yakın olduğu görülmüştür ve elde edilen ürünün iyi bir dizel yakıtı alternatifi olduğu sonucuna varılmıştır. Yapılan çalışmada, reaksiyon sıcaklığı, alkol/yağ molar oranı, alkol cinsi ve katalizör cinsi gibi parametreler incelenerek esterleşme reaksiyon veriminin en yüksek olduğu optimum koşullar belirlenmiştir. Saf etil alkol kullanılan esterleşme reaksiyonu veriminin bütün oranlarda, saf metil alkol ile yapılan çalışmalardan daha yüksek olduğu ve en iyi verimin %100 alkol fazlalığının olduğu oranlarda elde edildiği gözlenmiştir. Reaksiyon sıcaklığının, esterleşme verimi ve viskozite üzerinde bir etkisinin olmadığı ancak yüksek sıcaklıklardaki reaksiyonlarda maksimum esterleşme için gerekli zamanın azaldığı görülmüştür. Hayvansal atık yağların esterleşmesinde optimum sıcaklık 50°C, optimum reaksiyon süresi ise 2 saat olarak belirlenmiştir.

Çanakçı ve Van Gerpen [34] tarafında yapılan çalışmada, yüksek oranda serbest yağ asidi içeren yağlardan üretilen biyodizellerin motor performans ve emisyonlarına etkileri çalışılmıştır. Çalışmada, %9 serbest yağ asidi içeren hayvansal yağdan ve soya yağından biyodizel üretilmiştir. Elde edilen yakıt saf halde ve %20 oranında dizel yakıtı ile karıştırılarak, dört silindirli, turboşarjlı bir dizel motorunda test edilmiştir. Her iki biyodizel ile partikül, karbon monoksit ve hidrokarbon emisyonlarında önemli azalmalar olduğu gözlenmiştir. Bunun yanı sıra, azot oksit emisyonları, hayvansal yağ metil esterinin de %11'e kadar, soya yağı metil esterinde ise %13'e kadar artış gösterdiği tespit edilmiştir. Ayrıca yaptıkları çalışmada, yüksek miktarda metanol kullanımında sülfürik asit katalizörünün kullanılması gerektiğini belirtmişlerdir.

Ramadas ve arkadaşları [35], yüksek serbest yağ asitli kauçuk tohumu yağından biyodizel üretimini çalışmışlardır. Yaptıkları çalışmada, en çok ester dönüşümünün 45 ± 5 °C 'de olduğunu, elde edilen yakıtın enerji değerinin dizel yakıtından sadece %14 kadar daha az olduğunu ve viskozitesinin dizel yakıtına yakın olduğunu tespit etmişlerdir. Yaptıkları çalışmalarda, çok miktarda yüksek yağ asidi içeren yağların monoesterlerine dönüştürmek için ilk basamakta, asit katalizli esterleşmenin, serbest yağ asidi bileşimini %2'nin altına düşürüldüğü; ikinci basamakta transesterifikasyon ile ilk basamakta elde edilen ürünleri monoesterlerine ve gliserine dönüştürülen iki basamaklı bir transesterleşme prosesi geliştirmişlerdir. Prosesin dönüşüm etkinliğini en çok etkileyen parametrelerin, molar oran, katalizör miktarı, reaksiyon sıcaklığı ve süresi olduğunu tespit etmişlerdir.

Çanakçı ve Özseven [19], yaptıkları çalışmada, atık mutfak yağlarının alternatif dizel yakıtı olarak değerlendirilmesini incelemişlerdir. Çalışma sonunda, ısıtma, katı parçacıkları filtre etme gibi işlemlerden geçirilerek atık yağların transesterleşme yoluyla biyodizel üretiminde kullanılabileceğini söylemişlerdir.

Fangrui ve Milford [11], biyodizel üretim maliyetinin düşürülmesi için atık yağların ve atık kızartma yağlarının kullanılması, sürekli transesterleşme reaksiyonunun kullanılması ve yüksek kalitede biyodizel üretimi için, ayırma ve saflaştırma işlemlerinin hassasiyetle yapılmasını önermişlerdir. Transesterleşme reaksiyonunun gliseritlerin alkole molar oranından, katalizörlerden, reaksiyon sıcaklığından ve süresinden, yağ asitlerinden ve yağların su içeriğinden etkilendiğini tespit etmişlerdir.

Acaroğlu [36] tarafından yapılan çalışmada, bitkisel atık yağ için önerilen değerleri 1000 ml yağ, 200 ml alkol, ve 3,5 g sodyum hidroksit olarak belirlemiştir.

Kalam ve Masjuki [37], yaptıkları çalışmada, hurma yağından elde ettikleri biyodizelin antikorozyon katkı maddeleri eklenerek dizel motorlarda performans, emisyon ve aşınma-dayanıklılık özelliklerini incelemişlerdir. Çalışma sonucunda, elde edilen biyodizelin motorda yağlayıcılık özelliği olduğu sonucuna varmışlardır.

Altın ve arkadaşları [38], ham ayçiçeği, ham soya, ham pamuk ve rafine edilmiş mısırözü yağı esterlerini üreterek motor denemelerini gerçekleştirmişlerdir. Elde ettikleri metil esterlerini, dizel yakıtı ile; güç değişimi, motor momenti, emisyon değerleri bakımından karşılaştırmışlardır. Güç değişiminin dizel yakıtla metil esterleri arasında %3 ile %18 aralığında olduğunu, motor momentinin ise dizel yakıt ve metil esterleri arasında %3 ile %10 kadarlık bir fark olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca, dizel yakıtı nazaran daha az zararlı emisyon çıktığını tespit etmişlerdir.

Altıparmak ve arkadaşları [39], yaptıkları çalışmada tall yağı metil ester – dizel yakıtı karışımının dizel motorlarda alternatif yakıt olarak kullanılmasını araştırmışlardır. Tall yağı metil ester, tall yağı yağ asidinin metil alkolle optimum koşullar altında reaksiyona sokulmasıyla üretilmiştir. Tall yağı metil ester – dizel karışımları tam yük altında çalışan direkt enjeksiyonlu dizel motorda test edilmiş ve motor performansı ve egzoz emisyonları üzerine etkileri incelenmiştir. Metil ester – dizel yakıt karışımlarının motor torku %6,1'e, güç çıktısını %5,9'a yükselttiği gözlenmiştir. Ayrıca yeni yakıt karışımının CO emisyonlarını %38,9'a düşürdüğü ve NO_x emisyonlarını %30 artırdığı gözlenmiştir.

Lopez ve arkadaşları [40], değişik katı asit ve baz katalizörlerin bitkisel ve hayvansal yağlarda bulunan daha büyük trigliseritler için model bileşik olan triasetinin metanol ile transesterifikasyonundaki kinetiğini ve seçiciliğini incelemişlerdir. Reaksiyon 60 °C'de çeşitli katı ve sıvı asit ve baz katalizörlerle gerçekleştirilmiştir. Katı asit katalizör olarak Amberlyst-15, Nafion NR50, sülfatlanmış zirkon, tungstenlenmiş zirkon ve ETS-10 (H), katı baz katalizör olarak MgO ve ETS-10 (Na, K) kullanılmıştır. Bu katı katalizörler kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlar homojen katalizör olarak NaOH ve H₂SO₄'in kullanıldığı reaksiyonlar karşılaştırılmıştır. Amberlyst-15, Nafion NR50, sülfatlanmış zirkon ve ETS-10 (Na, K) uygun aktiviteler göstermelerinden dolayı alternatif olarak önerilmiştir.

Wang ve arkadaşları [41], Çin restoranlarındaki atık yemek yağların ekonomik ve pratik bir şekilde değerlendirilmesi amacıyla yağ asidi metil esteri olarak da adlandırılan biyodizel sentezinde geleneksel asit ve yeni iki aşamalı kataliz işlemini karşılaştırmalı olarak çalışmışlardır. Asit katalizli işlemde, atık yemek yağlarını sülfürik asit katalizörlüğünde %95 °C’de metanol ile reaksiyona sokarak, reaksiyon süresi, metanol miktarı ve katalizör miktarının reaksiyon verimi üzerine etkilerini incelemişlerdir. Çift katalizli işlemde ise atık yemek yağlarını ilk aşamada demir sülfat katalizörlüğünde metanol ile karıştırmışlar, ikinci aşamada da ilk aşama sonunda elde edilen yağ fazını %1 potasyum hidroksit katalizörlüğünde metanol ile karıştırarak yine reaksiyon süresi, metanol miktarı ve katalizör miktarının reaksiyon verimi üzerine etkilerini incelemişlerdir. Asit katalizli işlemde %20 metanol miktarında 10 saat sürede biyodizel dönüşümünün %90 olduğu, çift katalizli işlemde ise %10 metanol miktarında 4 saat sürede biyodizel dönüşümünün %97,22 olduğu tespit edilmiştir. Yapılan çalışmada elde edilen biyodizeli, içerisindeki sabunun uzaklaşması için 80 °C’de su ile yıkamışlardır. Çalışma sonunda, iki aşamalı işlemin atık yemek yağlarının biyodizele dönüştürülmesinde kolay ve ekonomik bir metot olduğu sonucuna varılmıştır.

Reyes ve arkadaşları [42], somon balığı yağından elde edilen ham biyodizel – dizel karışımı ve rafine edilmiş biyodizel – dizel karışımlarının kullanıldığı motordaki güç performansı ve partikül madde (PM-10) emisyon performansını çalışmışlardır. Yaptıkları çalışmada, oldukça fazla serbest yağ asidi içeren somon balığı yağından biyodizel üretimini iki aşamada gerçekleştirmişlerdir. İlk aşamada, somon balığı yağını sülfürik asit katalizörlüğünde metanol ile 60 °C’de 65 dakika, ikinci aşamada ise sodyum hidroksit katalizörlüğünde 55 °C’de 60 dakika reaksiyona sokmuşlar ve elde edilen biyodizel 70 °C’de 30 dakika ısıtılmıştır. Elde edilen biyodizelin viskozitesi 4,96 cs, erime noktasını -11°C olarak bulunmuştur. Biyodizel rafine edildikten sonra viskozitesi 3,46 cs, erime noktasını -10,5°C olarak bulunmuştur. Ham ve rafine edilmiş biyodizel, güç ve parçacık emisyonunun ölçülmesi için dizel motorda test edilmiştir. Yapılan testler sonunda, %100 rafine biyodizel kullanıldığında dizele oranla maksimum güç kaybının %3,5 ve PM-10 emisyonunda yaklaşık %50 azalma olduğu, ham biyodizel veya rafine biyodizel içeren

karışımlarda ise güç kaybının daha az olduğu ancak PM-10 emisyonunda daha az azalma olduğu tespit edilmiştir.

Dmytryshyn ve arkadaşları [43], bitkisel yağ kaynaklı esterlerin sentezi ve dizel yakıtına katkı özelliklerinin geliştirilmesi çalışmasını yapmışlardır. Kanola yağı metil esterinin, yakıt ve katkı olarak en iyi seçim olduğunu belirtmişlerdir.

Altıparmak ve arkadaşları [44], çalışmalarında ayçiçeği yağı metil esterinin dizel motorlarda alternatif yakıt olarak kullanımını deneysel olarak incelemişlerdir. Ayçiçek yağı metil esteri, kurulan reaktör düzeneğinde üretilip fiziksel ve kimyasal özellikleri belirlenmiştir. Ayçiçek yağı metil esteri, direkt püskürtmeli tek silindirli deney motorunda herhangi bir değişiklik yapılmadan, tüm yük şartlarında direkt olarak test edilmiştir. Ayçiçek yağı metil esteri ile yapılan çalışmalarda ölçülen tork, güç ve özgül yakıt tüketimi gibi performans değerlerinin dizel yakıtı ile elde edilen değerlere yakın olduğu görülmüştür. Karbon monoksit emisyonları ve ışık absorpsiyon katsayısı değerlerinin dizel yakıtı değerlerine göre daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Egzoz gazlarında SO_x emisyonları tespit edilememiştir.

Keskin ve arkadaşları [45], yaptıkları çalışmada üretilen mısır yağı metil esterinin dizel motorlarda alternatif yakıt olarak kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Mısır yağı metil esterinin fiziksel ve kimyasal özellikleri belirlenip, dizel yakıtı değerleri ile karşılaştırılmıştır. Deney yakıtı, tek silindirli direkt püskürtmeli bir dizel motorda, 1800-3200 rpm arasında tam yük testine tabi tutulmuştur. Test esnasında motor performans ve emisyon değerleri ölçülmüştür. Mısır yağı metil esteri ile yapılan çalışmalarda ölçülen tork ve güç değerlerinin dizel yakıtı ile elde edilen değerlere yakın olduğu görülmüştür. Mısır yağı metil esterinin özgül yakıt tüketimi değerleri, genel olarak ısıl değerin düşük olmasına bağlı olarak azalmıştır. Karbon monoksit ve duman emisyonlarının dizel yakıtı değerlerine göre düşük olduğu tespit edilmiştir. SO_x emisyonlarına ise rastlanmamıştır.

Çaynak [46], yüksek lisans tezinde zeytinyağı fabrikalarının atığı olan ve bazı yörelerde ısıtma amaçlı olarak doğrudan yakılması çevre kirliliğine yol açan pirina yağından biyodizel üretimini çalışmıştır. Çalışmada, kütlece %30 metanol/yağ oranında, 60 ± 2 °C sıcaklıkta, 60 dakika sürede, NaOH katalizörlüğünde, yağın kütlesine göre %80 verim ile en yüksek verime ulaşılmıştır. Üretilen yakıtın özellikleri incelenerek, dizel yakıtı ile karşılaştırılmıştır. Sentezlenen organik esaslı mangan bileşiğinin katkı maddesi olarak biyodizele, 12 µmol mangan/l biyodizel oranında katılmasıyla, viskozitenin %20,37 azaltılması ve akma noktasının 0°C'den -15 °C'ye düşürülmesi sağlanmıştır.

Yamık [47], doktora tezinde ham ayçiçeği yağından metil ve etil ester üreterek tek silindirli bir dizel motorunda dizel yakıtı, ayçiçeği yağı metil ester ve etil esterinin tam yük değişik devir ve sabit devir değişik yük testine tabi tutmuştur. Deneyler sonucunda metil ester performans bakımından dizel yakıtına alternatif olabileceği saptanmıştır. Etil ester motor gücü ve momentinin ise dizel yakıtına yakın olduğu belirlenmiş buna karşılık özgül yakıt tüketimlerinin yüksek olduğu görülmüştür. Özellikle özgül enerji tüketimi ve özgül enerji maliyetlerinin etil esterde diğer yakıtlara göre yüksek olduğu hesaplanmıştır.

İçingür ve Yamık [48] yaptıkları çalışmada, ayçiçeği yağı etil esterini 4 zamanlı, direkt enjeksiyonlu ve tek silindirli bir dizel motorunda kullanarak motor performansını, duman koyuluğunu, avansa bağlı moment değişimini ve ses seviyesini dizel yakıtı ile karşılaştırmalı olarak incelemişlerdir. Elde edilen sonuçlar etil ester yakıtının, dizel yakıtına yakın özellikler gösterdiği ve gelecekte alternatif yakıt olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

Yapılan bu çalışmada, önemli bir potansiyeli bulunan hayvansal atık yağlar, metil alkol ile çift katalizli esterleşme reaksiyonuna sokulmuş ve sıcaklık, metil alkol miktarı, katalizör cinsi ve miktarı parametrik olarak incelenmiş olup, viskozite, alevlenme noktası değişimleri kaydedilmiştir. Diğer taraftan, organik esaslı metal katkı maddeleri sentezlenerek, akma noktası düşürülmeye çalışılmıştır.

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1. Deneyde Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Yapılan deneylerde yağ olarak hayvansal atık yağ, alkol olarak %99,5 saflıkta metil alkol ve katalizör olarak %98 saflıkta sülfürik asit ve sodyum hidroksit kullanılmıştır. Yıkama suyu olarak damıtık saf su kullanılmıştır.

3.2. Deney Düzenegi

Deneylerde üç boyunlu reaktör kabı, termometre, geri soğutucu, manyetik karıştırıcılı ısıtıcı ve gliserin fazının ayrılması ve yıkama işlemi için ayırma hunisi kullanılmıştır. Deney düzeneği Resim 3.1’de gösterilmektedir



Resim 3.1. Deney düzeneği

Deneyleerde detayları aşağıda verilen sıcaklık, sodyum hidroksit miktarı ve metil alkol miktarı parametre olarak incelenmiştir.

a) Sıcaklık: Deneyleerde sülfürik asit miktarı, sodyum hidroksit miktarı ve metil alkol miktarı sabit tutularak, reaksiyon 50 °C, 55 °C, 60 °C, 62 °C, 65 °C ve 70 °C'de gerçekleştirilerek en uygun sıcaklık kaydedilmiştir.

b) Sodyum hidroksit miktarı: Deneyleer, sıcaklık, sülfürik asit miktarı ve metil alkol miktarı sabit tutularak, sodyum hidroksit miktarı kütlege yağıın %0,2'si, %0,5'i, %1'i, %1,5'u ve %4'ü olacak şekilde gerçekleştirilerek en uygun sodyum hidroksit miktarı bulunmuştur.

c) Metil alkol miktarı: Deneyleer, sıcaklık, sülfürik asit miktarı ve sodyum hidroksit miktarı sabit tutularak, metil alkol miktarı kütlege yağıın %30'u, %35'i ve %40'ı olacak şekilde gerçekleştirilerek en uygun metil alkol miktarı bulunmuştur.

3.3. Deneylein Yapılışı

Deneyleerde HAY miktarı 300 g alınarak sabit tutulmuştur. Hayvansal atık yağıının ortalama molekül ağıırlığı izelge 2.7 ve izelge 2.8'de yer alan değerler kullanılarak 257,7 g/mol olarak hesaplanmıştır. Deneyle aşamalarında kullanılan HAY ve MeOH miktarları mol cinsinden aşağıda verilmiştir.

%30 MeOH için

1,164 mol HAY + 2,809 mol MeOH (1. aşamada 1,873 mol + 2. aşamada 0,936 mol)

%35 MeOH için

1,164 mol HAY + 3,277 mol MeOH (1. aşamada 1,873 mol + 2. aşamada 1,404 mol)

%40 MeOH için

1,164 mol HAY + 3,745 mol MeOH (1. aşamada 1,873 mol + 2. aşamada 1,872 mol)

Hayvansal atık yağlar içerisinde bir miktar su bulunmaktadır ve su reaksiyonda olumsuz etki yaptığı için istenmemektedir. Bu nedenle yağ 110 °C'de ısıtılarak içerisindeki suyun uzaklaştırılması sağlanmıştır.

Hayvansal atık yağı metil esterinin sentezlenmesi deneyleri iki aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada hayvansal yağlar içerisinde büyük oranda bulunan serbest yağ asitlerinin esterleşmesi amacıyla, belirlenen parametrelerde önce sülfürik asit ile metil alkol, kapalı bir kapta yaklaşık 40 °C'de 30 dakika karıştırılmış, daha sonra üzerine kurutulmuş yağ eklenerek belirlenen sıcaklıklarda 1 saat reaksiyona tabi tutulmuştur.

Reaksiyon süresi sonunda reaktör içerisindeki karışım, fazların ayrılması için ayırma hunisine alınmıştır. Ayırma hunisinin alt kısmında toplanan gliserin fazı (Resim 3.2) ayrıldıktan sonra deneylerin ikinci aşamasına geçilmiştir.



Resim 3.2. Reaksiyon sonunda oluşan gliserin fazı ve ayırma hunisinde ayrılması

İkinci aşamada, belirlenen oranlarda metil alkol ve sodyum hidroksit kapalı bir kapta yaklaşık 40 °C'de 30 dakika karıştırılmış ve üzerine ilk aşamada elde edilen ester fazı eklenerek belirlenen sıcaklıkta 1 saat reaksiyona tabi tutulmuştur. Reaksiyon süresi sonunda karışım tekrar ayırma hunisine alınmıştır (Resim 3.3).



Resim 3.3. Metil alkol-sodyum hidroksit karışımı – ester fazı reaksiyonu ve ayırma hunisinde ayrılması

Elde edilen metil esterler (Resim 3.4) içerisindeki kalıntıların uzaklaştırılması için esterler, yaklaşık 85 °C’de 500 ml saf su ile yıkanmıştır. Yıkamadan önce ve yıkamadan sonra pH değerleri ölçülmüştür.



Resim 3.4. Elde edilen metil esterler

Ürün olarak elde edilen metil esterin miktarları gram olarak ölçülmüş ve aşağıda verilen formül ile verim hesaplanmıştır.

$$\text{Verim (\%)} = \frac{m_{\text{biyodizel}}}{m_{\text{HAY}}} \times 100$$

3.4. Biyodizel Performans Deneyleri

3.4.1. Viskozite tayini

Hayvansal yağı metil esterinin Engler viskozimetresi tayini için akış süreleri ölçülmüş ve mm²/s cinsinden kinematik viskoziteleri hesaplanmıştır. İlk aşamada, Engler viskozimetre kabına, haznesi kadar saf su konulmuştur. Aynı işlem, ikinci aşamada deney yakıtı konularak tekrarlanmıştır. Belirli hacimde suyun ve deney yakıtının kaptan boşalma süresi dikkate alınarak zaman ölçülmüş ve aşağıda verilen formüle göre yakıtın Engler viskozitesi bulunmuştur.

Engler Viskozitesi T (=20) °C = Biyodizelin T (=20) °C deki akış süresi / Saf suyun 20 °C deki akış süresi

Viskozite değerleri çevrim tablosundan kinematik viskozite değerlerine dönüştürülmüştür (TS EN ISO 3104).

3.4.2. Parlama noktası tayini

Parlama noktası tayin deneyleri Cleveland Açık Kap metodu ile yapılmıştır. Parlama noktasının belirlenmesi için kullanılacak kabın haznesi işaret çizgisine kadar deney yakıtı konularak alttan ısıtılmaya başlanmıştır. Aynı zamanda ısıtılan yakıtın sıcaklığı sürekli kontrol edilerek, sistemde ani olarak ortaya çıkan mavimsi kıvılcım görülünceye kadar yakıtı değmeyecek şekilde, yakıt yüzeyine alev tutulmuştur. Kıvılcımın görüldüğü sıcaklık parlama noktası olarak belirlenmiştir (TS EN ISO 3679).

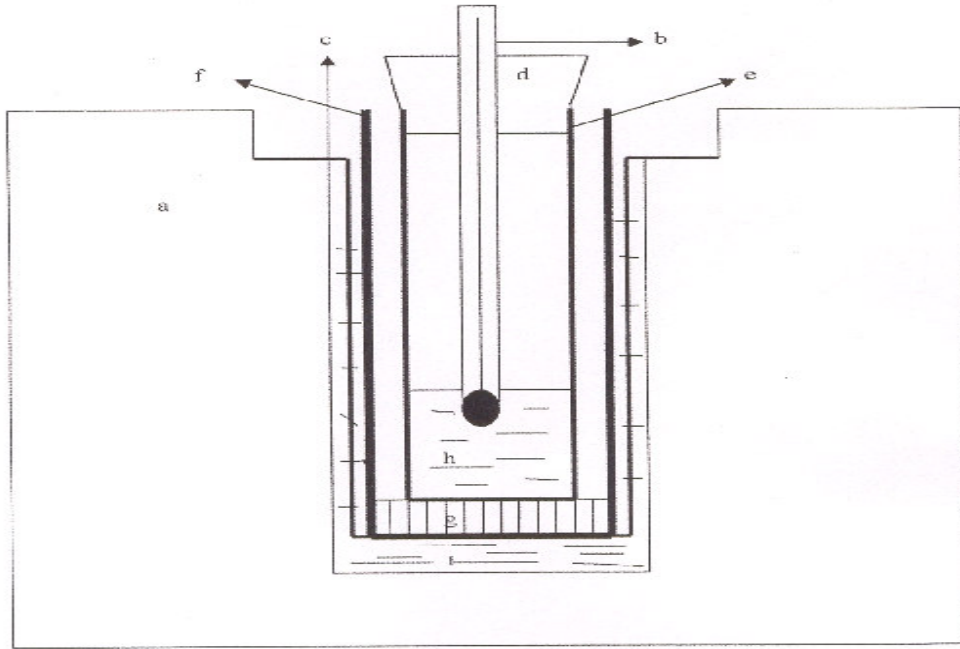
3.4.3. Akma noktası tayini

Elde edilen biyodizelin akma noktası tayini yapılmıştır. Akma noktası tayininde, soğutma işlemi için sıvı azot kullanılmıştır. Elde edilen biyodizelin akma noktası sıcaklığını düşürmek için “3.5 Organik Esaslı Metal Katkı Maddelerinin Sentezi”

başlıklı kısımda elde edilişinden bahsedilen nikel oksit ve magnezyum oksit katkı maddeleri biyodizele aşağıdaki belirtilen oranda dozlanarak akma noktaları ölçülmüştür. Dozlama oranı belirlenirken, Gürü ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada da tavsiye edilen, akma noktasının etkin olarak düştüğü değerler dikkate alınmıştır [32].

Ölçümler katkısız biyodizel, 12 $\mu\text{mol MgO} / \text{L}$ katkılı biyodizel ve 12 $\mu\text{mol NiO} / \text{L}$ katkılı biyodizel için yapılmıştır.

Sıvı azot Şekil 3.1’de gösterilen deney cihazının ceket kısmına konulmuş ve koruyucu çelik kap sıvı azot içerisine yerleştirilmiştir.



Şekil 3.1. Akma noktası tayini için kullanılan deney düzeneği

a. ceket, b. termometre, c. çelik koruyucu kap, d. mantar tıpa, e. cam numune kabı, f. çelik kap tutucu, g. mantar koruyucu, h. numune, i. sıvı azot

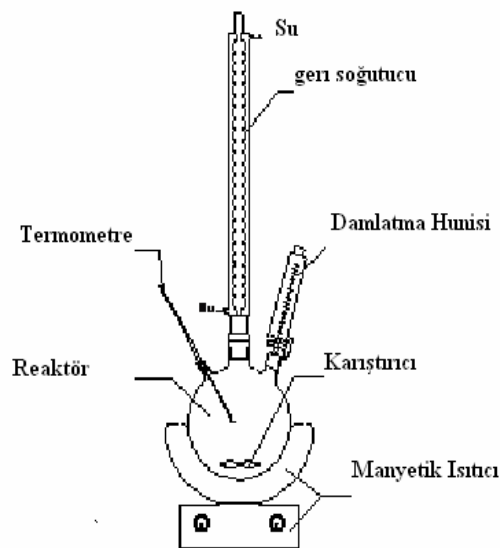
Numune kabına saf ve farklı konsantrasyonlarda organik esaslı metalik katkı maddesi içeren biyodizel konmuştur. Mantar tıpa içerisine yerleştirilmiş 0 °C'nin altındaki sıcaklıklara duyarlı 0,1 °C taksimatlı hassas bir termometre çözelti içerisine batacak şekilde daldırılmıştır.

Akma noktası deneylerinde sıvının donmaya başladığı ilk an sıcaklığı tespit edilmektedir. Bu çalışmada, karışım soğumaya bırakılmış ve donması beklenmiştir. Donma gerçekleştiğinde, numune cihazdan çıkarılarak donan numunenin sıvı haline geçtiği ilk an (ilk damlacığın oluştuğu an) sıcaklığı tespit edilmiştir.

3.5. Organik Esaslı Metal Katkı Maddelerinin Sentezi

Dizel yakıtların yanma verimini artırmak ve hava kirliliğine neden olan kirletici emisyonların miktarını azaltmak için katkı maddeleri kullanılmaktadır. Üzerinde çalışmalar yapılan katkı maddelerinden bir tanesi de metal içerikli katkı maddeleridir.

Yukarıda bahsedilen ve hazırlanan deney yakıtının dizel motorlarda kullanımını olumsuz yönde etkileyen özelliklerini iyileştirmek amacı ile nikel oksit ve magnezyum oksitin reaktif olarak kullanıldığı organik esaslı metalik bileşik sentezlenmiştir. Elde edilen bu organik esaslı metalik bileşik en uygun konsantrasyonda biyodizele dozlanmıştır. Organik esaslı metalik bileşik sentezi için 1000 ml’lik reaktör ve manyetik karıştırıcılı ısıtıcı mantodan yararlanılmıştır. Deney Düzeneği Şekil 3.2’de verilmektedir.



Şekil 3.2. Organik esaslı mangan bileşiğinin sentezinde kullanılan deney düzeneği

Nikel oksit (NiO) ve Magnezyum oksit (MgO) sentezi için kullanılan miktarlar aşağıda verilmektedir.

NiO:

Tall oil reçine asidi: 400 g

Etil alkol: 50 ml

Nikel oksit: 53,88 g

MgO:

Tall oil reçine asidi: 400 g

Etil alkol: 50 ml

Magnezyum oksit: 29 g

Reaksiyonda primer standart madde olarak kullanılan NiO ve MgO, 110 °C'deki etüvde en az 45 dakika kurutularak, sabit tartıma getirilmiştir. Metalin koordinasyon bileşiği yaklaşık 185 °C civarında gerçekleştirilmiştir. Organik bileşik öncelikle az miktarda etanol ile muamele edilip, tortu kısımlarının çözümleri sağlandıktan sonra bileşikler dizelde çözülüp biyodizelle stok çözeltileri hazırlanmıştır. Elde edilen stok çözeltileri kullanılarak 12 µmol metal / L biyodizel çözeltilerine geçilmiştir. Bu çözeltilerin akma noktası düşüşleri tespit edilmiştir.

3.6. Ürün Karakterizasyonu ve Yakıt Özellikleri

En uygun şartlarda gerçekleştirilen deney sonucunda elde edilen ürünü belirlemeye yönelik çalışma Thermo-finnigan marka GC-MS cihazı ile yapılmıştır. Kolon olarak ZB5 (%5 fenil, %95 polisiloksan) kapiler kolon (30m, 0,32mm i.d., 0,25 µm çapında) kullanılmıştır. Sıcaklık 50°C'den 250 °C'ye, artış hızı 10 °C/dakika olacak şekilde ve her 50°C artış sonrası 5 dakika beklenerek şekilde ayarlanmış ve numune 1 µL miktarında cihaza verilmiştir. Taşıyıcı gaz olarak helyum kullanılmıştır.

Yapılan ölçümler sonrası elde edilen pikler GC-MS cihazının kütüphanesinde yer alan standart bileşiklerle karşılaştırılarak, deney yakıtı içerisinde oluşan ürünler kaydedilmiştir.

Ayrıca elde edilen deney yakıtı %10 (B10) ve %35 (B35) oranlarında dizel ile karıştırılarak, karışımların viskozitesi, parlama noktası, yoğunluğu ve setan sayısı ölçülmüştür.

4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Sıcaklığın Metil Ester Reaksiyonu Verimi Üzerine Etkisi

Reaksiyon sıcaklığı, biyodizel oluşumunu etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Sıcaklık parametresi deneyleri sırasında sabit tutulan şartlar ve parametre olarak değiştirilen sıcaklıklar Çizelge 4.1.'de verilmektedir.

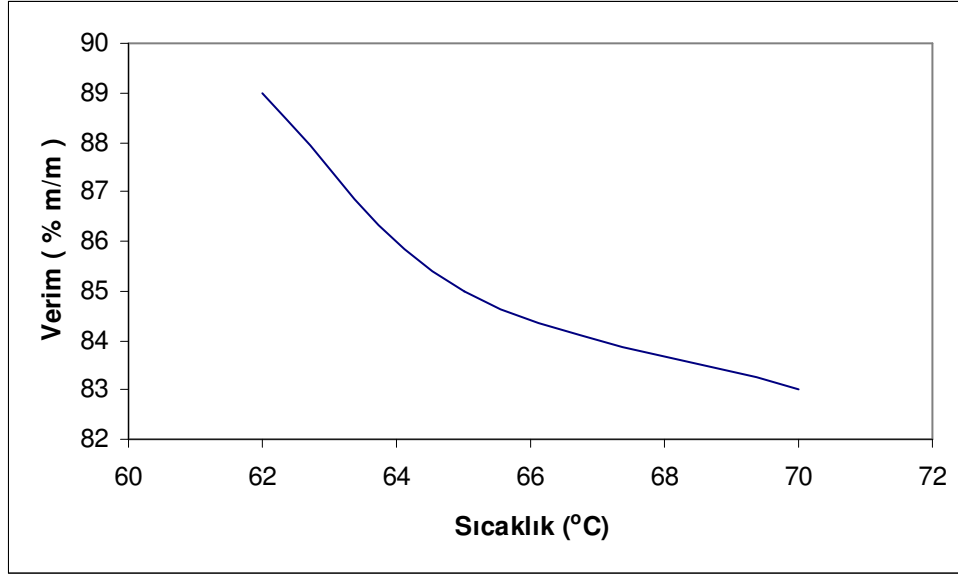
Çizelge 4.1. Sabit tutulan şartlar ve parametre olarak değiştirilen sıcaklıklar

Sabit Tutulan Parametreler	Hayvansal Atık Yağı (HAY) Miktarı , (300 g)	Metil Alkol Miktarı (%35 x 300 g HAY)	Sülfürik Asit Miktarı (%8 x 300 g HAY)	Sodyum Hidroksit Miktarı (%1 x 300 g HAY)	Süre 1+1 saat
Değiştirilen Parametre	Sıcaklık: 50 °C, 55 °C, 60 °C, 62 °C, 65 °C, 70 °C				

50 °C ve 55 °C reaksiyon sıcaklıklarında reaksiyon başlatılamamış, metil esteri elde edilememiştir. 60 °C'da ise reaksiyonun tamamlanabilmesi için gerekli süre yetersiz kalmış olup, 2 saatlik süre sonucunda az miktarda gliserin fazı ayrılmıştır. Ölçülebilir biyodizel miktarı dikkate alındığında, sıcaklığa göre kaydedilen biyodizel verimleri Çizelge 4.2.'de verilmiş olup, verimin sıcaklığa göre değişimi ise Şekil 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Sıcaklığın metil ester verimi üzerine etkisi

Sıcaklık, °C	Biyodizel Verimi, % m/m
62	89
65	85
70	83



Şekil 4.1. Biyodizel veriminin reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak değişimi; 300 g HAY, %35 alkol, 24 g H₂SO₄, 3 g NaOH, 2 saat

Şekil 4.1.'de görüldüğü gibi reaksiyon sıcaklığı arttığında gözlenen değişim tespit edilerek grafiğe geçirilmiştir. Hayvansal atık yağ ile yaptıkları çalışmada Tashtoush ve arkadaşları, optimum reaksiyon sıcaklığının 50 °C olduğunu tespit etmişlerdir [33]. Bu tezde yapılan deneysel çalışmalarda 50 °C ve 55 °C reaksiyon sıcaklıklarında reaksiyonun başlamadığı, 65 °C ve 70 °C sıcaklıklarda ise reaktif olarak kullanılan metil alkolün kaynama noktasına ulaşılması ve geçmesi, diğer taraftan oluşan ester ürününün parçalanmasının verim kaybına yol açtığı düşünülmektedir. Bu nedenle, en yüksek verim olan %89'luk biyodizel veriminin elde edildiği sıcaklık 63±1 °C en uygun sıcaklık olarak kaydedilmiş ve bundan sonraki deney setlerinde sabit tutulmuştur.

Literatürde hayvansal yağlarla yaptıkları çalışmada Tashtoush ve arkadaşları tarafından reaksiyon sıcaklığının optimum olarak 50 °C bulunmasının, yağ asitlerinin bileşiminden ve doymuşluk derecesinin farklılığından kaynaklandığı düşünülmektedir.

4.1.1. Sıcaklığın viskozite üzerine etkisi

Sıcaklık parametresinin incelendiği deney setinin viskoziteleri, Engler viskozimetresi ile ölçülmüş olup, bulunan değerler Çizelge 4.3.'de verilmektedir.

Çizelge 4.3. Sıcaklığın viskozite üzerine etkisi (T= 20 °C)

Sıcaklık, °C	Akış Süresi, s	Suyun Akış Süresi, s (20 °C)	Viskozite Değerleri, mm ² /s (20 °C)
62	37	23,75	6,800
65	37,20	23,75	6,886
70	37,22	23,75	6,840

Çizelge 4.3'de de görüldüğü gibi reaksiyon sıcaklığının viskozite üzerinde önemli değişikliklere yol açmadığı tespit edilmiştir.

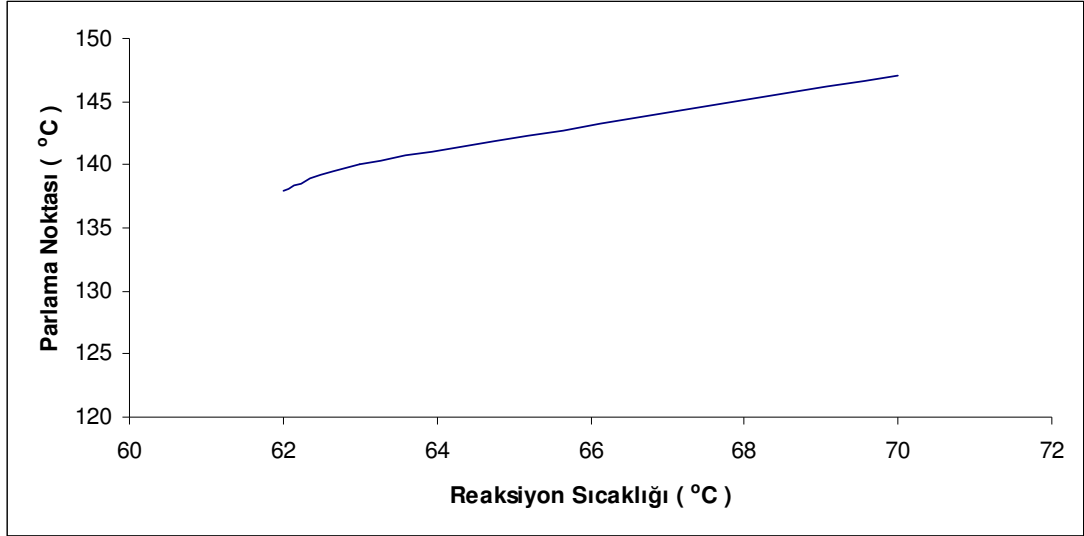
4.1.2. Sıcaklığın parlama noktası üzerine etkisi

Sıcaklık parametresinin incelendiği deney setinde elde edilen biyodizellerin parlama noktaları Clevelend Açık Kap metodu ile yapılmış olup, bulunan değerler Çizelge 4.4.'de verilmektedir.

Çizelge 4.4. Sıcaklığın parlama noktası üzerine etkisi

Sıcaklık, °C	Parlama Noktası, °C
62	138
65	140
70	147

Farklı sıcaklıklarda üretilen hayvansal atık yağı metil esterlerinin parlama noktaları ölçülmüş ve gözlenen değişim grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. Sıcaklığa bağlı olarak parlama noktası değişimi; 300 HAY, %35 alkol, 24 g H₂SO₄, 3 g NaOH, 2 saat

Şekil 4.2.'de de görüldüğü gibi en düşük parlama noktası sıcaklığına 63 ± 1 °C reaksiyon sıcaklığında ulaşılmıştır. Parlama noktası sıcaklığı artışının, reaksiyon sıcaklığının artması ile metil alkolün buhar fazına geçmesi ve oluşan ester ürününün parçalanması sonucu verim kayıplarından kaynaklandığı düşünülmektedir.

4.2. Sodyum Hidroksit Miktarının Metil Ester Reaksiyonu Verimi Üzerine Etkisi

Çanakçı ve Gerpen, metanol kullanılan reaksiyonların sülfürik asit katalizörlüğünde gerçekleştirilmesi gerekliliğini savunmuşlardır [34]. Tashtoush ve arkadaşları, hayvansal atık yağlarla yaptıkları çalışmada, yağın yüksek miktarda serbest yağ asidi içermesi nedeniyle sülfürik asit kullanılmasının gerekli olduğunu ortaya koymuşlardır[33]. Ramadhas ve arkadaşları, önce asit katalizli sonra baz katalizli olmak üzere iki basamaklı transesterifikasyon prosesinin kullanılmasını önermişlerdir[35]. Bu bilgiler ışığında, yapılan deneysel çalışmalarda, hayvansal atık yağının içerisinde bulunan serbest yağ asidinin dönüşümünde sülfürik asit

kullanılmıştır. Bu tezde yapılan ön çalışmalarda sülfürik asit miktarı, yağın %6'sı, %8 'i ve %10'u olacak şekilde denenmiş ve bu oranın %8 olması uygun olduğu bulunmuştur. Hayvansal atık yağının içerisinde bulunan reçine asitlerinin dönüşümünde ise, sodyum hidroksit kullanılmıştır. Acaroğlu, yüksek miktarlarda sodyum hidroksit kullanımının esterleşme reaksiyonu yerine sabunlaşma reaksiyonunun gerçekleşmesine yol açtığı vurgulamıştır [36]. Hayvansal atık yağı içerisindeki serbest yağ asitlerinin dönüşümünde sülfürik asit, reçine asitlerinin metil estere dönüşümünde sodyum hidroksit kullanılmaktadır. Sodyum hidroksit miktarının etkilerinin incelendiği deney setinde sabit tutulan ve değiştirilen parametrelere ait bilgi Çizelge 4.5'te verilmektedir.

Çizelge 4.5. Sabit tutulan şartlar ve parametre olarak değiştirilen sodyum hidroksit miktarı

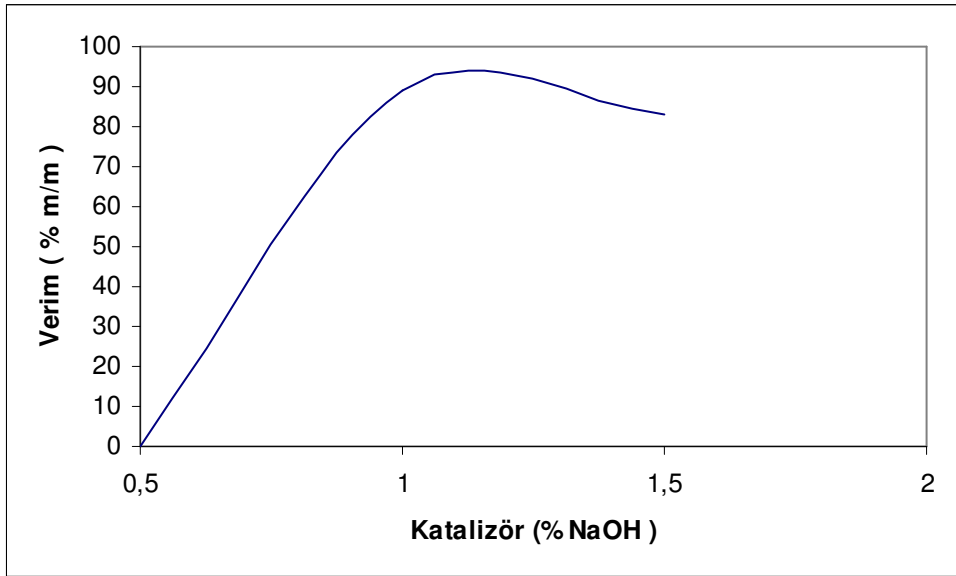
Sabit Tutulan Parametreler	Hayvansal Atık Yağı (HAY) Miktarı , (300 g)	Metil Alkol Miktarı (%35 x 300 g HAY)	Sülfürik Asit Miktarı (%8 x 300 g HAY)	Sıcaklık (63 ±1 °C)	Süre 1 +1 saat
Değiştirilen Parametre	Sodyum Hidroksit Miktarı (%NaOH x 300 g HAY) %0,2, %0,5 , %1, %1,5, %4				

Reçine asitlerinin metil estere dönüşümünde, sırasıyla hayvansal atık yağı miktarının %0,2'si, %0,5'i , %1'i, %1,5'u ve %4'ü kadar sodyum hidroksit kullanılarak yapılan deneyler sonucunda elde edilen biyodizelin hesaplanan verimleri Çizelge 4.6.'da, verimin sodyum hidroksit miktarına göre değişimi ise Şekil 4.3.'te verilmektedir.

Çizelge 4.6. Sodyum hidroksit miktarının metil ester verimi üzerine etkisi

NaOH, % m/m	Verim, % m/m
0,5	0
1	89
1,5	83

Hayvansal atık yağının %0,2'si ve %0,5'i kadar NaOH kullanıldığında, metil ester dönüşüm reaksiyonunun başlamadığı, %1,5 oranında NaOH kullanıldığında, reaksiyon sırasında az da olsa sabunlaşma meydana geldiği, %4 oranında NaOH kullanıldığında ise fazla sabunlaşma meydana geldiği, dolayısıyla verimin düştüğü gözlenmiştir.



Şekil 4.3. Sodyum hidroksit miktarına bağlı olarak verimin değişimi; 300 g HAY, %35 alkol, 24 g H₂SO₄, T=63 ± 1°C, 2 saat

Şekil 4.3'den de görüldüğü gibi en yüksek verim %1 NaOH oranında elde edilmiş ve bu oran en uygun olarak tespit edilerek daha sonraki deneylerde bu oran sabit tutulmuştur.

4.2.1. Sodyum hidroksit miktarının viskozite üzerine etkisi

Hayvansal atık yağının %0,2'si, %0,5'i, %1'i, %1,5'u ve %4'ü oranlarında NaOH kullanılarak yapılan deneylerde elde edilen biyodizelin viskoziteleri Çizelge 4.7'de verilmiştir. %0,2 ve %0,5 oranında NaOH kullanılan deney sonucunda reaksiyonun başlayamamış olması nedeniyle, %4 oranında ise fazla sabunlaşma olması nedeniyle viskozite ölçülememiştir.

Çizelge 4.7. Sodyum hidroksit miktarının viskozite üzerine etkisi

NaOH, % m/m	Viskozite, mm ² /s
0,5	-
1	6.800
1,5	9.495

Çizelge 4.7’den de görüldüğü gibi ortama eklenen NaOH miktarının artmasıyla sabunlaşma meydana geldiği, buna bağlı olarak da viskozitenin arttığı gözlenmiştir

4.2.2. Sodyum hidroksit miktarının parlama noktası üzerine etkisi

Sodyum hidroksit miktarının etkilerinin incelendiği deney setinde elde edilen biyodizellerin parlama noktaları ölçülmüş olup, elde edilen değerler aşağıda verilmektedir.

Çizelge 4.8. Sodyum hidroksit miktarının parlama noktası üzerine etkisi

NaOH, % m/m	Parlama Noktası, °C
0,5	-
1	140
1,5	150

Çizelge 4.8’den de görüldüğü gibi yapılan deneyler sonucu ortama eklenen NaOH miktarının artması sonucunda meydana gelen sabunlaşmaya bağlı olarak parlama noktası sıcaklığının arttığı gözlenmiştir

4.3. Metil Alkol Miktarının Metil Ester Reaksiyonu Verimi Üzerine Etkisi

Biyodizel oluşumunda en önemli parametrelerden biri de alkol miktarıdır. Biyodizel üretiminde alkol olarak metil alkol ve etil alkol kullanılabilir. Tashtoush ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, etil alkol kullanımı ile verimin daha yüksek olduğunu göstermişlerdir. Diğer taraftan metil alkolün kullanılmasının biyodizelin

fiziksel özelliklerinde daha fazla iyileştirme sağladığı belirtilmektedir [34, 47, 49]. Bu çalışmada, fiziksel özellikler açısından önemli avantajlar sağlaması ve etil alkole göre daha ekonomik olması sebebiyle metil alkol kullanılmıştır.

Metil alkol miktarının metil ester verimi üzerine etkisini incelemek ve en yüksek verimin ulaşıldığı miktarı belirlemek üzere yapılan deneylerde sabit tutulan ve değiştirilen parametrelere ait bilgiler Çizelge 4.9.'da verilmektedir.

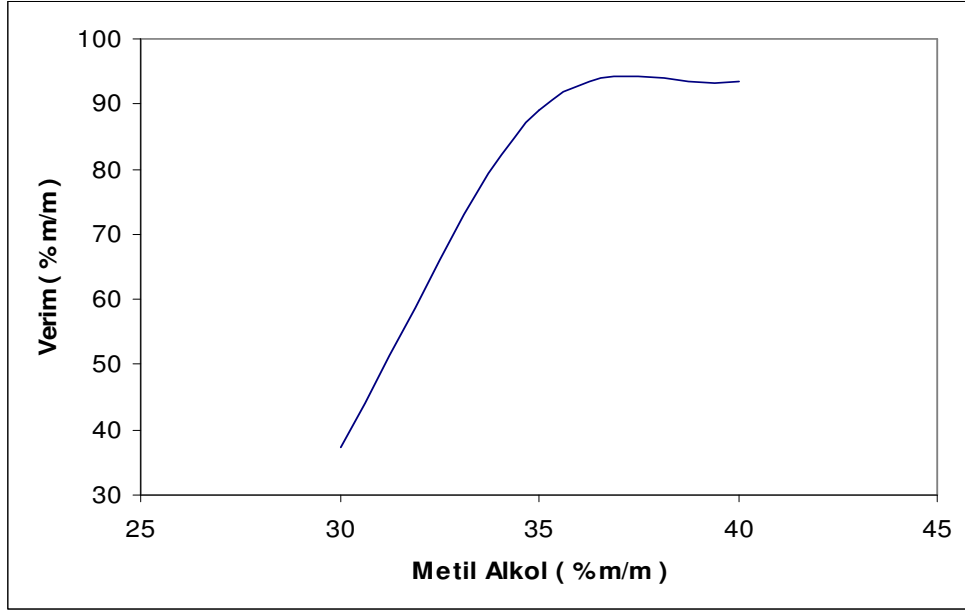
Çizelge 4.9. Sabit tutulan şartlar ve parametre olarak değiştirilen metil alkol miktarı

Sabit Tutulan Parametreler	Hayvansal Atık Yağı (HAY) Miktarı , (300 g)	Sülfürik Asit Miktarı (%8 x 300 g HAY)	Sıcaklık (63 ± 1 °C)	Sodyum Hidroksit Miktarı (%1 x 300 g HAY)	Süre 1+1 saat
Değiştirilen Parametre	Metil Alkol Miktarı (%MeOH x 300 g HAY) %25, %30, %35, %40				

%25 oranında metil alkol kullanıldığında bu oranın reaksiyon için yetersiz kaldığı görülmüştür. Hayvansal atık yağı miktarının %30'u, %35'i ve %40'ı kadar metil alkol kullanılarak yapılan deneyler sonucunda elde edilen biyodizelin hesaplanan verimleri Çizelge 4.10.'da verilmektedir.

Çizelge 4.10. Metil alkol miktarının metil ester verimi üzerine etkisi

MeOH, % m/m	Verim, % m/m
30	37,3
35	89,0
40	93,6



Şekil 4.4. Metil alkol miktarına bağlı olarak verim değişimi; 300 g HAY, 24 g H₂SO₄, T=63 ± 1°C, 3 g NaOH, 2 saat

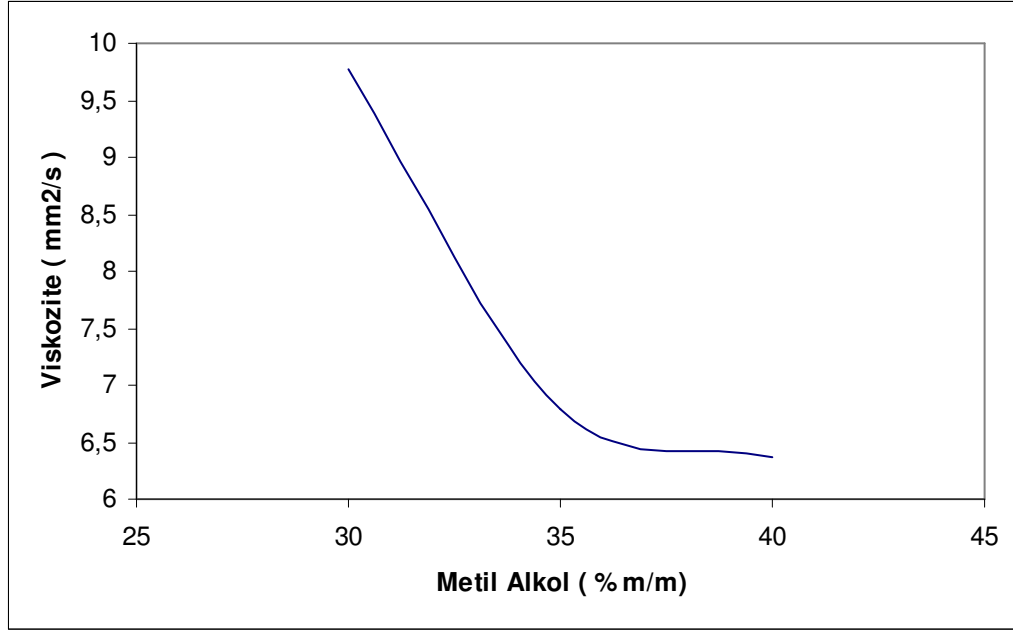
Şekil 4.4.'de de görüldüğü gibi başlangıçta alkol miktarı ile hızlı artış gösteren biyodizel verimi, yaklaşık %35'den daha yüksek alkol miktarlarında artış miktarını kaybetmektedir. Bu sebeple, alkol maliyeti de dikkate alınarak en uygun alkol oranı %35 seçilmiş ve bundan sonraki deneysel çalışmalarda alkol miktarı %35 olarak sabit tutulmuştur.

4.3.1. Metil alkol miktarının viskozite üzerine etkisi

Metil alkol miktarının viskozite üzerine etkisini incelemek üzere yapılan deneylere ait bilgiler Çizelge 4.11.'de, viskozitenin metil alkol miktarına göre değişimi ise Şekil 4.5'te verilmektedir.

Çizelge 4.11. Metil alkol miktarının viskozite üzerine etkisi

MeOH, % m/m	Viskozite, mm ² /s
30	9,769
35	6,795
40	6,362



Şekil 4.5. Metil alkol miktarına bağlı olarak viskozite değişimi; 300 g HAY, 24 g H₂SO₄, T=63 ± 1°C, 3 g NaOH, 2 saat

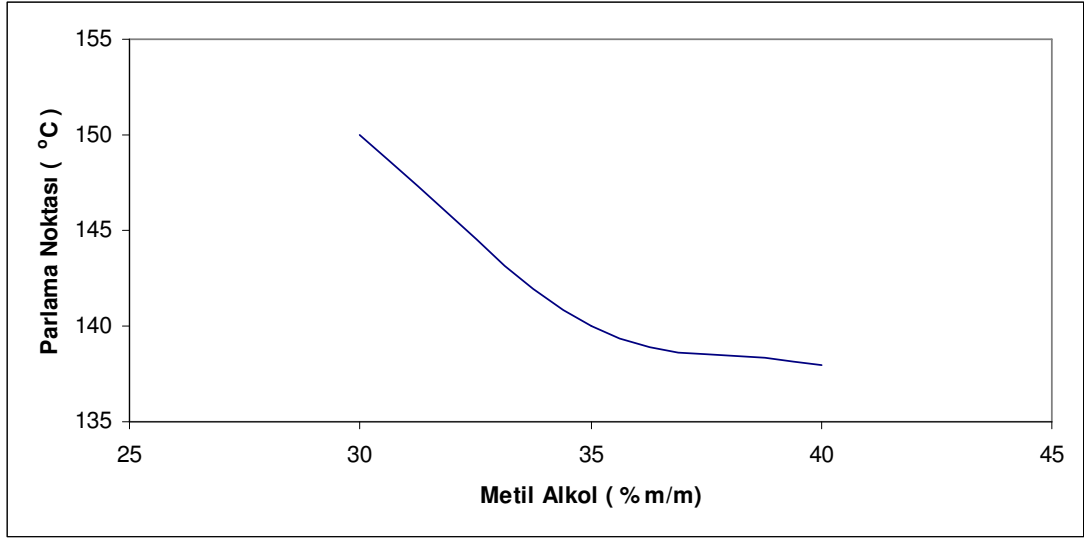
Şekil 4.5'te de verildiği gibi metil alkol miktarına bağlı olarak viskozite değerleri grafiğe geçirildiğinde, Metil alkol miktarının artmasıyla viskozitenin azaldığı ve %35'lik metil alkol miktarından daha fazla miktarlarda büyük değişiklik olmadığı gözlenmiştir. Buradan %35'lik metil alkol kullanılmasıyla reaksiyonun önemli derecede tamamlandığı söylenebilmektedir.

4.3.2. Metil alkol miktarının parlama noktası üzerine etkisi

Metil alkol miktarının parlama noktası üzerine etkisini incelemek üzere yapılan deneylere ait bilgiler Çizelge 4.10.'da, değişimi ise Şekil 4.6'da verilmektedir.

Çizelge 4.10. Metil alkol miktarının parlama noktası üzerine etkisi

MeOH, % m/m	Parlama Noktası, °C
30	150
35	140
40	138



Şekil 4.6. Metil alkol miktarına bağlı olarak parlama noktası değişimi; 300 g HAY
24 g H₂SO₄, T=63 ± 1°C, 3 g NaOH, 2 saat

Şekil 4.6’da görüldüğü gibi, metil alkol miktarına bağlı olarak parlama noktası değerleri grafiğe geçirildiğinde, Metil alkol miktarının artmasıyla parlama noktası sıcaklığının azaldığı ve %35’lik metil alkol miktarından daha fazla miktarlarda büyük değişiklik olmadığı gözlenmiştir.

Önceki yapılan çalışmaların birçoğunda biyodizel üretiminde reaksiyon süresinin 1 ile 8 saat arasında değiştiği sonucuna varılmıştır. Bu çalışmada yapılan ön deneylerde reaksiyon süresinin 2 saatten az veya fazla olması halinde istenilen şekilde gerçekleşmediği tespit edilmiştir.

4.4. Metal Bileşiklerinin Akma Noktası Sıcaklığı Üzerine Etkisi

En uygun şartlarda elde edilen biyodizelin akma noktası sıcaklığını düşürmek amacıyla 12 µmol /L miktarında katkı maddeleri hazırlanarak, biyodizele dozlanmış ve akma noktaları katkısız ve katkılı biyodizel için ölçülmüş olup, elde edilen değerler Çizelge 4.11.’de verilmektedir.

Çizelge 4.11. Katkı maddesi cinsine bağlı olarak akma noktası düşüşü değerleri

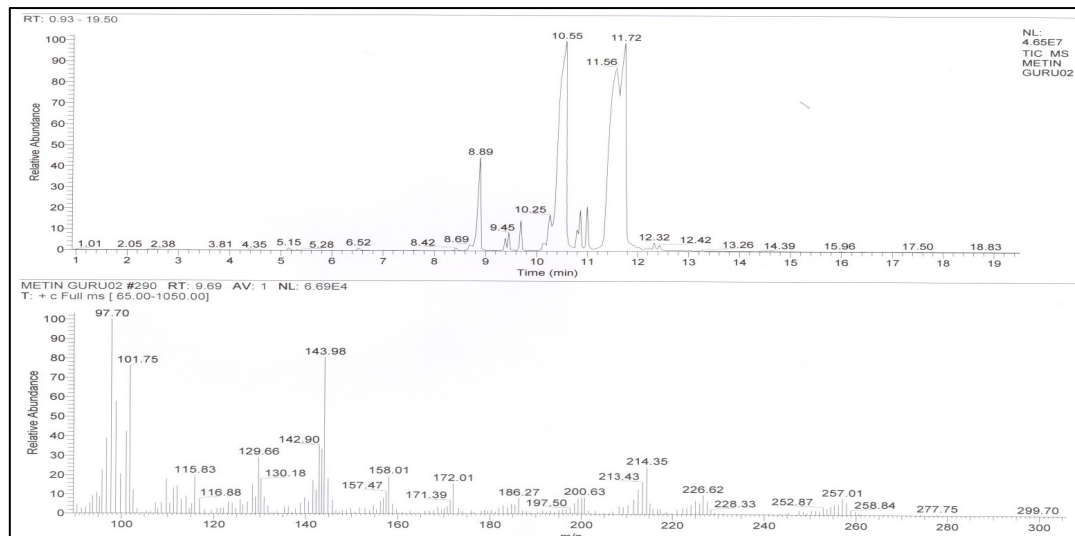
Dozlama Miktarı, $\mu\text{mol /L}$ biyodizel	Akma Noktası, $^{\circ}\text{C}$
0 (Saf biyodizel)	15,5
12 $\mu\text{mol NiO /L}$ katkılı biyodizel	12,0
12 $\mu\text{mol MgO /L}$ katkılı biyodizel	10,5

Çizelge 4.11’de de görüldüğü gibi çalışma sonucunda elde edilen biyodizel üzerine NiO ve MgO katkı maddelerinin eklenmesiyle akma noktasının düştüğü gözlenmiştir.

4.5. Ürün Karakterizasyonu ve Yakıt Analiz Sonuçları

Karakterizasyon deneyi sonucunda elde edilen ve trigliseritlerin metil alkol ile ester meydana getirdiğinin görüldüğü pik Şekil 4.7.’de verilmektedir.

Elde edilen yakıtın içerisinde 1,2-Propanediol, 3-methoxy- ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$), Methyl 6,7-dideuteroctadecanoate ($\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{D}_2\text{O}_2$), L-Serine, N-methyl- ($\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_3$), O-D4-1,2,3,4-Cyclohexanetetrol ($\text{C}_6\text{H}_8\text{D}_4\text{O}_4$) olduğu tespit edilmiş ve bu ürünlere ait pikler sırasıyla Ek-1, Ek-2, Ek-3 ve Ek-4’te verilmiştir.



Şekil 4.7. Ürün karakterizasyonu görüntüsü

En uygun deney şartlarında elde edilen biyodizelin %10 (B10) ve %35 (B35) oranlarında dizel ile karıştırılarak hazırlanan yakıtların ve dizel yakıtının viskozite, parlama noktası, yoğunluk ve setan sayısı değerleri karşılaştırmalı olarak aşağıda verilmiştir.

Çizelge 4.12. B10 ve B35 yakıtı ile dizel yakıtının karşılaştırılması

	B10	B35	Dizel
Viskozite, cSt	3,5	3,7	2,0 – 4,5
Parlama Noktası, (Kapalı kap) °C	78,5	78,5	>55
Yoğunluk, kg/l	0,828	0,837	0,820 – 0,860
Setan Sayısı	47,6	48,5	>45

Yukarıda verilen sonuçlardan, elde edilen biyodizel ile hazırlana B10 ve B35 yakıtının özelliklerinin dizel yakıtı özelliklerine yakın olduğu ve dizel – biyodizel karışımlarında biyodizel oranının artmasıyla viskozitenin, yoğunluğun ve setan sayısının arttığı görülmektedir.

Yapılan deneyler sonucunda bulunan değerlerin standartlarda bulunan değerlerle karşılaştırması Çizelge 4.13.’te verilmektedir.

Çizelge 4.13. Yapılan performans deneyleri sonucunda elde edilen değerlerin TS EN 14214 Standardında yer alan değerlerle karşılaştırılması

	Performans deneylerinde bulunan değerler	TS EN 14214 standardında yer alan değerler
Viskozite, cSt	6,80 (20 °C)	3,50 – 5,00 (40°C)
Parlama Noktası (°C) (Clevelend açık kap)	138	>120
Akma Noktası (°C)	15,5	-

Yapılan performans deneylerinde viskozite deneyi 20 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. TS EN 14214 standardında ise 40 °C sıcaklıktaki viskozite değerleri yer almaktadır. Sıcaklığı artmasıyla viskozite azalmaktadır dolayısıyla deneysel çalışma sonunda elde edilen biyodizelin 40 °C sıcaklıktaki viskozitesinin ölçülmesi ile TS EN 14214 standardında verilen değere daha yakın bir değer elde edileceği düşünülmektedir.

Performans deneyi sonucunda elde edilen biyodizelin parlama noktası 138 °C olarak bulunmuştur. Bu değer dizelin parlama noktası değerinden yüksektir ve TS EN 14214 standardına uygundur. Elde edilen biyodizelin parlama noktasının yüksek olması nedeniyle, güvenli depolama ve taşınabilirlik özelliklerinin iyi olduğu söylenebilmektedir.

Elde edilen biyodizelin akma noktası yüksek olduğundan, kışın katkı maddelerinin ilavesi olmadan kullanılması uygun olmayacağı ancak, yaz aylarında kullanılması mümkün olacağı düşünülmektedir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Dünya enerji tüketiminin büyük bir bölümü petrokimyasal kaynaklardan, kömür ve doğal gazdan karşılanmaktadır. Ancak tüm bu kaynaklar kısıtlıdır ve yapılan tahminlere göre petrol rezervleri 40 yıl, doğal gaz rezervleri 63 yıl ve kömür rezervleri de 216 yıl sonra tükenecektir. Rezervlerin kısıtlı olması, kullanımları sonunda çevreye olan zararlı etkileri, ülkeleri değişik alternatif enerji kaynakları üzerinde çalışmalara sevk etmiştir. Çağımızda yeni veya yenilenebilir enerji kaynaklarının çeşitliliği artmakta, bir kısmı ekonomik alternatiflik açısından değer kazanmakta, bir kısmı üzerinde ekonomik analizler yapılmakta ve her gün başka enerji kaynakları ortaya çıkmaktadır. Bu kaynakların neredeyse tamamının ortak yönü çevreye kısa ve uzun vadede olumsuz etki oluşturmamasıdır. Biyodizel yakıtlar bu kapsamda en yeniler arasındadır.

Biyodizel üretiminde, bitkisel yağlar ile hayvansal ve bitkisel atık yağlar kullanılmaktadır. Bitkisel ve hayvansal atık yağlar geri kazanılması gereken önemli bir kaynaktır. Türkiye’de yaklaşık olarak 300,000 ton/yıl bitkisel ve hayvansal atık yağ oluşmaktadır. Bir litre atık yağdan bir litre biyodizel üretilebilmektedir. Böylece, Türkiye’de oluşan bitkisel ve hayvansal atık yağlar biyodizel üretiminde kullanılırsa ekonomiye katkısı 300 milyon euro/yıl olabilecektir.

Bitkisel yağlardan ve hayvansal yağlardan transesterifikasyon ile biyodizel üretimi, son dönemdeki araştırmalarda üzerinde en çok durulan metottur.

Bu çalışmada kullanılan hayvansal atık yağı, hayvanların iç yağlarından, kanatlılardan çıkan yağlar ve deri sektöründen çıkan yağlardan oluşabilmektedir. Hayvansal atık yağının büyük bir kısmı serbest yağ asitlerinden ve reçine asitlerinden oluşmaktadır. Yapılan çalışmada, serbest yağ asitleri için sülfürik asit, reçine asitleri için sodyum hidroksit kullanılarak, transesterifikasyon metodu ile hayvansal atık yağından biyodizel üretilmiştir.

Hayvansal atık yağlar içerisinde bir miktar su bulunmaktadır ve transesterifikasyon reaksiyonları, yağların su içeriğinden olumsuz etkilenmektedir Yağların içerisindeki su ve serbest yağ asitlerinin miktarının izlenmesi konusunda dikkatli olunmalıdır. Çünkü bunların yüksek miktarda olması dengeyi tersine çevirir, verim düşer. Serbest yağ asidi veya su seviyesinin yüksek olması sabun oluşumu ve gliserin yan ürününün alt akım olarak ayrılması problemlerine neden olabilir. Bu nedenle yağ 110 °C’de ısıtılarak içerisindeki suyun uzaklaştırılması sağlanmıştır.

Deneylerde, hayvansal atık yağının yüksek miktarda serbest yağ asidi içermesi nedeniyle önce asit katalizli sonra baz katalizli olmak üzere iki basamaklı transesterifikasyon prosesi kullanılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalarda, hayvansal atık yağının içerisinde bulunan serbest yağ asidinin dönüşümünde sülfürik asit kullanılmıştır. Yapılan ön çalışmalarda sülfürik asit miktarının, yağın %8 ‘i oranında olmasının uygun olduğu bulunmuştur. Ayrıca ön çalışmalarda, sadece sülfürik asit kullanımı denenmiş ancak biyodizel üretiminin gerçekleşmediği görülmüştür. Bu nedenle, hem hayvansal atık yağının içerisinde bulunan reçine asitlerinin dönüşümü, hem de reaksiyon verimini artırmak için ikinci aşamada sodyum hidroksit kullanılmıştır.

Hazırlanan deney setlerinde sıcaklığın biyodizel oluşumu üzerine etkileri incelendiğinde, 50 °C ve 55 °C sıcaklıklarda reaksiyonun başlamadığı, 65 °C ve 70 °C sıcaklıklarda ise reaktif olarak kullanılan metil alkolün kaynama noktasına ulaşılması ve geçmesi, diğer taraftan oluşan ester ürününün parçalanmasından dolayı verim kaybının olduğu gözlemiştir. Bu nedenle, en yüksek veriminin elde edildiği sıcaklık 63 ± 1 °C en uygun sıcaklık olarak kaydedilmiş ve bundan sonraki deney setlerinde sabit tutulmuştur. Sıcaklığın verim üzerine etkisi olmasına rağmen, viskozite üzerine önemli bir etkisi olmadığı gözlenmiştir. Sıcaklığın artması ile parçalanmış ester ürünlerinin parçalanması sonucu, parlama noktasında artışlara neden olduğu tespit edilmiştir.

Biyodizel üretiminde alkol olarak metil alkol ve etil alkol kullanılabilir. Bu çalışmada, etil alkole göre daha ekonomik olması ve fiziksel özelliklere daha fazla

etkisi açısından metil alkol kullanılmıştır. Metil alkol miktarının, biyodizelin verimi, viskozitesi ve parlama noktası üzerine etkileri incelendiğinde, en uygun metil alkol oranının %35 olduğu tespit edilmiştir. Metil alkol miktarının artmasıyla verimin arttığı, viskozitenin ve parlama noktasının azaldığı gözlenmiştir.

Sodyum hidroksit miktarının biyodizel performansına etkileri incelendiğinde, en uygun sodyum hidroksit miktarının %1 olduğu tespit edilmiştir. %0,2 ve %0,5 oranlarında reaksiyonun başlamadığı, %1,5 ve %4 oranlarında ise sabunlaşmanın olduğu gözlenmiştir.

En uygun deney şartlarında elde edilen biyodizelin parlama noktası 138 °C olarak bulunmuştur. Bu değer dizelin parlama noktası değerinden yüksektir ve TS EN 14214 standardına uygundur. Elde edilen biyodizelin parlama noktasının yüksek olması nedeniyle, güvenli depolama ve taşınabilirlik özelliklerinin iyi olduğu söylenebilir.

Viskozitenin, yakıt enjeksiyon sistem performansı üzerinde olumsuz etkiye sebep olmaması için, kabul edilebilir değerler aralığında tutulması gerekir. En uygun şartlarda elde edilen biyodizeli viskozitesi ise, 20 °C'de 6,80 mm²/s olarak bulunmuştur. TS EN 14214 standardında ise 40 °C sıcaklıktaki viskozite değerleri yer almaktadır. Sıcaklığı artmasıyla viskozite azalmaktadır dolayısıyla deneysel çalışma sonunda elde edilen biyodizelin 40 °C sıcaklıktaki viskozitesinin ölçülmesi ve katkı maddelerinin eklenmesi. ile TS EN 14214 standardında verilen değere daha yakın bir değer elde edileceği düşünülmektedir.

Biyodizel üretiminde kullanılan hayvansal atık yağların doymuş asitlerden oluşması, setan sayısı bakımından, bu yağları bitkisel yağlara oranla daha üstün hale getirmektedir. Akma noktası açısından bakıldığında, akma noktası yüksek olduğundan, kışın katkı maddelerinin ilavesi olmadan kullanılması uygun olmayacaktır ancak, yaz aylarında kullanılması mümkün olacaktır.

Önceki yapılan çalışmaların birçoğunda biyodizel üretiminde reaksiyon süresinin 1 ile 8 saat arasında değiştiği sonucuna varılmıştır. Bu çalışmada yapılan ön deneylerde reaksiyon süresinin 2 saatten az veya fazla olması halinde istenilen şekilde gerçekleşmediği tespit edilmiştir. Yine yapılan ön çalışmalarda, karıştırma hızının ve yıkama aşamasının da biyodizel verimini etkilediği görülmüştür.

Bu çalışma sonucunda, hayvansal atık yağı kullanılarak, belirlenen en uygun şartlarda biyodizel üretiminin iki aşamada, hızlı bir şekilde karıştırılarak yapılması ve yıkama aşamasında biyodizel içerisindeki sabunun uzaklaşması için sıcak saf su ile yıkanması önerilmektedir.

Ayrıca, TS EN 14214 standardının kanola standardı olması nedeniyle ülkemizin geleneksel yağlı tohumları ile atık bitkisel ve hayvansal yağlardan üretimi kısıtlamayacak şekilde teknik düzenlemelerle ulusal istisnaların getirilmesi gereklidir.

KAYNAKLAR

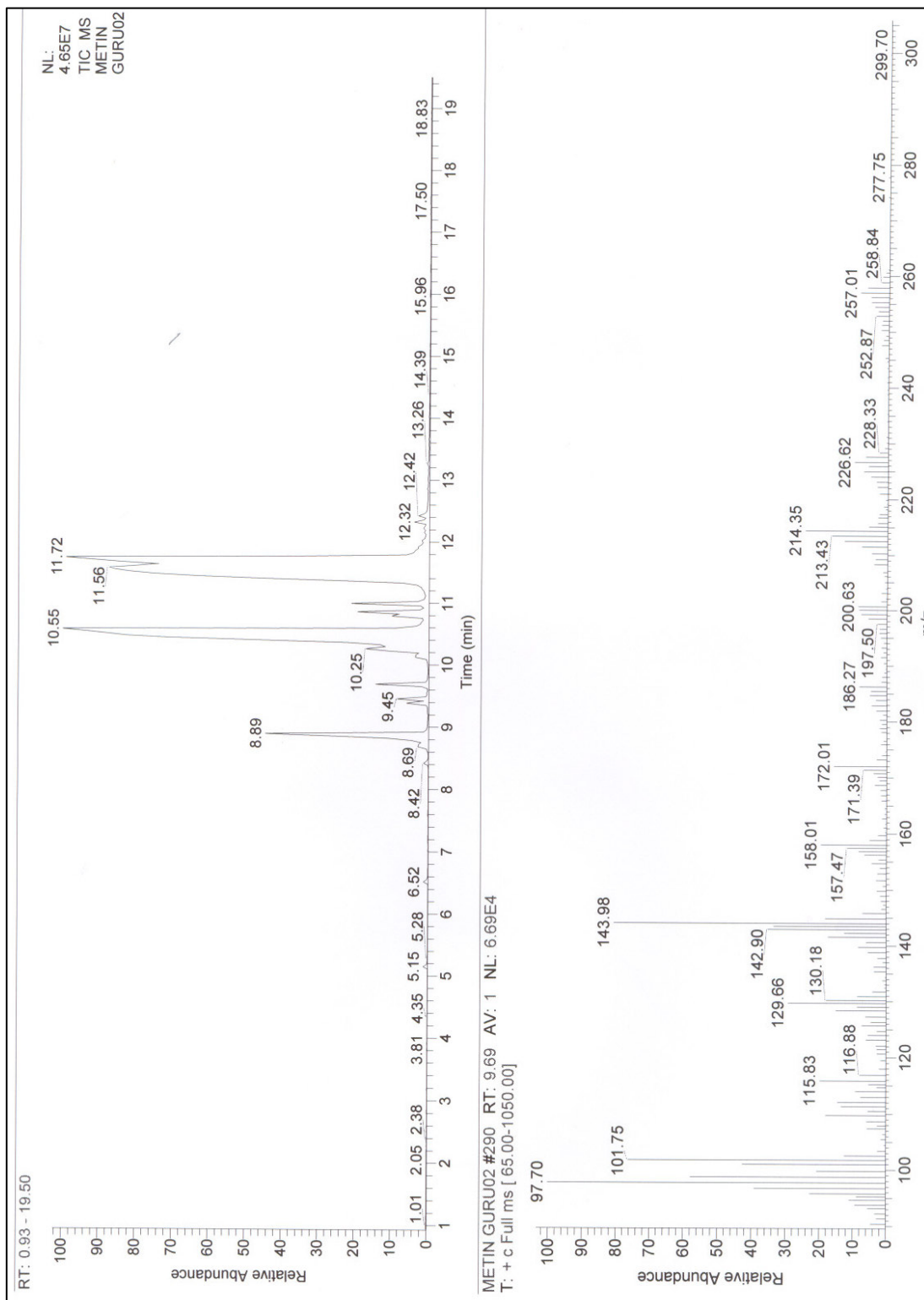
- 1- İnternet: Elektrik İşleri Etüt İdaresi Genel Müdürlüğü http://www.eie.gov.tr/biyodizel/index_biyodizel.html (2006).
- 2- Wedel, R. V., “Technical Handbook for Marine Biodiesel”, **National Renewable Energy Laboratory**, San Francisco, USA, 1-5 (1999).
- 3- İnternet: Karaosmanoğlu, F., “Biyomotorin ve Türkiye” <http://www.biyomotorin-biodiesel.com/biomoto.html> (2005).
- 4- Karaosmanoğlu, F., “Türkiye İçin Çevre Dostu-Yenilenebilir Bir Yakıt Adayı: Biyomotorin”, *Ekojenerasyon Dünyası-Kojenerasyon Dergisi*, ICCI 2002 Özel sayısı, İstanbul, 10: 50-56 (2002).
- 5- İnternet: BioDiesel Turk, Biyodizel Kalite Parametreleri, http://www.biodieselturk.org/biodiesel_kalite.html (2006).
- 6- Meher, L.C., Vidya Sagar, D., Naik, S.N., “Technical Aspect of Biodiesel Production by Transesterification – A Review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 1-21 (2004).
- 7- Karabektaş, M., “Dizel Motorlarında Alternatif Yakıt Olarak Biyodizel Kullanımının Motor Performansına Etkilerinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sakarya, 27-43 (2002).
- 8- İnternet: BioDiesel Filling Stations, <http://www.biodieselfillingstations.co.uk/approvals.htm> (2006).
- 9- Erdoğan, G., “Lipaz Enzimi Katalizörlüğünde Bitkisel Yağlardan Biyodizel Üretimi”, Yüksek Lisans Tezi, *Trakya Üniversitesi*, Edirne, 3-10 (2003).
- 10- Altıparmak, D., Keskin, A., Yıldırım, H.M., Gürü, M., “Dizel Motorlarında Fındık Yağı Metil Esterinin Alternatif Yakıt Olarak İncelenmesi”, *8. Uluslararası Yanma Sempozyumu, Gazi Üniversitesi*, Ankara, 5-27 (2004).
- 11- Fangrui, M., Milford, A.H., “Biodiesel Production a Review”, *Bioresource Technology*, 70: 1-15 (1999).
- 12- İnternet: European Biodiesel Board <http://www.ebb-eu.org/stats.php> (2005).
- 13- İnternet: Çevre ve Orman Bakanlığı <http://www.cevreorman.gov.tr/belgeler3/sonbioseli.doc> (2005).

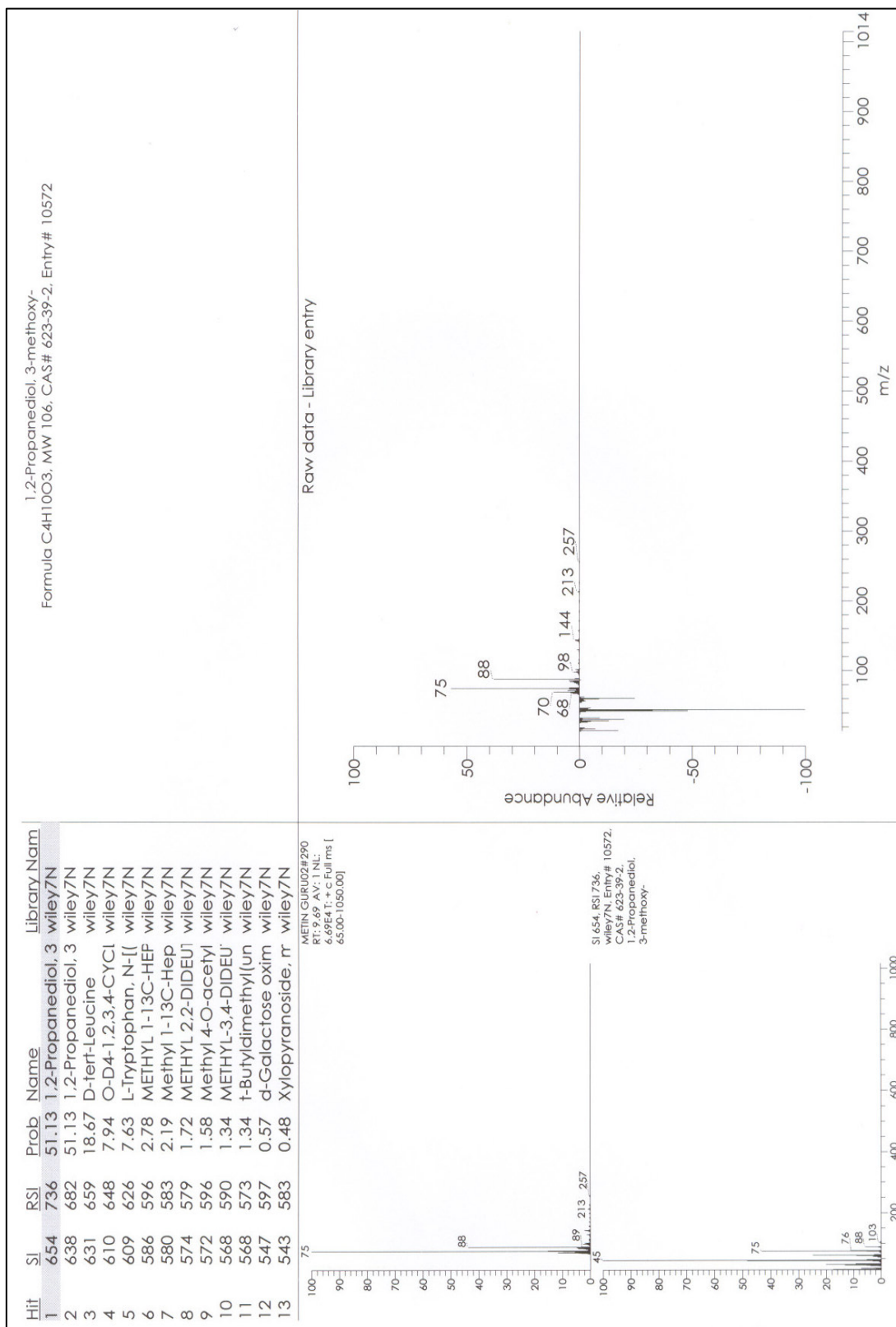
- 14- Tahir, A. R., LAAPP, H. M. and Buchanan, L. C., "Sunflower Oil As a Fuel For Compression Ignition Engines", *Vegetable Oils Fuels Processing of The International Conference on Plant and Vegetable Oils as Fuel*, ASAE, 82-91 (1982).
- 15- Altın, R., "Bitkisel Yağların Dizel Motorlarında Yakıt Olarak Kullanılmasının Deneysel Olarak İncelenmesi", Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 31-33,82-154 (1998).
- 16- Keskin, A., "Performance and Emission Characteristics of Diesel Engines Using Diesel Fuel, Vegetable Oil and Alcohol Blends", Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana, 13-16 (2000).
- 17- Graboski, M. S. And McCormick, R. L., "Combustion of Fat and Vegetable Oil Derived Fuels In Diesel Engines", *Pergamon*, 24: 125-164 (1968).
- 18- Tyson K. S., "Biodiesel Handling and Use Guidelines", *Report of National Renewable Energy Laboratory*, NREL/TP-580-3004 U.S., 1-3 (2001).
- 19- Çanakçı, M., Özseven, A.N., "Evaluating Waste Cooking Oils As Alternative Diesel Fuel", *G.U, Journal of Science*, 18: 81-91 (2005).
- 20- Van Gerpen, V.J., Shanks, B., Pruszko, R., Clement, D., and Knothe, G., "Basic of Biodiesel Production", Biodiesel Production Technology, *NREL/SR-510-36244*, Colorado, 1-22 (2004).
- 21- İnternet: WebExhibits <http://webexhibits.org/butter/compounds-fatty.html> (2006).
- 22- Dorado, M.P., Ballesteros, E., Arnal, J.M., Gomez, J., Lopez, F.,J., "Exhaust Emmission From A Diesel Engine Fueled Wtih Transesterified Waste Olive Oil", *Fuel*, 82: 1311-1315 (2003).
- 23- Nouredдини, H., Gao, X., Philkana, R.S., "Immobilized Pseudomonas Cepacia Lipase For Biodiesel Fuel Production From Soybean Oil", *Biosource Technology*, 96: 769-777 (2005).
- 24- Meher, L.C., Vidya Sagar, D., Naik, S.N., "Technical Aspect of Biodiesel Production by Transesterification – A Review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 248-268 (2006).
- 25- Ma F, Hana MA., "Biodiesel Production: a Review", *Bioresource Technology*;70:1-15 (1999).
- 26- Tomasevic A.V., Marinkovic S.S., "Methanolysis of Used Frying Oils", *Fuel Process Technology*, 81; 1-6 (2003).

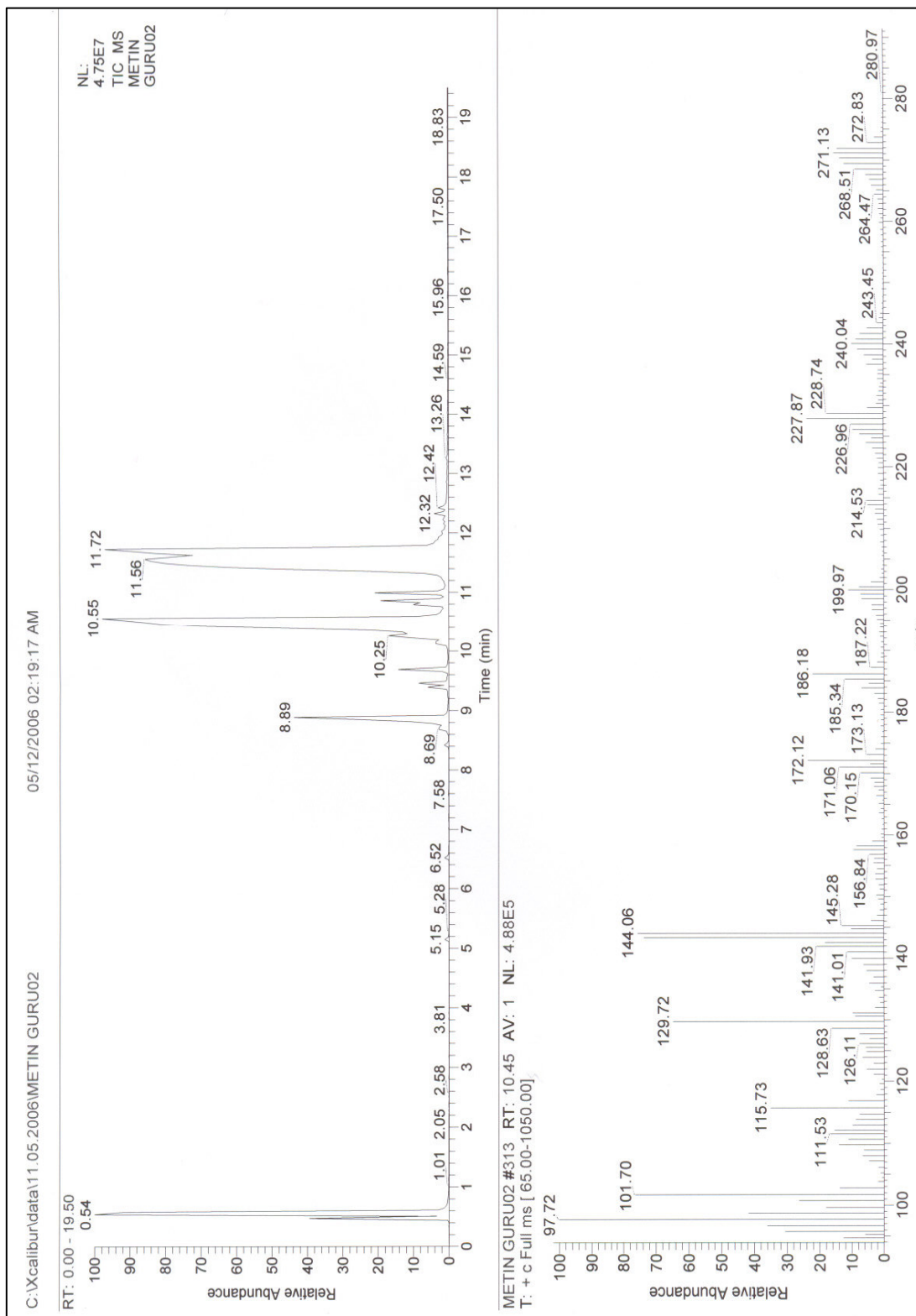
- 27- Ma F, Clements L.D., Hana M.A., “The Effect of Mixing of Transesterification of Beef Tallow”, *Bioresource Technology*;69: 289-293 (1999).
- 28- Antolin, G., Tinaut, F.V., Birineco, Y., Castono, V., Perez, C., Ramirez, A.I., “Optimisation of biodiesel production by sunflower oil transesterification”, *Bioresource Technology*; 83; 111-114 (2002).
- 29- Vincente, G., Martinez, M. and Aracil J., “Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems”, *Bioresource Technology*; 92; 297-305 (2004).
- 30- Usta, N., Öztürk, E., Can, Ö., Conkur E.S., Nas, S., Çon, A.H., Can, A.Ç. and Topçu, M., “Combustion of biodiesel fuel produced from hazelnut soapstock/waste sunflower oil mixture in a diesel engine”, *Energy Conversion & Management* , 46:741-755 (2004).
- 31- Aydın, K., Keskin, A., “Dizel motorlarda, bitkisel yağlar ve alkol karışımlarının performans ve emisyonu etkilerinin araştırılması”, *V. Ulusal Yanma ve Hava Kirliliği Kontrolü Sempozyumu*, Elazığ, 141-149 (2000).
- 32- Gürü, M., Karakaya, U., Altıparmak, D., and Alicılar, A., “Improvement of diesel fuel properties by using additives”, *Energy Conversion and Management*, 43: 1021-1025 (2002).
- 33- Tashtoush, G.M., Al-Widyan, M.I., and Al-Jarrah, M.M., “Experimental Study on Evaluation and Optimisation of Conversion of Waste Animal Fats into Biodiesel”, *Energy Conversion and Management*, 45: 2697-2711 (2004).
- 34- Canakci, M., Van, G.J., “Comparision of Engine Performance and Emission for Petroleum Diesel Fuel, Yellow Grease Biodiesel, and Sorbean Oil Diesel”, *Transactions of The Asae*, 46(4): 937-944 (2003).
- 35- Ramadhas, A.S., Jayaraj, S., Muraleedharan, C., “Biodiesel Production from High FFA Rubber Seed Oil”, *Fuel*, 84: 335-340 (2005).
- 36- Acaroğlu, M., “Alternatif Enerji Kaynakları”, *Atlas Yayınları*, İstanbul, 229-257 (2003).
- 37- Kalam, M.A., Masjuki, H.H., “Biodiesel from Palmoil – An Analysis of Its Properties and Potential”, *RSCE2002 and 16th SOMChE 2002*, Jaya, Malasia, 21-29 (2002).
- 38- Altın, R., Cetinkaya, S., Yücesu, H.S., “Potential of Using Vegetable Oil as Fuel for Diesel Engine”, *Energy Conversion and Management*, 42: 529-538 (2001).

- 39- Altıparmak, D., Keskin, A., Koca , A., Gürü, M., “Alternative fuel properties of tall oil fatty acid methyl ester – diesel fuel blends”, *Biosource Technology*, basımda, (2006).
- 40- Lopez, D.E., Goodwin J.G., Bruce, D.A., Lotero, E., “Transesterification of triacetin with methanol on solid acid and base catalysts”, *Applied Catalysis*, 295: 97-105 (2005).
- 41- Wang, Y., Ou, S., Liu, P., Xue, F., Tang, S., “Comparison of two different processes to synthesize biodiesel by waste cooking oil”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 252: 107-112 (2006).
- 42- Reyes, J.F., Sepulveda, M.A., “PM-10 emissions and power of a Diesel engine fueled with crude and refined Biodiesel from salmon oil”, *Fuel*, 1-6 (2006).
- 43- Dmytryshyn, S.L., Dalai, A.K., Chaudhari, S.T., Mishra, H.K., Reaney, M.J., “Synthesis and characterization of vegetable oil derived esters: evaluation for their diesel additive properties”, *Biosource Technology*, 92: 55-64 (2004).
- 44- Altıparmak, D., Keskin, A., Gürü, M., “Ayçiçek yağı metil esterinin dizel motorlarda alternatif yakıt olarak kullanımı”, *8. Uluslar arası Yanma Sempozyumu*, Ankara, 12-26 (2004).
- 45- Keskin, A., Altıparmak, D., Gürü, M., “Mısır yağı metil esterinin dizel motorlarda alternatif yakıt olarak kullanımı”, *8. Uluslar arası Yanma Sempozyumu*, Ankara, 8-21 (2004).
- 46- Çaynak, S., “Pirina yağının transesterifikasyonu ile biyodizel sentezinin optimizasyonu ve performans özelliklerinin değerlendirilmesi”, Y.Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 1-81 (2005).
- 47- Yamık, H., “Dizel Motorlarında Alternatif Yakıt Olarak Yağ Esterlerinin Kullanılma İmkânlarının Araştırılması”, Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 1-200 (2002).
- 48- İcingür, Y., Yamık, H., “Utilization of The Sunflower Ethyl Ester in Diesel Engine as Alternative Fuel”, *Gazi University Journal of Science*, Ankara, 18(3): 545-553 (2005).
- 49- İcingür, Y., Yamık, H., “Metil ve Etil Esterin Dizel Yakıtı Olarak Kullanılma İmkânlarının Araştırılması”, *Gazi Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi, Politeknik Dergisi*, 6(2): 459-464 (2003).

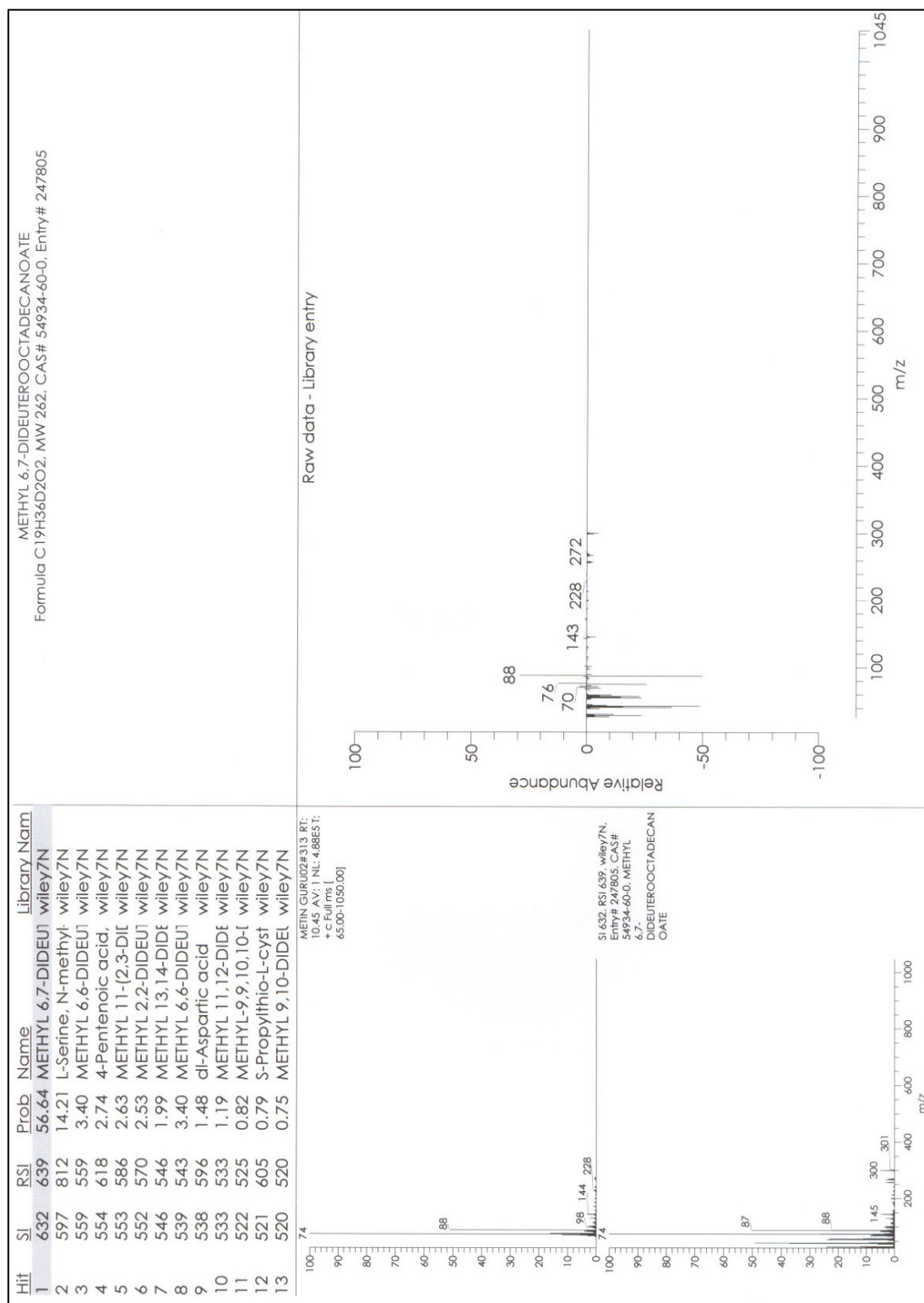
EKLER

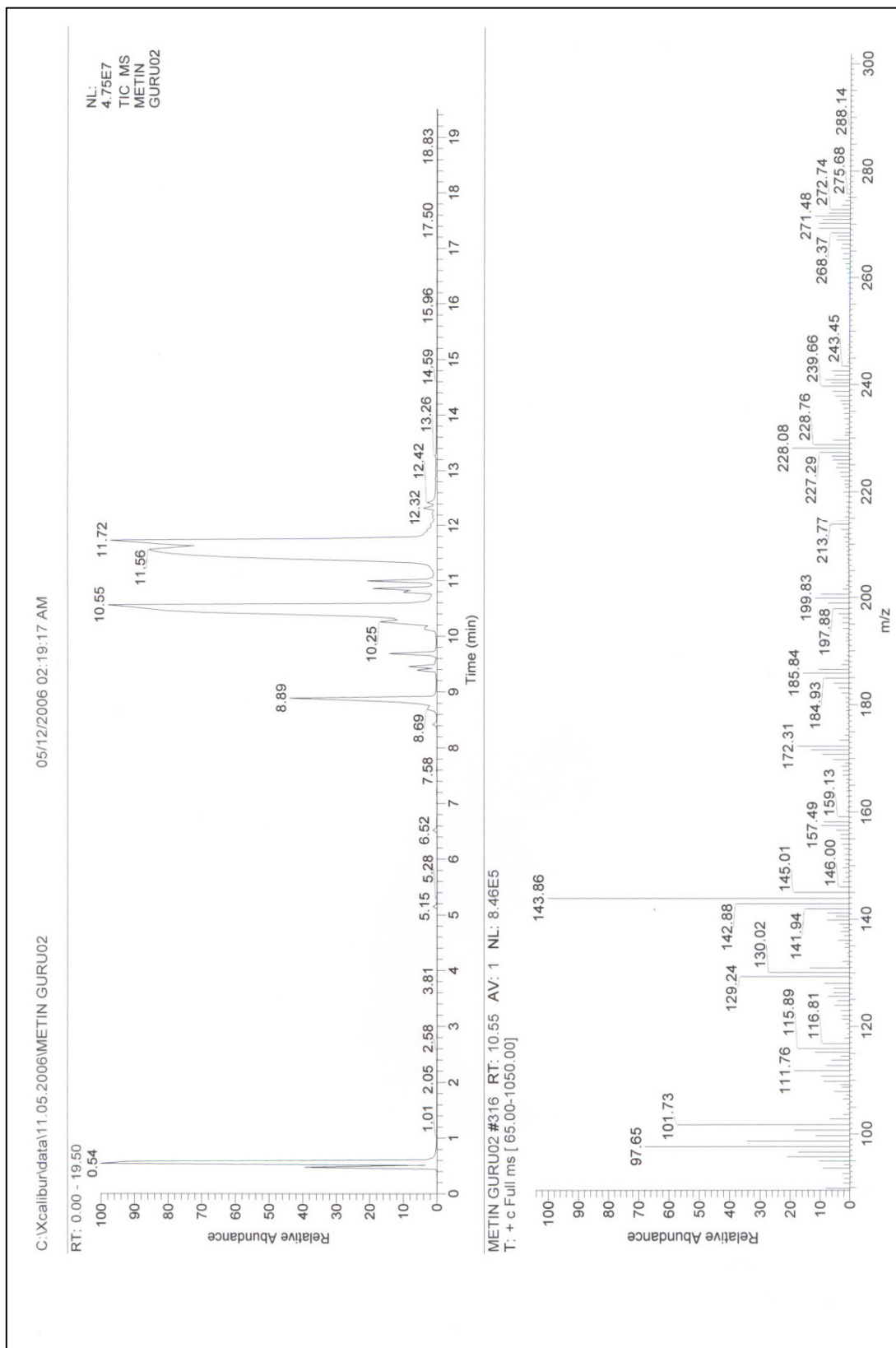
EK-1 1,2-Propanediol, 3-methoxy- ($C_4H_{10}O_3$)

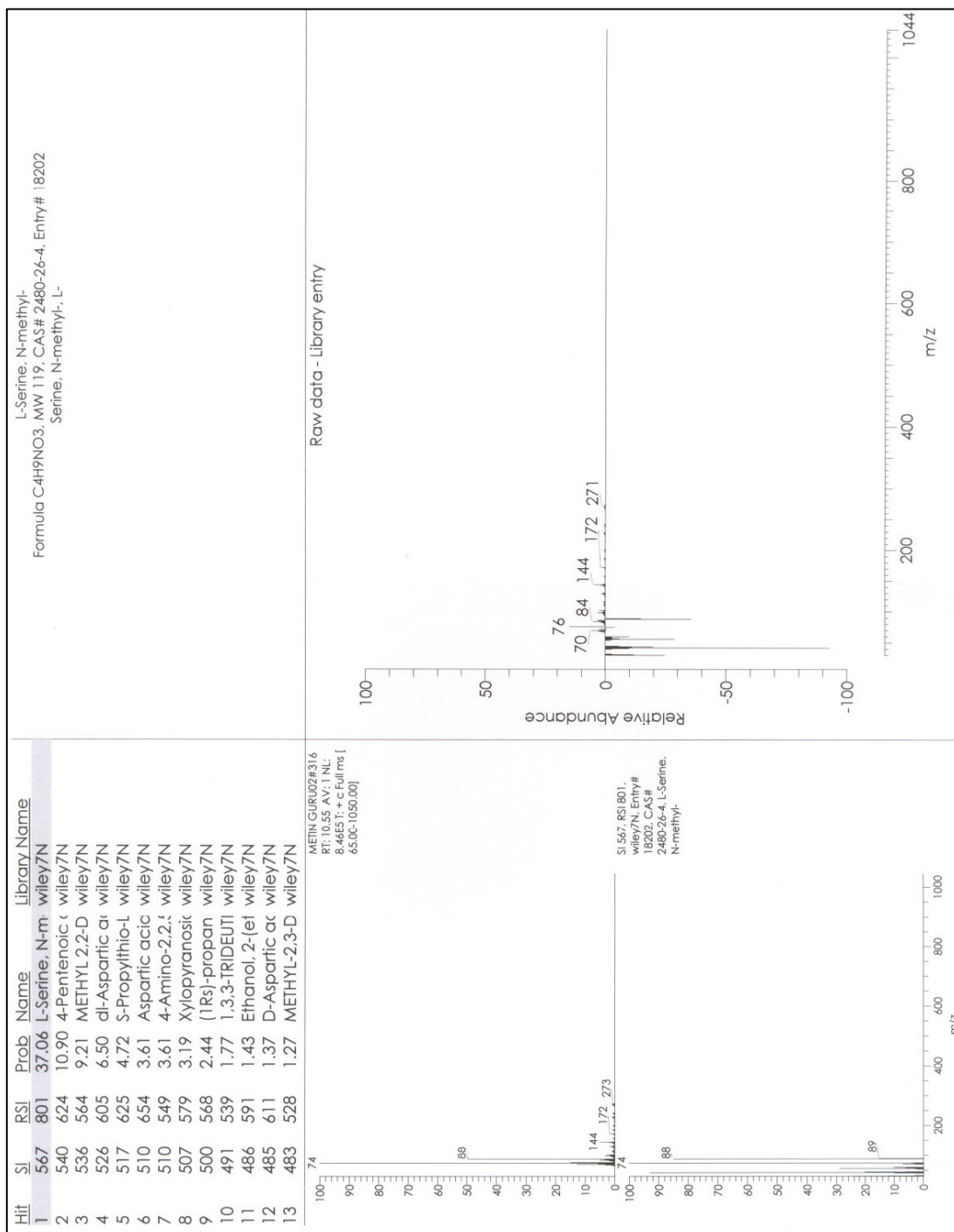
EK-1 (Devam) 1,2-Propanediol, 3-methoxy- ($C_4H_{10}O_3$)

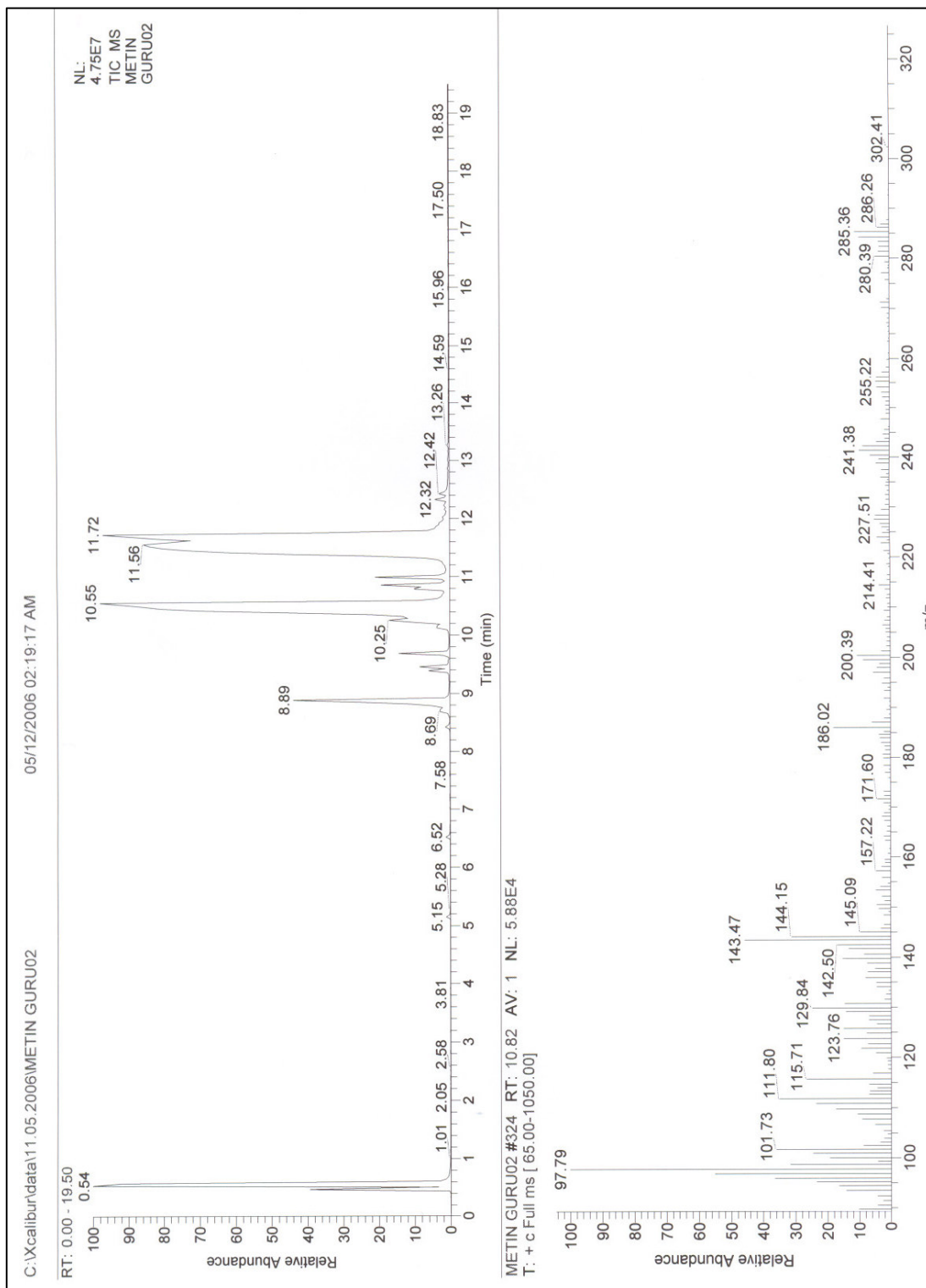
EK-2 Methyl 6,7-dideuterooctadecanoate (C₁₉H₃₆D₂O₂)

EK-2 (Devam) Methyl 6,7-dideuterooctadecanoate (C₁₉H₃₆D₂O₂)

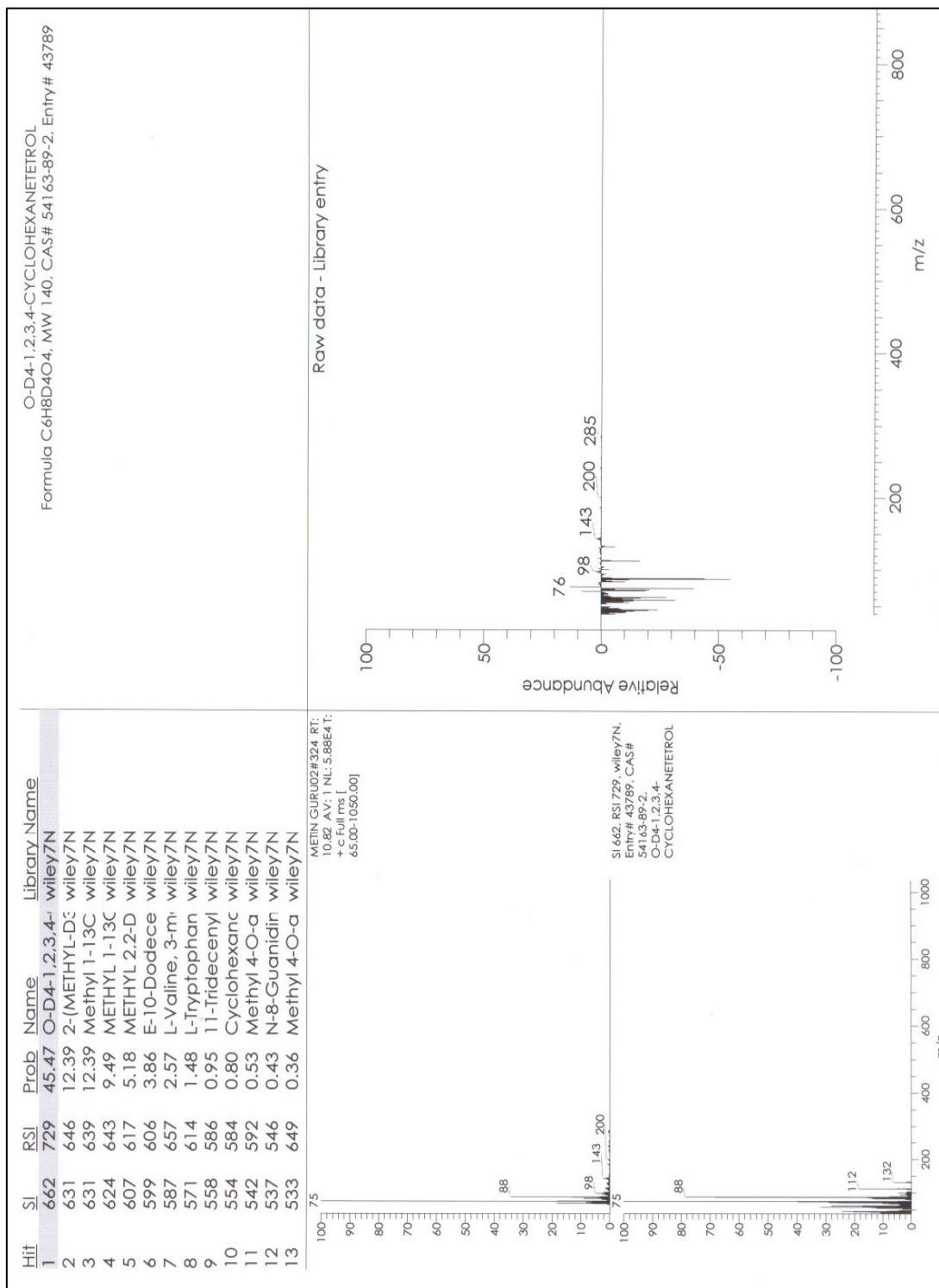


EK-3 L-Serine, N-methyl- ($C_4H_9NO_3$)

EK-3 (Devam) L-Serine, N-methyl- (C₄H₉NO₃)

EK-4 O-D4-1,2,3,4-Cyclohexanetetrol (C₆H₈D₄O₄)

EK-4 (Devam) O-D4-1,2,3,4-Cyclohexanetetrol (C₆H₈D₄O₄)



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : DOĞAN ARTUKOĞLU, Bursev
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 10.05.1977 – Kayseri
Medeni hali : Evli
Telefon : 0 (312) 207 65 57
e-posta : bursev2002@yahoo.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Müh. Bölümü	1999
Lise	Erzurum Lisesi	1994

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2001 – Uzmanı	T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı	Çevre ve Orman

Yabancı Dil

İngilizce