



**HİDROTHERMAL ŞARTLARDA MARN KULLANIMI İLE BİYODİZEL
ÜRETİMİ**

Bakhtiyar NAJAFOV

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

MART 2016

Bakhtiyar NAJAFOV tarafından hazırlanan “HİDROTHERMAL ŞARTLARDA MARN ya da AK TOPRAĞIN KULLANIMI İLE BİODİZEL ÜRETİMİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Niyazi Alper TAPAN
Kimya Mühendisliği, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Başkan : Doç. Dr. Emrah ÖZENSOY
Kimya, Bilkent Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Üye : Prof. Dr. Nuray OKTAR
Kimya Mühendisliği, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Tez Savunma Tarihi: 31/03/2016

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Prof. Dr. Metin GÜRÜ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Bakhtiyar NAJAFOV

31.03.2016

HİDROTHERMAL ŞARTLARDA MARN KULLANIMI İLE BİYODİZEL ÜRETİMİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Bakhtiyar NAJAFOV

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Mart 2016

ÖZET

Trigliseridlerin kısa zincirli alkoller ile transesterifikasyon reaksiyonu sonucu üretilen biyodizel, yenilenebilir olması, daha az sera gazı emisyonuna sahip olması gibi özelliklerinden dolayı son zamanlarda ilgi gören alternatif bir yakıttır. Homojen katalizörler ile biyodizel üretiminde karşılaşılan katalizörün tekrar kullanılamaması, yan ürünü reaksiyon ortamından ayırma işlemlerindeki zorluklar ve biyodizel saflaştırılma işleminde bol miktarda su kullanılması gibi olumsuzluklar nedeniyle biyodizel üretiminde heterojen katalizörler kullanımı üzerinde çalışmalar hız kazanmıştır. Bu çalışmada, Marn olan katalizörünün transesterifikasyon reaksiyonundaki aktivitesi, 55-80°C sıcaklık aralığında, farklı karıştırma hızında 400-600 rpm molar oranlar (Metanol/Atık yağı=6/1) incelenmiştir. Çalışmada farklı katalizör miktarlarının (%0,05,05,1) trigliserid dönüşümüne etkisi incelenmiştir. En yüksek dönüşüme (%99) yağın ağırlıkça %1'i kadar NaOH ve Marn katalizör kullanıldığında, metanol/atık yağ molar oranı 6/1 olduğu durumda, karıştırma hızı 600 rpmde ve 55°C reaksiyon sıcaklığında ulaşılmıştır.

Bilim Kodu : 912.1.006
Anahtar Kelimeler : Ak toprak, Biyodizel, Atık yağ,
Sayfa Adedi : 50
Danışman : Doç. Dr. Niyazi Alper TAPAN

PRODUCTION OF BIODIESEL UNDER HYDROTHERMAL CONDITIONS USING
MARL

(M. Sc. Thesis)

Bakhtiyar NAJAFOV

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

March 2016

ABSTRACT

Biodiesel produced by transesterification reaction of triglycerides with short chain alcohols, recently attracts attention as an alternative fuel due to its certain properties such as being renewable, having less sera gas emissions. Studies focusing on using heterogeneous catalysts in biodiesel production has been more common in compariosn with using homogeneous catalyst due to the following disadvantages: non-reusable catalyst, difficulties in separation byproduct and need of large amounts of water in the purification process. In this study, activity of Marl as the catalyst of the transesterification reaction,were examined in the 55-80 0C temperature range and at different stirring speeds 400-600 rpm molar rates (methanol / waste oil = 6/1) . In this study as well as effects of different amounts of catalyst (0,05,05,1%) on triglyceride conversions were investigated. The highest conversion (99%) was reached in following condition: NaOH and Marl catalyst used were as much as 1 % of oil , methanol / waste oil molar ratio was 1/6, the stirring speed at 600 rpm and reaction temperature was 55 0C.

Science Code : 912.1.006
Keywords : Marl, Biodiesel, Waste Oil,
Page Number : 50
Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Niyazi Alper TAPAN

TEŞEKKÜR

Bu çalışmamın yüksek lisans tezi olarak seçilmesinde, yürütülmesinde, geliştirilip sonuçlandırılmasında her daim bilgilerinden ve tecrübelerinden yararlanmış olduğum, her geçen gün gelişen bilime inat engin bilgileriyle ve değerli araştırmalarıyla daha da gelişmemi, akademik çalışmalara yönelmemi sağlayan ve laboratuvar imkanlarını hiçbir zaman esirgemeyen saygıdeğer hocam Sayın Doç. Dr. Niyazi Alper TAPAN'a, lisans dönemim boyunca beni yetiştiren ve bana mesleğimi öğretip, sevdiren Bakı Dövlət Üniversitesi Kimya fakültesinin saygıdeğer hocalarıma, topluma daima iyi bir birey olmam için beni büyüten, yetiştiren, gittiğim her yolda her zaman destekleyen ve bana ellerinden geldiğince tüm olanakları sunup başarılı olmamda katkılarını esirgemeyen; babam Aslan'a ve annem Meryem'e ayrıca çalışmalarım sırasında manevi desteklerinden dolayı sevgili eşim Nahayat'a teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİ VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	3
2.1. Biyodizel.....	3
2.1.1. Biyodizelin tanımı.....	3
2.1.2. Dünyada ve ülkemizde biyodizel.....	3
2.2. Biyodizelin Fiziksel, Kimyasal Özellikleri ve Hammadde Kaynakları	7
2.2.1. Biyodizelin yakıt özellikleri.....	7
2.2.2. Biyodizelin avantajları.....	8
2.2.3. Biyodizelin dezavantajları	8
2.3. Yağların Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	9
2.3.1. Doymuş yağ asitleri	10
2.3.2. Doymamış yağ asitleri	10
2.3.3. Atık yağlar	11
2.4. Biyodizel Üretimi Sırasında Gerçekleşen Tepkimeler ve Tepkime Şartlarının Etkileri.....	11
2.4.1. Transesterifikasyon.....	11
2.4.2. Asit katalizörlü transesterifikasyon	12
2.4.3. Baz katalizörlü transesterifikasyon.....	13

	Sayfa
2.5. Tepkime Şartlarının Biyodizel Üretimine Etkisi.....	15
2.5.1. Alkolün etkisi.....	15
2.5.2. Katalizörün etkisi.....	16
2.5.3. Reaksiyon sıcaklığının etkisi	17
2.5.4. Su ve nemin etkisi.....	17
2.5.5. Karıştırma hızının etkisi.....	17
2.6. Biyodizel Standartları.....	18
2.7. Biyodizel Üretimi Sırasında Esterifikasyon.....	19
2.7.1. Homojen katalizör varlığında esterifikasyon.....	19
2.7.2. Heterojen katalizörler varlığında esterifikasyon.....	21
2.7.3. Ak toprak (Marn).....	21
2.8. Literatürde Atık Yağlar ve Heterojen Katalizörler Kullanılarak Yapılan Diğer Çalışmalar.....	22
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	25
3.1. Kanola Yağı İle Yapılan Deneysel Çalışmalar.....	25
3.2. Atık Yağ İle Yapılan Deneysel Çalışmalar	25
3.3. Deneylerde Kullanılan Kimyasallar	26
3.4. Deneysel Metot.....	26
3.4.1. Tepkime öncesi işlemler	27
3.4.2. Tepkime sonrası işlemler	27
3.5. Elde Edilen Ürünün Kalitesini Belirlemek Amaçlı Yapılan Biyodizel Analizleri	28
3.5.1. Alevlenme noktası	28
3.5.2. Kinematik viskozite	29
3.5.3. Refraktif indeks.....	29
3.5.4. Yoğunluk	29
3.5.5. Sabunlaşma sayısı	29

	Sayfa
3.5.6. Serbest yağ asit sayısı	30
4. TARTIŞMA	31
4.1. Sıcaklık Etkisi.....	31
4.2. NaOH Miktarının Biyodizel Verimine Etkisi.....	32
4.3. Ak Toprak (Marn) Miktarının Biyodizel Verimine Etkisi	33
4.4. Karıştırma Hızının Etkisi.....	34
4.5. Tepkime Öncesi ve Sonrası Serbest Yağ Asidi Oranındaki Değişimin İncelenmesi	35
4.5.1. Serbest yağ asit değişimi.....	35
4.5.2. Üretilen biyodizelin yoğunluk, kinematik viskozite, parlama noktası, refraktif indeksinin TS EN 14214 standartları ile karşılaştırılması	37
5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	39
KAYNAKLAR	41
EKLER.....	45
Ek-1. Biyodizeli Araçlarında Kullanım Garantisi Veren Firmalar	46
Ek-2. Yağ Asitlerinin Kimyasal Yapıları.....	47
Ek-3. Tipik Bir Kesikli Proses Akım Şemasıdır	48
Ek-4. TS EN 14214 Standardı	49
ÖZGEÇMİŞ	50

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Avrupa ülkelerinin 2015 yılı biyodizel üretim kapasiteleri.....	6
Çizelge 2.2. Bitkisel yağların fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	9
Çizelge 2.3. Biodizel standartları.....	18
Çizelge 2.4. Pekmez toprağında yapılan analizlerde kimyasal bileşenlerinin kütlece yüzdesi	22
Çizelge 4.1. Üretilen biyodizelin yoğunluk, kinematik viskozite, parlama noktası, refraktif indeksinin TS EN 14214 standartları ile karşılaştırılması. katalizör: ak toprak(Marn), NaOH, karıştırma hızı 600 rpm, sıcaklık C ⁰ 55. katalizör miktarı: yağın ağırlıkça %1	37

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Biyodizel üretiminde kullanılan yağlar-yağ asitleri	10
Şekil 2.2. Trigliserid alkali katalizör varlığında esterleşme reaksiyonu	12
Şekil 2.3. Asit katalizörlü transesterifikasyon reaksiyonunun mekanizması.....	13
Şekil 2.4. Baz katalizörlü transesterifikasyon reaksiyonunun mekanizması	15
Şekil 2.6. Karboksilli asitlerle alkollerin esterleşme reaksiyonu	19
Şekil 2.7. Asit katalizli esterleşmeyi gösteren mekanizma.....	20
Şekil 3.1. Deney basamaklarının şematik gösterimi	28
Şekil 3.2. Deney düzeneğinin şematik gösterimi	28
Şekil 4.1. Tepkime sıcaklığının biyodizel verimine etkisi – katalizör: NaOH, karıştırma hızı 600 rpm. Katalizör miktarı: yağın ağırlıkça %1	32
Şekil 4.2. Tepkime sıcaklığının biyodizel verimine etkisi – katalizör: ak toprak (marn), NaOH, karıştırma hızı 600 rpm. katalizör miktarı: yağın ağırlıkça %1	32
Şekil 4.3. NaOH miktarının biyodizel verimine etkisi – sıcaklık : 55 °C, karıştırma hızı 600 rpm	33
Şekil 4.4. Ak toprak(marn) miktarının biyodizel verimine etkisi – sıcaklık: 55 °C, karıştırma hızı 600 rpm. NaOH: Yağın ağırlıkça %1	34
Şekil 4.5. Karıştırma hızının biyodizel verimine etkisi– katalizör: ak toprak (marn), NaOH, karıştırma hızı 600 rpm, sıcaklık C ⁰ 55. katalizör miktarı: Yağın ağırlıkça %1	35
Şekil 4.6. Ak toprak(marn) miktarının kanola yağında serbest yağ asidi değişimine etkisi– Katalizör: NaOH, karıştırma hızı 600 rpm., sıcaklık C ⁰ 55. katalizör miktarı: yağın ağırlıkça %1	36
Şekil 4.7. Ak toprak(marn) miktarının Atık yağda serbest yağ asidi değişimine etkisi– katalizör: NaOH, karıştırma hızı 600 rpm., sıcaklık C ⁰ 55. katalizör miktarı: yağın ağırlıkça %1	36

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklamalar
°C	Santigrat
G	Gram
L	Litre
Mg	Miligram
Nm	Nanometre
Ppm	Parts per million
Rpm	Revolutions per minute

Kısaltmalar	Açıklamalar
ASTM	American Society for Testing and Materials
C	Karbon
cSt	Centistokes
DG	Digliserid
FAME	Yağ Asit Metil Esteri
FFA	Serbest Yağ Asidi
HC	Hidrokarbon
K	Kelvin
ME	Metilester
MG	Monogliserid
PAH	Poli Aromatik Hidro
TG	Trigliserid

1. GİRİŞ

Halen dünyada tüketilen enerjinin % 90'ına yakını fosil kaynaklardan temin edilmektedir. Fosil kökenli yakıtların (petrol, kömür v.b.) emisyon değerlerinin uygun olmayışı, gelecek için yeni önlemleri ve yeni arayışları mecbur kılmaktadır. Nüfusun yoğun olduğu bölgelerde bu kirletici bileşikler, insan sağlığı açısından çok önemli problemlere yol açmaktadır [1]. Özellikle küresel ısınmanın tehlikeli boyutlara ulaşması, günümüzde kullanılan enerjilerin "Yenilenebilir ve Sürdürülebilir" olmasını mecbur kılmaktadır.

Gelişme hızı, uyguladıkları ekonomik politika, siyasal gelişme, nüfus artışı, sahip oldukları enerji kaynakları ve iklim koşulları ülkelerin enerji tüketimini etkilemektedir. Bu nedenle alternatif enerji kaynaklarına ilgi artmıştır. Bu kaynaklar arasında bitkisel ve hayvansal kökenli yenilenebilir biokütle enerjisinin önemi büyüktür. Tüm maddeler 'biokütle Enerji Kaynağı' bu kaynaklardan üretilen enerji ise 'biokütle Enerjisi' olarak tanımlanmaktadır. Günümüzde motorlu taşıtların temel kaynağı petroldür. Petrolün tükenebilir bir kaynak olması petrole alternatif olacak bitkisel ve hayvansal yağlardan üretilen yeni yakıtların araştırılması kaçınılmaz hale gelmiştir. Biyodizel, bu kapsamda en yeni enerji kaynakları arasında yer almaktadır. 1992 yılında Pazar piyasasına sunulan biyodizel enerji kaynağı önemli bir sektör oluşturma aşamasında çok hızlı bir potansiyel kazanmaktadır. Biyodizel saf olarak kullanılabileceği gibi petrolden elde edilen dizel yakıtla karıştırılarak da kullanılabilir [1].

Tarihi açıdan bakıldığında, bitkisel yağlarının yakıt olarak kullanılabileceğini ilk olarak 1900'lü yılların başında Rudolph DIESEL, yer fıstığı yağıyla dizel motorunu çalıştırarak göstermiştir [2]. Fakat petrol hazır bir sektör olduğu için biyodizelin yaygınlaşması ancak bazı özel olaylar sonucu ve kısıtlı olmuştur. İkinci Dünya Savaşı, 1970'lerdeki petrol darboğazı ve yeni dönemde çevre bilincinin artması yeni enerji kaynaklarına ilgiyi artırmıştır. Biyodizel ismi ilk olarak 1992 yılında Amerikan Ulusal Soya Dizeli Geliştirme Kuruluşu tarafından telaffuz edilmiştir [2].

Biyodizel, her türlü bitkisel (ayçiçek olmak üzere; kanola , hindistancevizi ve kenevir, pamuk, aspir gibi) ya da hayvansal yağlardan katalizör yardımıyla elde edilebilen ve dizel araçlarda hiç bir modifikasyon yapmadan direkt olarak kullanılabilen bir yakıttır. Biyodizelin ayrıca, atık yağlardan da verimli bir şekilde üretilmesi mümkündür [2].

2. GENEL BİLGİ VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Biyodizel

2.1.1. Biyodizelin tanımı

Biyodizel orta uzunlukta C16-C18 yağ asidi zincirlerini içeren metil veya etil ester tipi bir yakıttır. “ American Society for Testing and Materials” ASTM kurumu ise biyodizeli bitkisel veya hayvansal yağ gibi yenilenebilir lipit kaynaklarda türeyen uzun zincirli yağ asitlerinin mono alkil esterleri olarak tanımlamaktadır [3]. “biyo” kelimesi geleneksel petrol türevli dizel yakıtlarına göre yenilenebilir ve biyolojik kaynaklı olduğunu, “dizel” kelimesi ise dizel motorlarda kullanılabilir olduğunu belirtir [3]. Oksijen içeren fonksiyonel gruplu zincir yapısı, kükürt ve aromatik hidrokarbon içermemesi biyodizeli petrol kökenli dizelden ayırır.

2.1.2. Dünyada ve ülkemizde biyodizel

Bitkisel yağların dizel motorlarda alternatif yakıt olarak kullanılma düşüncesi neredeyse dizel motorunun icadı kadar eski olmasına rağmen petrolün bitkisel yağlara göre daha ucuz ve bol olması bu alandaki çalışmaları uzunca bir süre yavaşlatmıştır. 1970’li yıllarda ve sonrasında yaşanan petrol krizleri bu alandaki çalışmaları hızlandırmıştır. Dünyada gerçekleştirilen biyodizel üretim miktarı 3 000 000 tonu aşmıştır [2].

Üçüncü Milenyumun Yakıtı olarak tanıtılan biyodizelin kullanımı tüm dünyada giderek yaygınlaşmaktadır. Hali hazırda biyodizel; Avrupa ve Amerika’da ticari olarak üretilmektedir. Avrupa’nın bu alandaki aktif ülkeleri Avusturya, İtalya, Almanya ve Fransa’dır. Biyodizele uygulanan verginin azaltılması biyodizelin üretimini yaygınlaştırmakta ve çevresel kaygılardan dolayı biyodizel pazarı süratle büyümektedir. Kanada ise laboratuvar şartlarında ve pilot tesislerde biyodizel üretimini sürdürmektedir. Biyodizelin dünyada yaygınlaşamamasındaki önemli unsurlardan biri maliyet olup, biyodizel maliyetinin % 75’i hammaddeye aittir. Biyodizelin petrodizelle rekabeti için öncelikle hammadde maliyetinin düşürülmesi gerekmektedir [4].

Avrupa biyodizel endüstrisinin önde gelen üyeleri, kendilerini organize etmek maksadıyla "Avrupa Biyodizel Kurulu'nu (EBB) kurdular. Genel merkezi Brüksel’de bulunan bu

kurulun ana görevi, AB ülkelerinde biyodizel kullanımını yaygınlaştırmaktır. Bu hedefe ulaşmak için EBB şu işlevleri yerine getirmektedir:

- AB ve diğer uluslararası teşkilatlar nezdinde üyelerini temsil etmek;
- Konuya ilişkin bilimsel, teknolojik, ekonomik, hukuki çalışmaları ve araştırma faaliyetlerini teşvik etmek;
- Bilgi toplamak, analiz etmek ve yaymak;
- Biyodizel endüstrisinin karşılaştığı problemleri incelemek ve bu problemlerin çözümü için ekonomik, siyasi, hukuki, kurumsal ve teknik düzeyde çözümler önermek.

Avrupa Biyodizel Kurulu EBB'nin 12 üyesi, başta Almanya, Avusturya, Fransa ve İtalya olmak üzere tüm Avrupa çapında biyodizel üretimi yapmakta olup Avrupa'nın toplam biyodizel üretiminin yaklaşık %90'ı bunlar tarafından gerçekleştirilmektedir [4].

Avusturya biyodizel üretim teknolojisinde lider ülkeler arasındadır. Avusturya; Biyodizel üretiminde kaynak olarak kolza yağını ve kullanılmış kızartma atık yağını tercih etmektedir. Bu ülke biyodizel kullanımını yaygınlaştırmak için motor yakıtı olarak kullanılmak kaydıyla % 95'lik vergi indirimi yapmakta ve Biyodizeli tarımsal faaliyetlerde kullanmak şartıyla vergi kolaylığı sağlamaktadır [4].

Fransa'da Peugeot, Citroen ve Renault gibi dev otomotiv firmalarının Elf ve Total gibi petrol firmalarının işbirliği ile biyodizelin üretim, kullanım ve yaygınlaştırma çalışmaları sürmektedir. Şehirlerarası otobüslerde biyodizel, vergi indirim desteği ile kullanılmakta ve halen litresi 0,92 ECU fiyatından satılmaktadır. Fransa'da satılan biyodizelin neredeyse %100'u petrol üreticileri ve dağıtıcıları tarafından karışımlarda kullanılmaktadır ve dolayısıyla %5 karışım limitine tabidir. %30 biyodizel içeren karışımlarla birkaç "pilot" proje (Club de Ville) uygulanmışsa da bunlar genel kullanım içinde önemli bir miktar tutmamaktadır. Son şirket birleşmeleri itibarıyla Total Fina Elf Gurubu açık arayla en büyük biyodizel alıcısıdır [4].

Almanya'da şu ana kadar vergi mevzuatı biyodizelin motorine karıştırılmasına izin vermediğinden üreticiler sadece saf biyodizel satmak zorunda kalmaktadır. Bu saf biyodizel ana pazara yaklaşık 1400 benzin istasyonu vasıtasıyla girmektedir ve bu istasyonlar vasıtasıyla satılan biyodizel, genel biyodizel tüketiminin yaklaşık üçte birini teşkil

etmektedir. Üretimin geri kalan kısmı, büyük ölçüde filo sahiplerine doğrudan satış yoluyla kamyonculuk şirketlerine gitmektedir. Ekseriyetle tarımsal yakıt dağıtım alanında faaliyet gösteren kooperatifler olan Baiwa, Reiffeisen Hannover, Reiffeisen Munster, vs. gibi bazı büyük yakıt distribütörleri de hatırı sayılır hacimlerde alım satım yapmaktadır. Biyo yakıt promosyon direktifinin yürürlüğe girmiş olması itibarıyla, yakında biyodizel-motorin karışımlarına izin verilmesi beklenmektedir [4].

İtalya'daki uygulamalar, Fransa'dakine benzemekte ve otobüslerde vergi indirimi ile kullanılmaktadır. İtalya'da da en büyük pazar segmentini toplam biyodizel üretiminin yaklaşık %70'ini çeken büyük petrol şirketleri oluşturmaktadır. Bu şirketler aldıkları biyodizeli %5'e kadar motorine katmaktadır. Diğer AB ülkelerinin tersine İtalya'da kalorifer yakıtının vergisiyle ticari dizelin vergisi eşittir. Dolayısıyla bu pazar segmentine de biyodizel satılması mümkündür. Halihazırda ısıtma sistemleri 50.000 MT biyodizel tüketmektedir. Sadece Milano'da 400 bina biyodizelle ısıtılmaktadır. Kısa bir süre önce, çevresel endişeler nedeniyle toplu taşıma araçlarında %30'a kadar biyodizel içeren karışımların kullanılmasına hız verilmiş, bu da biyodizel tüketimini arttırmıştır [4].

Çek Cumhuriyeti, 90'li yılların ortalarında aldığı son derece yenilikçi ve cesur bir kararla biyodizel konusunda öncü bir rol üstlenmiştir. %30 biyodizel ve %70 motorin karışımından oluşan BIONAFTA adlı yeni bir yakıt piyasaya sürülmüş, ve bu yakıtın sağladığı çevresel avantajlar itibarıyla, diğer ülkelerde hala devam eden uygulamanın aksine sadece içerdiği biyolojik unsurlar için değil tamamı için vergi muafiyeti getirilmiş ve ayrıca KDV indirimi sağlanmıştır. Böyle bir uygulama hiç şüphesiz talepte bir patlamaya yol açmış, küçük bir ülke olmasına rağmen, hem benzin istasyonları hem de kamyon filolarına doğrudan satış kanalıyla 60-70 bin tonluk tüketim seviyelerine ulaşılmış ve biyodizel/motorin karışımı hazırlayan çok sayıda işletme kurulmuştur. Talepteki bu ani patlama ilk olarak ithalat yoluyla karşılanmış, ikinci aşamada da yerel endüstrinin gelişmesi teşvik edilmiştir. Bu istikamette çiftlik sahipleri önderliği ele almış ve bir dizi küçük tesis kurulmuştur [4].

Almanya'da Mercedes ve Volkswagen, Fransa'da Renault V.I. (Renault'un kamyon üreten kolu) ve Peugeot, biyodizelin sunduğu potansiyeli görüp sabit motor testleri ve uzun süreli izleme uygulamalarına zaman ve kaynak ayıran ilk şirketler olmuştur [4].

Çizelge 2.1. Avrupa ülkelerinin 2015 yılı biyodizel üretim kapasiteleri [5]

Ülke	Kapasite (100 ton/yıl)
Almanya	2861
Fransa	1910
İspanya	925
İtalya	706
Belçika	435
Polonya	370
Hollanda	368
Avusturya	289
Portekiz	289
Danimarka/İsveç	246
Çek Cumhuriyeti	181
TOPLAM	8580

Ülkemizin çok büyük miktarda üretim kapasitesine sahip olduğu bitkisel yağların yenilenebilir olmaları, basit tarımsal teknolojiler ile yerel olarak üretilebilmeleri, ısı değerlerinin dizel yakıtına yakın olması gibi özellikleri en önemli avantajlarıdır. GAP projesinin faaliyete geçmesiyle 1,7 milyon hektar alan sulu tarıma açılmış ve ülkemizin mevcut olan bitkisel yağ üretim rezervi daha da artmıştır. Ayrıca ülkemizde yılda, 1,5 milyon ton civarında bitkisel yağ tüketilmektedir. Restoranlarda, otellerde ve değişik mutfaklarda tüketilen bu yağların 300 bin tonu atık kızartma yağına dönüşmektedir. Bitkisel ve hayvansal yağları içeren atık kızartma yağları kanserojen özelliğe sahip olmasına rağmen, büyük bir bölümü ülkemizdeki bazı yağ firmaları tarafından bir takım süreçler geçirerek piyasaya tekrardan kullanım için sürülmektedir. Yine büyük bir bölümü de su ve kanalizasyonlara dökülmektedir [3]. Su ve kanalizasyonlara dökülen atık bitkisel ve hayvansal yağlar, su yüzeyini kaplayıp havadan suya oksijen transferini önlediği için zamanla sudaki oksijenin tükenmesine yol açmaktadır. Bu ise denizlerde, akarsularda ve göllerde yaşayan canlılar için yaşamsal tehlike oluşturmaktadır. Yine atık bitkisel yağlar, toplam atık su kirliliğinin %25'ine neden olduğundan dolayı atık su arıtma tesisinin işletme maliyetini de artırır [3]. Ayrıca atık su borularına yapışarak boru kesitinin daralmasına ve tıkanmalara da neden olmaktadır. Bu atık yağlar birçok gelişmiş ülkelerde biyodizele dönüştürülmektedir.

Bütün bu nedenlerden dolayı, bu alandaki çalışmalar tarımsal alanların daha verimli ve etkin kullanımını sağladığı gibi çevre kirliliğinin azaltılmasına ve istihdamın arttırılmasına yardımcı olacaktır [5].

Çok yüksek teknoloji ve maliyet gerektirmeyen biyodizel üretim tesisleri küçük ve orta ölçekli boyutlarda yerel olarak kurulup işletilebilmektedir. Bu şekildeki tesisler ile yerel

olarak enerji ihtiyaçlarının yenilenebilir ve daha çevreci kaynaklardan karşılanması sağlanabilmektedir [5].

2.2. Biyodizelin Fiziksel, Kimyasal Özellikleri ve Hammadde Kaynakları

Biyodizel, bitkisel yağların, kullanılmış atık yağların veya hayvansal yağların, alkol ile uygun bir katalizör kullanılarak kimyasal reaksiyona sokulması sonucu esterleştirilmesiyle elde edilir. Reaksiyon esnasında bitkisel yağ molekülünün (Trigliserid) yapısında bulunan yağ asitleri alkol ile yeni esterler oluştururlar. Gliserin, bu reaksiyonun yan ürünü olarak ortaya çıkar ve saflaştırılıp parfüm ve kozmetik sanayi gibi alanlarda değerlendirilir.

2.2.1. Biyodizelin yakıt özellikleri

Biyodizelin kimyasal yapısı petrol kökenli, dizel yakıtından farklıdır. Biyodizel daha önce bahsettiğimiz gibi 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 [6]. 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. Yağların yapısındaki yağ asitlerinin cinsi ve yüzde oranları üretilen biyodizelin fiziksel ve kimyasal özelliklerini büyük oranda belirler. Doymamış yağ asidi oranı fazla olan yağlardan üretilen biyodizellerin bulutlanma ve akma noktası gibi yakıt özelliklerinin daha iyi olduğu bilinmektedir. Bununla birlikte biyodizel yakıtların, dizel yakıtına oranla daha yüksek bulutlanma ve akma noktasına sahip olmaları önemli dezavantajlarındandır. Biyodizel saf halde ya da %50, %20, %5 ve %2 gibi, dizel yakıtı ile değişik oranlarda da karıştırılarak kullanılmaktadır. Biyodizel yakıtlar isimlendirilirken B harfinin önüne % karışım oranı getirilerek isimlendirilir. Örneğin %5 biyodizel karışım oranlı yakıt B5, %50 karışım oranlı yakıt B50 gibi [6].

2.2.2. Biyodizelin avantajları

Biyodizel; Petrodizele göre giderek daha çok kabul görmektedir. Bunun başlıca sebepleri:

- Yenilenebilir karakterlidir, yerel imkanlarla üretilebilir,
- Biyolojik olarak ayrışabilir ve zehirli değildir Yapılan testlere göre, kolzadan elde edilmiş, biyodizelin 21 günde %99,6 sinin ayrıştığı görülmüştür,
- Emisyonlarında karbon monoksit, partikül madde, yanmamış hidrokarbon daha azdır ve aromatik bileşikler ile kükürt hemen hemen hiç yoktur,
- Petrodizelle mukayese edildiğinde CO₂ atmosferde birikimine ve bunun sonucunda da sera etkisine neden olmaz. Çünkü biyodizelin yanması sonucu oluşan CO₂ biyodizelin elde edildiği bitkiler tarafından kullanılır,
- Parlama noktası Petrodizele göre daha yüksektir. Bu özellik biyodizeli taşıma ve kullanımda güvenli yapar,
- Biyodizel belli karışım oranlarına kadar motorda kullanımında herhangi bir değişikliğe ihtiyaç göstermez ve motor yağlanmasını iyileştirir.
- Oksijen içeriği fazla olduğu için, yanma verimi daha yüksektir [3].

Biyodizel yakıt kalitesi, farklı standartlara göre Çizelge 2.2’da belirtildiği gibi fiziksel, kimyasal ve performans özellikleri ile belirlenmiştir. Bu çalışmada da elde edilen biyodizelin kalitesi de TS EN 14214 standardı temel alınarak kıyaslanmıştır [3].

2.2.3. Biyodizelin dezavantajları

Bu üstünlüklerine rağmen biyodizelin bazı dezavantajları da vardır. Bunlar:

- Isıl değeri Petrodizele göre birazcık düşüktür. Bu durum motordaki yanma sonucunda bir miktar güç düşmesine yol açar.
- Soğuk hava şartlarından Petrodizele göre daha çabuk etkilenir. Bu durum biyodizelin soğuk iklim bölgelerinde kullanımını sınırlandırıcı bir faktördür. Bunu aşabilmek için B20 kullanım formu tercih edilmektedir (Yeni geliştirilen proseslerle biyodizel -20 °PC’ye kadar sorunsuz kullanılabilir).

- Azot oksit emisyonları Petrodizele göre birazcık yüksektir. Ancak bu sorun yanma sıcaklığını azaltarak (yanmanın 1-3° geciktirilmesi ile sağlanabilir veya katalitik konvertör kullanılarak) aşılabılır [3].
- Yakıt tüketimi hacim esasında % 11,ağırlık esasında ise %5-6 daha fazla olmaktadır.
- Saf (B100) kullanım durumunda ise motor malzemelerinde özellikle yakıt donanımındaki hortum, bağlantı elemanı ve contaların uygun malzeme ile değiştirilmesi gerekir.

2.3. Yağların Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

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 en önemli etkiye sahiptir.

Yağlar (trigliseridler), yağ asitlerinin, üç değerlikli alkol olan gliserinle ($C_3H_5(OH)_3$, 1,2,3 trihidroksipropan) yapmış oldukları esterlerdir. Esterleşme reaksiyonu sonunda bir mol Trigliserid ile birlikte bir mol su oluşur [6]. Trigliserid aynı cins yağ asitlerinden oluşmuş ise basit trigliserid, farklı cins yağ asitlerinden oluşmuş ise karışık Trigliserid olarak adlandırılmaktadır. Yağlar çok büyük oranda trigliseridden oluşmakla birlikte, bünyelerinde az miktarda da olsa monogliserid ve digliserid ihtiva ederler.

Çizelge 2.2. Bitkisel yağların fiziksel ve kimyasal özellikleri [7]

Bitkisel Yağlar	Viskozite mm ² /sn 40 °C	Setan Sayısı	Kalori Değeri (Kj/kg)	Parlama Noktası (°C)	Yoğunluk (kg/lt)	Karbon (%)	Bulutlanma Noktası (°C)	Kükürt (%)	Akma Noktası (°C)
Hint Yağı	297	-	37274	260	0,9537	0,22	-	0,01	-31,7
Mısır	34,9	37,6	39500	277	0,9095	0,24	-1,1	0,01	-40,0
Pamuk	33,5	41,8	39468	234	0,9148	0,24	1,7	0,01	-15,0
Bezir yağı	27,2	34,6	39307	241	0,9236	0,22	1,7	0,01	-15,0
Fıstık	39,2	41,8	39782	271	0,9026	0,24	12,8	0,01	-6,7
Kolza	37,0	37,6	39709	246	0,9115	0,30	-3,9	0,01	-31,7
Aspir	31,3	41,3	39519	260	0,9144	0,25	18,3	0,01	-6,7
Susam	35,5	40,2	39349	260	0,9133	0,25	-3,9	0,01	-9,4
Soya	32,6	37,9	39623	254	0,9138	0,27	-3,9	0,01	-12,2
Ayçiçeği	33,9	37,1	39575	274	0,9161	0,23	7,2	0,01	-15,0
No.2 D. F.	2,7	47	45343	52	0,8400	<0,35	-15,0	<0,01	-33,0

Yağların fiziksel ve kimyasal yapısını büyük oranda bünyelerindeki yağ asitlerinin cinsi ve miktarı belirler. Yağ asitlerinin genel formülü $CH_3(CH_2)_nCOOH$ dır. Yağ asitleri bağ

şekillerine göre doymuş yağ asitleri ve doymamış yağ asitleri olmak üzere iki ana gruba ayrılmaktadır. Doymuş yağ asitleri oda sıcaklığında büyük oranda katı, doymamış yağ asitleri ise sıvı haldedir.

2.3.1. Doymuş yağ asitleri

Yapılarında çift bağ bulunmayıp sadece tekli bağlar bulunmaktadır. Genel formülleri R-COOH dır. R hidro karbon zinciridir. Bitkisel yağlarda doymuş yağ asidi olarak genellikle palmitik asit, stearik asit, ve mistrik asit bulunur. Çizelge 2.2’de görüldüğü gibi doymuş yağ asitlerinin molekül ağırlığı arttıkça erime ve kaynama sıcaklığı yükselmektedir. Ayrıca doymuş yağ asitlerinin kimyasal tepkimelere yatkınlığı azdır [8].

2.3.2. Doymamış yağ asitleri

Bir ya da daha fazla çift bağ içeren yağ asitleri doymamış yağ asitleri olarak adlandırılırlar. Yağ asitleri bir tek çift bağ içerdikleri zaman tekli doymamış yağ asitleri, birden fazla çift bağ içerdikleri zaman çoklu doymamış yağ asitleri olarak adlandırılır. Çizelge 2.2’de görüldüğü gibi bitkisel yağlarda en çok bulunan doymamış yağ asitleri, oleik asit, linoleik asit ve linolenik asittir.

BIYODİZEL ÜRETİMİNDE KULLANILAN YAĞLAR- YAĞ AİSTLERİ TABLOSU

YAĞ	YAĞ ASİTLERİ DAĞILIMI (%)			
Kanola Yağı	% 7	% 21	% 11	% 61
Aspir Yağı	% 10	% 76	% 1	% 14
Ayçiçek Yağı	% 12	% 71	% 1	% 16
Mısır Yağı	% 13	% 57	% 1	% 29
Zeytin Yağı	% 15	% 9	% 1	% 75
Soya Yağı	% 15	% 54	% 8	% 23
Yer Fıstığı Yağı	% 19	% 33	% 1	% 48
Pamuk Yağı	% 27	% 54	% 1	% 19
Domuz Yağı *	% 43	% 9	% 1	% 47
Sığır Yağı *	% 48	% 2	% 1	% 49
Palmiye Yağı	% 51	% 10	% 1	% 39
Süt Kaymağı *	% 68	% 3	% 1	% 28
Hindistan Cevizi Yağı	% 91	% 2	% 7	% 7

* Domuz yağı 12 mg/kaşık, Sığır yağı 14 mg/kaşık, Süt kaymağı 33 mg/kaşık kolesterol içermektedir. Bitkisel yağlarda kolesterol bulunmamaktadır.



Şekil 2.1. Biyodizel üretiminde kullanılan yağlar-yağ asitleri [9]

2.3.3. Atık yağlar

Daha önce bahsettiğimiz gibi ülkemizde hem çevresel hem de ekonomik açıdan atık yağların biyodizel üretimine entegre edilmesi büyük önem taşımaktadır. Ancak atık yağlar tıpkı hayvansal yağlar gibi yüksek oranda serbest yağ asidi içerdiğinden [4] biyodizel'e dönüşümü kullanılmamış yağlar kadar kolay olmamaktadır. Daha sonra aşağıda daha detaylı değinileceği gibi, serbest yağ asitlerinin dönüşümü için trigliseridlerin dönüşümündekinden ayrı olarak farklı katalizörlerin kullanılması gereklidir.

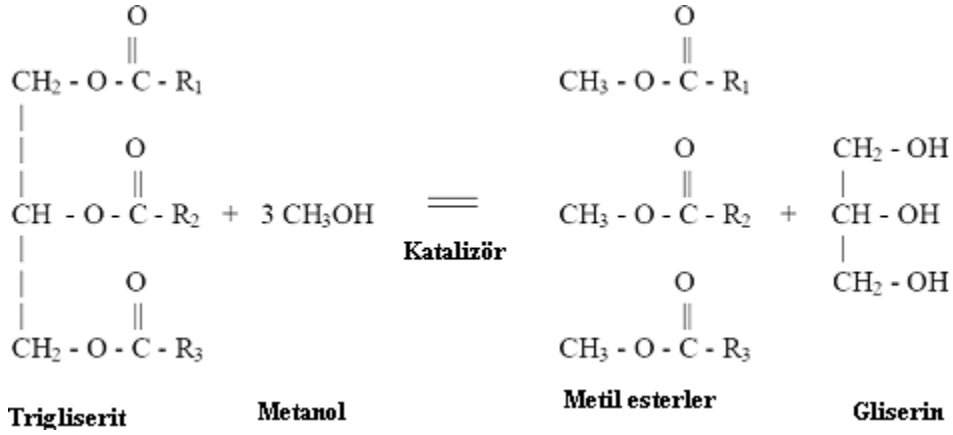
2.4. Biyodizel Üretimi Sırasında Gerçekleşen Tepkimeler ve Tepkime Şartlarının Etkileri

Transesterifikasyon bilinen ve en çok kullanılan biyodizel üretim metodu olmakla birlikte geride bıraktığımız yüzyılın başından, bugüne kadar bitkisel ve hayvansal yağlardan değişik yöntemler kullanarak biyodizel üretilmiştir [11].

2.4.1. Transesterifikasyon

Transesterifikasyon bitkisel yağ moleküllerinin bir katalizörün yardımı ile belirli bir sıcaklıkta alkol ile kimyasal tepkimeye sokulmasıdır. Bu kimyasal tepkime ile bitkisel yağ asitleri bağlı bulundukları trigliseridlerden ayrılıp alkoller ile yeni esterler oluştururlar. Aşağıdaki transesterleşme reaksiyonunda görüldüğü gibi reaksiyon sonunda üç mol ester ve bir mol gliserin elde edilir. Reaksiyon sonrası yağ asitlerinin özelliklerinde meydana gelen değişim (gelişme) görülmektedir. Transesterifikasyon sırasında genellikle metil veya etil alkol kullanılmaktadır. Reaksiyon sonunda elde edilen esterler, modifiye edilmemiş dizel motorlarında, dizel yakıtı ile değişik oranlarda karıştırılarak ya da %100 biyodizel olarak kullanılabilir [11].

Aşağıdaki örnekte bir yağ molekülünün (Trigliserid)alkali katalizör varlığında esterleşme reaksiyonu verilmiştir. Aşağıdaki tepkimede R_1 , R_2 ve R_3 hidrojen ve karbon atomlarının uzun zincirleridir ve bazen bunlar yağ asidi zinciri olarak da adlandırılır.

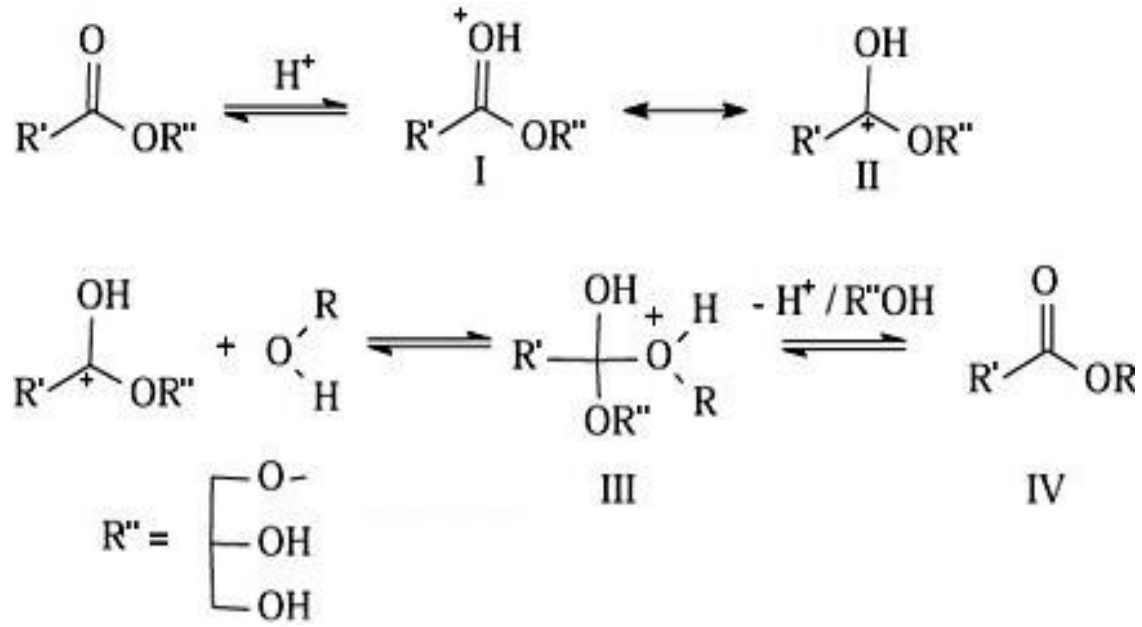


Şekil 2.2. Trigliserid alkali katalizör varlığında esterleşme reaksiyonu

Transesterifikasyon reaksiyonu sonunda yan ürün olarak elde edilen gliserin (gliserol) yoğunluğu 1,2 kg/lt, kaynama noktası 290 °C olan bir alkoldür. Saflaştırma süreçleri ile biyodizelden ayrılır ve ekonomik bir değere sahiptir. Biyodizel süreçleri sonunda gliserin kütleli olarak yaklaşık %10 civarında elde edilmektedir. Gliserin miktarının azda olsa değişmesinin nedeni yağ moleküllerindeki, yağ asitlerinin cinsleri ve yüzde dağılımlarıdır. Biyodizel içerisindeki gliserin, yakıt kalitesini düşürücü bir etkiye sahiptir. ASTM standartlarına göre biyodizel içerisindeki gliserin miktarı % 0,24'ü geçmemelidir.

2.4.2. Asit katalizörlü transesterifikasyon

Asit katalizörlü transesterifikasyonda genellikle sülfürik asit(H_2SO_4) kullanılır. H_2SO_4 katalizörü genellikle çok iyi dönüşüm sağlamakla beraber, reaksiyonun yaklaşık tam dönüşüme ulaşma süresi 3 saati bulmaktadır [12]. Aşağıdaki şekilde asit katalizörlü transesterifikasyon reaksiyonunun mekanizması gösterilmektedir.



R'' : Yağ asidi karbon zinciri
 R : Alkolün alkil grubu

Şekil 2.3. Asit katalizörlü transesterifikasyon reaksiyonunun mekanizması [12]

Bu reaksiyon mekanizmasına göre, karboksili asitler, reaksiyon karışımının içinde bulunan suyla karbokatyon II'nin reaksiyonu sonucunda oluşabilir. Asit katalizörlü transesterifikasyon reaksiyonlarının sulu ortamda gerçekleşmesi gerektiğinden bu durum, alkil esterlerin oluşma verimini düşürmektedir [13].

2.4.3. Baz katalizörlü transesterifikasyon

Transesterifikasyon reaksiyonları baz katalizör kullanımı ile daha hızlı gerçekleştiği için genellikle daha çok tercih edilir [14].

Bazik katalizör ile yapılan transesterifikasyon aşağıdaki nedenlerden dolayı, asit katalizöre göre ekonomik açıdan daha üstündür:

- İşlem için düşük sıcaklıkta (60-65°C) ve basınçta (20 psi) çalışır.
- Kısa süreli reaksiyon ile yüksek ürün verimi (90%'dan daha fazla) elde edilebilir.
- Ara basamaklar olmadan direkt alkil estere dönüşüm sağlanır.
- İşlem sırasında pahalı ve nadir olarak kullanılan yapı malzemelerine gereksinim duyulmaz.

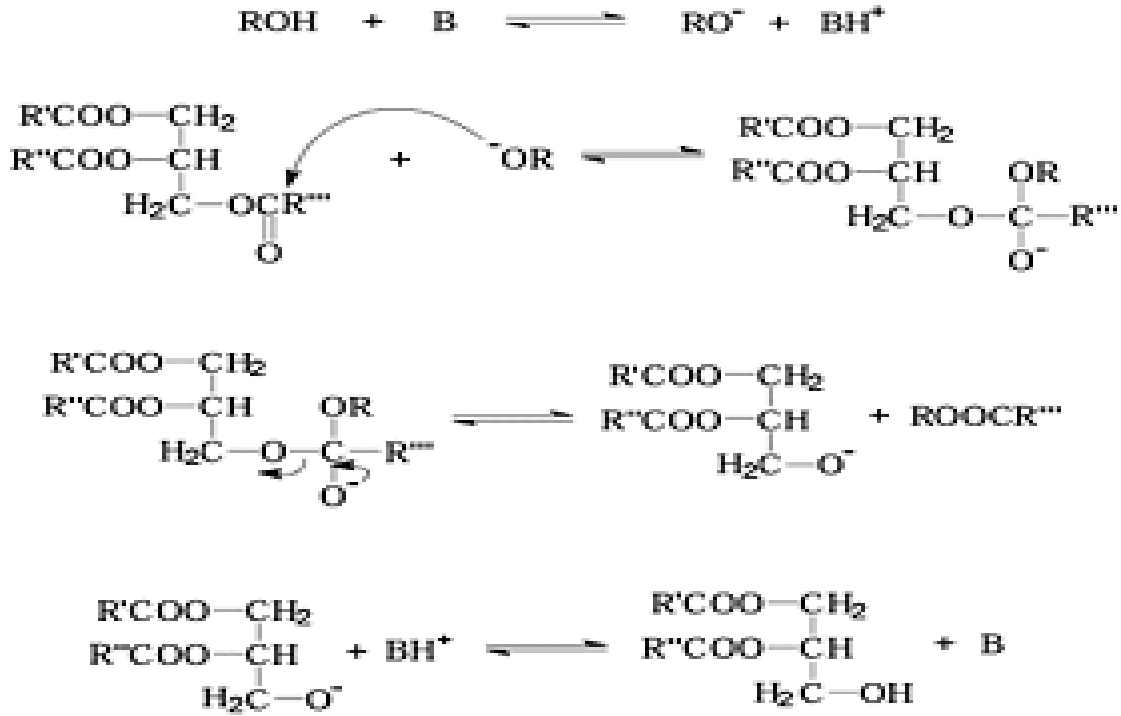
Baz katalizörlü transesterifikasyon reaksiyonlarında, sodyum hidroksit (NaOH) veya sodyum metoksit (NaOCH_3) gibi alkali katalizörler kullanılır. Freedman ve arkadaşlarının [kaynak] çalışmasında alkil ester üretimindeki optimum koşullar aşağıdaki gibidir:

- Ham madde, serbest yağ asidi içeriği %0,5'ten daha az olan rafine yağ olmalıdır. Daha fazla serbest yağ asidi bulunduğu zaman, asitliği gidermek için daha fazla alkali katalizör eklenebilir fakat bu, viskozitede istenmeyen artışa neden olan sabun oluşumu ile veya alkil esteri gliserinden ayırmayı engelleyen jellerin oluşumu ile sonuçlanır. Serbest yağ asitleri kısa zincirli alkollerle etkileştiği zaman oluşan ürünlerden biri sudur. Bu yüzden baz katalizörlü transesterifikasyon süresince oluşan su miktarı, serbest yağ asidi içeriğine bağlı olarak artar [14].
- Kısa zincirli alkol ve tepkime ortamı su içermemelidir.

Ağırlıkça %0.3 kadar az su miktarı bile verimi düşürebilir çünkü su, sabun oluşturmak için alkali katalizörü bitirir; bu yüzden su miktarı sınırlandırılmalıdır [14]. Reaksiyon ortamındaki suyun varlığı oluşmuş esterlerin (biyodizelin) hidrolizine sebep olmaktadır. Bu da sabun oluşmasına sebep olur. Bu, istenmeyen sabun oluşumu verimi düşürdüğü gibi emülsiyon oluşturarak esterlerin saflaştırılmasını da zorlaştırır. Aşağıdaki şekilde sabunlaşma reaksiyonunun mekanizması gösterilmektedir [14].

Örneğin yukarıda verilen şartlar sağlanırsa, 1 saatte 65°C, 75°C ve 114°C'de metanol (CH_3OH), etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) ve bütanol ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$) gibi alkollerle hammaddenin transesterifikasyonu %96–98 dönüşümü görülür. Hatta bitkisel yağlar 32°C'de alkali katalizör ile yaklaşık olarak 4 saatte %99 transesterleştirilebilirler.

Aşağıdaki şekilde baz katalizörlü transesterifikasyon reaksiyonunun 4 basamaklı mekanizması gösterilmektedir.



Şekil 2.4. Baz katalizörlü transesterifikasyon reaksiyonunun mekanizması [14]

Birinci basamak, bazın alkolle reaksiyona girerek alkoksit ve protonlanmış katalizör oluşturduğu reaksiyondur. İkinci basamakta, alkoksidin trigliseridin karbonil grubuna yaptığı nükleofilik atak tetrahedral bir ara ürünün oluşmasına sebep olmaktadır. Üçüncü basamakta, ikinci basamakta oluşan ara ürün alkil ester(biyodizel) ve digliseridin uygun anyonuna dönüşmektedir. Dördüncü basamakta ise bu uygun anyon katalizörü protonundan kurtararak yeni bir katalitik çevrim oluşturmak üzere başka bir alkol molekülü ile reaksiyona girmeye hazır hale getirir. Di ve mono gliseridler aynı mekanizma yoluyla alkil ester karışımlarına (biyodizel) dönüşürler.

2.5. Tepkime Şartlarının Biyodizel Üretimine Etkisi

Alkol, katalizör, reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi, karıştırma hızı, su ve nem gibi faktörler, biyodizel üretimi sırasında transesterifikasyon ve esterleşme reaksiyonlarında verimi önemli ölçüde etkilemektedir.

2.5.1. Alkolün etkisi

Transesterifikasyon reaksiyonlarında en çok tercih edilen alkoller metil ve etil alkoller olmasına rağmen, izopropanol ve bütanol de kullanılabilir. Ayrıca, alkol/yağ oranı

transesterifikasyondaki temel öğelerden biridir. Alkol/yağ oranının yüksek olması reaksiyonu ürünler yönüne kaydırır ancak aşırı miktarda fazla alkol gliserin-ester ayrımını zorlaştırır. Bu nedenle, bu oran deneysel olarak tespit edilerek en uygun olanı bulunmalıdır [15]. Transesterifikasyon reaksiyonlarında yağ (trigliserid), alkol stokiyometrik molar oranı esterleşme denkleminde de görüldüğü gibi 1:3 'tür. Fakat, uygulamada reaksiyon verimini ve hızını arttırmak amacı ile daha fazla alkol kullanılır. Reaksiyonda alkali katalizör kullanıldığında %60 ile %100 arasında fazla alkol kullanılır [15]. Asit katalizör kullanıldığında %500'e kadar varan fazla alkol kullanılabilir. [15].

Farklı alkoller açısından biyodizel üretimi incelendiğinde verimin değiştiği görülmektedir. Örneğin yapılan çalışmalar göstermiştir ki aynı şartlarda etil alkolün reaksiyon verimi metil alkolün reaksiyon veriminden daha yüksekti [15]. Ayrıca etanol diğer alkollerle kıyaslandığında bitkisel ve çevreci bir üründür [15].

2.5.2. Katalizörün etkisi

Transesterifikasyon reaksiyonlarında alkali katalizörler , asit katalizörler ve enzim katalizörler kullanılır. Kullanılan alkali katalizörler sodyum hidroksit, sodyum metoksit, potasyum hidroksit, potasyum metoksit, sodyum amit, sodyum hidrür, potasyum amit ve potasyum hidrürdür. Asit katalizörler sülfürik asit, fosforik asit, hidroklorik asit ve organik sulfonik asittir [10]. Transesterifikasyon reaksiyonlarında çoğunlukla asit katalizörlere göre çok daha yüksek reaksiyon hızı sağlayan alkali katalizörler kullanılır. Eğer esterleştirilen yağ içerisinde serbest yağ asidi oranı yüksek ise (hayvansal ve atık yağlarda olduğu gibi) asit katalizör kullanımı daha uygundur, çünkü alkali katalizörler esterleşme reaksiyonundan çok daha hızlı bir şekilde serbest yağ asitleri ile sabunlaşma reaksiyonu gerçekleştirirler [16]. Meydana gelen sabunlaşma, kullanılan katalizörün reaksiyondaki etkisini azalttığı gibi biyodizel kalitesini düşürücü etkiye sahiptir. Biyodizel üretim süreçlerinde hammadde olarak kullanılan yağların içerisindeki serbest yağ asidi oranı %4'den fazla olduğu zaman, asit katalizörler kullanılarak serbest yağ asitleri esterleştirilir. Serbest yağ asitlerinden sonra (esterleştirildikten sonra) trigliseridler alkali katalizör kullanılarak esterleştirilir. Katalizörlerin biyodizel bünyesinden uzaklaştırılamaması kül oranının artmasına neden olmaktadır. Bu katalizörler motorda kullanım esnasında enjektörlerde depozit oluşumuna ve filtre tıkanmalarına neden olabilmektedir [16].

2.5.3. Reaksiyon sıcaklığının etkisi

Transesterifikasyon kullanılan yağın cinsine bağlı olarak değişik sıcaklıklarda gerçekleşebilir [17]. Genel bir kural olarak reaksiyon, olabilecek en düşük sıcaklıkta ve sürede en verimli şekilde gerçekleştirilmeye çalışılır. Atmosfer basıncında gerçekleştirilen reaksiyonlarda oda sıcaklığından kullanılan alkolün kaynama noktasına kadar değişik sıcaklıklarda çalışılabilir [17]. Kinetik açıdan incelendiğinde sabit reaksiyon süresi için sıcaklık arttıkça reaksiyon hızının, buna bağlı olarak dönüşümünün arttığı görülür [17]. Bununla birlikte, ortamda birden fazla reaksiyon gerçekleşiyorsa reaksiyon sıcaklığındaki değişime bağlı olarak istenilen ürünün seçiciliği de değişebilir. Transesterifikasyon reaksiyonunda sıcaklık arttıkça ürün veriminde ciddi bir olumsuzluk gözlenmese de yüksek sıcaklıklarda sabunlaşma reaksiyonuna bağlı olarak saflaştırma aşamalarının güçleştiği ve verimde az da olsa düşüş meydana geldiği görülmüştür [17]. Transesterifikasyon sıvı fazda ilerleyen bir reaksiyondur. Bu yüzden sıcaklık arttırıldığında basınç da alkolü sıvı fazda tutabilecek kadar arttırılmalıdır. Süper kritik koşullarda gerçekleştirilen reaksiyonda sıcaklık artışı biyodizel verimini olumlu şekilde etkiler.

Fakat tepkime sıcaklığı çok arttırılsa, reaksiyon sıcaklığının katalizörün deaktivasyon sıcaklığı sınırına yakın olmasından ve alkolün kaynama sıcaklığına vardığından dolayı tepkime karışımı içinde alkol oranı düşer ve dolayısıyla belirli bir sıcaklıktan sonra tepkime hızı düşmeye baslar ve tamamen durur [18].

2.5.4. Su ve nemin etkisi

Yağın bünyesinde bulunan su, tepkime esnasında sabun oluşumuna neden olduğundan kullanılan katalizör miktarının azalmasına ve dolayısıyla katalizörün deaktivasyonuna 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 artırıcı etkiye de sahiptir.

2.5.5. Karıştırma hızının etkisi

Karıştırma hızı tepkimenin başlangıcında ya da tepkime kütle transfer kontrollü olduğu durumda önemli bir etkiye sahiptir. Alkol-katalizör ve yağ birbiriyle karışmadıklarından

ötürü, bu üç madde arasında temas yüzeyi sağlayarak trigliseridden digliserid elde edebilmek için etkili bir karıştırma hızı uygulanmalıdır. İki faz arasında karışım sağlandıktan ve tepkime başladıktan sonra karıştırmaya daha fazla ihtiyaç duyulmaz [19]. Literatür çalışmalarında elde edilen sonuçlara göre, düşük karıştırma hızı uygulandığında tepkimenin gerçekleşmediği bile görülmüştür. Karıştırma hızının yüksek olması biyodizel verimini artırır [19] fakat öte yandan, çok yüksek karışma hızı uygulanması emülsiyon oluşumuna neden olabileceğinden saflaştırma işlemlerini güçleştirir.

Genel olarak, transesterifikasyon tepkimesinde 400-600 rpm karıştırma hızında çalışılmıştır [19]. Bu karıştırma hızlarında, dış difüzyon direncinin etkisi incelenmiştir [19]. Karıştırma hızının derecesi Reynolds sayısı (NRe) ile ifade edilebilmektedir:

$$N_{Re} = \frac{n D_i \rho}{\mu} \quad (2.1)$$

N_{Re}-karıştırıcının rotasyonel hızı;

D_i-karıştırıcının çapı;

ρ-akışkanın yoğunluğu

μ, akışkanın viskozitesi

Karıştırma hızının derecesi Reynolds sayısı (NRe) ile ifadesi [19]

Örneğin yapılan bir çalışmada 55, 60 ve 80°C sıcaklıklarda sabit karıştırma hızında (400-600 rpm) NRe sırasıyla 4200, 5065 ve 6023 olarak bulunmuştur. Bu durumda çalışılan tepkime şartlarda dış difüzyon direncinin önemsiz olduğu anlaşılmıştır [19].

2.6. Biyodizel Standartları

Çizelge 2.3. Biodizel standartları [20]

Biyodizel	Birim	Avusturya Standardı	DIN 51606	U.S. Kalite Spesifikasyonu NBB/ASTM	Avrupa Standardı EN 14214
Yoğunluk 15 °C	g/cm ³	0.86-0.90	0.875-0.90	/	0.86-0.90
Viskozite 40 °C	mm ² /dk	6.5-9.0	3.5-5.0	1.9-6.0	3.5-5.0
Parlama noktası	°C	min. 55	min. 110	min. 100	min. 120
CFPP	°C yaz kış	max. 0 max. -8	max. 0 max. -4	/	/
Toplam Kükürt	mg/kg	max. 200	max. 100	max. 500	max. 10
Konradson (CCR)%100' de	%ağırlıkça	max. 0.1	max.0.05	max. 0.05	max. 0.3

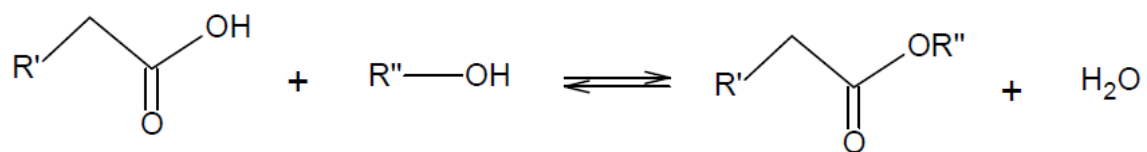
Çizelge 2.3.(devam). Biodizel standartları

Biyodizel	Birim	Avusturya Standardı	DIN 51606	U.S. Kalite Spesifikasyonu NBB/ASTM	Avrupa Standardı EN 14214
Setan Sayısı	---	min. 48	min. 49	min. 40	min. 51
Kül içeriği	%ağırlıkça	max. 0.02	max. 0.03	max. 0.02	max. 0.02
Su içeriği	mg/kg	/	max. 300	/	max. 500
Tortu	%hacimsel	/	/	max.0.05	/
Toplam askıda Madde	mg/kg	/	max. 20	/	max. 24
Bakır korozyonu (3 saat, 50°C)	Korozyon Derecesi	/	1	/	1
Nötralizasyon Değeri	mg	max. 1	max. 0.5	max. 0.8	max. 0.50
Oksidasyon Stabilitesi	h	/	/	/	min. 6.0
Metanol içeriği	%ağırlıkça	max. 0.30	max. 0.30	max. 0.20	max. 0.20
Ester içeriği	%ağırlıkça	/	/	/	min.96.5
Monogliserid	%ağırlıkça	/	max. 0.80	/	max. 0.80
Digliserid	%ağırlıkça	/	max. 0.40	/	max. 0.20
Trigliserid	%ağırlıkça	/	max. 0.40	/	max. 0.20
Serbest gliserin	%ağırlıkça	max. 0.03	max. 0.02	max. 0.02	max. 0.02
Toplam gliserin	%ağırlıkça	max. 0.25	max. 0.25	max. 0.24	max. 0.25
İyot sayısı		/	max. 115	/	max. 120
Linolenik asit	%ağırlıkça	/	/	/	max. 12
Doymamışlık	%ağırlıkça	/	/	/	max. 1
Fosfor içeriği	mg/kg	/	max. 10	/	max. 10
Alkalın içeriği (Na+K)	mg/kg	/	max. 5	/	max. 5
Alkalın metaller (Ca+Mg)	mg/kg	/	/	/	max. 5

2.7. Biyodizel Üretimi Sırasında Estefikasyon

2.7.1. Homojen katalizör varlığında esterifikasyon

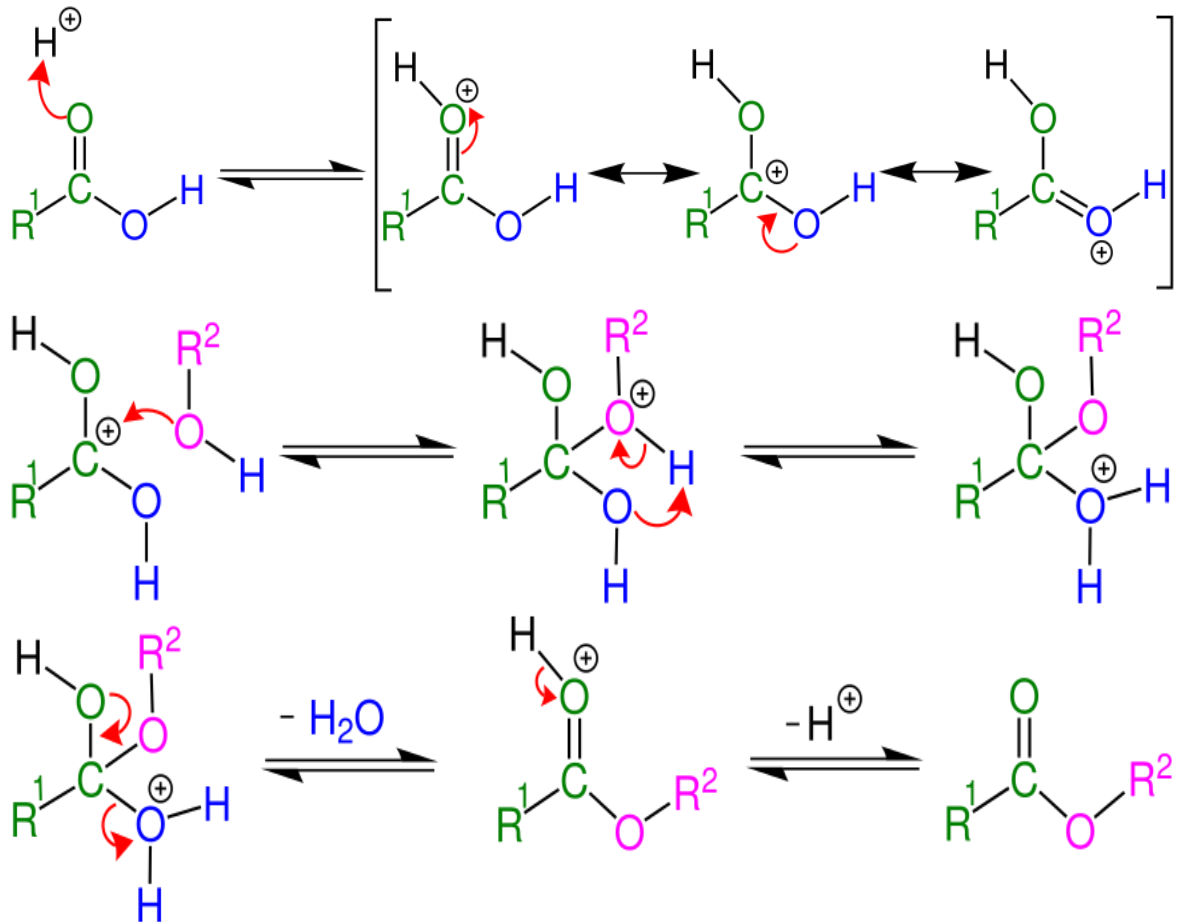
Karboksilli asitlerle alkollerin asidik katalizör varlığında gerçekleşen ve endüstriyel açıdan önemli organik esterler oluşturan reaksiyonlardır. Esterleşme reaksiyonları yavaş yürüyen tepkimeler oldukları için homojen veya heterojen asidik katalizörlerle katalizlenmektedirler. [21]. Karboksilli asitlerle alkollerin esterleşmesi sonucunda ester ve su meydana gelmektedir, reaksiyon tersinir yürümektedir.



Şekil 2.5. Karboksilli asitlerle alkollerin esterleşme reaksiyonu

Esterleşme reaksiyonları denge limitli reaksiyonlardır ve katalizörsüz ortamda çok uzun sürede dengeye ulaşmaktadırlar. Bu sebeple sıvı faz esterleşme reaksiyonlarında reaksiyon hızını artırmak için katalizöre ihtiyaç duyulmaktadır. Bu reaksiyonlarda asit katalizörler, karboksilik aside proton verici olarak görev yapmaktadırlar [22]. En iyi bilinen homojen asit katalizörler H_2SO_4 , HCl , HI gibi mineral asitlerdir.

Asit katalizli esterleşme 3 basamaklı bir süreçtir. Birinci basamakta asidin karbonil grubuna ortamdaki katalizörün yardımıyla yapısına bir hidrojen (H) atomu katılmaktadır ve sonuç olarak bir karbokatyon iyonu oluşmaktadır. Burada artı yükün diğer atomlara gönderilmesiyle izomerler oluşabilmektedir. İkinci basamakta karbokatyon, ortamdaki nükleofili kavrayarak yapısına katmaktadır. Bu aşamada aynı zamanda esterleşmede ikinci karbon atomuyla olan bağlar oluşmaktadır. Bu aşamada eş zamanlı olarak karbokatyonun yapısına eklenen nükleofilden bir hidrojen atomu koparak karbokatyon üzerinde bulunan alkole katılmaktadır. Üçüncü basamağın ilk etabında suyun ve ikinci etapta da hidrojenin molekülden ayrılması sonucunda esterleşme tamamlanmış olmaktadır.



Şekil 2.6. Asit katalizli esterleşmeyi gösteren mekanizma [22]

2.7.2. Heterojen katalizörler varlığında esterifikasyon

Genellikle ester üretiminde sülfürik asit, hidroklorik asit gibi sıvı katalizörler kullanılmakta ancak üründen ayırma problemleri ve korozyona yol açma gibi nedenlerle yerini asidik heterojen katalizörlere bırakmaktadır. Çevre dostu olarak adlandırılan bu katalizörler korozyona yol açmamaları, reaksiyona giren maddelerden kolaylıkla ayrılabilmesi ve yan reaksiyona girmemeleri gibi avantajlarıyla homojen katalizörlerin yerini almaktadır. Esterleşme reaksiyonları için sık kullanılan katalizörler olarak iyon değişim reçineleri, zeolitler, taşıyıcılı heteropoliasitler, sülfatlanmış zirkonyum ve tungstofosforik asit sayılabilir. Bu katalizörler reaksiyon karışımından kolaylıkla ayrılabilen ve aktifliğini kaybedene kadar uzun süre kullanılabilir. Son yıllarda, heterojen katalizör olarak daha çok polistiren divinil benzen (DVB) yapısındaki asidik iyon değiştirici reçinelerden amberlit grupları tercih sebebidir [23]. Amberlit A-26 katalizör, üç boyutlu çapraz bağlı polimerik yapıya sahip olup, stiren monomerinin divinilbenzen ile çapraz bağlanması ile elde edilir, hidroksit (-OH) formundadır. Yapısındaki fonksiyonel grup $-N(CH_3)_3^+$ olarak belirtilmektedir. Katalizörün aktivitesini yapısındaki bazik grupların miktarı belirler [23].

Biyodizel üretiminde en istenmeyecek durumlardan biri de serbest yağ asit oranının yüksek olmasıdır. Son dönemlerde serbest yağ asit oranını düşürmek için kullanılan kuvvetli bazik iyon değiştirici reçine olan Amberlit-15 (A-15), Amberlit-35 (A-35), Amberlit-16 (A-16) ve Dowex HCR-W2), Amberlit A-26 [23] .

2.7.3. Ak toprak (Marn)

Bu çalışmada diğer çalışmalardan farklı olarak tek basamaklı transesterifikasyon-esterifikasyon tepkimelerinde heterojen bazik katalizör olarak kullanılan pekmez toprağında yapılan analizlerde kimyasal bileşiminin kütlece % 46,25'inin CaO'den oluştuğu tespit edilmiştir. Toprak içerisinde CaO ve CO₂ bileşikler $CaCO_3(CaO.CO_2)$ şeklinde bulunmaktadır [24] tarafından yapılan sınıflandırmaya göre ak toprak yüksek miktarda kireç ihtiva eden topraklar içerisinde yer almaktadır. Pekmez toprağının kimyasal bileşenlerini ve özelliklerini belirlemek amacı ile yapılan kimyasal analiz sonuçları aşağıda çizelge 2.4'de gösterilmektedir [24].

Çizelge 2.4. Pekmez toprağında yapılan analizlerde kimyasal bileşenlerinin kütlece yüzdesi [24]

Birleşenler	Kütlece %
Na ₂ O	0,01
MgO	0,6
Al ₂ O ₃	2,31
SiO ₂	12,17
P ₂ O ₅	0,02
K ₂ O	0,26
CaO	46,25
TiO ₂	0,16
MnO	0,03
Fe ₂ O ₃	1,3
H ₂ O	1,5
CO ₂	34,80

2.8. Literatürde Atık Yağlar ve Heterojen Katalizörler Kullanılarak Yapılan Diğer Çalışmalar

Tomaseviç ve Marinkovic, yaptıkları çalışmada kızartma yağının metanolizini incelemişlerdir. Ürün verimini ve saflığını etkileyen, yağ kalitesi, yağ alkol oranı, baz katalizör konsantrasyonu, sıcaklık ve reaksiyon süresi gibi değişkenler incelenmiştir. Reaksiyon, 25 °C’de farklı yağlar kullanarak % 0,5-1,5 potasyum hidroksit veya sodyum hidroksit eşliğinde gerçekleştirilmiştir. % 1 potasyum hidroksitle 25 °C, 6:1 yağ alkol molar oranı, 30 dk reaksiyon süresinde üretilen biyodizel dizel motorunda kullanıma uygun bir biyodizeldir. Refraktif indeks, parlama noktası, setan sayısı, serbest yağ asit sayısı gibi analizler yapılmıştır [25].

Yapılan bir diğer çalışmada, katı baz katalizör eşliğinde transesterifikasyon tepkimesi incelenmiştir. Reaksiyon sıcaklığı 333 K’de tutulmuş, katalizör olarak K₂CO₃, KF, LiNO₃ ve NaOH alkali metal tuzları ile yüklenmiş alümina kullanılmıştır. Deneyler sonucunda 1 saat içinde 333 K’de metal oleat veriminin yüksek olduğu gözlenmiştir [26].

Tashtoush ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, atık hayvansal yağın etil ve metil estere dönüşümünü ve optimum koşullarını incelemişlerdir. Etanol, metanole göre daha yüksek dönüşüm ve daha düşük viskozite sağlamıştır. Fakat yüksek sıcaklıklarda maksimum dönüşüme ulaşmak için gereken süre kısalmış ama maliyet artmıştır. Yapılan deneyler sonucunda optimum sıcaklık 50°C, Etanol NaOH katalizör yağ 1% kullanımında optimum süre ise 2 saat olarak bulunmuştur [27].

Ramadhass ve arkadaşları, yüksek serbest yağ asidi içeren kauçuk tohumu yağından biyodizel üretimini çalışmışlardır. Yağı mono esterlerine dönüştürmek için, iki basamaklı bir transesterifikasyon prosesi uygulanmıştır. İlk aşamada asit katalizli esterifikasyon serbest yağ asidi oranını % 2 nin altına düşürmüş, ikinci aşamada ise transesterifikasyon birinci aşamada elde edilen ürünleri mono esterlere ve gliserine dönüştürmüştür. Maksimum dönüşüm 45-50°C’de gerçekleşmiştir. Reaksiyonu etkileyen en önemli parametrelerin molar oran, katalizör miktarı, tepkime sıcaklığı ve süresi olduğunu savunmuşlardır [28].

Truck ve Gerpen de yaptıkları çalışmalarda, serbest yağ asidi oranının % 2 nin altında olan yağlarda baz katalizörlü transesterifikasyon yöntemiyle çalışmanın uygun olacağından, serbest yağ asidi oranının düşük olmasının, sabun oluşumunu düşürdüğünden çok büyük bir avantaj olduğundan bahsetmişlerdir [29].

Bournay ve arkadaşları, atık yağın transesterifikasyon reaksiyonunda sodyum ve potasyum hidroksit gibi homojen bir katalizör yerine heterojen katalizör olarak çinko ve alüminyum oksit karışımı kullanmışlardır. Böylece biyodizel prosesinde diğer bir faz olan gliserinin saflığı normal proseslerde % 80 iken, bu proseste % 98’e ulaşmıştır biyodizel üretim verimi ise % 98,3’e ulaşmıştır. Bu sonuçlara göre prosesle ilgili 2 sabit yataklı reaktörlü bir pilot ölçekli tesis tasarlanmıştır [30].

Oktar ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada ise heterojen katalizörler kullanarak ay çiçek yağının metanol ile transesterifikasyon reaksiyonu kuvvetli bazik iyon değiştirici reçine katalizörlerden Amberlit A-26 kullanılarak; üç boyunlu, geri soğutuculu kesikli reaktörde (500cm³), 2 saat reaksiyon süresi ile gerçekleştirilmiştir. Karıştırma hızı olarak 600rpm seçilmiştir. Ayçiçeği yağının ağırlıkça %1-5’i oranında katalizör miktarında çalışarak optimum katalizör miktarı araştırılmıştır. En yüksek dönüşümün elde edildiği ağırlıkça %5 katalizör miktarında metanol/yağ molar oranı 3/1; 4/1; 5/1 ve 6/1 oranlarında 40; 50 ve 55°C reaksiyon sıcaklıklarında reaksiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. En yüksek dönüşüme (%91) yağın ağırlıkça %5’i kadar katalizör kullanıldığında, metanol/yağ molar oranı 6/1 olduğu durumda ve 50°C reaksiyon sıcaklığında ulaşılmıştır [23].

Nebahat Demirbaşı ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada ise hidroksiapatit (HAP) katalizör destek malzemesi olarak birlikte çöktürme yöntemine göre hazırlandı. %25 potasyum hidroksit (KOH) HAP destek malzemesine ıslak emdirme yöntemi ile yüklenerek yapının

baziklığı 1,6 mmol/g olarak bulundu. Elde edilen katı bazik katalizör soya yağının metanol ile transesterleşme tepkimesinden biyodizel (yağ asidi metil esterleri) üretimi için farklı sıcaklık aralığında (25-65°C) ve farklı alkol/yağ oranında (6/1- 15/1) kütlece %3 katalizör miktarında 5 saat süre ile test edildi. Elde edilen soya yağ asidi metil esterlerinin saflığı ve yapısı ATR-IR spektroskopisi ile doğrulandı. KOH yüklenen HAP bazik katı katalizörü soya yağının transesterleşme tepkimesinde %93,3 metil ester verimi vererek oldukça başarılı bulundu [31].

Boz ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada ise kalsiyum oksit destekli katalizörler, K_2CO_3 bileşiğinin farklı yükleme oranlarında (ağırlıkça %1-10) sulu çözeltileri ile birlikte, destek malzemesinin içine emdirme metodu ile hazırlanmıştır. Sentezlenen katalizörler kanola yağının metanol ile Yağ Asidi Metil Esteri (YAME) vermek üzere, 298–333 K sıcaklık aralığında ve metanol/yağ oranları 6/1–15/1 aralığında değişen oranlarda aktivite testleri yapılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda, kalsiyum oksit destekli katalizörler arasında, ağırlıkça %5 K_2CO_3 /CaO katalizörü en yüksek dönüşümü vermiştir (Alkol/yağ: 15/1; katalizör miktarı yağın kütlesi temel alınarak ağırlıkça %3, reaksiyon süresi:8 saat, kesikli reaktör; 600 rpm karıştırma hızı; metil ester verimi:%96,5) [32].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada tamamen izole otoklav içinde 4 farklı teknikle deneyler gerçekleştirilmiştir. İlk önce ticari Kanola yağından Ak toprak(Marn) varlığında ve olmadığı durumda biyodizel üretilmiştir. Daha sonra evsel bitkisel atık yağlardan da Ak toprak(Marn) kullanarak ve kullanmayarak biyodizel üretilmiştir. Bu çalışmada amacımız, biyodizelin verimine Ak toprağın(Marn) etkisini, Ak toprak varlığında, serbest yağ asit oranı düşük olan Kanola yağı ve serbest yağ asit oranı yüksek olan evsel atık yağdan üretilen biyodizeldeki serbest yağ oranının değişimi incelenmiş ve Kanola yağından ve evsel bitkisel atık yağdan üretilen biyodizelin, kinematik viskozite, parlama noktası, refraktif indeks gibi bazı standartlara uygunluğu karşılaştırılmıştır. Bunların yanı sıra sıcaklık, katalizör miktarı, Ak toprak ağırlık oranının etkisi, alkol miktarı ve karıştırma hızı gibi parametrelerin biyodizel verimi üzerine etkileri incelenmiştir.

3.1. Kanola Yağı İle Yapılan Deneysel Çalışmalar

Bu bölümde ,ilk olarak, sabit tepkime süresinde Kanola yağından Ak toprak(Marn) kullanılmadan 55⁰C, 60 ⁰C ve 80 ⁰C'de, 400-600 rpm karıştırma hızında etanol yağ molar oranı 6:1 ve % 0,05, %0,5, %1 NaOH katalizör ağırlık yüzdesinde (yağa göre) biyodizel üretilmiştir. Kanola yağından biyodizelin üretimi tamamen kapalı izole bir sistem içinde, otoklavda hidrotermal şartlara yakın koşullarda amaçlanmıştır. İkinci olarak, sabit tepkime süresinde 55 ⁰C, 60⁰C ve 80⁰C'de 400-600 rpm karıştırma hızında etanol yağ molar oranı 6:1 ile % 1 NaOH ve 0,05%, 0,5 %, ve %1 Ak toprak (Marn) katalizör ağırlık yüzdesinde (yağa göre) biyodizel üretilmiştir.

3.2. Atık Yağ İle Yapılan Deneysel Çalışmalar

Bu bölümde, ilk olarak, sabit tepkime süresinde evsel bitkisel atık yağından Ak toprak(Marn) kullanmadan 55 ⁰C, 60 ⁰C ve 80 ⁰C'de, 400-600 rpm karıştırma hızında etanol yağ molar oranı 6:1 ile % 0,05, %0,5, %1 NaOH katalizör ağırlık yüzdesinde (yağa göre) biyodizel üretilmiştir. Atık yağından biyodizelin üretimi tamamen kapalı izole bir sistem içinde hidrotermal şartlara yakın koşullarda amaçlanmıştır.

İkinci olarak, sabit tepkime süresinde 55 °C, 60°C ve 80°C de 400-600 rpm karıştırma hızında etanol yağ molar oranı 6:1 ile % 1 NaOH ve 0,05%, 0,5 %, ve %1 Ak toprak (Marn) katalizör ağırlık yüzdesinde (yağa göre) biyodizel üretimi amaçlanmıştır.

3.3. Deneylerde Kullanılan Kimyasallar

Atık yağ: Evsel kızartılmış atık yağlar kullanılmıştır.

Etanol: Kullanılan saflığı %99 etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), Sığma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.

Sodyum Hidroksit: Kullanılan saflığı %97 sodyum hidroksit (NaOH), Sığma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.

Fenolftalein İndikatörü: Kullanılan fenolftalein Sığma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.

Metiloranj İndikatörü: Kullanılan Metiloranj Acros Organics firmasından temin edilmiştir.

3.4. Deneysel Metot

Heterojen kataliz olarak Ak toprağın kullanıldığı, transesterifikasyon tepkimesi, tamamen izole olarak otoklav içinde hidrotermal şartlara yakın koşullarda, manyetik karıştırıcılı bir deneysel sistemde gerçekleştirilmiştir. Ak toprak(Marn) kullanmadan yapılan deneyde etil alkol ile NaOH , ağzı kapalı bir erlende karıştırılmış ve ısıtılmıştır. Aynı anda teflon reaktöre süzölmüş yağ konulmuş ve ısıtmaya başlanmıştır. Karışımlar aynı sıcaklığa geldiklerinde, erlendeki karışım, teflon reaktörde bulunan yağ ve Ak toprak(Marn) karışımının üzerine dökölmüş teflon reaktörün ağzı kapatılmıştır ve 1 saat süresince karıştırılmaya devam edilmiştir. Tepkime sonrası katı katalizör üründen ayrılmıştır. Sıvı ürün santrifüj yapılarak biyodizel ve gliserin fazlarına ayrılmıştır. Ayırma işleminden sonra ürün, yıkama işlemine tabi tutulmuş ve sonra 24 saat bekletilmiştir. Ayırma işleminden sonra biyodizelin verimi hesaplanmıştır. Biyodizelin kütleli olarak verimi, 3.1 numaralı denklemle hesaplanmıştır [23].

$$\text{DÖNÜŞÜM} = \frac{\text{ÜF}}{\text{AF} + \text{ÜF}} \times 100\% \quad (3.1)$$

ÜF- Üst faz, biyodizel ağırlıkça miktarı

AF-Alt faz, gliserin ağırlıkça miktarı

3.4.1. Tepkime öncesi işlemler

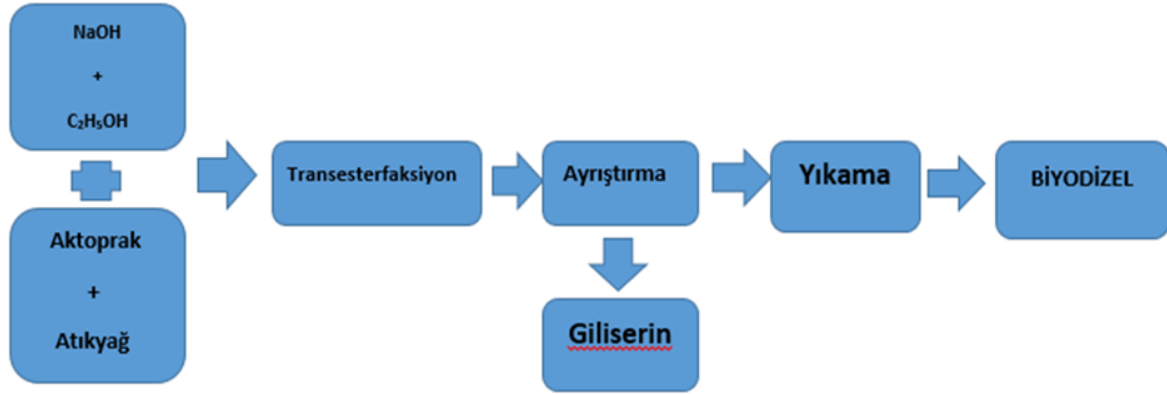
Yağa ön işlem: Kullanılan atık yağ içinde taşıma ve depolamadan kaynaklı su bulunabileceği düşünülerek ve bulunan suyun sabunlaşmaya neden olmaması için yağa ön işlem yapılmıştır. Yağ, suyun kaynama noktasından yüksek bir sıcaklığa 110 °C ye getirilerek yaklaşık 1 saat ısıtılıp ve yağın içindeki suyun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

Etoksi hazırlanması: Etanol ve NaOH tartılıp erlene konulmuştur. NaOH higroskopik olduğu için çok çabuk erlene transfer edilmesi gereklidir. NaOH, etanol içinde tamamen çözününceye kadar ağzı kapalı erlende manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır.

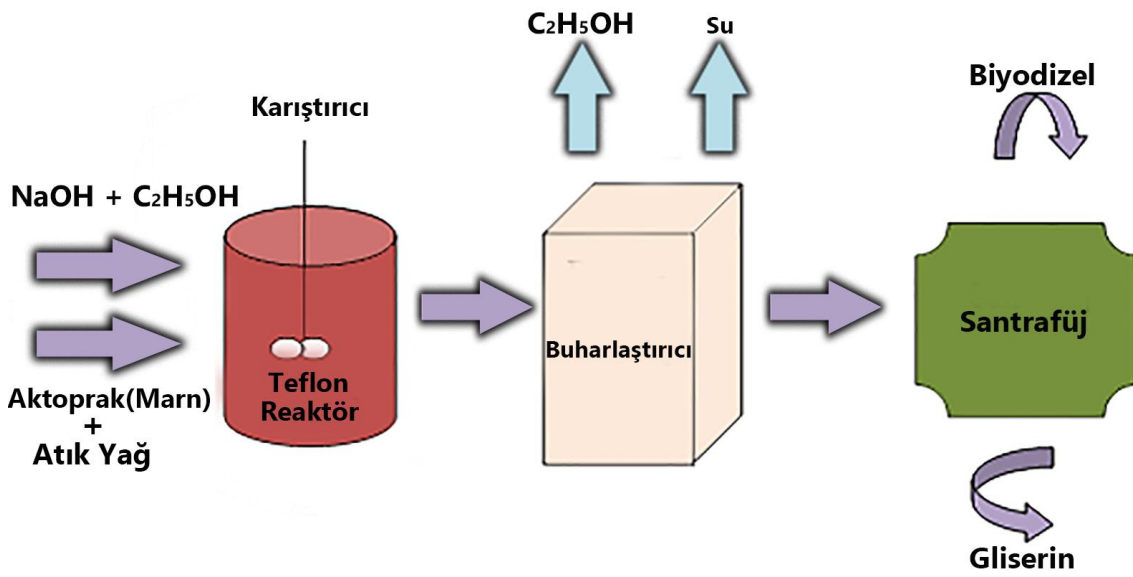
3.4.2. Tepkime sonrası işlemler

Ayırma: Tepkime karışımı soğuduktan sonra santrifüj yardımıyla faz ayırımı gerçekleştirilmiştir. Üstte kalan biyodizel fazı şırınga yardımıyla üstten çekilerek alınmıştır. Kalan gliserin fazı ise bir kaptan toplanmıştır.

Sulu yıkama: Gliserinden ayrıldıktan sonra biyodizel içerisinde kalan katalizör, sabun ve safsızlıkları uzaklaştırmak amacıyla yıkama işlemine tabii tutulur. Sulu yıkama, saf veya yumuşak su ile yapılmaktadır. Sulu yıkamalarda yıkama suyu alındıktan sonra biyodizel bir süre bekletilir ve işlem sonlanır. Bundan sonra ise suyu tamamen uzaklaştırmak için 120 °C dek ısıtılarak su buharlaştırılmıştır.



Şekil 3.1. Deney basamaklarının şematik gösterimi



Şekil 3.2. Deney düzeneğinin şematik gösterimi

3.5. Elde Edilen Ürünün Kalitesini Belirlemek Amaçlı Yapılan Biyodizel Analizleri

3.5.1. Alevlenme noktası

Alevlenme noktasını belirlemek için Cleveland Açık Kap metodu kullanılmıştır [31]. Hazneye numune konularak ısıtma işlemi yapılmıştır. Isıtılan numunenin sıcaklığı termometre ile sürekli kontrol edilmiştir. Sistemde ani olarak mavimsi alev görüldüğü sıcaklık değeri alevlenme noktası olarak kaydedilmiştir.

3.5.2. Kinematik viskozite

Atık yağdan elde edilen metil ester numunelerinin viskoziteleri Engler Viskosimetresi ile mm²/s cinsinden tespit edilmiştir. Viskosimetre haznesine deney numunesi konularak 40°C'ye ısıtılmıştır. Belli hacimdeki numunenin kaptan boşalma süresi kaydedilmiştir. Aynı işlem saf su için de yapılmış kaptan boşalma süresi kaydedilmiştir. Daha sonra numune için kaydedilen süre su için kaydedilen süreye oranlanarak Engler derecesi bulunmuştur. Bulunan bu değer, viskozite çevrim tablosundan kinematik viskoziteye mm²/s olarak çevrilmiştir. Aşağıda 3.2'de viskoziteyen hesaplanma denklemi verilmiştir;

$$T(40^{\circ}\text{C})\text{'deki viskozite} = \frac{T(40^{\circ}\text{C})\text{'deki sıvının akış süresi (sn)}}{40^{\circ}\text{C 'deki suyun aktığı süre (sn)}} \quad (3.2)$$

3.5.3. Refraktif indeks

Ürünün fiziksel özelliklerini biyodizel standardı ile kıyaslamak için RX-5000 Otomatik Dijital Refraktometre ile refraktif indeks bulunmuştur.

3.5.4. Yoğunluk

Tepkime sonrası 10 ml alınan biyodizel örneği tartılır. Hacmi ve ağırlığı bilinen biyodizel numunesinin yoğunluğu biyodizel standardı ile kıyaslamak amaçlı olarak tespit edilmiştir.

3.5.5. Sabunlaşma sayısı

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

kaydedilmiştir. Aşağıdaki denklemle sabun sayısı hesaplanmıştır [31]. 3.3.'de sabunlaşma sayısının hesaplanma denklemi verilmiştir;

$$\frac{(\text{Harcanan HCl, mL}) \times (0,01 \text{ HCl mol/L}) \times (304,4 \text{ g/ mol sabun})}{(1000 \text{ mL/1L}) \times (\text{numune, g}) \times (1 \text{ mol HCl/1 mol sabun})} = \frac{\text{Sabun, g}}{\text{numune, g}} \quad (3.3)$$

3.5.6. Serbest yağ asit sayısı

Tepkime numunesinin serbest yağ asit derecesi kütlece % olarak ve genellikle oleik asit üzerinden aşağıdaki formül yardımı ile hesaplanır.

Harcanan her ml 0.1 N KOH, 0.028 g oleik aside eş değerdir

$$\text{Serbest Yağ Asitleri} = \frac{V \times N \times 28.2}{m} \quad (3.4)$$

V= Titrasyonda harcanan 0,1 N etil alkollü potasyum hidroksit çözeltisi hacmi (ml)

m= Alınan numunenin ağırlığı (g)

Serbest yağ asidinin dönüşümünü hesaplamak içinse öncelikle 0,01 N NaOH la titre edilerek asidite sayısı 3.5'de ki denklemle bulunur ve Serbest yağ asidi dönüşümü bulunur. 3.6'da serbest yağ asidi dönüşümü hesaplama denklemi verilmiştir [31].

$$A = \frac{C_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}} \text{MW}_{\text{OA}}}{m_{\text{sample}} 1000} 100(\text{wt}\%) \quad (3.5)$$

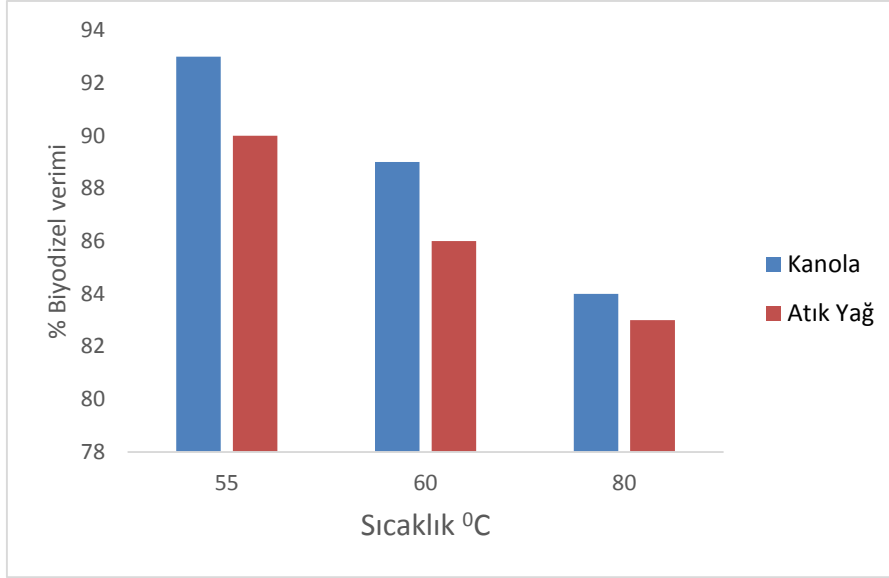
$$\text{FFA} (\%) = \frac{A_i - A_t}{A_i} \times 100 \quad (3.6)$$

4. TARTIŞMA

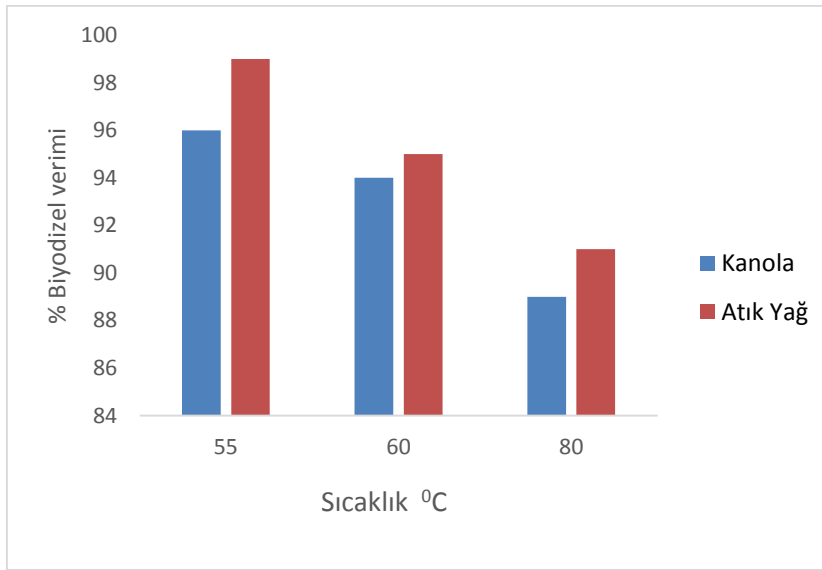
Bu çalışmada daha önce bahsettiğimiz gibi, heterojen bazik Ak toprak katalizörü kullanılarak, reaksiyon sıcaklığı, karıştırma hızı, katalizör miktarı gibi reaksiyon parametrelerinin biyodizel üretimine etkisi incelenmiştir. Dış difüzyon direncini elimine etmek ve homojen bir karışım elde etmek amacı ile 400-600 rpm karıştırma hızında çalışılmıştır. Kanola yağının ve evsel atık yağın biyodizele dönüşümü 55, 60 ve 80 °C reaksiyon sıcaklıklarında incelenmiştir. Yapılan analizler incelenerek reaksiyonun optimum şartları belirlenmiştir. Transesterifikasyon yöntemiyle biyodizel üretiminde, homojen katalizör ve heterojen katalizör beraber kullanılmış ve metil ester verimi üzerinde etkili olan Ak toprak ağırlık oranı , sıcaklık, karıştırma hızı gibi parametreler incelenmiştir.

4.1. Sıcaklık Etkisi

NaOH ve Ak toprak(Marn) katalizörleri varlığında, 6:1 etanol/yağ molar oranlarında sıcaklığın trigliserid dönüşümüne etkisi Şekil.4.1 ve Şekil 4.2’de gösterilmektedir. Maksimum trigliserid dönüşümü 55 °C reaksiyon sıcaklığında, 6:1 metanol/yağ molar oranında, pekmez toprak katalizörü varlığında %99 olarak gözlenmiştir. Ayrıca yukarıda belirttiğimiz gibi Sıcaklık 60°C’ye yükseltildiğinde verimde bir düşme gözlenmiştir. Transesterifikasyon tepkimesi ekzotermik bir tepkime olduğu için sıcaklık artınca denge dönüşümü sola kayar. Bu durum verimin düşmesine sebep olur. Ayrıca sıcaklık artışıyla verimin düşmesinin bir başka nedeni, yükselen sıcaklıkla beraber, buharlaşma ile etanol kaybının yaşanmasından kaynaklandığı düşünülebilir. Yaptığımız çalışmaya benzer olarak farklı bir bazik katalizör olan A-26 varlığında yapılan biyodizel üretiminde trigliserid dönüşümü 55 °C reaksiyon sıcaklığına çıkarıldığında, 6:1 metanol/yağ molar oranında hafif bir düşme gözlenmiştir [23].



Şekil 4.1. Tepkime sıcaklığının biyodizel verimine etkisi – katalizör: NaOH, karıştırma hızı 600 rpm. katalizör miktarı: Yağın ağırlıkça %1



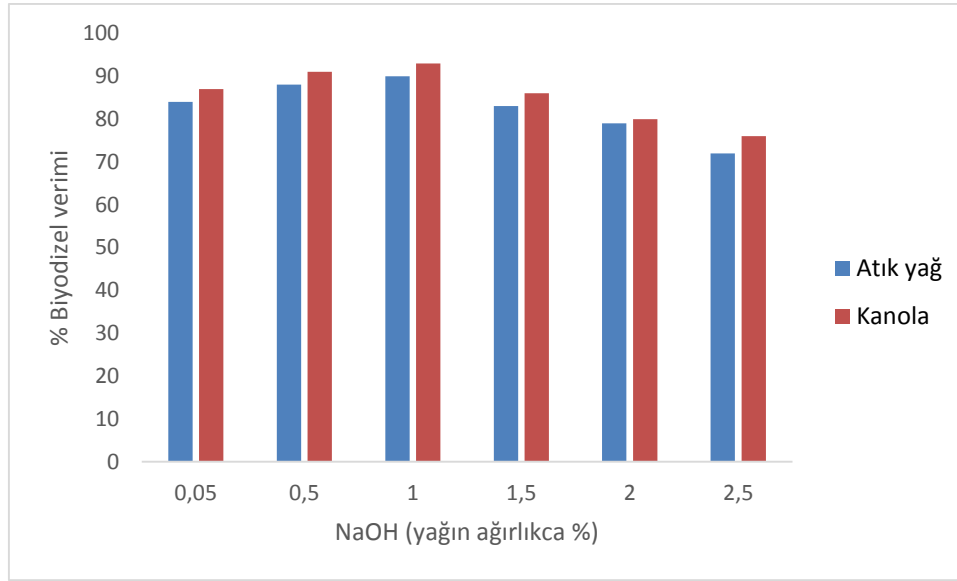
Şekil 4.2. Tepkime sıcaklığının biyodizel verimine etkisi – katalizör: ak toprak (marn), NaOH, karıştırma hızı 600 rpm. katalizör miktarı: yağın ağırlıkça %1

4.2. NaOH Miktarının Biyodizel Verimine Etkisi

Şekil.4.1.'de NaOH oranının biyodizel verimine etkisi görülmektedir. NaOH oranı arttırıldıkça biyodizelin verimindeki artışı %1 ağırlık yüzdesine kadar görülmektedir.

%1 ağırlık yüzdesinden sonra verimde hızlı bir düşüş görülmektedir. Vicente ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada sodyum hidroksit kullanılarak yapılan reaksiyonların en hızlı olduğu gözlenmiştir. Bu yüzden bu çalışmada da katalizör olarak sodyum hidroksit

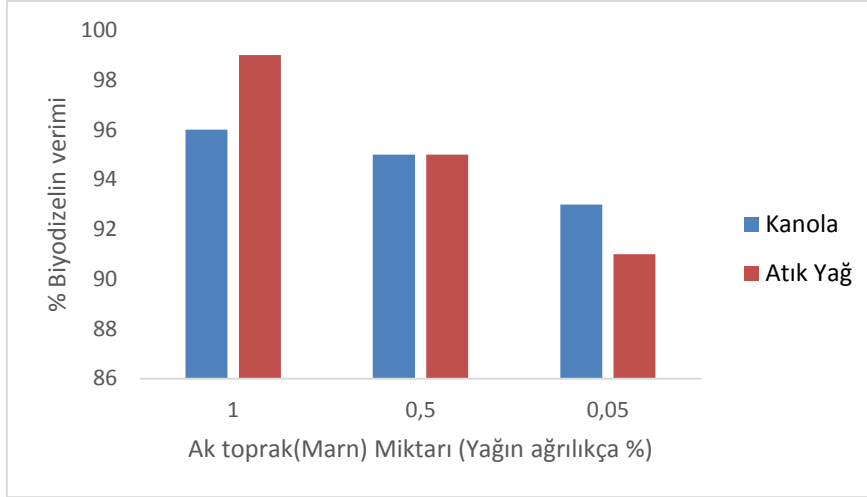
seçilmiştir. Tomaseviç yaptığı çalışmada kütlece yağın % 1'i oranında NaOH katalizörle çalışmanın uygun olacağından ve çok yüksek katalizör kullanımının sabun oluşturma riski olabileceğinden bahsetmiştir. % 1,35 oranında katalizör kullanıldığında ciddi miktarda sabun oluşmuş ve gliserin ayırma işlemi de güçleşmiştir. Dolayısıyla, gerekli olandan yüksek miktarda katalizörün sabun oluşumuna, ve ürün kaybına neden olduğu gözlenmiştir [34].



Şekil 4.3. NaOH miktarının biyodizel verimine etkisi – sıcaklık: 55 °C, karıştırma hızı 600 rpm

4.3. Ak Toprak (Marn) Miktarının Biyodizel Verimine Etkisi

Yaptığımız bu çalışmada ayrıca heterojen katalizör miktarının, evsel atık ve kanola yağının dönüşümüne etkisi incelenmiştir. Bunun için, %1 NaOH (yağın kütlece ağırlığının), 55°C’de ve 6/1 alkol/yağ başlangıç molar oranında Ak toprak(Marn) ağırlık yüzdesi %0,05, 0,5 ile % 1 aralığında değiştirilmiştir.



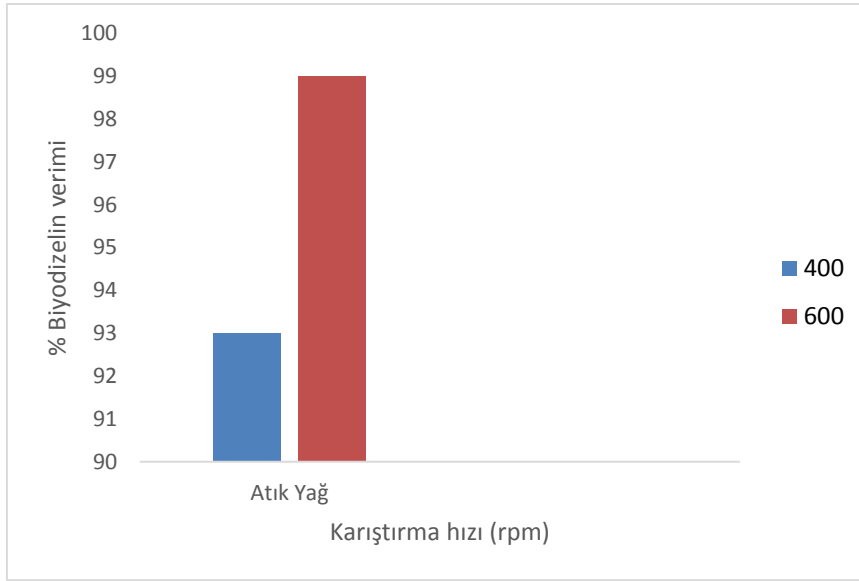
Şekil 4.4. Ak toprak (marn) miktarının biyodizel verimine etkisi – Sıcaklık : 55 °C, karıştırma hızı 600 rpm. NaOH: yağın ağırlıkça %1

Şekil 4.4’de görüldüğü gibi, sabit reaksiyon sıcaklığında, katalizör miktarı arttırıldığında, biyodizel veriminde hafif bir yükselme görülmüştür. Maksimum biyodizel verimi ağırlıkça %1 katalizör miktarında %99 olarak elde edilmiştir. Katalizör miktarı arttıkça reaksiyon ortamındaki aktif bölgelerin sayısı da artmaktadır. Buna bağlı olarak biyodizel verimi katalizör miktarı arttıkça artmaktadır. Ayrıca, Ak toprak(Marn) ağırlık oranı arttırıldığında atık yağdaki verim artışı Kanola yağına göre daha fazladır. Buna, Kanola yağındaki serbest yağ asit oranının atık yağa göre çok düşük olması ve kullandığımız Ak toprağın(Marn) bazik bir katalizör olarak atık yağdaki serbest yağı hızlı bir şekilde esterleştirmesi neden olmuş olabilir. Kanola yağı açısından bakıldığında, 1 saatlik gerçekleştirilen transesterifikasyon işleminin kullanılan Ak toprak miktarının arttırılması ile dengeye daha fazla yaklaştığı da düşünülebilir. Atık yağda ise durum esterleşmenin Kanola yağına göre yüksek olması , dolayısıyla Ak toprağın Kanola yağının tersine transesterleşmede yardımcı katalizör olmaktan ziyade esterleştirme tepkimesinde temel işlev gördüğünü düşünebiliriz.

4.4. Karıştırma Hızının Etkisi

Metil ester verimini etkileyen bir diğer parametre ise karıştırma hızıdır. Şekil 4.5’ de karıştırma hızının Ak toprak varlığında, verime etkisi görülmektedir. Karıştırma hızının artması ile verim artmaktadır. Bu sonucu destekler nitelikte Alcantara ve arkadaşları (2000) yaptıkları çalışmada, karıştırma hızının kritik bir faktör olduğunu düşünmüşleridir. Metanol: yağ molar oranı 7,5, sıcaklık 60 °C, katalizör % 1 sodyum metoksit iken karıştırma hızı 300 ve 600 rpm’ de yaptıkları çalışmada, 300 rpm ile 8 saatte elde edebildikleri verimi, 600 rpm

ile 2 saatten az bir sürede elde edebilmişlerdir. Oktar ve arkadaşları da [18] iyon değiştirici reçineler ile yaptıkları çalışmalarında 600 rpm karıştırma hızının uygun olduğuna karar vermişlerdir. Bu hızda, dış difüzyon direncinin etkisi incelenmiştir. Karıştırma hızının derecesi Reynolds sayısı (NRe) ile ifade edilir ve karıştırma hızı 600 rpm, $NRe > 1500$ olduğu durum için dış difüzyon direncinin olmadığı kabul edilmektedir [19].



Şekil 4.5. Karıştırma hızının biyodizel verimine etkisi– katalizör: ak toprak (marn), NaOH, karıştırma hızı 600 rpm, sıcaklık C^{055} , katalizör miktarı: yağın ağırlıkça %1

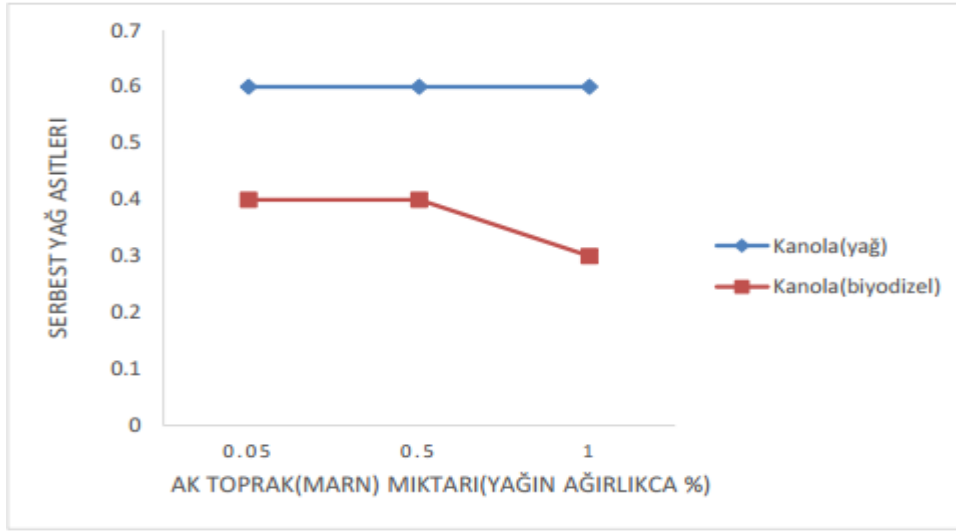
4.5. Tepkime Öncesi ve Sonrası Serbest Yağ Asidi Oranındaki Değişimin İncelenmesi

4.5.1. Serbest yağ asit değişimi

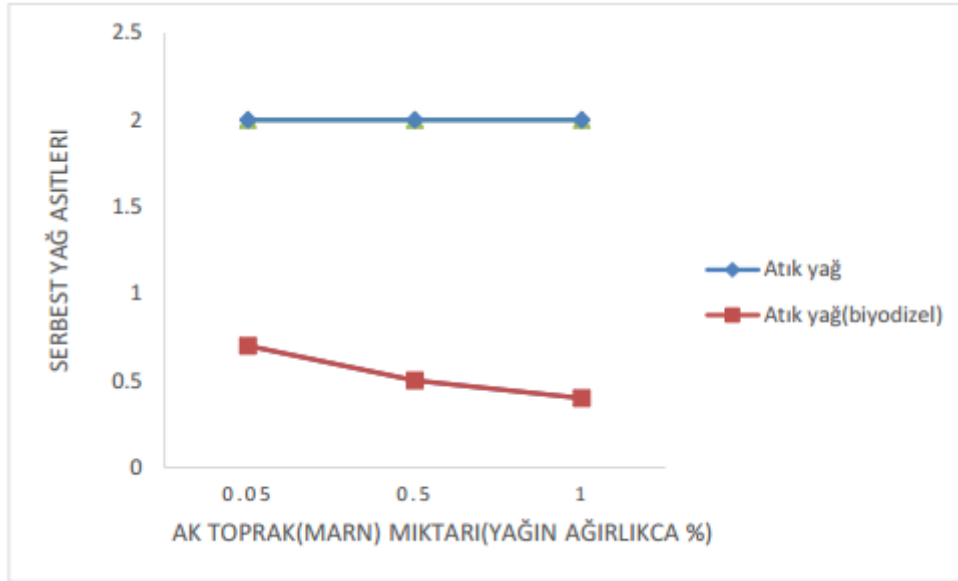
Şekil 4.6’de farklı oranlarda kullanılan Ak toprak miktarlarında Kanola yağından elde edilen biyodizeldeki serbest yağ asidi değişimi, Kanola yağı ile kıyaslanmaktadır. Görülmekte olduğu gibi %1 Ak toprak oranında serbest yağ asidindeki düşüş (diğer oranlardaki belirsiz değişime göre) daha fazladır. Şekil 4.7’de atık yağdan elde edilen biyodizeldeki serbest yağ asidi değişimine bakıldığında, Ak toprağın düşük ağırlık oranlarında bile etkin bir şekilde serbest yağ asit oranını en az 6 kat düşürdüğü görülmektedir. Atık yağın dönüşümü ve Kanola yağının dönüşümündeki farklılıklar, Ak toprağın bu iki farklı örnek için katalitik açıdan farklı işlev gördüğünün göstergesi olabilir.

Bu çalışmada çok düşük katalizör ağırlık oranında bile atık yağdan elde edilen biyodizelin serbest yağ asidi oranı ve işlem basamakları açısından diğer bazı çalışmalara bakıldığında

oldukça uygun olduğunu söyleyebiliriz. Örneğin, bizim yaptığımız tek basamaklı transesterleştirme-esterleştirme çalışmasından farklı olarak, Ramadhas ve arkadaşları, yüksek serbest yağ asidi içeren kauçuk tohumu yağından iki basamaklı işlem ile 45°C’de biyodizel üretimini çalışarak, ilk aşamada asit katalizli esterifikasyon ile serbest yağ asidi bileşimini % 2 nin altına düşürmüşler, ikinci aşamada ise transesterifikasyon tepkimesini gerçekleştirmişlerdir [28].



Şekil 4.6. Ak toprak(Marn) miktarının kanola yağında serbest yağ asidi değişimine etkisi– katalizör: NaOH, karıştırma hızı 600 rpm., sıcaklık C⁰55, katalizör miktarı: yağın ağırlıkça %1



Şekil 4.7. Ak toprak (marn) miktarının atık yağda serbest yağ asidi değişimine etkisi– katalizör: NaOH, karıştırma hızı 600 rpm., sıcaklık C⁰55. katalizör miktarı: yağın ağırlıkça %1

4.5.2. Üretilen biyodizelin yoğunluk, kinematik viskozite, parlama noktası, refraktif indeksinin TS EN 14214 standartları ile karşılaştırılması

Çizelge 4.1’de, bu çalışmada evsel atık yağdan ve kanola yağından elde edilen biyodizelin test edilen bazı yakıt özelliklerinin TS EN standardı ile kıyaslanması görülmektedir. Atık yağdan elde ettiğimiz biyodizel test ettiğimiz dört özellik açısından standartlara oldukça yakındır. Kıyaslama yapmak amaçlı olarak aynı şartlar altında serbest yağ asidi düşük olan Kanola yağından elde edilen biyodizel özellikleri de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. Üretilen biyodizelin yoğunluk, kinematik viskozite, parlama noktası, refraktif indeksinin TS EN 14214 standartları ile karşılaştırılması. katalizör: ak toprak (marn), NaOH, karıştırma hızı 600 rpm, sıcaklık C⁰55. katalizör miktarı: yağın ağırlıkça %1

Biyodizel	Atık yağ Biyodizeli	Kanola yağ Biyodizeli	TS EN 14214 Standartları
Yoğunluk (g/cm ³) 15 ⁰ C	840	830	845 max.
Viskozite (mm ² /s) 40 ⁰ C	3,8	3,6	5 max.
Refraktif İndeks (nD) 30 ⁰ C	1,472	1,435	1,425 min.
Parlama noktası ⁰ C	135	130	120 min.

5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Bu çalışmada tamamen izole edilmiş otoklav içinde, tek basamaklı olarak, ticari kanola yağından Ak toprak(Marn) varlığında ve olmadığı durumda ve daha sonra evsel bitkisel atık yağlardan, Ak toprak(Marn) kullanarak ve kullanmadan biyodizel üretilmiştir. Bu çalışmada amaç hidrotermal şartlar altında, atık yağdan üretilen biyodizelin verimine Ak toprağın(Marn) etkisini ve Ak toprağın, ticari kullanılmamış yağ ile atık yağ üzerindeki etkinliğini kıyaslamaktır. Aynı zamanda belirtilen şartlar altında elde edilen ürünün kalitesi de bazı yakıt standartları açısından incelenmiştir. Bunların yanı sıra, tepkime sıcaklığı, NaOH katalizör miktarı, Ak toprak ağırlık oranının etkisi ve karıştırma hızı gibi parametrelerin biyodizel verimi üzerine etkileri de incelenmiştir.

Yapılan çalışmanın sonucunda gerek NaOH gerekse NaOH+Ak toprak varlığında sıcaklığa bağlı biyodizel verimindeki değişim, bu iki farklı ortam için aynı optimum şartların geçerli olduğunun göstergesi olabilir. Kanola yağı için, 1/6 etanol: yağ oranı, % 1 NaOH (yağa göre ağırlıkça) ve %1 Ak toprak (Marn) (yağa göre ağırlıkça), 600 rpm karıştırma hızı ve 55°C sıcaklıkta en yüksek verim %96, aynı şartlar altında, atık yağ için ise en yüksek verim % 99 olarak tespit edilmiştir. Ak toprak kullanılmadığı durumda, aynı şartlar altında biyodizel verimi Kanola yağı için %93, atık yağ için % 90'dır. Atık yağın dönüşümünde Ak toprağın Kanola yağına göre daha etkili olması yüksek serbest yağ içeriğine bağlı olabilir. Ayrıca serbest yağ asidinin atık yağda, Kanola yağına göre çok daha düşük Ak toprak ağırlık oranında istenilen standartlara düşürülebileceği de tespit edilmiştir.

Deney sonrası yapılan analizlerde ise atık yağdan tek basamaklı olarak elde edilen ürünün, yoğunluk, kinematik viskozite, parlama noktası, refraktif indeksi gibi yakıt özellikleri açısından TS EN 14214 standartlarına oldukça yakın olduğu görülmüştür.

KAYNAKLAR

1. Özçimen D., Kardaşlar D., Çulcuoğlu E. ve Karaosmanoğlu F. (2000). “Biyomotorin Nedir?” III. *Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu*, İTÜ, İstanbul.
2. Demirbaş, A. (2005). “Biodiesel production from vegetable oil via catalytic and non catalytic supercritical methanol transesterification methods”. *Progress in Energy and Combustion Science*. 31, 466-487.
3. Zhang. Y., Dub. M.A.. McLean, D.D. and Kates, M. (2003). “Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment”. *Bioresource Technology*, 89, 1-16.
4. Karaosmanoğlu, F. (2002). “Türkiye için çevre dostu-yenilenebilir bir yakıt adayı: biyomotorin” *Ekojenerasyon Dünyası-Kojenerasyon Dergisi*. ICC1 2002 Özel Sayısı, 10, 50-56.
5. Acaroğlu, M. (2003). “*Biyomotorin Yakıtı*”, *Alternatif Enerji Kaynakları*, İstanbul: Atlas Yayın Dağıtım, 229-256.
6. Wedel, R.V. (1999). “*Technical handbook for Marine Biodiesel*”, National Renewable Energy Laboratory, San Francisco, USA, 1-5
7. Altın, R. (1998). “*Bitkisel yağların dizel motorlarında yakıt olarak kullanılmasının deneysel olarak incelenmesi*”, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 31-33, 82-154.
8. Keskin, A. (2000). “*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.
9. Altıparmak, D., Keskin, A., Yıldırım, H. ve Gürü, M. (2004). “Mısır Yağı Metil Esterinin Dizel Motorlarda Alternatif Yakıt Olarak Kullanımının Araştırılması”, 8. *Uluslararası Yanma Sempozyumu*, Ankara, 377-384.
10. Ma, F. and Hana, A.M. (1999). “Biodiesel Production: A Review”, *Bioresource Technology*, 70, 1-15.
11. Ulf, S., Sercheli, R. and Vargas, R.M. (1998). “Transesterification of Vegetable Oils: a Review”, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 9(3).
12. Freedman, B., Pryde, E.H. and Mounts T.L. (1984). “Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils,” *Journal of the American Oil Chemists’ Society*, 61(10), 1638–1643.
13. İnternet: URL: http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fnbb.org%2Fresources+reportsdatabase%2Freports%2Fgen%2F19961201_gen-162.pdf&date=2016-04-05, Son Erişim Tarihi: 04.02.2016.

14. Van Gerpen, V.J., Shanks, B., Pruszko, R., Clement, D. and Knothe, G. (2004). *“Basics of Biodiesel Production”*, Biodiesel Production Technology, 1-22.
15. Tyson, K.S. (2001). *“Biodiesel Handling and Use Guidelines”*, Report of National Renewable Energy Laboratory, 1-3.
16. Graboski, M.S. and McCormick, R.L. (1968). “Combustion of Fat and Vegetable Oil Derived Fuels In Diesel Engines”, *Pergamon*, 24,125-164.
17. Kavalov, B. and Peteves, S.D. (2004). *“Impacts of the increasing automotive Diesel consumption in the EU”*. European Communities, Petten, 6-13.
18. Canakci, M. and Gerpen, J.V. (2001). *“Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acid”*, Trans ASAE, 44(6), 1429-36.
19. Oktar, N., Özbay, N., Aydin, F. ve Tapan, N.A. (2012). Bazik amberlit reçineler varlığında transesterifikasyon reaksiyonu ve yüzölçümü ile optimizasyon. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 27(1), 71-79.
20. Srivastava, A. and Prasad, R. (2000). “Triglycerides-based diesel fuels”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 4, 111-133.
21. Hart, H., Craine, L.E., Hart, D.J., Hadad, C.M. and Kindler, N. (2007). *“Organische Chemie”*. 3. Baskı. German; Weinheim:Wiley-VCH, 400.
22. Kindler, N. (2007). *“Organische Chemie”*, Wiley-VCH, Weinheim; 380-381.
23. Oktar, N., Özbay, N., Aydin, F. ve Tapan, N.A. (2008). Esterification of free fatty acids in waste cooking oils (WCO): Role of ion-exchange resins. *Fuel*, 87, 1789-1798.
24. İnternet: URL:
<http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.populerbilim.com.tr%2Farsiv%2F11121201%2Fb07.htm&date=2016-04-05>, Son Erişim Tarihi: 04.02.2016.
25. Tomasevic, A.V. and Marinkovic, S.S. (2003). *“Methanolysis of used frying oils”*, Fuel Process Technology, 81, 1-6.
26. Diasakou, M., Louloudi, A. and Papayannakos, N. (1998). “Kinetics of the non-catalytic transesterification of soybean oil”, *Fuel*, 77(2), 1297-1302.
27. Tashtoush, M.G., Al Widyan, M.I. and Al Jarrah M.M. (2004). “Experimental study on evaluation and optimization of conversion of waste animal fat into biodiesel”, *Energy Conversion and Management*, 45, 2697-2711.
28. Ramadhas, A.S., Jayaraj, S. and Muraleedharan, C. (2005). “Biodiesel production from figh FFA rubber seed oil”, *Fuel*, 84, 335-340.

29. Bournay, L., Casanave, D., Delfort, B., Hillion, G. and Chodorge, J.A. (2005). "New heterogeneous process for biodiesel production : A way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants", *Catalysis Today*, 106, 190-192.
30. Değirmenbaşı, N. ve Boz, N. (2015). "Soya Yağı Metil Esterlerin Üretimi için Bazik Heterojen Katalizör Tasarımı", *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 3(1), 401-406.
31. Boz, N., Değirmenbaşı, N. ve Dilhan, M. (2009). "Kalyonc Biyokütleden Biyoyakıt Üretiminde Kalsiyum Oksit Destekli Katalizör Tasarımı ve Reaksiyon Çalışmaları". *GÜMMF Dergisi*, 24(3), 20-25.
32. Mushtaq, A., Khan, M.A., Zafar, M. and Shazia, S. (2012). "*Practical Handbook on Biodiesel Production and Properties*". Chemical Industries, 167.

EKLER

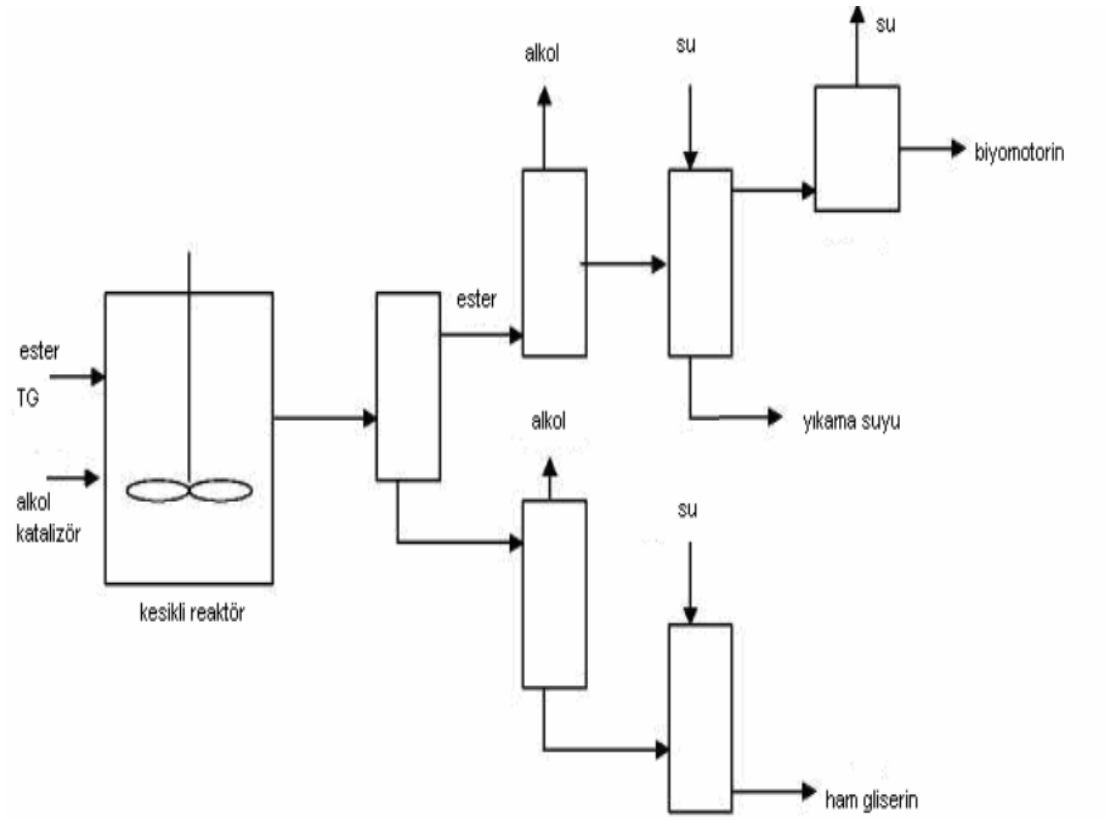
Ek-1. Biyodizeli Araçlarında Kullanım Garantisi Veren Firmalar

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

Ek-2. Yağ Asitlerinin Kimyasal Yapıları

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

Ek-3. Tipik Bir Sürekli Proses Akım Şemasıdır



Ek-4. TS EN 14214 Standardı

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

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : NAJAFOV, Bakhtiyar
Uyruğu : Azerbaycan
Doğum tarihi ve yeri : 18.08.1989, Zengilan/Azerbaycan
Medeni hali : Evli
Telefon : 0 (553) 211 77 76
e-mail : bakhtiyar.najafov@gazi.edu.tr



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /Kimya Mühendisliği	Devam Ediyor
Lisans	Bakü Devlet Üniversitesi/Kimya	2012
Lise	TET Gimnaziyası	2007

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
-	-	-

Yabancı Dil

İngilizce-Rusça-Azerice-Türkçe

Yayınlar

-

Hobiler

Yüzme, Gitar, Dans, Futbol



GAZİ GELECEKTİR..