

**TRANSESTERİFİKASYONLA BALIK YAĞI
METİL ESTERİ SENTEZİNİN
OPTİMİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hakan TÖTÖNCÜ

DANIŞMAN

Doç. Dr. Gölderen UYSAL AKKUŞ

İKİNCİ DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. Laçine AKSOY

KİMYA ANABİLİM DALI

Nisan,2013

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TRANSESTERİFİKASYONLA BALIK YAĞI METİL ESTERİ
SENTEZİNİN OPTİMİZASYONU

Hakan TÜTÜNCÜ

DANIŞMAN

Doç. Dr. Gülderen UYSAL AKKUŞ

İKİNCİ DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. Laçine AKSOY

KİMYA ANABİLİM DALI

Nisan, 2013

TEZ ONAY SAYFASI

Hakan TTNC tarafından hazırlanan ‘‘Transesterifikasyonla Balık Yağı Metil Esteri Sentezinin Optimizasyonu’’ adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve oğretim yönetmeliğini ilgili maddeleri uyarınca/...../..... tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Glderen UYSAL AKKUŞ

İkinci Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Laçine AKSOY

Başkan	: Prof. Dr. İbrahim Erol Fen Edebiyat Fakültesi	İmza
ye	: Doç. Dr. Glderen Uysal Akkuş Fen Edebiyat Fakültesi	İmza
ye	: Yrd. Doç. Dr. Laçine Aksoy Fen Edebiyat Fakültesi	İmza
ye	: Yrd. Doç. Dr. Fatih Aksoy Teknoloji Fakültesi	İmza
ye	: Yrd. Doç. Dr. Levent zcan Fen Edebiyat Fakültesi	İmza

Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun
...../...../..... tarih ve
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

.....
Prof. Dr. Mevlt DOğAN
Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI
Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

25/04/2013

İmza

Hakan Tütüncü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

TRANSESTERİFİKASYONLA BALIK YAĞI METİL ESTERİ SENTEZİNİN OPTİMİZASYONU

Hakan TÜTÜNCÜ

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Gülderen UYSAL AKKUŞ

İkinci Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Laçine AKSOY

Bu çalışmada içerisinde yüksek oranda serbest yağ asidi (FFA) bulunan balık yağından balık yağı metil esteri sentezlemek amaçlanmıştır.

Balık yağının yüksek serbest yağ asidi içeriğini düşürmek için balık yağı ilk olarak esterifikasyon reaksiyonuna tabi tutulmuştur. Farklı alkol ve asidik katalizör konsantrasyonları denenerek maksimum verime ulaşılmaya çalışılmıştır. %1 katalizör ve %40 alkol konsantrasyonu ile %93 verimle ürün elde edilmiştir. Elde edilen ürün farklı alkol ve bazik katalizör konsantrasyonlarında farklı sıcaklık ve sürelerde transesterifikasyon reaksiyonlarına sokulmuştur. Bu basamakta %20 alkol, %0.5 katalizör konsantrasyonunda, 60°C sıcaklıkta ve 120 dakika reaksiyon süresinde %89.44 verimle yağ asidi metil esteri üretilmiştir. Elde edilen metil esterinin temel yakıt özellikleri ölçülmüştür. Ölçülen bu özelliklerin ASTM ve EN-14214 standartlarına uygun olduğu görülmüştür.

2013, X + 69 sayfa

Anahtar Kelimeler: Transesterifikasyon, Biyodizel, Metil Ester, Serbest yağ asidi, Balık yağı.

ABSTRACT

M.Sc Thesis

FISH OIL METHYL ESTER SYNTHESIS OPTIMIZATION BY TRANSESTERIFICATION

Hakan TTNC

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Glderen Uysal Akkuş

2. Supervisor: Assis. Prof. Dr. Laçine AKSOY

In this study, higher levels of free fatty acids (FFA), which is applied to the fish oil esterification and transesterification reactions.

FFA levels in fish oil to reduce the esterification reaction, sulfuric acid and methanol are used in various proportions. FFA using catalyst 1% to 40% alcohol, 93% yield to give the product value of the six measured experiment. The product obtained is reacted NaOH catalyzed transesterification. Transesterification reaction temperature, time, amount of catalyst and alcohol were synthesized by changing the optimum conditions for fish oil methyl ester. Methanol was 20%, the catalyst concentration 0.5%, temperature 60 °C reaction time was 120 minutes, 89.44% yield conditions produced fatty acid methyl ester. The resulting methyl ester some important fuel properties were measured. These features are measured in accordance with ASTM D6751 and EN-14214 standards observed.

2013, X + 69 pages

Key Words: Transesterification, Biodiesel, Methyl ester, Free fatty acids, Fish oil.

TEŐEKKÖR

Bu araştırmanın konusu, deneysel çalışmaların yönlendirilmesi, sonuçların değerlendirilmesi ve yazımı aşamasında yapmış olduğu büyük katkılarından dolayı tez danışmanlarım sayın Doç. Dr Glderen UYSAL AKKUŞ ve sayın Yrd. Doç. Dr. Laçine AKSOY'a sonsuz saygı ve Őükranlarımı sunarım. Ayrıca tez çalışmam süresince yardımlarını esirgemeyen hocalarıma ve her konuda öneri ve eleştirileriyle hep yanımda olan değerli aileme teŐekkr ederim.

Bu araştırma boyunca manevi desteklerinden dolayı kuzenim Melike TEKİN'e teŐekkr ederim.

Hakan TTNC
AFYONKARAHİSAR, 2013

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
RESİMLER DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ	4
2.1 Yağlar.....	4
2.1.1 Yağ Asitleri.....	4
2.1.1.1 Doymuş Yağ Asitleri.....	5
2.1.1.2 Doymamış Yağ Asitleri.....	6
2.1.1.3. Gliserin	6
2.1.1.4 Mono- Di- ve Trigliseridler	7
2.1.2 Nötral Yağlar.....	8
2.1.2.1 Nötral Yağların Fiziksel Özellikleri.....	8
2.1.2.2 Nötral Yağların Kimyasal Özellikleri	9
2.2 Biyodizel	10
2.2.1 Biyodizelin Tarihsel Gelişimi	11
2.2.2 Biyodizelin Diğer Yakıt Türlerine Göre Üstünlükleri.....	11
2.2.3 Biyodizel Standartları	12
2.2.3.1 EN 14214.....	13
2.2.3.2 EN 14213.....	13
2.2.3.3 EN 590.....	13
2.2.4 Biyodizelin Özellikleri.....	17
2.2.4.1 Soğukta Akış Özellikleri:	17
2.2.4.2 Motor Performansı ile İlgili Özellikler.....	18
2.2.4.3 Korozyona Ait Özellikler	19
2.2.4.4 Kararlılık.....	20

2.2.5 Dünyada Biyodizel Üretimi ve Uygulamaları.....	22
2.2.5.1 AB’de Uygulanan Biyoyakıt Politikaları	22
2.2.5.2 Ülkemizde Biyodizel.....	24
2.2.6 Türkiye’de Biyodizel Kullanımına İlişkin Kısıtlamalar	27
2.3 Biyodizel Üretim Yöntemleri.....	27
2.3.1 Seyreltme Yöntemi	27
2.3.2 Mikroemülsiyonlar	28
2.3.3 Piroliz.....	28
2.3.4 Transesterifikasyon Reaksiyonları	28
2.3.4.1 Transesterifikasyonu Etkileyen Parametreler	31
2.4 Literatürde Yer Alan Diğer Çalışmalar.....	34
3. MATERYAL ve METOT	40
3.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler	40
3.2 Deney Düzenegi	42
3.2.1 Transesterifikasyon Reaksiyonu için Yağın Ön Hazırlığı	42
3.2.2 Transesterifikasyon reaksiyonu	43
3.2.2.1 Metil alkol oranının optimizasyonu	44
3.2.2.2 Katalizör Konsantrasyonun Optimizasyonu	44
3.2.2.3 Reaksiyon Sıcaklığının Optimizasyonu	45
3.2.2.4 Reaksiyon Süresinin Optimizasyonu.....	45
3.3 Balık Yağı Metil Esterin Özellikleri.....	45
3.3.1 Kinematik viskozite	46
3.3.2 Yoğunluk.....	47
3.3.3 Su içeriği	47
3.3.4. Isıl Değer.....	48
4. BULGULAR	49
4.1 Balık yağı serbest yağ asidi (FFA) içeriği.....	49
4.2 Balık Yağına Uygulanan Ön İşlemin Etkileri	49
4.3 Alkol oranının verim üzerine etkisi	51
4.4 Katalizör Konsantrasyonun verim üzerine etkisi	51
4.5 Reaksiyon Sıcaklığının Optimizasyonu	52
4.6 Reaksiyon Süresinin Optimizasyonu	53
4.7 Balık yağı biodizel özellikleri	54
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	56

6. KAYNAKLAR.....	62
ÖZGEÇMİŞ.....	69

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

HCl	Hidroklorik asit
NaOH	Sodyum Hidroksit
KOH	Potasyum Hidroksit
CH ₃ OH	Metil Alkol
H ₂ SO ₄	Sülfürik asit
kJ	Kilojoule
NO _x	Azot oksit
CO	Karbonmonoksit
CO ₂	Karbodioksit
SO ₂	Kükürtdioksit

Kısaltmalar

EN	European Standard Norme (Avrupa Standardı Normu)
ASTM	American Society for Testing and Material (Amerikan Malzeme Ve Test Derneği)
DIN	Deutschland Industrial Norm (Almanya Sanayi Normu)
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
AB	Avrupa Birliği
CFPP	Cold Filter Plugging Point (Soğukta filtre tıkanma noktası)
CP	Cloud Point (Bulutlanma noktası)
PP	Pour Point (Akma noktası)
TSE	Türkiye Standartları Enstitüsü
DPT	Devlet Planlama Teşkilatı
EPDK	Enerji Piyasası Düzenleme Kurulu
FFA	Free Fatty Acid (Serbest Yağ asidi)
MeOH	Metil Alkol
PM	Partikül Madde

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Mono-di-trigliseridlerin açık formülleri	7
Şekil 2.2 Basit ve karışık gliserid açık formülleri	7
Şekil 2.3 Trigliserid oluşumu reaksiyonu	8
Şekil 2.4 Trigliseridlerin hidroliz reaksiyonu	9
Şekil 2.5 Hidrojenleme tepkimesi	9
Şekil 2.6 Halojenleme Tepkimesi.....	10
Şekil 2.7 Stearinin KOH ile potasyum stearat ve gliserine ayrışması	10
Şekil 2.8 Ülkemizde biyodizel üretimi	26
Şekil 2.9 Trigliserit ve alkolden katalizör varlığında yağ asidi metil esteri sentezi.....	29
Şekil 2.10 Serbest yağ asidinin alkol ile monoester ve suya dönüşüm reaksiyonu.....	30
Şekil 2.11 1 mol trigliserit ve 3 mol alkolden tranesterifikasyonla biyodizel eldesi . . .	32
Şekil 4.1 Farklı metil alkol ve katalizör miktarlarının ürün FFA değeri üzerine etkisi.	50
Şekil 4.2 Metil ester dönüşüm verimliliği üzerinde yağ oranı metanol etkisi	51
Şekil 4.3 Metil ester dönüşüm verimliliği üzerinde katalizör konsantrasyonunun etkisi	52
Şekil 4.4 Metil ester dönüşüm verimi üzerine sıcaklığın etkisi	53
Şekil 4.5 Reaksiyon süresinin metil ester dönüşüm verimi üzerine etkisi.....	54

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1 Hayvansal ve bitkisel yağlarda en çok bulunan başlıca doymuş yağ asitleri	5
Çizelge 2.2 Doğada çok bulunan doymamış yağ asitleri.....	6
Çizelge 2.3 EN 14214 standartlarına göre dizel motorlar için yağ asit metil ester biyodizel standartları	14
Çizelge 2.4 TS EN 14213 standartlarına göre genel özellikler ve deney yöntemleri....	15
Çizelge 2.5 EN 590 dizel yakıtı standartları.....	16
Çizelge 3.1 Kullanılan metanolün özellikleri.....	40
Çizelge 3.2 Kullanılan NaOH'ın özellikleri.....	41
Çizelge 4.1 Farklı katalizör ve metil alkol miktarlarında elde edilen FFA değerleri ile ürün verimleri.....	50
Çizelge 4.2 Balık yağı metil esterin yakıt özellikleri ve bu özelliklerin ASTM D6751 ve EN-14214 standartları.....	55

RESİMLER DİZİNİ

	Sayfa
Resim 3.1 Deney düzeneği	42
Resim 3.2 Ayırma hunisine alınmış balık yağ metil esteri gliserin karışımı ve ayrılmış hali.....	43
Resim 3.3 Yıkama işlemi ile fazların ayrılmasından sonra kaynatma işlemi.....	44
Resim 3.4 Engler Viskozimetresi.....	46
Resim 3.5 Kem Kyoto marka DA-130N model cihaz.....	47
Resim 3.6 Kem Kyoto Electronics marka MKC-501 model cihaz.....	47
Resim 3.7 IKA kalorimetre cihazı.....	48

1. GİRİŞ

Enerji insanoğlunun ihtiyaçlarını karşılamada gerekli olan en önemli olgudur. Enerji ihtiyacının bir sorun olmaya başlamasıyla birlikte önemi giderek artmaktadır. Bugün kullandığımız kömür, doğalgaz, petrol gibi enerji kaynakları yenilenebilir olmadığından birçoğu bir süre sonra tükenme riskiyle karşı karşıyadır. İnsanoğlunun hayatını idame ettirebilmesi için alternatif enerji kaynakları bulması gerekmektedir (Behçet 2012, Oğuz 2004).

Günümüz geleneksel olarak bilinen ve en çok kullanılan enerji kaynaklarının bitme riskinin arttığı bir dönemdir. Geçtiğimiz yıllarda özellikle fosil kökenli enerji kaynaklarında, gerek nüfus artışı ve bunun doğal sonucu olan hızlı kentleşme, gerekse hızlı sanayileşme ve bilinçsiz tüketim yüzünden hızlı azalma olduğu görülmektedir. Yenilenemez enerji kaynaklarının çoğunluğunun yakında tükenmesi beklenmektedir. Bunlar çevre için büyük ve geri dönüşü olmayan tehlikeler yaratmakta, artan ihtiyacı ve gelişen teknolojiyi karşılamakta yetersiz kalmaktadır. Petrole bağımlılığın azaltılması ve ekolojik dengelerin korunması için mevcut enerji kaynaklarının etkin ve verimli kullanılması gerekmektedir (Ölçüm 2006).

Geleceğin yakıt seçimini belirleyen en önemli etkenlerin başında, rezerv durumlarının yanı sıra, yakıtın maliyet düşüklüğü ile fiziksel ve kimyasal özelliklerinin uygunluğu gelmektedir. Bununla birlikte, yakıtın yanması sonucu oluşan emisyonların insan ve çevre sağlığı üzerindeki etkileri de alternatif yakıtın türünü belirlemede belirgin bir faktör olacaktır. Günümüzde yeni ve geri dönüşümlü enerji kaynaklarının çeşitliliği artmaktadır, Bunların bir kısmı ekonomik avantaj sağlamaktadır. Bir kısmı üzerinde de maliyet analizleri yapılmakta ve yeni enerji kaynakları ortaya çıkmaktadır (Artukoğlu 2006). Enerji ihtiyacını karşılayacak kaynakların en önemlileri arasında su, güneş, rüzgar enerjisi ve biyoyakıtlar gösterilmektedir. Biyodizel hayvansal ve bitkisel yağlardan üretilen dizel yakıt türevidir (Atadashi *et al.* 2011).

Bitkisel ve hayvansal yağlar, yağ asitleri ile gliserinden meydana gelmişlerdir. Tüm yağlardaki gliserin yapısı sabittir, yağların birbirinden farkı, içerdikleri yağ asitlerinden kaynaklanmaktadır. Yağların yapısındaki yağ asitlerinin karbon zinciri uzunluğu ve çift

bağların sayısı değişkendir (Kalaycıoğlu ve Serpek 2010).

Yağlar vizkoziteleri, eksik yanmaları, motor üzerinde karbon birikimine neden olmaları sebebiyle doğrudan yakıt olarak kullanılmamaktadır. Yağların yakıt olarak kullanılabilmesi için modifiye edilmeleri gerekmektedir. Yağların yakıt olarak kullanılabilmeleri için mikro-emülsiyon, piroliz ve transesterifikasyon gibi yöntemler uygulanmaktadır. Bu yöntemler arasında ise transesterifikasyon en önemli olanıdır (Enweremadu 2009).

Transesterifikasyon reaksiyonunda bitkisel ve hayvansal yağ alkolle reaksiyona sokularak biyodizel oluşmaktadır. Alkol olarak genellikle metanol veya etanol kullanılmaktadır. Polar olması, en kısa zincirli alkol olması, trigliseritlerle kolay reaksiyon vermesi sebebiyle genellikle metanol kullanılır (Shailendra *et al.* 2008).

Transesterifikasyon reaksiyonu, katalizörlü veya katalizörsüz olarak gerçekleşmektedir. Katalizör kullanılarak yapılan transesterifikasyonlar, alkali katalizli, asit katalizli, hem asidik hem bazik katalizörün kullanıldığı iki basamaklı, enzim katalizli olarak gerçekleşmektedir. Bitkisel veya hayvansal yağdaki serbest yağ asidi oranı %1'den fazla olduğu durumlarda biyodizel üretmek için asit katalizör tercih edilir. Transesterifikasyon reaksiyonlarında asidik katalizör olarak hidroklorik asit (HCl), sülfürik asit (H₂SO₄), sülfonik asit (RSO₃H) kullanılır (Nakpong *et al.* 2010).

Serbest yağ asidi içeriği az olan yağlardan yakıt elde etmek için baz katalizli reaksiyon tercih edilmektedir. Sodyum hidroksit (NaOH) veya potasyum hidroksit (KOH) en çok tercih edilen bazik katalizörlerdir. Bu süreçte yakıt elde etmek için reaksiyonda önce alkoksi üretmek gerekir (Marchetti *et al.* 2007).

14 Kasım 2000 tarihli Avrupa yasasının hayvansal yağların hayvansal gıdalarda kullanımını yasaklamasıyla birlikte, hayvansal yağların biyoyakıt olarak kullanımı artmıştır (Kerihuel 2006). Hayvansal yağ olarak sığır, domuz ve balık yağı biyodizel üretimi için hammadde olarak araştırılan yağlardan başlıcalarıdır (Jeong *et al.* 2009).

Bu çalışmada içerisinde yüksek oranda serbest yağ asidi (SYA) olan balık yağına esterifikasyon ve transesterifikasyon reaksiyonları uygulanmıştır. Esterifikasyonda sülfürik asit katalizörlüğünde FFA değerleri düşürülmüş maksimum verimde elde edilen ürün bazık katalizörle reaksiyona sokulmuştur. Transesterifikasyonla reaksiyonunda sıcaklık, zaman, katalizör ve alkol miktarı değiştirilerek optimum koşularda balık yağı metil esteri sentezlenmiştir. Sentezlenen metil esterinin özellikleri llmştir.

2.LİTERATÜR BİLGİLERİ

2.1 Yağlar

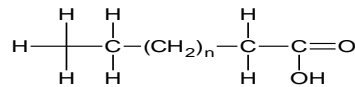
Yağlar canlı organizmaların en önemli enerji kaynaklarından biri olup hayvansal veya bitkisel dokularda bol bulunan önemli bir madde grubudur. Suda çözünmezler, ancak eter, benzen, kloroform gibi organik çözücülerle çözünebilirler. Yağ asitlerinin esteridirler veya esterleşebilirler. Canlı organizmalar tarafından kullanılabilirler.

Yağlar önemli depo yakıt maddeleridir. Bundan başka bazı vitaminler ve hormonların biyosentezinde ana maddeyi oluşturan öncü madde olarak gereklidir. Ayrıca yağda eriyen vitaminlerin (A,D,E,K) hedef doku ve organlara taşınması için gereklidir. Membran komponenti olan yağlar, organizmayı ısı, ışık ve fiziksel etkilerden korur. Yağlar biyolojik yönden zayıf bağlarla proteinlere bağlanarak lipoproteinleri; karbonhidratlara bağlanarak glukolipidleri oluştururlar. Lipidlerin hayvansal dokularda dağılımı farklıdır. Yağ deposu dokularda ve kemik iliğinde %80 yumurta ve beyinde %7.5-30 lipid deposu olmayan dokularda %1-10 bulunur (Sözbilir 2008).

2.1.1 Yağ asitleri

Yağ asitleri genel olarak çift karbon sayılı, cis konfigürasyonda, dallanmamış ve düz zincirli monokarboksilik asitlerdir. Az olmakla birlikte doğada trans konfigürasyonda tek karbon sayılı ve dallanmış yağ asitleri ile siklik yağ asitleri de bulunmaktadır.

Yağ asitlerindeki karbon sayısı 2-34 arasında değişmektedir. Yağ asidi molekülünde karbon sayısı 6 dan az ise kısa, 6-10 arasında ise orta ve 12 ve daha fazla ise uzun zincirli yağ asidi olarak tekrar bir alt gruplandırma oluşturulabilir. Yağ asitleri doğal sıvı ve katı yağlar içerisinde esterler halinde bulunurlar (Sözbilir 2008). Yağ asitleri yapısında çift bağ taşıyıp çift bağ taşımamasına göre doymuş yağ asitleri veya doymamış yağ asitleri olarak sınıflandırılırlar.



Yağ Asitlerinin Genel Yapısı

2.1.1.1 Doymuş Yağ asitleri

Genel formülleri $C_nH_{2n}O_2$ veya $C_nH_{2n+1}COOH$ veya $R-COOH$ tır. Doymuş yağ asitlerindeki hidrokarbon zinciri; ana omurgalarını oluşturan tek bağlar kendi etraflarında serbestçe hareket edebildiklerinden esnek bir yapıya sahiptirler. Bu nedenle de çok fazla konformasyona sahiptirler. Karbon sayısı düşük olan (10'a kadar) yağ asitleri oda sıcaklığında sıvı ve uçucudur. Daha fazla sayıda karbona sahip olanlar (12:0 ve daha büyük zincirli doymuş yağ asitleri) vücut sıcaklığında katıdır. Bunların erime noktaları molekül ağırlığının artması ile yükselir (Turhan 2006). Çizelge 2.1'de doymuş yağ asitleri kapalı ve açık formülleri ile gösterilmiştir.

Çizelge 2.1 Hayvansal ve bitkisel yağlarda çok bulunan başlıca doymuş yağ asitleri

Doymuş Yağ Asidi Adı	Kapalı Formül	Açık Formül
Asetik Asit	$C_2H_4O_2$	CH_3COOH
Propiyonik Asit	$C_3H_6O_2$	CH_3CH_2COOH
Bütirik Asit	$C_4H_8O_2$	$CH_3(CH_2)_2COOH$
Kaproik Asit	$C_6H_{12}O_2$	$CH_3(CH_2)_4COOH$
Kaprilik Asit	$C_8H_{16}O_2$	$CH_3(CH_2)_6COOH$
Kaprik Asit	$C_{10}H_{20}O_2$	$CH_3(CH_2)_8COOH$
Laurik Asit	$C_{12}H_{24}O_2$	$CH_3(CH_2)_{10}COOH$
Miristik Asit	$C_{14}H_{28}O_2$	$CH_3(CH_2)_{12}COOH$
Palmitik Asit	$C_{16}H_{32}O_2$	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$
Stearik Asit	$C_{18}H_{36}O_2$	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$
Araşidik Asit	$C_{20}H_{40}O_2$	$CH_3(CH_2)_{18}COOH$
Behenik Asit	$C_{22}H_{44}O_2$	$CH_3(CH_2)_{20}COOH$
Lignoserik Asit	$C_{24}H_{48}O_2$	$CH_3(CH_2)_{22}COOH$
Serotik Asit	$C_{26}H_{52}O_2$	$CH_3(CH_2)_{24}COOH$
Montanik Asit	$C_{28}H_{56}O_2$	$CH_3(CH_2)_{26}COOH$

2.1.1.2 Doymamış Yağ Asitleri

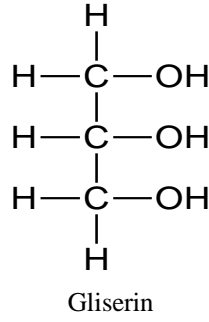
Doymamış yağ asitleri çiftli bağlara sahiptirler. Özellikle gelişmiş bitkiler ile soğuk iklimlerde yaşayan hayvanlarda doymamış yağ asidi sayısı daha fazladır. Doymamış yağ asitleri kolaylıkla okside olabilirler. Çift bağ sayısının artması oksidasyonu kolaylaştırmaktadır. Oleik asit doğada en yaygın bulunan yağ asididir. Bilinen tüm doğal yağların ve fosfolipidlerin hepsinde oleik asit saptanmıştır. Hayvansal yağlarda en çok bulunan doymamış yağ asitleri palmitoleik, oleik, linoleik ve araşidonik asitlerdir. Doymamış yağ asitlerinin hepsi oda sıcaklığında sıvıdır, uçucu değildir ve suda da erimezler, çözünmeleri için organik çözücüler kullanılır (Fidancı 2012). Çizelge 2.2’de doymamış yağ asitleri kapalı ve açık formülleri ile gösterilmiştir.

Çizelge 2.2 Doğada çok bulunan doymamış yağ asitleri

Doymamış Yağ Asidi Adı	Kapalı Formül	Açık Formül
Palmitoleik Asit	$C_{16}H_{30}O_2$	$CH_3(CH_2)_5CH=CH(CH_2)_7COOH$
Oleik Asit	$C_{18}H_{34}O_2$	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$
Linoleik Asit	$C_{18}H_{32}O_2$	$CH_3(CH_2)_4CH=CHCH_2CH=CH(CH_2)_7COOH$
α -Linoleik Asit	$C_{18}H_{30}O_2$	$CH_3CH_2CH=CHCH_2CH=CHCH_2CH=CH(CH_2)_7COOH$
Araşidonik Asit	$C_{20}H_{32}O_2$	$CH_3(CH_2)_4CH=CH_3CH_2CH=CHCH_2CH=CHCH_2CH=CH(CH_2)_3COOH$

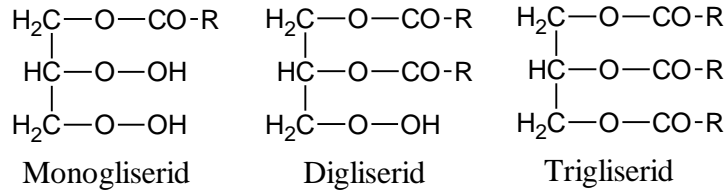
2.1.1.3. Gliserin

Gliserin bir diğer adı ile gliserol, üç hidroksi grubu taşıyan bir alkol olup tatlı, yüksek vizkoziteli ve sıvı fazdadır. Su ve etil alkolle her oranda karışabilir. Eter, kloroform ve benzende çözünmez. Gliserin birçok madde için çok iyi bir çözücüdür. Su çekici ve nemlendiriciliğiyle kozmetik ve ilaç sektöründe kullanılmaktadır. Yağ asitleri ile esterleşerek nötral yağları oluştururlar (Fidancı 2012). Gliserin yapısı şekilde gösterilmiştir.



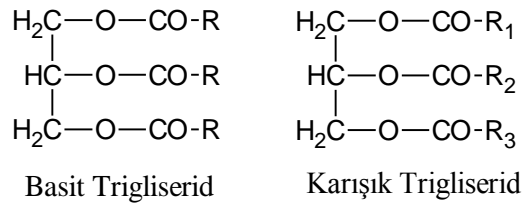
2.1.1.4 Mono- Di- ve Trigliseridler

Yağ asitlerinin gliserin ile oluşturduğu estere gliserid veya açilgliserol adı verilir. Gliserinin bir alkol grubu bir molekül yağ asiti ile esterleşirse monogliserid meydana gelir. Gliserinin iki alkol grubu, iki molekül yağ asiti ile esterleştiğinde ise digliserid oluşur. Gliserin'in üç alkol grubu da üç yağ asiti ile esterleşirse trigliseridler meydana gelir. Çeşitli kaynaklardan gelen yağları oluşturan gliseridler farklı olduğundan bu yağlarda birbirinden farklıdır. Yağları meydana getiren gliseridlerdeki yağ asitleri de birbirinin aynı veya farklı olabilirler (Turhan 2006, Can 1999). Şekil 2.1 ve 2.3'de mono,di,tri gliserid oluşumu gösterilmiştir (Can 1999).



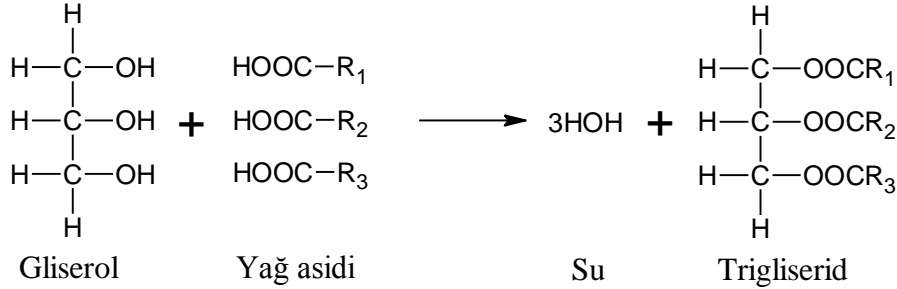
Şekil 2.1 Mono-di-trigliseridlerin açık formülleri

Gliserid oluşturmak üzere gliserin'e esterleşen yağ asitleri birbirinden farklı ise, karışık gliseridler meydana gelir. Şekil 2.2'de basit ve karışık gliserid yapıları gösterilmiştir. Bir gliseridin karışık gliserid olabilmesi için taşıdığı yağ asitlerinden sadece ikisinin farklı olması dahi yeterlidir.



Şekil 2.2 Basit ve karışık gliserid açık formülleri

Trigliseridler bitki ve hayvan hücrelerinde en fazla depo edilen ve en çok rastlanan lipid türüdür. Digliseridler ve monogliseridlere de doğada rastlanır fakat miktarları azdır. Trigliseritler, enerjisi en yüksek yakıtlardır. Bir gramının yanması 9.3 kalori enerji sağlar. Bu enerji, protein ve karbonhidratlarda bulunan enerjinin yaklaşık iki katıdır.



Şekil 2.3 Trigliserid oluşumu reaksiyonu

Trigliseridlerin önemli görevlerinden biri de hücre zarının yapısına katılmasıdır. Hücre zarının yapısına katılan bu yağlar yapının esnekliğini arttırmaları ve yağda eriyen vitaminlerin (A, D, E, K) hücre içine alınmasını kolaylaştırmaktadır (Hacıkadıroğlu 2007).

2.1.2 Nötral Yağlar

2.1.2.1 Nötral Yağların Fiziksel Özellikleri

Yağların fiziksel özellikleri büyük ölçüde yapılarında bulunan yağ asitleri ile ilişkilidir. Kısa zincirli yağ asitlerini taşıyan yağlar suda az da olsa çözünürler. Uzun zincirli yağ asitlerini taşıyanlar ise çözünmezler. Öte yandan tüm yağlar, eter, kloroform ve benzolde çözünürler, bunların sıcak hallerinde daha da çok çözünürler. Yağların özgül ağırlığı, suyunkinden daha düşüktür. Onun içindir ki su ve yağlar karıştırıldığında yağlar üstte yer alır. Yağların erime noktaları, kapsadıkları yağ asitlerinin erime noktalarından daha yüksektir (Turhan 2006).

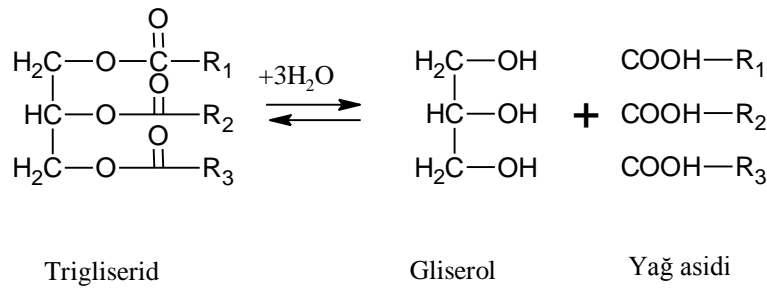
Doymuş uzun zincirli yağ asitlerinin yer aldığı gliseridler, yüksek erime noktasına, doymamış yağ asitlerinin yer aldığı gliseridler ise düşük erime noktasına sahiptirler. Saf gliseridler, renksiz, kokusuz, tatsız maddelerdir. Bir gliseritde renk, tat ve koku

varsa bunlar gliseride karışmış yabancı maddelerden ileri gelir (Ası 1996).

2.1.2.2 Nötral Yağların Kimyasal Özellikleri

Hidroliz

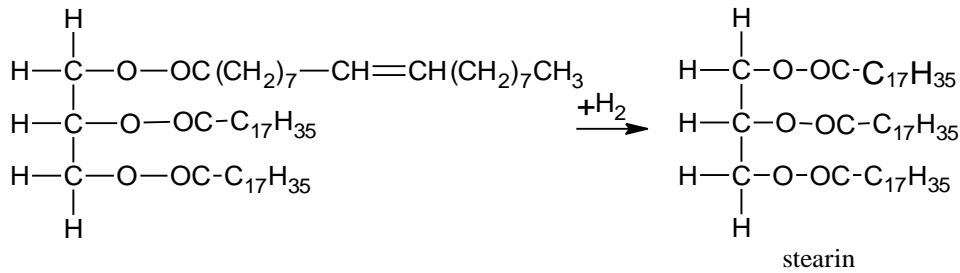
Yağlar ya yüksek basınç altında su ile, ya asitlerle kaynatılarak ya da belli enzimlerin, örneğin lipaz'ın katalitik etkisiyle hidrolize olurlar. Bu reaksiyonda 1 molekül gliserid 3 molekül su ile reaksiyona girerek, 3 molekül yağ asidi ve 1 molekül gliserin oluşur. Yağların hidrolizi için katalizör ya da enzim gereklidir. Katalizörün kullanıldığı hidrolizde ortamdaki su sıcaklığı, serbest yağ asidi miktarı ve yağda çözünen su oranı önemlidir. Enzimatik hidrolizde ortamda su bulunması şart olmakla birlikte enzim de gerekmektedir (Tokay 2009). Trigliseridlerin hidroliz reaksiyonu Şekil 2.4' de gösterilmiştir (Danışman 2008).



Şekil 2.4 Trigliseridlerin Hidroliz Reaksiyonu

Hidrojenizasyon

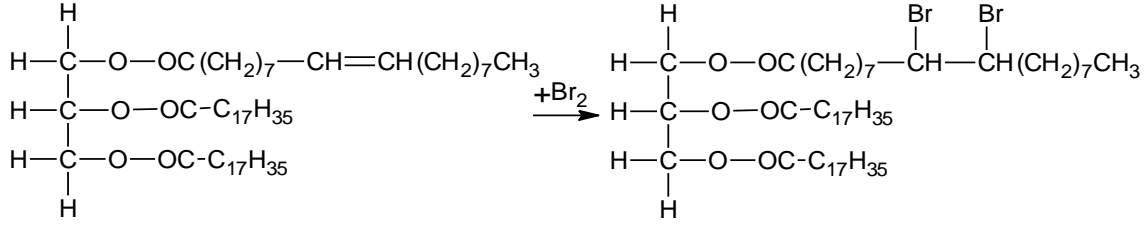
Doymamış yağ asitlerinin yapısında yer alan çiftli bağların platin, nikel veya bakır katalizörü varlığında hidrojenle doyurulması olayıdır. Hidrojenizasyondan ticarete margarin yağlarının elde edilmesinde yararlanılmaktadır (Danışman 2008).



Şekil 2.5 Hidrojenleme Tepkimesi

Halojenlenme

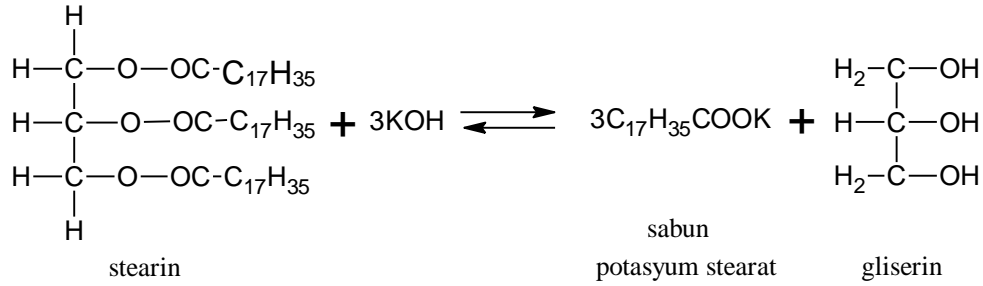
Doymamış yağ asitlerinin yapısındaki çift bağın flor, klor, brom, iyot gibi halojenlerden biri ile doyurulmasıdır. Oleik aside Br₂ katılması şekil 2.6’da gösterilmiştir.



Şekil 2.6 Halojenleme Tepkimesi

Sabunlaşma

Yağlar kuvvetli bazlarla kaynatılırlarsa, sabun ve gliserine ayrışırlar. Bu olaya sabunlaşma denir. Stearinin KOH ile kaynatılması sonucu sabun ve gliserin oluşumu şekil 2.7’de gösterilmiştir.



Şekil 2.7 Stearinin KOH ile potasyum stearat ve gliserine ayrışması

Yağın baz katalizörlü reaksiyonunda serbest yağ asidi ve suyun varlığı sabunlaşmaya, katalizörün tükenmesi ve katalizör aktifliğinin düşmesine neden olur. Sabunlar, sert sularda kullanıldıklarında suda çözünmeyen kalsiyum ve magnezyum tuzları haline dönüştürülürler ve tortu oluştururlar (Altun ve Öner 2010).

2.2 Biyodizel

Biyodizel yağlı bitkilerden elde edilen yağların veya hayvansal yağların bir katalizör eşliğinde genellikle metanol veya etanol ile reaksiyona sokulması sonucunda elde edilen yakıt türüdür. Biodizel ASTM tarafından uzun zincirli bitkisel ve hayvansal yağlardan türeyen mono alki ester yapısında olup B100 olarak gösterilir” şeklinde tanımlanır

(Hoekman and Robbins 2012).

2.2.1 Biyodizelin tarihsel gelişimi

Dizel motoru Rudolf Diesel (1858-1913) tarafından bulunmuş ve ilk kez 10 Ağustos 1893'te Ausburg-Almanya'da denemesini gerçekleştirmiştir. Daha sonra 1898 yılında Paris Dünya Fuarında yer fıstığı yağını yakıt olarak kullanarak motorunu sergilemiştir (Karaosmanoğlu 2008). 1937 yılında Belçikada yer fıstığı yağı metil esterinin dizel yakıtı alternatif bir yakıt olabileceği belirtilen rapor yayımlanmıştır.

1990'lı yıllarda Ar-Ge çalışmalarına ve biyodizelin ilk ticari uygulamalarına başlanmıştır. İlk biyodizel üretimi 1988 yılında, 500 ton/yıl kapasite ile bir çiftçi kooperatifince, ilk endüstriyel ölçekteki biyodizel üretimi de, 10000 ton/yıl kapasite ile Avusturya'da gerçekleştirilmiştir (Karaosmanoğlu 2002).

2002 yılında Avrupa Birliği (AB) ve Amerikan standartlarının hazırlanmasıyla biyodizelin ticari uygulamaları artmıştır. Zaman zaman ortaya çıkan petrol darboğazları sırasında bitkisel yağların yakıt olarak kullanımı gündeme gelmişse de konuya ilişkin bilimsel çalışmalar 1970'lerdeki petrol krizi ile birlikte yoğunlaşmıştır (Kaya 2007).

Amerika Birleşik Devletleri (ABD)'de bitkisel yağların dizel yakıt alternatifi olabirliği üzerine yapılan çalışmalar hem üniversite ve araştırma enstitülerinde hem de John Deere, International Harvester, Caterpillar ve Perkins gibi motor üreten büyük firmalar tarafından 1981-1982 yıllarından itibaren süregelenmektedir (İçingür 1992).

2.2.2 Biyodizelin Diğer Yakıt Türlerine Göre Üstünlükleri

Biyodizel orta uzunlukta C16-C18 yağ asidi zincirlerini içeren metil veya etil ester tipi bir yakıttır. Oksijene zincir yapısı biyodizeli, petrol kökenli motorinden ayırır. Biyodizelin diğer dizel (motorin veya mazot), fueloil gibi yakıt türlerine göre gözlenen üstünlükleri genel olarak aşağıdaki gibi özetlenebilir;

- Her ülkenin dışa bağımlı olmadan üretebileceği bir yakıttır.
- Hayvansal ve bitkisel yağlardan elde edilebilir.

- Tarımsal sanayinin güçlenmesini sağlar ve kırsal alandan göçü azaltır.
- Yüksek alevlenme noktası ile kolay depolanabilir, taşınabilir ve kullanılabilir.
- Zehirli atık içermez. Biyolojik olarak hızlı ve kolay bozunabilir.
- Egzos duman gazlarını azaltır.
- Ticari başarıyı yakalamış bir yeşil yakıttır.
- Saf veya karışım olarak kullanıldığında kokusu petrol-dizelinden daha iyidir.
- Yenilenebilir ve çevreci bir yakıttır.
- Mevcut dizel motorlarında hiçbir değişiklik gerektirmeden kullanılabilir.
- Yağlayıcılık özelliği oldukça iyidir.
- Atıkları gübre ve yem olabilir, doğaya zarar vermez (Gürleyük ve Akpınar 2003, Bozbaş 2005).

Kükürt içermeyen biyodizel, seralar için mükemmel bir yakıt olabilir. Ayrıca yeraltı madenciliğinde, sanayide kullanımı önerilmektedir. Ülkemizde de biyodizel çok soğuk bölgelerimizin dışında dizelin kullanıldığı her alanda kullanılacak bir yakıttır. Biyodizel ulaştırma sektöründe dizel yakıtı yerine kullanıldığı gibi konut ve sanayi sektörlerinde de fuel oil yerine kullanılacak bir yakıttır. Gerek tarım makinaları gerekse otomobil firmaları biyodizeli araçlarında kullanma garantisi vermişlerdir (Karaosmanoğlu 2002).

2.2.3 Biyodizel standartları

Biyodizel, dizel motorlarında saf olarak kullanıldığı gibi petrol kökenli dizel yakıtlarıyla da karıştırılarak kullanılabilir. Saf olarak biyodizel kullanıldığında B100 olarak isimlendirilirken, %20 biyodizel ve %80 dizel yakıtı içeren bir karışım B20 olarak isimlendirilir. Aşağıda biyodizelin % oranlarına göre nasıl isimlendirildiği görülmektedir.

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 vardır. Bunlar EN 14214, EN 14213, DIN 51606, EN 590'dır.

2.2.3.1 EN 14214

Biyodizelin en yaygın türü olan yağ asidi metil esterlerinin gerekliliklerini ve test metodlarını tanımlayan Avrupa Birliği standartlarıdır. Standartın güncel versiyonu Nisan 2010'da duyurulmuş ve EN 14214:2003.'ün yerini almıştır. EN 14214 standartlarının uluslararası versiyonları arasında farklılıklar bulunmaktadır. Bu farklılıklar soğuk hava şartları ile ilgilidir. Geniş bir şekilde önceki Alman standardı DIN 51606'na dayanmaktadır. Çizelge 2.3'te EN14214 standartları gösterilmiştir.

2.2.3.2 EN 14213

Bu standart ısıtma yakıtlarından yağ asidi metil esterlerinin özellikleri ve deney yöntemlerini kapsar. Çizelge 2.4'te EN213 standartları gösterilmiştir.

2.2.3.3 EN 590

Avrupa Birliği, Hırvatistan, İzlanda, Norveç, İsviçre ve Türkiye'de satılacak olan tüm otomotiv dizel yakıtlarının sahip olması gereken fiziksel özellikleri tanımlamaktadır. 2009 yılında güncellenerek 2004'teki versiyonun yerini almıştır. EN 590:2004 %5 oranında yağ asidi metil esteri karıştırılmasına izin vermekteyken EN 590:2009 %7 oranında karışıma izin vermektedir. Gelecek versiyonda ise bu oran %10'a çıkacaktır. Çizelge 2.5'de EN590 standartları gösterilmiştir.

Çizelge 2.3 EN 14214 göre dizel motorlar için yağ asit metil ester biyodizel standartları (Arslan 2007).

Özellik	Birim	Alt limit	Üst limit	Deney metodu
Ester içeriği	% (k/k)	96.5	-	EN 14103
Yoğunluk 15°C'de	kgm ⁻³	860	900	EN ISO 3675 / EN ISO 12185.
Viskozite 40°C'de	mm ² s ⁻¹	3.5	5.0	EN ISO 3104
Parlama noktası (°C)	°C	101	-	EN ISO 2719 / EN ISO 3679.
Kükürt içeriği	mgkg ⁻¹	-	10	EN ISO 20846 / EN ISO 20884.
Karbon artığı kalıntısı (%10 damıtma kalıntısında)	% (k/k)	-	0.3	EN ISO 10370
Setan Sayısı	-	51.0	-	EN ISO 5165
Sülfatlanmış Kül içeriği	% (m/m)	-	0.02	ISO 3987
Su içeriği	mgkg ⁻¹	-	500	EN ISO 12937
Toplam kirlilik	mgkg ⁻¹	-	24	EN 12662
Bakır şerit korozyonu (3 saat 50°C'de)	derece	Sınıf 1	Sınıf 1	EN ISO 2160
Oksidasyon kararlılığı 110°C	saat	6	-	EN 15751 / EN 14112
Asit değeri	mgKOH/g	-	0.5	EN 14104
İyot Sayısı	İ g/100g	-	120	EN 14111
Linolenik Asit metilester	% (k/k)	-	12	EN 14103
Çoklu doymamış (>= 4 çift bağ) metilester	% (k/k)	-	1	EN 15779
Metanol içeriği	% (k/k)	-	0.2	EN 14110
monoglisericid içeriği	% (k/k)	-	0.8	EN 14105
Diglisericid içeriği	% (k/k)	-	0.2	EN 14105
Triglisericid içeriği	% (k/k)	-	0.2	EN 14105
Serbest Gliserin	% (k/k)	-	0.02	EN 14105 / EN 14106
Toplam Gliserin	% (k/k)	-	0.25	EN 14105
Grup 1 metaller (Na+K)	mgkg ⁻¹	-	5	EN 14108 / EN 14109 / EN 14538
Grup 2 metaller (Ca+Mg)	mgkg ⁻¹	-	5	EN 14538
Fosfor içeriği	mgkg ⁻¹	-	4	EN14107

Çizelge 2.4 EN 14213 - genel özellikler ve deney yöntemleri (Arslan 2007)

Özellik	Birim	Alt limit	Üst limit	Deney metodu
Ester içeriği	% (k/k)	96.5	-	EN 14103
Yoğunluk 15°C’de	kgm ⁻³	860	900	EN ISO 3675 / EN ISO 12185.
Viskozite 40°C’de	mm ² s ⁻¹	3.5	5.0	EN ISO 3104
Parlama noktası (°C)	°C	101	-	EN ISO 2719 / EN ISO 3679.
Kükürt içeriği	mgkg ⁻¹	-	10	EN ISO 20846 / EN ISO 20884.
Karbon artığı kalıntısı (%10 damıtma kalıntısında)	% (k/k)	-	0.3	EN ISO 10370
Sülfatlanmış Kül içeriği	% (k/k)	-	0.02	ISO 3987
Su içeriği	mgkg ⁻¹	-	500	EN ISO 12937
Toplam kirlilik	mgkg ⁻¹	-	24	EN 12662
Oksidasyon kararlılığı 110°C	saat	4	-	EN 15751 / EN 14112
Asit değeri	mgKOH/g	-	0.5	EN 14104
İyot Sayısı	İ g/100g	-	120	EN 14111
Çoklu doymamış (>= 4 çift bağ) metilester	% (k/k)	-	1	EN 15779
Monoglisericid içeriği	% (k/k)	-	0.8	EN 14105
Diglisericid içeriği	% (k/k)	-	0.2	EN 14105
Triglisericid içeriği	% (k/k)	-	0.2	EN 14105
Serbest Gliserin	% (k/k)	-	0.02	EN 14105 / EN 14106
Soğuk filtre tıkanma noktası (SFTN)	°C	-	-	EN 116
Akma noktası	°C	-	0	ISO 3016
Net yanma ısısı (hesaplanmış)	mjkg ⁻¹	35	-	DIN 51900–1 DIN 51900–2 DIN 51900–3

Çizelge 2.5 EN 590 dizel yakıtı standartları

Özellik	Birim	Alt limit	Üst limit	Deney methodu
Setan indeksi		46.0	-	EN ISO 4264
Setan sayısı		51.0	-	EN ISO 5165
Yoğunluk 15°C'de	kgm ⁻³	820	845	ISO 4264, ISO 5165
Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar	% (k/k)	-	8	EN ISO 12916
Kükürt içeriği	mgkg ⁻¹	-	10	ISO 14596, ISO 4260
Parlama Noktası	°C	55	-	EN ISO 2719
Karbon kalıntısı (on 10% damıtma artığında)	% (k/k)	-	0.30	EN ISO 10370
Kül içeriği	% (k/k)	-	0.01	EN ISO 6245
Su içeriği	mgkg ⁻¹	-	200	EN ISO 12937
Toplam kirlilik	mgkg ⁻¹	-	24	EN ISO 12662
Bakır şerit korozyonu (3 saat 50°C'de)	Derece	Sınıf 1	Sınıf 1	EN ISO 2160
Oksidasyon kararlılığı	gm ⁻³	-	25	EN ISO 12205
Vizkozite 40°C'de	mm ² s ⁻¹	2.00	4.50	EN ISO 3104
Yağ asidi metil ester içeriği	%(V/V)	-	7	EN 14078

2.2.4 BİYODİZELİN ÖZELLİKLERİ

Yakıtların özelliklerini dört ana grupta toplamak mümkündür. Bunlar:

Soğukta akış özellikleri

- Soğukta filtre tıkanma noktası (Cold Filter Plugging Point (CFPP))
- Bulutlanma noktası (Cloud Point (CP)),
- Akma noktası (Pour Point (PP))

Motor performansı ile ilgili özellikler

- Yoğunluk
- Viskozite
- Setan sayısı
- Kalori Değeri
- Karbon Artığı

Korozyona ait özellikler

- Su içeriği
- Kükürt miktarı
- Asit sayısı

Kararlılık

- İyot sayısı
- Oksidasyon sayısı
- Parlama noktası
- Uçuculuk

2.2.4.1 Soğukta akış özellikleri

Biyodizel motorinden daha yüksek akma noktasına sahiptir. Doymuş hidrokarbonların CP, CFPP, PP değerleri yüksektir. Hayvansal ve kızartma yağlarının doymuş hidrokarbon sayısı fazladır. Bu durum yakıtların soğukta kullanımında problem teşkil etmektedir. Soğuk akış özelliği iyi olmayan yakıt kullanımı motorun yakıt besleme elemanlarına hasar verir. Ayrıca motorda ilk hareket problemleri oluşur. Yüksek sıcaklıklarda kristalize olurlar (Akyarlı *et al.* 2004).

Soğukta filtre tıkanma noktası

CFPP yakıtın belirli bir zaman aralığında standart filtre cihazından akamadığı en yüksek sıcaklık soğuk filtre tıkanma noktası olarak tanımlanır (Altınsoy 2007).

Bulutlanma noktası

CP, dizel yakıt soğutulduğunda ilk parafin mumu kristallerinin görünür hale geldiği sıcaklıktır. Bu değer, araçta çalışma problemlerinin oluşmaya başladığı sıcaklığın üstünde bir değerdir. Pek çok yakıt bu sıcaklığın altındaki değerlerde tatmin edici çalışmaya izin verir. Çünkü bu sıcaklıklarda oluşan çok ince parafin kristalleri filtre ve yakıt sisteminden rahatlıkla geçebilir (Akyarlı *et al.* 2004, Zappi *et al.* 2003)

Akma noktası

PP, sıcaklığı ise dizel yakıtının çökelen parafin kristalleri nedeni ile akabildiği en düşük sıcaklıktır. Akma noktası sıcaklığı genellikle bulutlanma noktası sıcaklığından ve en düşük çalışılabilir sıcaklıktan daha düşüktür. Biyodizelin yüksek akma noktasına sahip olması soğuk iklimlerde yakıtın kullanılabilirliğini olumsuz olarak etkileyecektir (Altun ve Öner 2010).

2.2.4.2 Motor performansı ile ilgili özellikler

Yoğunluk

Dizel yakıtının yoğunluğu 40°C'de 0,851 kg/L dır. Bu belirleme DIN EN ISO 3675 veya DIN EN ISO 12185'e göre yapılmaktadır. Elde edilen biyodizelin yoğunluğu ise yağa göre düşmekte ve motorinin seviyesine inebilmektedir (Akyarlı *et al.* 2004).

Vizkozite

Kinematik viskozite yoğunluğa benzer şekilde doğal bir özelliktir ve biyodizelin karakteristik özelliğidir. Yüksek viskozite yakıtın daha az atomizasyonuna, kötü

yanmasına, enjektörlerin tıkanmasına, segmanlarda karbon birikmesine ve yağlama yağının bozulmasına sebep olmaktadır. Yüksek viskozite pompalanabilmeyi ve enjektörlerin püskürtmesini azaltır. Biyodizelin viskozite değeri sıcaklığa bağlı olmakla birlikte 40°C’de 3,5-6 mm²s⁻¹ arasında değişmektedir (Akyarlı *et al.* 2004).

Setan Sayısı

Yakıt, motorun yanma hücresine püskürtülüp yüksek ısıda basınçlı hava ile karşılaştığında yanmaya başlamadan önce bir gecikme olur, bu gecikmeyi sağlayan maddeye setan denir. Yakıtın kendiliğinden tutuşabilirliğinin bir ölçüsüdür. Biyodizelin setan sayısı elde edildiği ham maddeye bağlı olarak 40 ile 49 arasında değişmektedir. Motor performansı ve egzoz gazı emisyonları ile yayılan gürültü seviyesi için önemli bir karakteristik özelliktir. Setan sayısı hidrokarbonların uzunluğu arttıkça artar, çift bağ sayısı arttıkça azalır. EN 14214 standardında minimum setan sayısı 51’dir (Karahan 2006).

Kalori Değeri

Kalori değeri motorun optimum çalışması için önemlidir ve yakıt kalitesi kriteridir. Genellikle biyodizelin kalori değeri 35 mjkg⁻¹ dan daha büyüktür (Akyarlı *et al.* 2004).

Karbon Artığı

Karbon artığı enjektör deliklerinde veya yanma odasında karbon birikmesine sebep olmaktadır. Denemeler; biyodizelin pratikte yok denecek kadar az karbon artığı bıraktığı ve maksimum değerın kütleinin %0.4’ü olduğunu göstermiştir (Akyarlı *et al.* 2004).

2.2.4.3 Korozyona ait özellikler

Su İçeriği

Yakıtların belli oranda su içermeleri motor için bir dezavantaj değildir. Su/yakıt emülsiyon oranının uygun olması durumunda yanma sıcaklığını ve NO_x emisyonlarını azaltabilir. Ancak yüksek basınçlı enjeksiyon sistemlerinde su yakıttan ayrılarak

enjektör sisteminde bölgesel çürümelere sebep olabilir. Bitkisel yağlar için belirlenen maksimum değer kütlenin %0.075'i geçmemelidir.

Kükürt İçeriği

Biyodizelde bulunan kükürt oranı hem korozyon etkiyi hem de partikül oluşumunu artırıcı yönde etkileyerek olumsuz bir özellik olarak karşımıza çıkmaktadır. Özellikle soğukta motor parçalarında şiddetli korozyona sebep olmaktadır. Kükürt miktarı ASTM 129 ve IP 3362 ye göre motor hızına bağlı olarak yüksek hızlı motorlarda %1'in altında olmalıdır (Yamık 2002).

Asit sayısı

Serbest yağ asidinin biyodizeldeki miktarının ölçüsüdür. Biyodizel üretiminde yağdaki serbest yağ asitliğinin düşürülmesi gerekmektedir. Serbest yağ asidi miktarının fazla olması korozyona neden olabileceği gibi yakıtın jelleşme sıcaklığını da yukarılara çekmektedir. 1 g yağda bulunan serbest yağ asitlerinin nötrale edilmesi için ihtiyaç duyulan potasyum hidroksit in mg cinsinden miktarı olarak ifade edilir (Aydoğan 2008).

2.2.4.4 Kararlılık

İyot Sayısı

Yağın toplam doymamışlığının bir ölçüsü olan iyot sayısı bitkisel yağların özelliği ve çift bağ sayısına göre değişmektedir. Yüksek iyot sayılı yakıtlar enjektörlerde tıkanmalara, yanma odasında polimerleşmeye ve hasara sebep olabilmektedir (Akyarlı *et al.* 2004).

Oksidasyon Kararlılığı

Biyodizelin kimyasal yapısı bakımından oksidasyon kararlılığı dizele göre çok daha düşüktür. Özellikle çoklu doymamış yağ asitleri oksidasyon kararlılığı açısından düşüktür. Doymuş yağ asitlerinin oksidasyon kararlılığı yüksektir (palm yağı gibi).

Parlama Noktası

Parlama noktası, yakıtların risk sınıflamasında çok önemlidir. Bir yakıtın parlama noktası, bir kaptaki ısıtılan yakıtın üzerine yaklaştırılan alev ile geçici olarak tutuşma halinde yakıt buharı teşekkül ettiği en düşük sıcaklık olarak tarif edilir. Taşıma ve depolanma için parlama noktasının yüksek olması istenir. Alevlenme noktası ise tutuşma buharının sönmeden devam etme sıcaklığıdır. Dizel yakıtının alevlenme sıcaklığı ASTM-93 'e göre 55 °C'nin altında olmamalıdır (Akyarlı *et al.* 2004, Zappi *et al.* 2003)

Uçuculuk

Yakıtın uçuculuğu özellikle soğuk havalarda yanmanın kolay gerçekleşmesinde etkilidir. Uçuculuğun yüksek olması yanmanın daha verimli ve dumansız olmasını sağlamaktadır. Düşük uçuculuğa sahip yakıtlardan en iyi gücü temin edebilmek ve dumanı azaltmak için yüksek hızlı motorlar daha uygundur (Yamık 2002).

Biyodizelin tüm bu teknik özelliklerinin yanında insan sağlığına ve çevreye etki eden özellikleri de bulunmaktadır.

Toksik Etkisi

Biyodizelin olumsuz bir toksik etkisi bulunmamaktadır. Biyodizel için ağızdan alınmada öldürücü doz 17,4 g biyodizel/kg vücut ağırlığı şeklindedir. Sofra tuzu için bu değer 1,75 g tuz/kg vücut ağırlığı olup, tuz biyodizele göre 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 zehirleyici olmamasına karşın, biyodizel ve biyodizel-dizel karışımlarının kullanımında motorin için zorunlu olan standart koşulların (göz koruyucular, havalandırma sistemi v.b.) kullanılması önerilmektedir (Ölçüm 2006).

Biyobozunabilirlik

Biyodizeli oluşturan C16-C18 metil esterleri doğada kolayca ve hızla parçalanarak

bozunur, 10 000 mg/L'ye kadar herhangi bir olumsuz mikrobiyolojik etki göstermezler. Suya bırakıldığında biyodizelin 28 günde %95'i, motorinin ise %40'ı bozunabilmektedir. Biyodizelin doğada bozunabilme özelliği dekstroza (şeker) benzemektedir (Ölçüm 2006).

2.2.5 Dünyada Biyodizel Üretimi ve Uygulamaları

Dünyada biyoyakıt üretimi amacıyla değişik tarımsal ürünler hammadde olarak kullanılmaktadır. Biyodizel üretiminde yağlı bitkilerin (kolza, palm, soya, ayçiçeği, yerkıstığı) hammadde olarak yaygın kullanımıyla karşılaşmaktadır.

Ülkelerin sahip oldukları tarımsal hammaddeler ve diğer kullanılabilir hammadde kaynakları biyoyakıt üretimlerini önemli ölçüde etkilemektedir. Dünya biyodizel üretimi incelendiğinde; AB'nin toplam üretimin yaklaşık %60'ını ürettiği ve biyodizel üretiminde lider konumda olduğu görülmektedir. AB'yi %16.5 pay ile ABD izlemektedir. AB ülkeleri içerisinde ise en önemli üretici ülke Almanya olup, bu ülkeyi Fransa izlemektedir.

2.2.5.1 AB'de Uygulanan Biyoyakıt Politikaları

Tarımsal ürünlere yönelik destekler ve enerji bitkileri üretimini de olumlu etkilenmiştir. 1992 yılında, ekim alanlarının %15'inin baklagil ve yağlı tohumlu bitkilere ayrılması zorunlu hale getirilmiştir. Sonraki dönemlerde de birlik içerisinde biyoyakıtlar için vergi muafiyetleri ve diğer teşvikler de uygulanmaya başlanmıştır (Wisniewski 2008). Dizel teknolojisinin gelişmesi, artan dizel araç talebi, özellikle ulaşım sektöründe yoğun olarak dizelin kullanılması nedeniyle sera gazlarının da artması AB'nin Kyoto Protokolü'nü imzalaması ayrıca enerjide dışa bağımlılık biyodizel ve üretiminin birlik içerisinde hızlı bir gelişme göstermesini sağlamıştır (Sabancı ve Ören 2011).

AB Komisyonu tarafından Şubat 2006'da biyoyakıtlarla ilgili 3 ana amacı hedefleyen Biyoyakıt Strateji Raporu oluşturulmuştur. Bu amaçlar:

- AB’de ve gelişmekte olan ÷lkelerde biyoyakıtların daha fazla teşvik edilmesi, pozitif çevresel etkinin sağlanması ve Lizbon Stratejisi’nin dikkate alınarak teşvik edilmesi.
- Büyük ölçekte biyoyakıt kullanımının gerçekteştirebilmesi için, hammadde yetiştiriciliğinde rekabet edilebilirliğin sağlanabilmesi amacıyla ikinci nesil biyoyakıtların araştırma-geliştirme çalışmalarının desteklenmesi. Ayrıca üretilen biyoyakıtların tanıtım çalışmalarıyla pazara uyumlu hale getirilmesi ve teşviklerin verilmesi.
- Gelişmekte olan ÷lkelerde AB şeker reformunun etkilerinin, biyoyakıt ve hammadde üretiminin ve sürdürülebilir biyoyakıt üretiminin gelişebilmesi amacıyla AB’nin düzenleyici rol oynayacağı yeni fırsatların ortaya çıkarılması (Sabancı ve Ören 2011).

Almanya milyon tonluk biyodizel üretimini geçen her yıl artırmaktadır ki Avrupa Birliğinde biyoyakıt üretiminin öncüsü olarak 01.01.2007’den geçerli olmak üzere Enerji Vergisi Kanunu ile biyoyakıtlara mecburi kota getirmiştir. Buna göre Motorinde %4, Benzinde %1.2 (2007), %2 (2008), %2.8 (2009), ve %3.6 (2010) dan itibaren kademeli olarak zorunlu karışım getirilmiştir. 01.01.2007’den itibaren biyodizelde %5 karışım zorunluluğu getirilmiştir (Gizlenci ve Acar 2008).

Fransa yıllık üretim yaklaşık 2 milyon ton olup, vergiden muaf %5 harmanlamayla kullanılmaktadır. Peugeot, Citroen, Renault gibi otomobil firmaları yanı sıra TOTAL gibi petrol şirketlerinin desteklediği projelerle üretimi artırmaya çalışmaktadır.

Avusturya Avrupa’da biyodizelin öncülerinden olup bugün yıllık üretimi yaklaşık 300,000 tondur. Programlı bir şekilde üretimini her yıl arttırmayı hedeflemektedir ve %95 vergi indirimi uygulamaktadır (Gizlenci ve Acar 2008).

İtalya 100 000’den fazla nüfuslu yerleşim alanlarında belediye araçlarında kullanımı teşvik etmiş ve başlattığı projeyi başarıyla devam ettirmektedir, özellikle biyodizeli konut ısınması amacıyla desteklemektedir (Gizlenci ve Acar 2008).

İspanya Vergi teşviki uygulamıştır ve bunun yanı sıra özellikle ayçiçeği yağı kullanımını teşvik için AB standardı dışına çıkmıştır. Tüm itirazlara rağmen iyot

sayısını 140 tutarak kendi standardını uygulamaya devam etmektedir (Narin 2008).

Belçika %100 kullanıma izin verirken, Finlandiya 0,025 Euro/litre teşvikle sunmuş, Yunanistan biyodizelden vergi almayacağını ve teşviklere devam edeceğini yasayla ilan ederek güvenilirliği sağlamış ve yatırımları teşvik ederken, bir taraftan da kullanımı yaygınlaştırmak için ithalatı serbest bırakmıştır. (<http://www.ebb-eu.org/stats.php>)

Günümüzde biyodizel özellikle; Avusturya (B100), Çek Cumhuriyeti (B30-B36), Fransa (B30-B36), İtalya (Kalorifer yakıtı ve yağlama katkısı olarak kullanılıyor), İspanya (B30-B36), A.B.D (B20), U.K (B5) şeklinde satışa sunulmaktadır (Altun 2009).

Biyoyakıtların;

- Sera gazlarının azaltımı.
- Yakıt kullanımından kaynaklanan sağlığa zararlı gazların olumsuz etkilerinin azaltılması.
- Yakıt kaynaklarının çeşitlendirilmesi.
- Uzun dönemde fosil yakıtları ikame edebilmesi.
- Biyodizel üretiminin kırsal alanlarda istihdam ve gelir olanaklarının gelişmesine katkı sağlaması nedeniyle AB biyoyakıtları desteklemektedir.

2.2.5.2 Ülkemizde Biyodizel

Türkiye’de biyodizelle ilgili ilk çalışma AB’den önce 1934 yılında “Bitkisel Yağların Tarım Traktörlerinde Kullanımı” adı altında Atatürk Orman Çiftliğinde yapılmıştır. Dünyada, biyodizelle ve diğer biyoyakıtlarla ilgili yapılan çalışmalar ülkemizi de etkilemiş, üniversitelerde ve araştırma kurumlarında biyodizelle ilgili çalışmalar artmış biyodizel hızlı bir şekilde gelişmeye başlamıştır. 2001 yılında Sanayi ve Ticaret Bakanlığında Biyodizel Çalışma Grubu oluşturulmuştur. İlk kez biyodizel ve ismi 4.12.2003 tarihinde 5015 Sayılı Petrol Piyasası Kanunu’nda harmanlanan ürünler arasında yer almıştır.

Bu Kanunun amacı; yurt içi ve yurt dışı kaynaklardan temin olunan petrolün doğrudan veya işlenerek güvenli ve ekonomik olarak rekabet ortamı içerisinde kullanıcılara

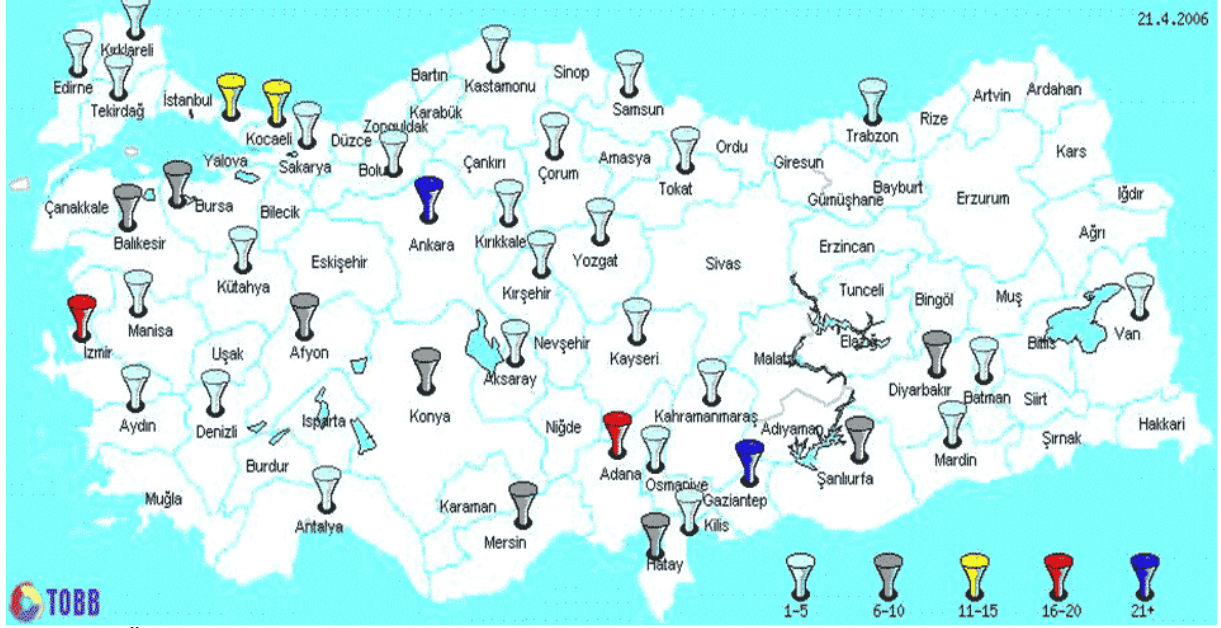
sunumuna ilişkin piyasa faaliyetlerinin şeffaf, eşitlikçi ve istikrarlı biçimde sürdürülmesi için yönlendirme, gözetim ve denetim faaliyetlerinin düzenlenmesini sağlamaktır.” Ardından süregelen yasa çalışmaları, yönetmelikler ve kararnamelemler ile biyodizelle ilgili;

- Biyodizel akaryakıt sektörünün üçüncü motor yakıtıdır; benzin ve motorin için geçerli tüm yasal tanımlar, denetlemeler biyodizel için de geçerlidir.
- Biyodizel ısıtma yakıtı olarak, fuel oil ve kalyak gibi mevcut yakıtlarla aynı yasal düzenlemelerle pazarda yer alır ve denetlenir.
- Biyodizel üreticilerinin EPDK’dan işleme lisansı almaları zorunludur.
- Biyodizel TS standartlarına uygun nitelikte olmalıdır.
- Otobiyodizeli için TS EN 14214; Yakıt biyodizel için TS EN 14213 no’lu TSE standartları geçerlidir.
- Biyodizel, ilgili “Bitkisel Atık Yağların Kontrolü Yönetmeliği” gereklerine uygun olarak geri kazanım tesislerinde üretilebilir.
- Otobiyodizel ve Yakıtbiyodizel için 0,6498 YTL/Litre ÖTV mevcuttur.
- Yerli tarım ürünlerinden üretilen Otobiyodizel, motorine hacmen %2 oranında katıldığında, eklenen kısmın ÖTV değeri sıfır’dır.

şeklinde yönetmelik ve kararlar ortaya konmuştur.

Türkiye biyodizel üretim potansiyeli açısından Almanya’dan sonra önemli üretici ülkeler arasında yer almaktadır. Ülkemizde modern biyodizel tesisleri olduğu gibi, yağ fabrikalarına eklemeler yapılarak biyodizel üretim tesislerine dönüştürülen tesislerle de karşılaşmaktadır. Ayrıca, özellikle küçük ölçekli işletmelerin kullanımı için tasarlanmış esterleşme makinelerinin de temin edilip, biyodizel üretiminde kullanıldığı görülmektedir (Sabancı ve Ören 2011).

Biyodizel üreticileri ülkemizde özellikle gıdada kullanılmayan, bu nedenle tarımda yaratacağı etkileri biyodizele bağlı etkileri görülebilecek kanola ve aspiri seçmişlerdir. Bugün ülkemizde 1,5 milyon ton kurulu kapasite bulunmaktadır. Şu anda Türkiye, kurulu biyodizel üretim kapasitesi itibarı ile Almanya’dan sonra dünya ikincisidir.



Şekil 2.8. Ülkemizde biyodizel üretimi (http://www.albiyobir.org.tr/trde_b3.htm).

Ülkemizde biyodizel üretimi için üretim lisansı almış 58 firma bulunmaktadır (Karaosmanoğlu 2008).

Ülkemizde biyodizel ile ilgili birçok çalışma bulunmaktadır. Özellikle üniversitelerde yapılan deneyler çok çeşitli olup, biyodizel üreticilerine ışık tutmaktadır. Bunlara örnek vermek gerekirse; İstanbul Teknik Üniversitesi ve Kocaeli Üniversitesi'nde kullanılmış yağlardan biyodizel üretimi, Sakarya Üniversitesi, Pamukkale Üniversitesi ve Marmara Üniversitesi'nde kayısı çekirdeği, ayçiçek, pamuk, fındık ve tütün yağlarından biyodizel üretilmiştir. Üretilen biyodizeller motorlarda test edilerek, biyodizelin motor performans özelliklerine ve emisyonlara etkisi incelenmektedir. Yapılan bu çalışmalar, üniversitelerin Bilimsel Araştırma Fonları, TÜBİTAK ve DPT tarafından desteklenmektedir (Alptekin ve Çanakçı 2011).

2.2.6 Türkiye’de Biyodizel Kullanımına İlişkin Kısıtlamalar

Ülkemizde biyodizel konusunda yaşanan sıkıntılar ve kısıtlamalar aşağıdaki gibi özetlenebilir (Yaşar 2009) :

- Hammadde sorunu
- Biyodizelin tanımlanmasına ilişkin sıkıntılar
- Biyodizel mevzuatına ilişkin sorunlar
- Biyodizele uygulanan özel tüketim vergisi
- Kayıt dışı üretim
- Biyodizel standartları
- Gıda ürünlerinin fiyatlarının yükselmesi

2.3 Biyodizel üretim yöntemleri

Biyodizel hayvansal yağlardan üretilebildiği gibi bitkisel yağlardan da üretilebilmektedir, fakat bitkisel yağlardan biyodizel üretiminde karşılaşılan bazı zorluklar vardır. Zorlukların başında vizkozitenin azaltılması gelmektedir. Isıl yöntem ve kimyasal yöntem olmak üzere 2 farklı şekilde vizkozite düşürülmektedir. Bunlardan en fazla kullanılan kimyasal yöntem olup kimyasal yöntemler arasında da en çok kullanılan metotlar seyreltme (inceltme) ve transesterifikasyondur.

2.3.1 Seyreltme yöntemi

Bu yöntemde yağlar belli oranlarda dizel ile karıştırılır. Bir yandan kullanılan yağın viskozitesi düşürülürken diğer yandan da dizel kullanımı azaltılmış olur. Uygulamalarda yaygın olarak kullanılan B20 yakıtı, dizel yakıtı içerisine %20 oranında bitkisel yağ katılarak elde edilir. Böylece, üretilen yakıtın dizel yakıtına göre maliyetinin daha düşük olduğu ve performans değerlerinin de dizelden çok farklı olmadığı belirlenmiştir. Seyreltme metodunda en çok tercih edilen bitkisel yağlara örnek ayçiçek, soya, aspir, kolza, yerfıstığı yağı ve kullanılmış kızartma atık yağları verilebilir.

2.3.2 Mikroemülsiyonlar

Mikroemülsiyon optik olarak genellikle 1–150 nm boyutlarında, iki karışmayan sıvı ve bir veya daha fazla iyonik veya iyonik olmayan organik karışımlardan, kendiliğinden şekillenmiş izotropik sıvı mikro yapılarının birbiri içerisinde dengeli koloidal dağılımı olarak tanımlanmıştır. Metanol ya da etanol gibi alkollerle yağın mikroemülsiyon haline getirilmesi ile viskozite değerinin düşürülmesi işlemidir. Bu yöntemin dezavantajı, alkollerin setan sayılarının düşük olması sebebiyle emülsiyonun setan sayısının düşük olması ve düşük sıcaklıklarda karışımın ayrışma eğilimi göstermesidir.(Alpgiray ve Gürhan 2007, Yurdaarmağan 2009)

2.3.3 Piroliz

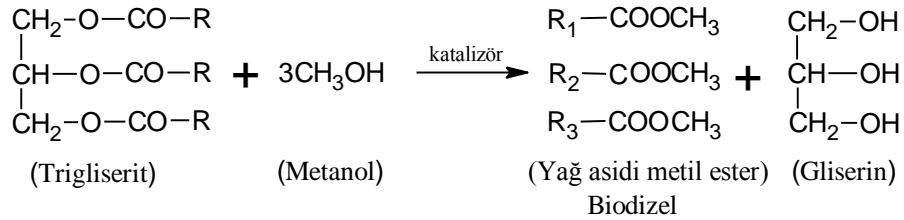
Isı yoluyla parçalanma, hava veya oksijen yokluğunda ısıtma ve küçük moleküller oluşturmak için kimyasal bağların bölünmesini içerir. Piroliz edilmiş maddeler bitkisel yağlar, hayvansal yağlar, doğal yağ asitleri ve yağ asitlerinin metil esterleri olabilir. Termal parçalanma ve ısıl bozunmada kullanılan ekipman yapılan iş ve elde edilen ürüne göre pahalıdır. Bu yöntemle bitkisel yağların yakıt özellikleri dizel yakıtı özelliklerine yaklaşmasına rağmen enerji sarfiyatının yüksek olması en önemli dezavantajdır (Alpgiray ve Gürhan 2007, Sabancı ve Ören 2011).

2.3.4 Transesterifikasyon Reaksiyonları

Yağların dizel yakıt alternatifi olarak dönüştürülmesinde izlenen en önemli kimyasal yöntem transesterifikasyon veya diğer adıyla alkoliz reaksiyonudur. Transesterifikasyon, yağ asitlerinin (bitkisel yağlar, atık yağlar, hayvansal yağlar) bazik bir katalizör eşliğinde (NaOH, KOH vb.) kısa zincirli alkol ile esterleşme tepkimesidir. Alkoliz reaksiyonunda; bir mol trigliserit ile üç mol alkolün reaksiyonu sonucu üç mol ester ve bir mol gliserin oluşur. Etanolizde oluşan ürün yağ asidi etil ester, metanolizde ise yağ asidi metil esteridir. Her iki ürün de biyodizeldir. Ticari olarak biyodizel daha çok metanoliz ile üretilir. Literatürde bu işlem alkol olarak metanol kullanıldığında metanoliz, etanol kullanıldığında ise etanoliz olarak adlandırılmıştır (Yurdaarmağan

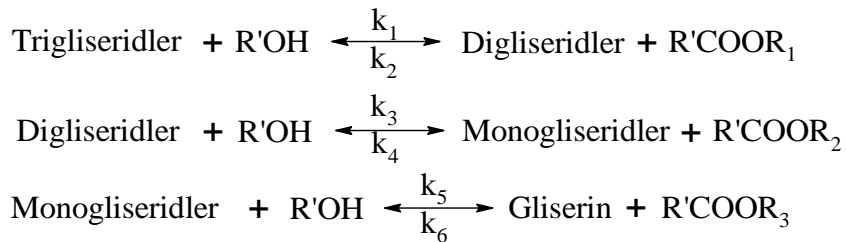
2009, Fedai 2006)

Hayvansal yağlar çevre sıcaklığında katı ve çok viskoz olan ve genellikle bitkisel yağlara benzemeyen trigliseritlerdir. Hayvansal yağlardan transesterifikasyon reaksiyonu ile çevre sıcaklığında sıvı ve daha düşük viskoziteli esterlerin elde edilmesi mümkündür. Hayvansal yağlardan biyodizel üretimi için transesterifikasyon reaksiyonu çoğunlukla kullanılan yöntemdir. Transesterifikasyon reaksiyonunda yağ, bir alkol ile (genellikle metanol) ve katalizör varlığında (genellikle NaOH veya KOH) yağ asidi esterleri ve gliserin oluşturmak üzere reaksiyona girer.



Şekil 2.9 Trigliserit ve alkolden katalizör varlığında yağ asidi metil esteri sentezi

Transesterifikasyonda genel süreç arka arkaya 3 tersinir reaksiyondur. İlk adımda trigliseridlerden digliserid elde edilir, sonra digliseridlerden monogliserid üretilir ve son adımda da monogliseridlerden gliserin üretilmiş olur. Tüm süreçlerde esterler üretilmektedir. Alkol ve yağ arasındaki stokiyometrik oran 3:1 dir. Bununla birlikte alkolün stokiyometrik orandan aşırı kullanımı istenen ürünü elde etmek için daha uygundur (Fukuda 2001 and Machetti 2007).

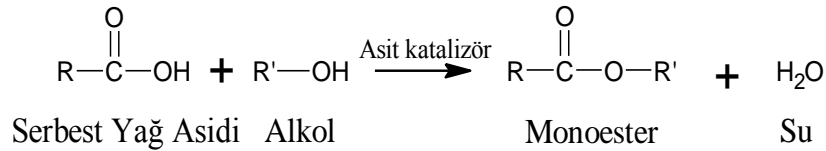


Transesterifikasyon reaksiyonu bir denge reaksiyonudur, normalde stokiyometrik oran her mol trigliserid için 3 mol alkoldür, fakat alkolün stokiyometrik orandan fazla kullanımı ile daha yüksek verim ile ester üretmek hedeflenir.

Transesterifikasyonda bazik katalizörlerin dışında asit katalizörlerin kullanımı da

olasıdır. Ancak asit katalizörlerin etkinliği bazik katalizörlere göre çok daha azdır. Reaksiyon hem daha yavaş gerçekleşir hem de daha fazla alkol gereksinimi söz konusudur.

Serbest yağ asidi içeriği yüksek olan bir yağ, alkali katalizörlerle tepkimeye girdiğinde sabun oluşumu görülür. Serbest yağ asitleri ester dönüşümünü düşürürken, reaksiyon esnasında oluşan sabun reaksiyon sonunda ester, gliserin ve yıkama suyunun ayrılmasına engel olur. (Çanakçı ve Gerpen 1999) Bu yüzden serbest yağ asidi miktarı yüksek olan yağlar doğrudan alkali katalizör ile reaksiyona sokulmaz. Yağın serbest yağ asidi miktarı %1'in üzerinde ise, alkali katalizörler yerine asit katalizörler tercih edilmelidir. Böylece serbest yağ asitleri monoesterlere dönüştürülür. Ön işlem denilen metotla beraber, serbest yağ asidi miktarı düşürülmüş olur. Ön işlem reaksiyonu için, alkol ve katalizör miktarı yağın içerdiği serbest yağ asidi miktarına göre belirlenir.



Şekil 2.10. Serbest yağ asidinin alkol ile monoester ve suya dönüşüm reaksiyonu

Asit katalizör olarak yaygın olarak sülfürik asit ve hidroklorik asit kullanılmaktadır (Çaynak 2005) .

Trigliseridlerin transesterifikasyonundan sonra ürün ester, gliserin, alkol, katalizör ve mono-,di-,trigliseridlerin karışımıdır. Alkali katalizörlü transesterifikasyon için gliseridler ve alkol oldukça susuz olmalıdır, çünkü su reaksiyonu kısmen sabunlaşmaya çevirir ve bu da istenmeyen sabun oluşmasına neden olur. Sabun üretilen esterlerin verimini düşürür ve gliserin ve esterin ayrılmasını da zorlaştırır, su ile yıkama zorlaşır.

Yağ asitlerinin, metil esterlerin, mono- di-trigliseritlerin kaynama ve erime noktaları karbon zincirindeki karbonların artmasıyla artar fakat çift bağların artmasıyla azalır. Hidrojen bağlarına ve moleküllerin polarlığına bağlı olarak mono-di-tri-gliseridlerin erime noktaları artar (Ma and Hanna 1999).

2.3.4.1 Transesterifikasyonu etkileyen parametreler

Serbest Yağ Asidi ve Nemin Etkisi

Serbest yağ asidi ve nem içeriği transesterifikasyonu etkileyen anahtar değişkenlerdir. Baz katalizli reaksiyonun tamamlanmasını sağlamak için serbest yağ asidi (FFA) değeri %3'ün altında olmalıdır. Yağın yüksek asitliği düşük dönüşüm verimliliğine neden olmaktadır. Katalizör miktarının azlığının yanı sıra sabun oluşumuna da sebebiyet verebilir (Meher ve Sagar 2004).

Reaksiyonda su varlığı yüksek serbest yağ asidi varlığından çok daha büyük negatif etkiye neden olur. Su varlığı daha fazla katalizör gereksinimine, uzun reaksiyon süresine ve elde edilen ürün miktarında azalmaya neden olur. (Çanakçı ve Özsezen 2005). Su varlığı nedeniyle oluşan sabun üründe jelleşmeyi sağlayıp vizkoziteyi artırır, böylece transesterifikasyon sonucunda oluşan gliserinin de ayrılması zorlaşır. Sabunun ayrıştırılması için yıkama işlemi gerekir ve fazladan yıkama işlemi de maliyet arttırıcı özelliğe sahiptir.

Katalizör Türü ve Derişiminin Etkisi

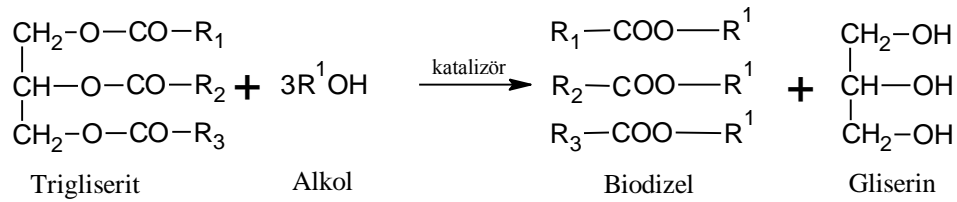
Katalizörler alkali, asit, ya da enzim katalizör olarak sınıflandırılırlar. Alkali katalizli transesterifikasyon asit katalizli transesterifikasyona göre daha hızlıdır. Böylelikle eğer gliserid yüksek yağ asidine ve su içeriğine sahipse asit katalizli transesterifikasyon daha uygun olur. Asitler sülfürik asit, fosforik asit, hidroklorik asit olabilir. Alkali katalizörler sodyum hidroksit, sodyum metoksit, potasyum hidroksit, potasyum metoksit, sodyum amid, sodyum hidrat, potasyum amit, potasyum hidrattır (Ma and Hanna 1999).

Transesterifikasyonda bir alkali kataliz prosesi kullanımı trigliseritlerin kısa reaksiyon sürelerinde karşılık gelen metil esterlerine yüksek dönüşüm seviyeleri vermesine rağmen bir takım dezavantajları da vardır; fazladan enerji kullanılır; gliserinin ayrılması zordur, asidik veya alkali katalizör üründen uzaklaştırılması gerekir, alkali atık su için

arıtma gereklidir, serbest yağ asidi ve su gibi reaksiyona katılabilir (Meher and Sagar 2004).

Alkolün Yağa Molar Oranı ve Alkol Türünün Etkisi

Ester verimini etkileyen en önemli değişkenlerden biri de alkolün trigliserite molar oranıdır. Transesterifikasyon için stokiometrik oran üç mol alkol ve bir mol gliseritten üç mol yağ asidi esteri ve bir mol gliserin oluşturma şeklindedir. Molar oran aynı zamanda kullanılan katalizör tipi ile de ilişkilidir. Transesterifikasyonda reaksiyonu sağ tarafa kaydırmak için aşırı alkole ihtiyaç olan bir reaksiyondur. Transesterifikasyon üzerine yapılan çalışmalarda en yüksek verimin 6:1 molar oranında gerçekleştiği görülmüştür. Molar oranın metil esterlerin asit, peroksit, sabunlaşma ve iyot değerlerine bir etkisi bulunmamaktadır (Meher and Sagar 2004).



Şekil 2.11: 1 mol trigliserit ve 3 mol alkolden tranesterifikasyonla biyodizel eldesi

Transesterifikasyon reaksiyonunda genellikle metanol, etanol, propanol ve bütanol gibi kısa zincirli alkoller kullanılır. Baz katalizli reaksiyonda etil ester formunu metil ester formu ile karıştırmak zordur. Özellikle etanoliz esnasında stabil bir emülsiyon oluşumu problem teşkil etmektedir. Metanol ve etanol, ortam sıcaklığında, trigliseridler ile karışmazlar ve reaksiyon karışımı genellikle mekanik olarak kütle transferini artırmak için karıştırılır. Reaksiyon süresince genellikle emülsionlar oluşur. Metanoliz sürecinde bu emülsiyonlar düşük gliserin tabakası ve yüksek metil ester tabakası oluşturacak şekilde çabuk ve kolaylıkla bozulurlar. Etanolizde bu emülsiyonlar daha stabildir, esterlerin ayırma ve saflaştırma işlemlerini zorlaştırırlar.

Reaksiyon Sıcaklığının ve Süresinin Etkisi

Dönüşüm oranı reaksiyon süresi arttıkça artar (Fangrui 1999). Freedman ve arkadaşları fıstık, pamuk tohumu, ayçiçeği ve soya yağını 6:1 metanol-molar oranı ile 60 °C'de %0.5'lik sodyum metoksit katalizörlüğünde transesterifiye etmişlerdir. Bir dakika sonra soya ve ayçiçeği için gözlenen verim %80'di. Bir saat sonra dönüşüm neredeyse tüm yağlar için aynı olup %93-98 arasında olmuştur. Yapılan farklı çalışmalarda da benzer sonuçlar elde edilmekle birlikte ilk dakikalarda farklı verimler elde edilmesine rağmen bir süre sonra verimlerin birbirlerine yaklaştıkları görülmektedir.

Reaksiyon sıcaklığının verim ve reaksiyon hızı üzerinde önemli bir etkisi vardır, reaksiyondaki alkol yüksek sıcaklıklarda uçacağından çok yüksek sıcaklıklarda transesterifikasyon tercih edilmez.

Karıştırma Hızı

Karıştırma sodyum hidroksit-etanol çözeltisiyle karıştırılmayan yağ ve yağsı yapılar için transesterifikasyon reaksiyonunda son derece önemlidir. İki faz bir kere karıştırılır ve tepkime başladıktan sonra daha uzun süre karıştırmaya gerek yoktur. Karıştırma olmadan reaksiyon gözlenmemiştir ve reaktör içinde eritilmiş sıgır içyağı karıştırılırken NaOH-MeOH eklendiğinde karıştırma hızının önemli olmadığı gözlenmiştir. (Ma *et al.*1999)

2.4 Literatürde Yer Alan Diğer Çalışmalar

Biyodizel ile ilgili birçok çalışma mevcuttur bunlardan bazıları;

Usta ve arkadaşları (2004), fındık yağı stoku ve kullanılmış ayçiçek yağı karışımından üretilen biyodizelin, dizel motorda yanmasını incelemiştir. Yapılan çalışmada fındık yağı stoku ve atık ayçiçek yağı karışımından sülfürik asit ve sodyum hidroksit kullanarak 2 basamaklı proses ile metil ester biyodizeli üretmişlerdir. Dizel yakıtta metil ester biyodizeli ilavesinin etkileri performans ve emisyon özellikleri 4 zamanlı 4 silindirli turbo indirekt injeksiyonlu dizel motorda hem tam hem de kısmi yüklerde incelemiştir. Deneysel sonuçlar fındık ve ayçiçek yağı karışımlarının motorda veya elde edilen yakıtta herhangi bir değişiklik yapmadan performans parametreleri ve emisyon açısından çoğu çalışma şartlarında dizel yakıt yerine kullanılabilir olduğunu göstermiştir. Ayrıca kısmi yüklerde CO ve CO₂ emisyonlarında önemli bir değişim görülmemiştir.

Gürü ve arkadaşlarının çalışmasında (2002), Mn, Mg, Cu ve Ca metallerinin organik esaslı metal bileşikleri sentezlenmiş ve bu 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 yakıtın donma noktasını düşürme 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 cpu düştüğü ve setan sayısının da 43,22'den 48,24'e çıktığı tespit edilmiştir. Motor testlerinden elde edilen egzoz emisyonlarında partikül, CO ve SO₂'de düşme, CO₂ emisyonlarında artış görülmüştür. SO₂ emisyonlarındaki düşme MnSO₄ oluşumuna, partikül emisyonlarındaki azalma ise setan sayısındaki artışla ilişkilendirilmiştir.

Kalam ve Masjuki (2002)'de yaptıkları çalışmada, hurma yağından elde ettikleri

biyodizelin antikorozyon katkı maddeleri eklenerek dizel motorlarda performans, emisyon ve aşınma-dayanıklılık niteliklerini incelemiştir. Çalışma sonucunda, üretilen biyodizelin motorda yağlayıcı özelliği olduğu belirlenmiştir.

Yamık (2002), doktora tezinde ham ayçiçeği yağından metil ve etil ester üreterek tek silindirli bir dizel motorunda dizel yakıtı, ayçiçeği yağı metil esteri ve etil esterinin tam yük değişik devir ve sabit devir değişik yük testine tabi tutmuştur. Deneysel sonuçta metil esterinin performans bakımından dizel yakıtına alternatif olabileceği saptanmıştır. Etil esterinin 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.

Keskin, Gürü ve Altıparmak (2007), yaptıkları çalışmada tall yağı metil ester-dizel yakıtı karışımının dizel motorlarda alternatif yakıt olarak kullanılmasını araştırmışlardır. Tall yağı metil esteri, tall yağı yağ asidinin metil alkolle optimum koşullar altında reaksiyona sokulmasıyla üretilmiştir. Tall yağı metil esteri-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 emisyonlarını %30 artırdığı gözlenmiştir.

Lopez ve Goodwin (2005), 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 incelemiştir. 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 reaksiyonlar karşılaştırılmıştır. Amberlyst-15, Nafion NR50, sülfatlanmış zirkon ve ETS-10 (Na,K) uygun aktiviteler göstermelerinden dolayı alternatif olarak önerilmiştir.

Keskin ve Altıparmak (2004), yaptıkları çalışmada üretilen mısır yağı metil esterinin dizel motorlarda alternatif yakıt olarak kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Mısır yağı metil esterinin fiziksel ve kimyasal özellikleri belirlenip, dizel yakıt 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 değer düşüklüğüne bağlı olarak azalmıştır. Karbon monoksit ve duman emisyonlarının dizel yakıtı değerlerine göre düşük olduğu tespit edilmiştir. SO emisyonlarına ise rastlanmamıştır.

İçingür ve Yamık (2005), yaptıkları çalışmada, ayçiçeği yağı etil esterini 4 zamanlı, direkt enjeksiyonlu ve tek silindirli bir dizel motorunda kullanarak motor performansını, duman yoğunluğunu, 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.

Özbay ve arkadaşları (2008), iyon değiştirici reçine kullanılarak atık yağ içerisindeki serbest yağ asitlerinin transesterifikasyonu sağlanmıştır. Yapılan çalışmada 4 farklı reçine kullanılmıştır. Bu reçineler Amberlyst-15 (A-15), Amberlyst-35 (A-35), Amberlyst-16 (A-16) ve Dowex HCR-W2 dir. Çalışma 50°C - 60°C aralığında yapılmıştır. Çalışma neticesinde FFA değeri yüksek olan atık yağlardan biyodizel üretiminde iyon değiştirici reçinelerin etkin olduğu ve kullanılabileceği sonucuna varmışlardır.

Yıldız (2008), yüksek lisans tezinde 3 farklı metotla biyodizel çalışmıştır. Bu yöntemler tek kademeli bazik reaksiyon, çift kademeli bazik reaksiyon ve çift kademeli asit-baz reaksiyonlarıdır. Her bir yöntem ko-solvent(Tetrahidrofüran) kullanılarak tekrarlanmıştır. Yapılan çalışma neticesinde, atık yağın FFA değerine göre hangi yöntemin daha uygun olduğu ve ko-solvent kullanımının reaksiyon üzerindeki etkisi

belirlenmiştir. Atık yağlardan üretilen biyodizelin saflaştırma işleminde de, 3 farklı yöntem kullanılmıştır. Bunlar; su ile yıkama, magnezol ile yıkama ve iyon değiştirici reçine kullanımınıdır. Yapılan çalışmada magnezol ile yıkama ve iyon değiştirici reçine olduğunu, elde edilen yakıtın enerji değerinin, dizel yakıtından %14 kadar daha az olduğunu ve viskozitesinin dizel yakıtına yakın olduğunu belirlemişlerdir. Yaptıkları çalışmalarda, bir çok 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 dönüştüren iki basamaklı bir transesterifikasyon prosesi geliştirmişlerdir. Prosesin dönüşüm etkinliğini en çok etkileyen parametrelerin, stokiometrik oran, katalizör miktarı, reaksiyon sıcaklığı ve süresi olduğunu tespit etmişlerdir.

Karabulut (2008), yüksek lisans tezinde Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nde pamuğun işlenmesiyle yan ürün olarak elde edilen pamuk yağından biyodizel üretim şartlarını; sıcaklık, katalizör miktarı, alkol oranı, katalizör çeşitleri, reaksiyon süresi gibi parametrelere göre incelemiştir. Yapılan çalışmada optimum şartlar; reaksiyon sıcaklığı 60°C, katalizör miktarı %0.8 yağ-alkol oranı 1/4 katalizör çeşitleri NaOH ve KOH, reaksiyon süresini 2 saat olarak belirlenmiştir.

Tashtoush ve arkadaşları (2004), hayvansal atık yağlarının, etanol ve metanol ile biyodizele dönüşüm optimizasyonu ve değerlendirilmesi üzerine çalışmışlardır. Elde edilen biyodizelin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin, bitkisel yağ temelindeki biyodizelin özelliklerine göre dizel yakıtı değerlerine daha yakın olduğu görülmüştür ve elde edilen ürünün iyi bir dizel yakıtı alternatifi olduğu sonucuna varılmıştır. Çalışmalarda, reaksiyon sıcaklığı, alkol/yağ molar oranı, alkol cinsi ve katalizör cinsi gibi parametreler incelenerek esterleşme veriminin en yüksek olduğu koşullar belirlenmiştir. Saf etanol kullanılan esterleşme reaksiyonu veriminin bütün oranlarda, saf metil alkol ile yapılan deneylerden daha yüksek olduğu ve en iyi verimin %100 alkol fazlalığının olduğu oranlarda elde edildiği gözlenmiştir. Reaksiyon sıcaklığının, esterleşmeye ve viskoziteye etkisinin olmadığı ama yüksek sıcaklıklardaki reaksiyonlarda maksimum esterleşme için gerekli zamanın azaldığı görülmüştür.

Hayvansal yağların esterleşmesinde optimum sıcaklık 50°C, optimum reaksiyon süresi ise 2 saat olarak belirlenmiştir.

Wang ve arkadaşları (2006), 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 ve 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.

Çaynak (2005), 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, ağırlıkça %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.

Naik ve arkadaşları (2006), yaptıkları bir çalışmada Hindistan'da yetişen karanja bitkisinden elde edilen ve uzun süreli depoda bekleme sonucu serbest yağ asidi içeriği

yükselmiş olup gıda amaçlı kullanılmayan yağdan biyodizel üretimi gerçekleştirilmiştir. FFA değeri %20 civarında olan bu yağlardan bazik katalizörlü transesterifikasyon reaksiyonu ile biyodizel elde edilmesinin mümkün olmaması nedeniyle asidik ön işlem uygulamışlardır. Yaptıkları çalışmada ilk aşamada yüksek olan FFA değerini düşürmek için %0.5 H₂SO₄ ve 6:1 mol oranında metanol ile asidik transesterifikasyon işlemi yapılmıştır. FFA değeri düştükten sonra bazik transesterifikasyon reaksiyonu ile biyodizel üretimi yapılmıştır. Çalışma neticesinde %97 oranında verim elde etmişlerdir.

3. MATERYAL ve METOT

Yapılan çalışmada balık yağından transesterifikasyon reaksiyonuyla biyodizel üretimi amaçlanmıştır. Ticari olarak Afyon ilindeki bir firmadan sağlanan balık yağı süzgeç kağıdından süzülüp içindeki yabancı maddeler uzaklaştırıldı ardından sıcaklık 100°C üzerine çıkarılarak su uzaklaştırıldı. Balık yağı yağ asitleri metil esterlerine dönüştürülmeden önce yağ içerisindeki serbest yağ asidi oranı titrasyonla %5.2 olarak bulunmuştur. Üretim yöntemi olarak çift aşamalı transesterifikasyon yöntemi kullanılmıştır. Önce asit katalizörlü reaksiyon ile serbest yağ asidi oranı %1'in altına düşürülmüş ardından baz katalizörlü reaksiyon ile biyodizel üretimi yapılmıştır. Kullanılan hammaddeler ve bu maddeler hakkında detaylı bilgi aşağıda verilmiştir.

3.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Çalışmada kullanılan balık yağı Ar-Yağ Arabacıoğlu Yağ, San. Şti.'den temin edilmiştir.

Metanol

Metanol merk marka olup yaklaşık %99.9 saflıktadır.

Çizelge 3.1 Kullanılan metanolün özellikleri

Kimyasal formülü	CH ₃ OH
Molekül ağırlığı	32,04g mol^{-1}
Kaynama noktası	64,5°C (1013hPa)
Erime noktası	-98°C
Özkütlesi	0,79g cm^{-3}
Buhar basıncı	128hPa(20°C)
Parlama noktası	11°C
Suda çözünürlük	(20°C)

Sodyum Hidroksit

Sodyum hidroksit Merck marka olup pul şeklindedir. Kullanılan sodyum hidroksitin kimyasal ve fiziksel özellikleri aşağıda verilmiştir.

Çizelge 3.1 Kullanılan NaOH'ın özellikleri

Kimyasal formülü	NaOH
Molekül ağırlığı	40,00g mol^{-1}
Kaynama noktası	1390°C (1013hPa)
Erime noktası	323°C
Özkütlesi	2,13g cm^{-3} (20°C)
pH değeri	14 (50g L^{-1} , H $_2$ O, 20°C)
Suda çözünürlük	1090g L^{-1} (20°C)

Katalizör olarak asit katalizli reaksiyon için %98 saflıkta sülfürik asit ve baz katalizli reaksiyon için de sodyum hidroksit (NaOH) kullanılmıştır.

FFA Tayini

Balık yağı içindeki serbest yağ asidi miktarını ölçmek için titrimetrik metod kullanılmıştır. Ayarlı 0,1 N etanollü potasyum hidroksit çözeltisi (KOH), %1'lik fenolftalein çözeltisi (%95'lik etanolde hazırlanmış) ve %97 'lik etanol ve dietil eter karışımı kullanılarak balık yağı serbest yağ asidi içeriği ölçülmüştür.

10 g deney numunesi tartılarak bir erlene alınmıştır. Üzerine 100 mL yarı yarıya hazırlanmış dietileter ve etanol karışımı eklenerek çözünme sağlanana kadar karıştırıldı. 2-3 damla fenolftalein çözeltisi eklenerek bürete doldurulan 0,1 N ayarlı etanollü potasyum hidroksit çözeltisi ile erlende pembe renk gözleninceye kadar titre edilmiştir.

Hesaplamalar

Harcanan her mL 0,1 N KOH 0,028 g oleik aside eşdeğerdir.

$$\%A = (V \times 0,028 \times 100)/m$$

Burada;

V = Titrasyonda harcanan 0,1 N potasyum hidroksit çözeltisi hacmi (mL)

m = Alınan örnek numunesinin ağırlığı (g)

3.2 Deney Düzenegi

Deney düzenegi Resim 3.1 de gösterildiği gibidir. Reaktör kabı, termometre, geri soğutucu, manyetik karıştırıcılı ısıtıcı ve bunların dışında gliserin fazının ayrılması ve yıkama işlemi için ayırma hunisi kullanılmıştır.



Resim 3.1 Deney düzenegi

3.2.1 Transesterifikasyon reaksiyonu için yağın ön hazırlığı

Kullanılan balık yağı içinde su bulunabileceği düşünülerek ve bulunan suyun sabunlaşmaya neden olmaması için yağa ön işlem yapılmıştır. Yağ, 110°C ye getirilerek yağın içindeki suyun buharlaşması sağlanmıştır. Ön işlem reaksiyonunda, katalizör olarak sülfürik asit ve alkol olarak metanol seçilmiştir. Farklı katalizör konsantrasyonu ve farklı metil alkol miktarlarında balık yağı reaksiyona sokularak ester-yağ karışımının serbest yağ asidi (FFA) düzeyleri ve verimleri ölçülmüştür. Reaksiyonlar %1, %2 ve %3 oranında sülfürik asit ve %10, %20, %30 ve %40 oranında metanol kullanılmıştır.

Reaksiyon süresi 60 dakika olarak belirlenmiştir. Sülfürik asit ve metanol, manyetik karıştırıcı ısıtıcı üzerinde geri soğutucu altında 40°C de 30 dakika karıştırılmıştır. Daha sonra 50 g balık yağı balona eklenerek sıcaklık 60°C'ye yükseltilmiştir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra ortamda kalan alkolün aşırısı ile suyu uzaklaştırmak için ürün 110°C'ye kadar ısıtılmış ve son olarak ürünlere ait serbest yağ asidi (FFA) düzeyleri titrasyon metoduyla ölçülmüştür.

3.2.2 Transesterifikasyon reaksiyonu

Üretimin 2. Basamağı olan transesterifikasyon reaksiyonlarında katalizör olarak NaOH, alkol olarak metanol kullanılmıştır. NaOH ve metil alkol karışımı manyetik karıştırıcı ısıtıcıda geri soğutucu altında 40°C de 30 dakika ısıtılmıştır. NaOH metil alkolde iyice çözünüp aktive olduktan sonra reaktöre balık yağı eklenip çeşitli sıcaklıklarda ısıtılmıştır. Tüm deneylerde dönme hızı 600 devir/dakika ve balık yağı miktarı 50 g dır. Reaksiyon süresi sonunda balon içerisindeki karışım, Resim 3.2 de görüldüğü gibi fazların ayrılması için ayırma hunisine alınmıştır.



Resim 3.2 Ayırma hunisine alınmış balık yağ metil esteri-gliserin karışımı ve bunların ayrılmış hali.

Ayırma hunisinin alt kısmında toplanan gliserin fazı ayrıldıktan sonra elde edilen metil

esterler, içerisindeki kalıntıların uzaklaştırılması için 90°C'de saf su ile yıkanmıştır. Ayırma hunisi ile su ayrılmış ve ürün 110°C de ısıtılarak reaksiyon ortamında kalan su ve alkol uzaklaştırılmıştır. Saf su ile yıkama ve suyun uzaklaştırılması basamakları Resim 3.3 de gösterilmiştir.



Resim 3.3 Yıkama işlemi ve suyun uzaklaştırılması

3.2.2.1 Metil alkol oranının optimizasyonu

Optimum metil alkol oranını belirlemek amacıyla diğer parametreler sabit tutularak, metil alkol oranı ağırlıkça yağın % 10, % 20, % 30 ve % 40 ı olacak şekilde 4 farklı deney yapılmıştır. 0,25 g katalizör içerisinde sırasıyla 5 g, 10 g, 15 g ve 20 g metil alkol içerisinde magnetik karıştırıcı ısıtıcıda geri soğutucu altında tamamen çözülüp sodyum metoksit oluşturana kadar 40°C de 30 dakika karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon ortamına 50 gram balık yağı eklenerek her bir için sırasıyla 60°C ye ısıtıldı. 600 devir/dakika sabit karıştırma hızıyla reaksiyon başlatıldı. Reaksiyon iki saat sürdürüldü.

3.2.2.2 Katalizör Konsantrasyonun Optimizasyonu

Optimum katalizör konsantrasyonunu belirlemek amacıyla diğer parametreler tüm katalizör oranları için sabit tutularak ölçümler yapıldı. Burada katalizör miktarı yağın

ağırlıkça %0.25, %0.5, %0.75 ve %1 ı olacak şekilde 4 farklı ölçüm yapıldı. Bu amaçla sırasıyla 0,125 g, 0,25 g, 0,375 g ve 0,5 g katalizör kullanıldı. Bu katalizör miktarları üzerine 20 g metil alkol eklenerek magnetik karıştırıcılı ısıtıcıda geri soğutucu altında tamamen çözülüp sodyum metoksit oluşturana kadar 40°C de 30 dakika karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon ortamına 50 gram balık yağı eklenerek her biri 600 devir/dakika sabit karıştırma hızıyla 60°C de iki saat ısıtıldı.

3.2.2.3 Reaksiyon Sıcaklığının Optimizasyonu

Optimum reaksiyon sıcaklığını belirlemek amacıyla diğer parametreler sabit tutularak 40, 50, 60, 70°C de olmak üzere 4 farklı ölçüm yapılmıştır. 0,25 g katalizör üzerine 20 g metil alkol eklenerek manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda geri soğutucu altında tamamen çözülüp sodyum metoksit oluşturana kadar 40°C de 30 dakika karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon ortamına 50 gram balık yağı eklenerek sırasıyla 40, 50, 60, 70°C da 600 devir/dakika sabit karıştırma hızıyla iki saat ısıtıldı.

3.2.2.4 Reaksiyon Süresinin Optimizasyonu

Optimum reaksiyon süresini belirlemek amacıyla diğer parametreler sabit tutularak 60, 90, 120 ve 150 dakika olmak üzere 4 farklı deney yapılmıştır. 0,25 g katalizör üzerine 20 g metil alkol eklenerek magnetik karıştırıcılı ısıtıcıda geri soğutucu altında tamamen çözülüp sodyum metoksit oluşturana kadar 40°C de 30 dakika karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon ortamına 50 gram balık yağı eklenerek 60°C da 600 devir/dakika sabit karıştırma hızıyla ısıtıldı. Reaksiyonlar sırasıyla 60, 90, 120 ve 150 dakika sürdürülerek optimum reaksiyon süresi belirlendi.

3.3 Balık Yağı Metil Esterin Özellikleri

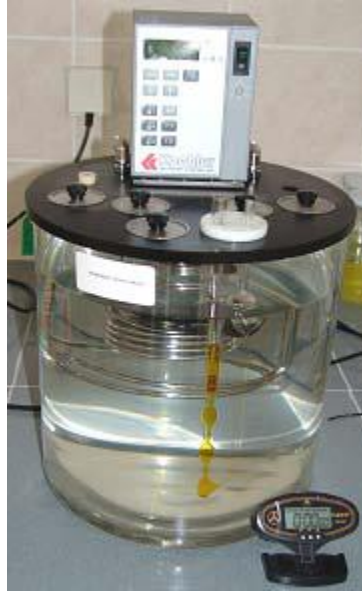
Metil alkolün, katalizörün, reaksiyon süresi ve reaksiyon sıcaklığının optimum koşulları belirlendikten sonra balık yağı metil esteri sentezlenmiştir. Tüm reaksiyonlarda 50 gram balık yağı kullanılmış, karıştırma hızı 600 devir/dakika olarak belirlenmiştir. Metil alkol oranının %20, katalizör konsantrasyonunun %0.5, reaksiyon sıcaklığının 60°C ve reaksiyon süresinin 120 dakika olduğu optimum koşullarda sentezlenen balık yağı metil

esterinin kinematik vizkozite, ısıl değer, su iğeriği ve yoğunluk gibi bazı temel yakıt özellikleri lęlmştr.

3.3.1 Kinematik vizkozite

Balık yağı metil esteri numunelerinin vizkoziteleri Engler Viskoizmetresi ile mm^2/s olarak bulunmuştur (Şekil 3.4). Viskoizmetre haznesine deney numunesi konularak 40°C 'da 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 vizkozite çevrim tablosundan kinematik vizkoziteye mm^2s^{-1} olarak çevrilmiştir.

$$40^\circ\text{C}'\text{deki vizkozite} = \frac{40^\circ\text{C}'\text{deki metil ester akış süresi (s)}}{40^\circ\text{C}'\text{deki suyun akış süresi (s)}}$$



Resim 3.4. Engler Viskoizmetresi

3.3.2 Yoğunluk

Balık yağı metil esterin yoğunluğu, ölçüm aralığı 0,0000 ile 2,0000 gcm^{-3} , ölçüm sıcaklığı aralığı 0 ile 40°C ve hassasiyeti $\pm 0,001 \text{ gcm}^{-3}$ olan Kem Kyoto marka DA-130N model cihaz kile ölçüldü (Resim 3.5). Cihaz EN 61326 standarda göre yoğunluk ölçümü yapmaktadır. Cihaz ölçüm yapılan sıcaklığı otomatik olarak 15°C'ye çevirerek gcm^{-3} olarak değer vermektedir .



Resim 3.5. Kem Kyoto marka DA-130N model cihaz

3.3.3 Su içeriği

Balık yağı metil esterin yağının su içerikleri Karl-Fischer titrasyon metoduyla tayin edildi. Bu amaçla, Kem Kyoto Electronics marka MKC-501 model cihaz kullanılmıştır (Resim 3.6). Ölçüm aralığı 10 mikrogram - 100 mg su aralığındadır. Ölçüm sıcaklığı 5-35°C arasındadır.



Resim 3.6. Kem Kyoto Electronics marka MKC-501 model cihaz

3.3.4. Isıl Değer

Balık yağı metil esterin net yanma ısısını tespit etmek için IKA marka, ölçüm aralığı 40,000 Joule'e kadar olan kalorimetre cihazı kullanılmıştır. Cihaz EN 61010, EN 50082, EN 55014 ve EN 60555 standartlarına göre ölçüm yapılmaktadır (Resim 3.7.)



Resim 3.7. IKA kalorimetre cihazı

4. BULGULAR

Balık yağından metil ester elde etmek amacıyla yapılan bu çalışmada ilk olarak balık yağı içerisindeki serbest yağ asidi miktarı ölçülmüştür. Ölçülen değerinin yüksek olması nedeniyle balık yağından metil ester üretmek için iki basamaklı proses tercih edilmiştir. İlk basamakta asit katalizör kullanılarak FFA değeri düşürülmeye çalışılmıştır. İkinci basamakta ise bazik katalizör tercih edilmiştir. Bazik katalizör ile yapılan deneylerde alkol miktarı katalizör konsantrasyonu, reaksiyon süresi ve reaksiyon sıcaklığı optimize edilmiştir.

Bu amaçla yapılan tüm deneylerde 50 gr balık yağı kullanılmıştır. Üretilen balık yağı metil esterinin yoğunluk ısı değeri su içeriği ve kinematik viskozitesi gibi bazı temel özellikleri ölçülmüştür.

4.1 Balık yağı serbest yağ asidi (FFA) içeriği

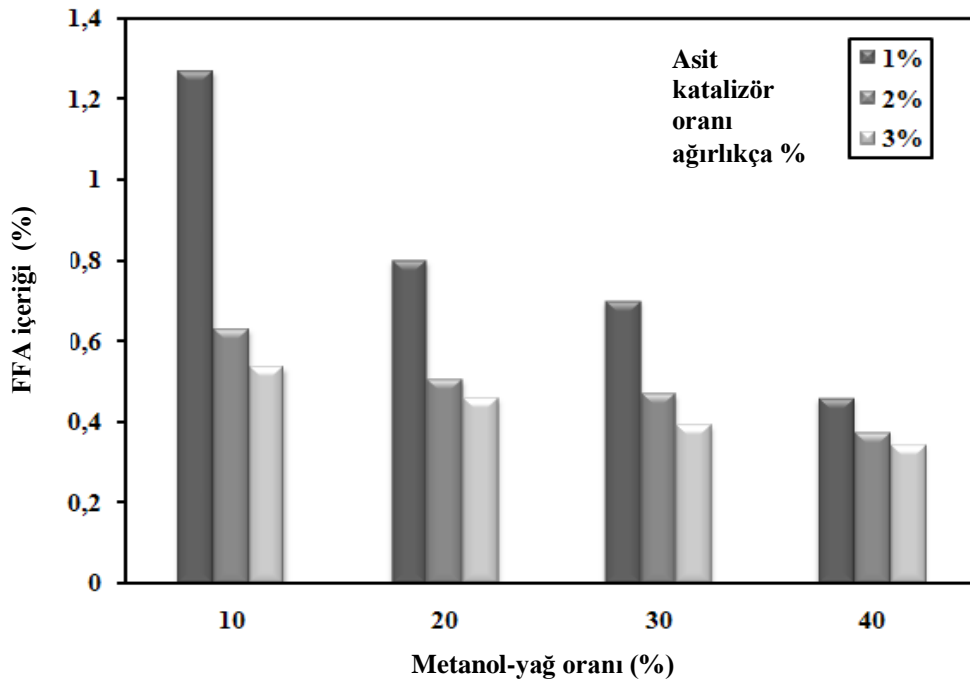
Balık yağı serbest yağ içeriği titrasyon yöntemiyle ölçülmüştür. Bu amaçla balık yağı dietil eter-etanol karışımında çözülmüş indikatör olarak üzerine fenolftalein eklenmiştir. Büretteki potasyum hidroksit eklenerek harcanan KOH miktarı belirlenmiştir. Potasyum hidroksit miktarından da FFA değeri %5.2 olarak hesaplanmıştır.

4.2 Balık Yağına Uygulanan Ön İşlemin Etkileri

Balık yağına uygulanan ön işlem reaksiyonu, metil alkol ile asidik katalizör (H_2SO_4) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Farklı metanol ve asit konsantrasyonlarıyla gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucunda elde edilen ürünlerin verimleri ile FFA değerleri ölçülmüştür. Tablo 4.1 de kullanılan katalizör ve metil alkol miktarlarında elde edilen FFA değerleri ile ürün verimleri görülmektedir. Şekil 4.1 de ise farklı alkol ve katalizör miktarlarının ürün FFA değerini nasıl etkilediği gösterilmiştir.

Çizelge 4.1 Farklı katalizör ve metil alkol miktarlarında elde edilen FFA değerleri ile ürün verimleri

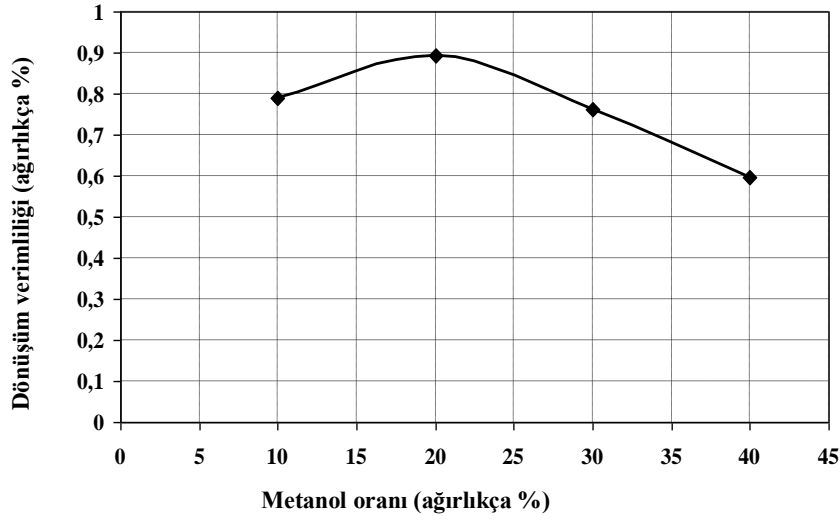
Alkol Miktarı	Katalizör Miktarı	FFA Değeri	Ürün Verimi
%10	%1	1,27	45,7
%10	%2	0,63	52,4
%10	%3	0,54	54,8
%20	%1	0,8	51,6
%20	%2	0,51	54,3
%20	%3	0,46	68,4
%30	%1	0,7	71,6
%30	%2	0,47	80,1
%30	%3	0,39	84,4
%40	%1	0,46	93
%40	%2	0,37	90,7
%40	%3	0,3	92,1



Şekil 4.1 Farklı metil alkol ve katalizör miktarlarının ürün FFA değeri üzerine etkisi

4.3 Alkol oranının verim üzerine etkisi

Reaksiyon verime etki eden en önemli parametre metil alkol miktarıdır. Metil alkol oranını belirlemek amacıyla diğer parametreler sabit tutularak, metil alkol oranı ağırlıkça yağın %10, %20, %30 ve %40' ı olacak şekilde deneyler yapılmıştır. 0,25 g katalizör içerisinde sırasıyla 5 g, 10 g, 15 g ve 20 g metil alkol ve 50 gram balık yağı eklenerek yapılan deneylerde her biri sırasıyla 60°C da ısıtılmıştır. Karıştırma hızı 600 devir/dakika ve reaksiyon süresi iki saattir. Bu koşullar altında gerçekleşen reaksiyonların verimi Şekil 4.2 de verilmiştir.

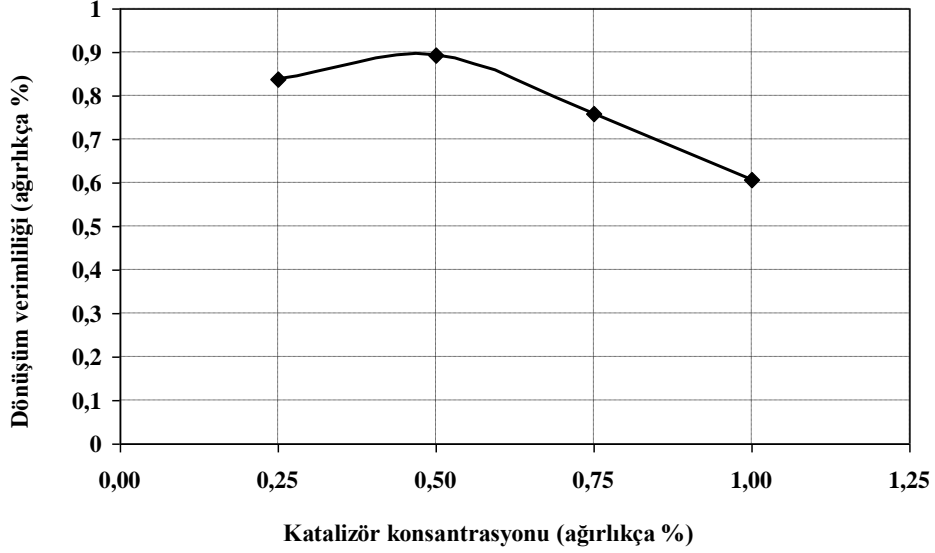


Şekil 4.2 Metil ester dönüşüm verimliliği üzerinde yağ oranı metanol etkisi ağırlık olarak %0.5 katalizör miktarı, 60°C sıcaklık, 600 devir/dakika karıştırma hızı ve reaksiyon süresi: 120 dakika

4.4 Katalizör Konsantrasyonunun verim üzerine etkisi

Bazık katalizör konsantrasyonunu belirlemek amacıyla diğer parametreler tüm katalizör oranları için sabit tutularak deneyler yapıldı. Deneysel çalışmalarda katalizör miktarı yağın ağırlıkça %0.25, %0.5, %0.75 ve %1'i olacak şekilde alındı. Bu amaçla sırasıyla 0,125 g, 0,25 g, 0,375 g ve 0,5 g katalizör kullanıldı. Bu katalizör miktarları üzerine 20 g metil alkol ve 50 gram balık yağı eklenerek her biri sırasıyla 60°C'da ısıtıldı. Karıştırma hızı 600 devir/dakika ve reaksiyon süresi iki saattir. Bu koşullar altında

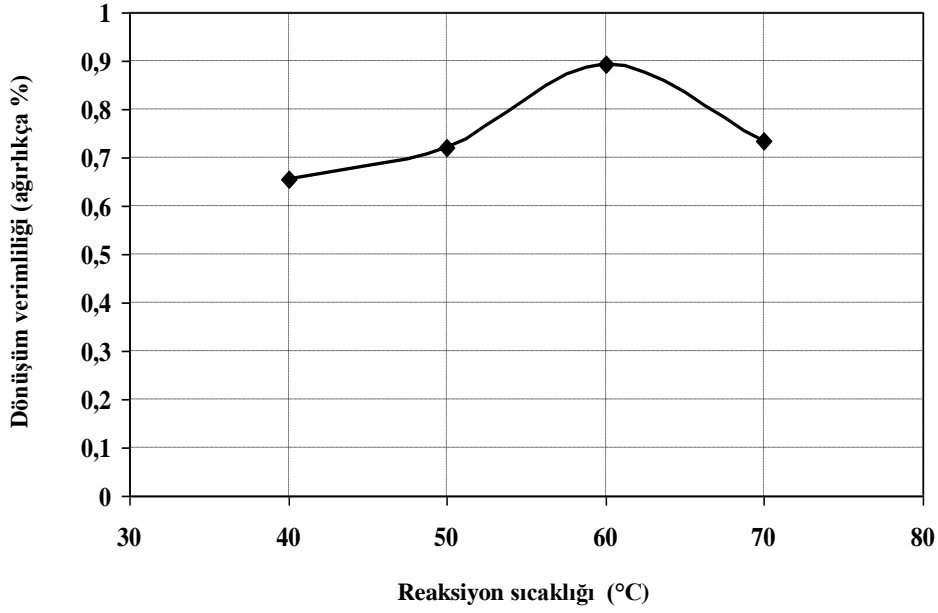
gerçekleşen reaksiyonların verimi Şekil 4.3 de verilmiştir.



Şekil 4.3 Metil ester dönüşüm verimliliği üzerinde katalizör konsantrasyonunun etkisi: Ağırlıkça %20 Metanol miktarı, 60°C sıcaklıkta, reaksiyon zamanı 120 dk ve 600 devir/dakika çalkalama hızı

4.5 Reaksiyon Sıcaklığının Optimizasyonu

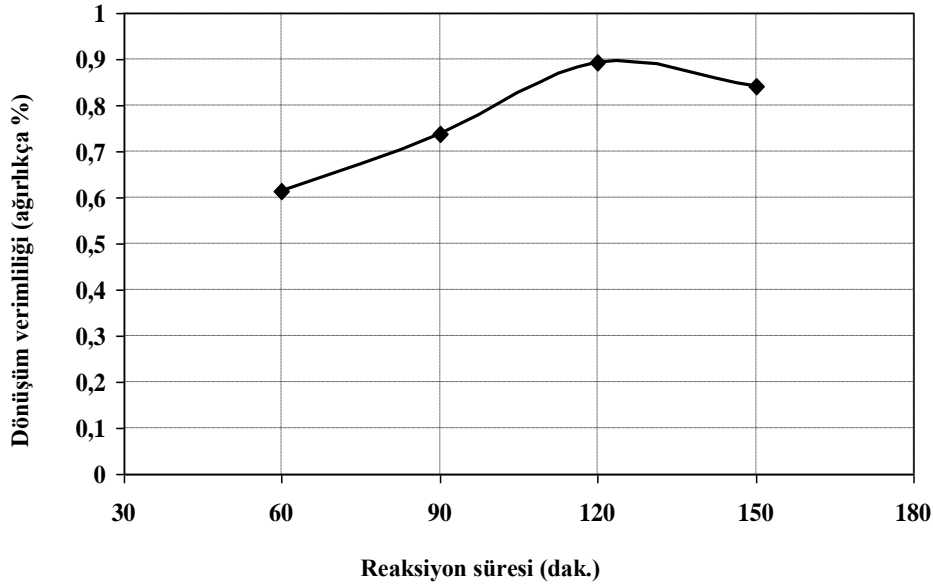
Bazik katalizörle gerçekleşen transesterifikasyon reaksiyonları ılıman reaksiyon sıcaklıklarında gerçekleşmektedir. Bunun için diğer parametreler sabit tutularak 40, 50, 60, 70°C de deneyler yapılmıştır. 0,25 g katalizör üzerine 20 g metil alkol ve 50 gram balık yağı eklenerek sırasıyla 40, 50, 60, 70°C de ısıtıldı. Karıştırma hızı 600 devir/dakika ve reaksiyon süresi iki saattir. Bu koşullar altında gerçekleşen reaksiyonların verimi Şekil 4.4 de verilmiştir.



Şekil 4.4 Metil ester dönüşüm verimi üzerine sıcaklığın etkisi (metanolun yağa oranı ağırlıkça %20, ağırlıkça %0.5 katalizör konsantrasyonu, karıştırma hızı 600 devir/dakika ve reaksiyon süresi 120 dakikada)

4.6 Reaksiyon Süresinin Optimizasyonu

Optimum reaksiyon süresini belirlemek amacıyla diğer parametreler sabit tutularak 60, 90, 120 ve 150 dakika reaksiyon süreleri belirlenmiştir. 0,25 g katalizör üzerine 20 g metil alkol ve 50 gram balık yağı eklenerek 60°C ye ısıtıldı. 600 devir/dakika sabit karıştırma hızıyla reaksiyon başlatıldı. Reaksiyonlar sırasıyla 60, 90, 120 ve 150 dakika sürdürüldü. Karıştırma hızı 600 devir/dakikadır. Bu koşullar altında gerçekleşen reaksiyonların verim üzerine etkileri Şekil 4.5’de verilmiştir.



Şekil 4.5. Reaksiyon süresinin metil ester dönüşüm verimi üzerine etkisi (metanolun oranı ağırlıkça %20, ağırlıkça %0.5 katalizör konsantrasyonu, karıştırma hızı 600 devir/dakika ve tepkime sıcaklığı 60°C)

4.6 Balık yağı biodizel özellikleri

Balık yağına uygulanan ön işlem reaksiyonu sonucu elde edilen ürüne transesterifikasyon reaksiyonu uygulanmıştır. Optimum verimle ürün elde etmek amacıyla farklı metil alkol, katalizör oranları ile farklı sıcaklık ve süreler denenerek optimum koşullar belirlenmiştir. %20 alkol, %0.5 katalizör konsantrasyonunda, 60°C sıcaklıkta ve 120 dakika reaksiyon süresinde %89.44 optimum verimle yağ asidi metil esteri üretilmiştir. Bu şartlarda üretilen balık yağı metil esterinin kinematik vizkozite, ısıl değer, yoğunluk ve su içeriği gibi bazı temel özellikleri ölçülmüştür. Balık yağı metil esterinin temel yakıt özelliklerinin ASTM D6751 ve EN-14214 standart uygun olduğu görülmüştür. Çizelge 4.2 de balık yağı metil esterinin bazı yakıt özellikleri ve bu özelliklerin ASTM D6751 ve EN-14214 standart değerleri görülmektedir.

Çizelge 4.2 Balık yağı metil esterin yakıt özellikleri ve bu özelliklerin ASTM D6751 ve EN-14214 standartları

Özellik	Balık Yağı Biyodizeli	ASTM D6751 standartları	EN-14214 standartları
Kinematik Vizkozite [mm ² s ⁻¹ , 40°C]	4,63	1,9-6,0	3,5-5
Isıl Değeri [MJkg ⁻¹]	42,085	-	-
Su İçeriği [mgkg ⁻¹]	471,95	500 max.	500 max.
Yoğunluk [kgm ⁻³]	893	-	860-900

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Modern toplumlarda, ısıtma, ulaşım, sanayi ve enerji için yakıt sağlamak adına petrol çok önemlidir. Aynı zamanda petrol ilaç, çözücü, gübre gibi birçok kimyasal ürün, pestisit ve plastik için hammaddedir. Petrokimyasal ve petrol ürünlerine, özellikle benzin ve dizel yakıtta olan talep, dünya çapında sürekli olarak artmaktadır. Ancak, petrol rezervleri sınırlıdır ve yenilenebilir değildir. Dünya petrol rezervlerindeki azalma dolayısıyla duyulan endişe ve çevre sorunlarındaki artış, araştırmacıları alternatif kaynaklar geliştirmeye yöneltmiştir. Bunun için, toksik olmayan, yenilenebilir, çevre dostu ve yurtiçinde üretilen biyodizel yakıtlar, dizel motorları için alternatif yakıt olarak dikkat çekmiştir (Nakpong et al. 2010). Bitkisel ve hayvansal yağlar fosil yakıtların yerini alabilecek kaynaklardır. En yaygın kullanılan biyoyakıt biyodizeldir. Biyodizel, bitkisel ve hayvansal yağlardaki uzun zincirli yağ asiti türevlerinin mono alkil esterleridir. Biyodizel, fiziksel ve kimyasal özellikleri bakımından petrol kökenli dizel yakıtıyla benzerlik göstermektedir. Bundan dolayı dizel motorlarında kullanılabilmesi söz konusu olmuştur. Ancak bitkisel ve hayvansal yağlar dizel motorlarında kullanılamayacak kadar pahalıdır. Bu durumda atık yağların kullanılması maliyet bakımından daha avantajlı olacaktır. Atık yağlar çevrede ciddi problemler de oluşturmaktadır. Lokantalar, hazır yemek sanayi, restoranlar, oteller, aş evleri, balık kızartma yerleri ve hastanelerin mutfaklarından biriken atık yağların lavaboya dökülmesi, dren sistemi ve kanalizasyon borusu içindeki atıkların yapışmasına ve zamanla borunun daralmasına neden olur. 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. Böylece, Türkiye’de oluşan bitkisel ve hayvansal atık yağlar biyodizel üretiminde kullanılırsa ekonomiye katkısı 300 milyon euro/yıl olabilecektir.

Transesterifikasyon veya alkolisis olarak adlandırılan reaksiyonlar genellikle trigliseridlerin viskozitesini düşürmek için kullanılan kimyasal dönüşüm reaksiyonlarıdır. Bu reaksiyonlarda, bitkisel veya hayvansal yağ, metanol gibi bir alkol ve katalizör ile etkileşir. Biyodizel üretmek için ayçiçeği, susam, mısır, palm, soya ve

kolzadan elde edilen birçok bitkisel yağ kullanılır (Saloua *et al.* 2010, Hayyan *et al.* 2010).

Transesterifikasyon reaksiyonlarında en çok kullanılan katalizörler NaOH ve KOH dır. Yalnız, bu katalizörlerin kullanılması için yağ içerisindeki serbest yağ asidi oranı %1 den az olmalıdır. Yağ içerisindeki FFA ler alkali katalizörler ile reaksiyona girerek sabun oluşumuna sebep olurlar. Oluşan sabun reaksiyon ortamından gliserinin ayrılmasını zorlaştırır. Ayrıca sabun viskoziteyi artırır ve metil ester verimini azaltır. Bu sebeplerden dolayı alkali katalizli reaksiyonlarda yağ %1 den fazla FFA içermemelidir. Eğer yağdaki FFA oranı %1 den fazla ise biyodizel üretimi için asit katalizör tercih edilir (Allawzi and Kandah 2008). Bitkisel yağların asit değerleri genellikle 1 (mg KOH/g)'in altında iken hayvansal yağların asit değeri ise 1 (mg KOH/g) dan daha yüksektir. Eğer yağın asit değeri 1 (mg KOH/g) ise, serbest yağ asidi miktarı yaklaşık %0.5'tir. Atık bitkisel ve hayvansal yağların kullanım anında özelliklerinin değişmesiyle birlikte serbest yağ asidi miktarı yükselebilir. Yüksek serbest yağ asidi içeren bir yağ, alkali katalizörlerle reaksiyona sokulduğunda sabun oluşumu meydana gelmektedir. Serbest yağ asitleri ester dönüşümünü azaltırken, reaksiyon esnasında oluşan sabun reaksiyon sonunda ester, gliserin ve yıkama suyunun ayrışmasına engel olur (Canakci ve Van Gerpen 2001). Bu yüzden serbest yağ asidi miktarı yüksek olan yağlar doğrudan alkali katalizör ile reaksiyona sokulmaz. Dolayısıyla atık bitkisel yağlar ile transesterifikasyon reaksiyonuna geçilmeden önce yapılacak işlem, yağın serbest yağ asidi miktarını belirlemek olacaktır. Serbest yağ asidi miktarı %0.5'in üzerinde ise, alkali katalizörler yerine asit katalizörler kullanılmalıdır. Böylelikle serbest yağ asitleri monoesterlere dönüştürülür. Ön iyileştirme olarak adlandırılan bu adımla birlikte, yağın serbest yağ asidi miktarı düşürülmüş olur. Ön iyileştirme reaksiyonu için, alkol ve katalizör miktarı yağın içerdiği serbest yağ asidi miktarına göre belirlenir. Yağın serbest yağ asidi miktarı istenilen değere düşürüldükten sonra transesterifikasyon reaksiyonuna geçilir.

Transesterifikasyon reaksiyonlarında asidik katalizör olarak hidrojen klorür, sülfürik asit, sülfonik asit gibi bronsted asitleri kullanılır. Ayrıca bu reaksiyonlarda zeolitler, alkalın metal bileşikleri gibi heterojen katalizörler olarak kullanılmaktadır.

Yapılan çalışmada balık yağının serbest yağ asidi içeriği %5.2 bulunduğundan balık yağına ön işlem uygulanmıştır. Yağın serbest yağ asidi içeriğini düşürmek amacıyla uygulanan ön işlem reaksiyonlarında asidik katalizör olarak sülfürik asit ve alkol olarak metanol seçilmiştir. Farklı konsantrasyonlardaki katalizör ve alkolle yapılan ön işlem reaksiyonları sonucunda ürünlerin serbest yağ asidi içerikleri ile verimleri bulunmuştur. %40 alkol oranı ve %3 katalizör kullanılarak yapılan denemede yağın serbest yağ asidi içeriği %0.3 ve ürün verimi %92.1 bulunmuştur. %40 alkol oranı ve %1 katalizör kullanılarak yapılan denemede ise yağın serbest yağ asidi içeriği %0.46 bulunmuştur. Buradaki ürün verimi %93 bulunduğundan ön işlem reaksiyonu için 60°C de %40 metanol oranı ve %1 H₂SO₄ konsantrasyonunda 60 dakika sonunda ürün elde edilmiştir.

Deneylede, balık yağının yüksek miktarda serbest yağ asidi içermesi nedeniyle önce asit katalizli sonra baz katalizli olmak üzere iki basamaklı transesterifikasyon prosesi kullanılmıştır. Yapılan birçok çalışma sonucunda alkol molar oranı, katalizör miktarı, tepkime sıcaklığı ve süresinin yağ asidi metil ester verimini etkileyen en önemli parametreler olduğu sonucuna varılmıştır.

Transesterifikasyon reaksiyonlarında alkali katalizör olarak en çok NaOH ve KOH kullanılmaktadır (Meher and Sagar 2006). Yapılan bir çalışmada 4 yağdan (aspir, pamuk çekirdeği, kastor ve atık pamuk çekirdeği) transesterifikasyonla biyodizel üretilmiştir. Optimum biyodizel verimi elde etmek için katalizör ve alkol çeşidini belirlenmeye çalışılmıştır. Çeşitli katalizör ve alkoller kullanılmış, sonuçta katalizör olarak NaOH in, alkol olarak da CH₃OH en yüksek verimle ürün verdiği bulunmuştur (Tina *et al.* 2013). Bu çalışmada katalizör olarak NaOH tercih edilmiştir. NaOH ve metil alkol karışımı manyetik karıştırıcı ısıtıcıda geri soğutucu altında 40°C de 30 dakika ısıtılmıştır. Sodyum metoksit, sodyum hidroksitten daha aktif olduğu için, sodyum hidroksit önce alkolle etkileştirilerek yağa eklenmiştir. Yağın ağırlıkça %0.25-%1'i kadar seçilen katalizör konsantrasyonlarında yapılan deneylerde optimum verim %0.5 katalizör konsantrasyonunda bulunmuştur. Katalizör konsantrasyonunun ağırlıkça %0.5 den daha düşük olduğu durumlarda oluşan metil esterlerinin verimi de azdır. Çünkü katalizör konsantrasyonu, reaksiyonun tamamlanması için yeterli değildir.

Katalizör konsantrasyonu ağırlıkça %0.5 olduğunda yüksek verimde ester elde edilmiştir. Ağırlıkça %0.5 den daha yüksek konsantrasyonlarda ise ürün verimi düşmeye başlamıştır. Ürünün verimindeki azalmaya ve reaktantların vizkozitelerindeki artmaya sabun oluşumu neden olmuş olabilir.

Yağ asidi metil esteri elde etmek için, yağ asitleri genellikle metanol ve etanol gibi kısa zincirli alkollerle reaksiyona sokulmaktadır. Bu çalışmada daha ekonomik olması sebebiyle metanol tercih edilmiştir. Transesterifikasyon reaksiyonlarında üç mol ester ve bir mol gliserol elde etmek için bir mol trigliserit ve üç mol alkol gereklidir. Yalnız transesterifikasyon reaksiyonu tersinir bir tepkime olduğundan dengeyi ürünler tarafına kaydırmak için alkolün fazlası eklenerek reaksiyon gerçekleştirilir (Atadashi *et al.* 2011). Metanolün yağa oranı 10 wt.% altında olduğunda organik ester fazı gözlenmemiştir. Bu sonuç az miktarda kullanılan metanolün reaksiyonu tamamlamak için yeterli olmadığını gösterir. Metanolün yağa oranı ağırlıkça %20 olduğunda optimal dönüşüm görülmüştür. Metanol yağ oranı %20 den fazla olduğunda ise verim düşmeye başlamıştır. Reaksiyon sonucu oluşan yan ürün gliserindir. Ortamda artan gliserin reaksiyonu girenler yönüne kaydıracağından ve fazla gliserin ayırma ve saflaştırma işlemleri sırasında da bir takım sorunlar oluşturacağından verimde düşme görülmüş olabilir. Ayrıca, aşırı alkol gliserinin çözünmesine neden olabilir. Çözünen gliserinin üründen ayrılması oldukça güçtür. Ester fazına geçen gliserin köpüklenmeye neden olabilir. Bu da yine ayırma problemi doğurur.

Sıcaklık, reaksiyona giren maddelerin kinetik enerjilerini ve aktivasyon enerjisini aşan tanecik sayısını artırarak maddelerin daha kolay reaksiyona girmelerini sağlamaktadır. Reaksiyon sıcaklığının 10°C artmasıyla reaksiyon hızının 2-3 kat arttığı deneysel olarak bulunmuştur. Hızlanan reaksiyonda da ürün daha kolay oluşmaktadır. Sıcaklık kimyasal bağların koparak reaksiyonun gerçekleşmesini ve ürünün oluşmasını sağlamaktadır (Dorado *et al.* 2004). Alkali katalizli bu reaksiyonlar ılımlı koşullarda gerçekleştiğinden, düşük sıcaklıklarda bile ürün elde edildi. Sıcaklık arttıkça ürün verimi de arttı ve optimum sıcaklık 60°C olarak kaydedildi. Bu sıcaklığın altında biyodizel verimi düşüktür; bunun nedeni, düşük sıcaklıklarda alkali katalizörün trigliseritlerle verdiği sabunlaşma reaksiyonunun, alkolizden daha hızlı gerçekleşmesi

olabilir (Prafulla and Patil, (2009). 60°C den yüksek sıcaklıklarda da verim düşmeye başlamıştır. Yüksek sıcaklıklarda metanol buharlaşmaya başlar. Kaynama sonucu oluşan kabarcıklar metanol, katalizör ve yağ etkileşimini azaltıyor olmasında dolayı verimde azalma görülmüş olabilir (Prafulla and Patil 2009).

Reaksiyon süresi de transesterifikasyon verimini etkileyen önemli parametrelerden biridir. Yapılan pek çok çalışmada verimin zaman ile arttığı gözlenmiştir (Encinar *et al.* 1999, Freedman *et al.* 1984). Bu çalışmada reaksiyon süresinin dönüşüm oranını incelemek amacıyla reaksiyon süreleri 60 dak. , 90 dak. 120 dak. ve 150 dak. olarak alınmış ve verim belirlenmiştir. Yapılan deneylerde 120 dakikaya kadar reaksiyon süresi artıkça ürün verimi de artmıştır. Yağın yapısındaki doymuş yağ asitleri yüksek aktivasyon enerjisine sahip olduğundan optimum verime ulaşmak için 120 dakika reaksiyon süresi gerekmektedir. 120 dakikadan sonra dönüşüm oranında azalma meydana gelmeye başlamıştır. Transesterifikasyon da bir denge reaksiyonu olduğundan artan metil ester miktarı reaksiyonun girenler yönüne kaymasına neden olur. Bu durumda biyodizel verimi düşmüş olabilir.

Bu çalışmanın amacı, içerisinde yüksek oranda FFA olan balık yağından esterifikasyon ve transesterifikasyon reaksiyonları ile maksimum verimde balık yağı metil esteri elde etmektir. Hem esterifikasyon reaksiyonu hem de transeserifikasyon reaksiyonu optimize edilmiştir. Reaksiyon sonucunda balık yağı metil esteri elde edilmiştir. Deneysel sonuçlar aşağıda verildiği gibidir.

- (i) Balık yağının serbest yağ asidi içeriği %5.2 olarak titrimetrik olarak belirlenmiştir.
- (ii) Balık yağı serbest yağ asidi değerleri düşürmek için çeşitli oranlarda sülfürik asit ve metanol kullanılarak ön işlem reaksiyonu uygulanmıştır. Ön işlem reaksiyonu sonucunda %1 sülfürik asit ve %40 metanol ile balık yağının serbest yağ asidi değeri %0.46 düşürülmüş ve %93 verimle ürün elde edilmiştir.

- (iii) Ön işlemden elde edilen ürün bazik katalizli transesterifikasyon reaksiyonuna tabi tutulmuştur. Farklı metanol oranı, NaOH konsantrasyonu, sıcaklık ve reaksiyon sürelerinde ürünler elde edilerek bunların dönüşüm verimleri bulunmuştur.. Metanol oranının %20, katalizör konsantrasyonunun %0.5, sıcaklığın 60°C , reaksiyon süresinin 120 dakika olduğu şartlarda %89.44 verimle yağ asidi metil esteri üretilmiştir
- (iv) Optimizasyon esnasında elde edilen en iyi parametrelerle elde edilen balık yağı metil esterinin kinematik vizkozite, su içeriği, yoğunluk ve ısıl değer gibi bazı temel yakıt özellikleri ölçülmüştür. Bu özelliklerin hem ASTM D6751 ve hem de EN-14214 biyodizel standartlarını sağlandığı görülmüştür.
- (v) Daha sonraki çalışmalarla motor performans testleri de tatmin edici sonuçlar verdiği görülürse, atık balık yağının biyodizel için önemli bir hammadde olacağı düşünülmektedir.

6. KAYNAKLAR

- Akyarlı, A., Alpaslan, N., Çicek, T., (2004). Biyodizel Yakıtın Uluslararası Standartlarda Üretimi. Bioenerji Sempozyumu – İzmir
- Alpgiray, B. Gürhan, R., (2007). Kanola Yağının Diesel Motorunun Performansına ve Emisyon Karakteristiklerine Etkilerinin Belirlenmesi. *Tarım Bilimleri Dergisi*, 13 (3) 231-23.
- Alptekin, E., Çanakçı, M., Biyodizel Ve Türkiye'deki Durumu, *Mühendis Makina* Cilt : 47 Sayı: 561
- Altınsoy, A.S., (2007). Biyodizel Üretimi, Motorlarda Kullanımı Ve Türkiye'deki Kaynakların İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Altıparmak, D., Keskin A., Gürü M., (2004), Mısır Yağı Metil Esterinin Dizel Motorlarda Alternatif Yakıt Olarak Kullanımının Araştırılması. 8. *Uluslararası Yanma Sempozyumu*, 8-9 Eylül 2004, Ankara.
- Altıparmak, D., Keskin, A., Koca, A., Gürü, M., (2007), Alternative fuel properties of tall oil fatty acid methyl ester-diesel fuel blends. *Bioresource Technology Volume 98*, 241-246.
- Altun Ş., Öner C., (2010). Hayvansal Yağların Dizel Motor Yakıtı Olarak Değerlendirilmesi. *Taşıt Teknolojileri Elektronik Dergisi*, (3t)1-11.
- Allawzi, M., Kandah, MI., (2008), Parametric study of biodiesel productin from used soybean oil. *Eur J Lipid Sci Technol*;110:760–767.
- Arslan, M.A., (2007). Dizel Motorlarında Alternatif Yakıt Olarak Soya Ve Kanola Yağı Metil Esterlerinin Farklı Enjektör Basınçlarında Kullanılmasının Performans Ve Emisyon Üzerindeki Etkileri. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara
- Artukoğlu, B.D., (2006), Hayvansal Atık Yağlardan Biyodizel Üretimi ve Özelliklerinin Geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
- Ası, T., (1996). Tablolarla Biyokimya Cilt 1. s 148.
- Atadashi, I.M., Aroua, M.K., Abdul Aziz, A.,(2011), Biodiesel separation and purification: A review *Renewable Energy* 36(2):437-443.

- Aydoğan, B., (2008). Biyodizel Kullanılan Dizel Motorlarda Noxemasyonlarının Ve Nox Emisyonları Azaltma Yöntemlerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli.
- Bayşu Sözbilir N. (2008), *Biyokimya Güneş Tıp Kitapevleri*^Ankara
- Behçet, R., Aydın, S., Çakmak, A., (2012). Bitkisel ve hayvansal atık yağlardan üretilen biyodizellerin tek silindirli bir dizel motorda yakıt olarak kullanılması. *Iğdır University Journal of the Institute of Science and Technology* 2(4): 55-62, 2012
- Bozbaş, K., (2005). Biodiesel as an alternative motor fuel: Production and policies in the European Union. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* xx 1–12
- Can, E., (1999). Synthesis and polymerization of plant pil monoglyceride maleates. Yüksek Lisans Tezi, Boğaziçi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Çanakçı, M., Özsezen, A.N., (2005), Atık Mutfak Yağlarının Alternatif Dizel Yakıtı Olarak Değerlendirilmesi. *G.Ü. Fen Bilimleri Dergisi* 18(1):81-91
- Çanakci, M., Van Gerpen, J., (2001) Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. *Transactions ASAE*;44:1429–1436.
- Çaynak, S., (2005), Pirina yağının transesterifikasyonu ile biyodizel sentezinin optimizasyonu ve performans özelliklerinin değerlendirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Danışman, A., (2008). Bitkisel yağlardan değerli kimyasallar ve Biyodizel Üretimi. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Dorado, M.P., Ballesteros, E., Lopez, F.J., Mittelbach, M., (2004), Optimization of alkali-catalyzed transesterification of Brassica carinata oil for biodiesel production, *Energ. Fuel*, 18 (1), , 77–83.
- Encinar, J.M., Gonzalez, J.F, Sabio, E., Ramiro, M.J., Preparation and properties of biodiesel from Cynara cardunculus L. *Ind Eng Chem Res* 1999;38:2927–31.
- Enweremadu, C.C., Mbarawa, M.M., (2009), Technical aspects of production and analysis of biodiesel from used cooking oil. *A review Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13 2205–2224
- Fedai, Ö.,(2006) Transesterifikasyon İle Kanola Yağı Metil Esteri Sentezinin Optimizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Freedman, B., Pryde, E.H., Mounts, T.L., (1984), Variables affecting the yield of fatty

- esters from transesterified vegetableoils. ” *J Am Oil Chem Soc*, **61**(10):1638–43 (1984).
- Gizlenci, Ş., Acar, M., (2008). Enerji Bitkileri Tarımı Ve Biyoyakıtlar. Enerji bitkileri ve biyoyakıtlar sektörel rapor.
- Gürleyük, S.S., Akpınar S., (2003), Yeni Enerji Kaynakları : Biodizel”, *Yenilenebilir Enerji Kaynakları II. Sempozyum, Yeksem'*, 406-411, İzmir, Ekim 2003
- Gürü, M., Karakaya, U., Altıparmak, D., Alıcılar, A., (2002). Improvement of diesel fuel properties by using additives, *Energy Conversion and Management. Vol:43: 1021-1025.*
- Hacıkadıroğlu, H., (2007), Bitkisel yağ esterleri– motorin karışımının motor performansı ve emisyonlarına etkisi Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- Hayyan, A., Alam, MZ., Mirghani, MES., Kabbashi, NA, Hakimi, N I N M., Siran, YM., Tahiruddin S.,(2010), Sludge palm oil as a renewable raw material for biodiesel production by two-step processes. *Biores Technol ;101:7804–7811.*
- Jeong, G.T., Yang H.S., Park. D.H., (2009), Optimization of transesterification of animal fat ester using response surface methodology. *Bioresource Technology*, January, 25–30
- Kalam, M.A., Masjuki, H.H., (2002), Biodiesel from palmoil—an analysis of its properties and potential, *Biomass and Bioenergy*, Volume **23**, Issue 6, December 2002, Pages 471–479, 21-29
- Kalaycıoğlu, L., Serpek, B., Nizamlıoğlu, M., Başpınar, N., Tiftik, A.M., (2010) *Biyokimya*, Nobel Yayın Dağıtım, Ankara, ISBN 9789755911311
- Karahan, Ş., (2006), Biyodizel Kalitesi ve Biyodizel Kalitesinin Dizel Motorlara Etkisi. *Ulusal Biyodizel Sunuştaşı*, Ankara
- Karaosmanoğlu, F., (2002), Türkiye için Çevre Dostu Yenilenebilir Bir Yakıt Adayı: Biyomotorin. *Ekojenerasyon Dünyası-Kojenerasyon Dergisi*, ICC1 Özel Sayısı, **10**, 50-56, İstanbul
- Kaya, A., (2007), Kızartma Atığı Yağlarından Süper Kritik Alkol Transesterifikasyon Yöntemi İle Biyodizel Elde Edilmesi, Yüksek Lisans Tezi Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya
- Kerihuel, A., Senthil Kumar, M., Bellettre, J., Tazerout, M., (2006), Ethanol animal fat

- emulsions as a diesel engine fuel – Part 1: Formulations and influential parameters. *Fuel* **85** 2640–2645
- Lopez, D.E., Goodwin J.G., Bruce, D.A., Lotero, E., (2005), Transesterification of triacetin with methanol on solid acid and base catalysts. *Applied Catalysis A: General*, Volume **295**, Issue 2, 9 November 2005, Pages 97–105
- Ma F., Clements L.D., Hanna M.A. (1999), The effect of mixing on transesterification of beef tallow. *Bioresource Technology*, Volume **69**, Issue 3, September 1999, Pages 289–293
- Ma, F., Hanna, M.A., (1999), Biodiesel production: a review, *Bioresource Technology* **70** (1999) 1-15
- Marchetti, J.M., Miguel, V.U., Errazu, A.F., (2007), Possible methods for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **11** 1300–1311
- Meher, L.C., Sagar, D.V., Naik, S.N., (2006), Technical aspects of biodiesel production by transesterification- a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **10** 248–268
- Nakpong, P., Wootthikanokkhan, S., (2010), High free fatty acid coconut oil as a potential feedstock for biodiesel production in Thailand. *Renewable Energy*, Volume **35**, 8, 1682-1687.
- Narin, M., (2008). Dünyada ve Türkiye’de Enerji Tarımı. 2. Ulusal İktisat Kongresi. Dokuz Eylül Üniversitesi İİBF İktisat Bölümü. İzmir.
- Oğuz, H., (2004). Tarım Kesiminde Yaygın Olarak Kullanılan Dizel Motorlarda Fındık Yağı Biyodizelinin Yakıt Olarak Kullanım İmkanlarının İncelenmesi. Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Ölçüm, T., (2006). Biyodizel Teknolojisi. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Prafulla, D., Patil, (2009), Shuguang Deng Optimization of biodiesel production from edible and non-edible vegetable oils *Fuel* **88** 1302-1306
- Shailendra, S., Agarwal, A.K., Sanjeev G., (2008), Biodiesel development from rice bran oil: Transesterification process optimization and fuel characterization, **49**, 1248-1257

- Saloua, F., Saber, C., Hedi, Z.,(2010), Methyl ester of [Maclura pomifera (Rafin.) Schneider] seed oil: Biodiesel production and characterization. *Biores Technol*;**101**:3091–3096.
- Nakpong P, Wootthikanokkhan, S., Roselle, (2010), (Hibiscus sabdariffa L.) oil as an alternative feedstock for biodiesel production in Thailand. *Fuel* **89**:1806–1811.
- Tashtoush, G.M., Al-Widyan, M.I., Al-Jarrah, M.M., (2004), Experimental Study on Evaluation and Optimisation of Conversion of Waste Animal Fats into Biodiesel. *Energy Conversion and Management*, **45**: 2697-2711.
- Tina, P., Thomas, David, M., Birney, Dick, L., (2013), Auld Optimizing esterification of safower, cottonseed, castor and used cottonseed oils, *Industrial Crops and Product* **41** 102
- Tokay F., (2009), [N,N-Bis(4-Metoksisalisiliden)-1,2-Diaminoetan] ligandı kullanılarak zeytinyağından bakır, nikel, demir, çinko metallerinin ekstraksiyonu ve faas ile tayini. Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Turhan, S.F., (2006). Karkas Yapısı, Kıl Morfolojik Özellikleri Ve Yağ Asitleri Kompozisyonlarına Göre Et Hayvan Türlerinin Tanınması Üzerinebir Araştırma. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Usta, N., Öztürk, E., Can, Ö., Conkur, E.S., Nas, S., Çon, A.H., Can, A.Ç. and Topçu, M., (2004), Combustion of biodiesel fuel produced from hazelnut soapstock/waste sunflower oil mixture in a diesel engine. *Energy Conversion & Management*, **46**:741-755
- Wang, Y., Ou, S., Liu, P., Xue, F., Tang, S., (2006), Comparison of two different processes to synthesize biodiesel by waste cooking oil. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*,**252**: 107-112 .
- Wisniewski, G., Kupczyk, A., Rucinski, D., 2008, Policy Measures for Effective and Efficient Support of Biofuels in EU **27**. *REFUEL*, Work Package 7: Policy Strategy , Deliverable D17
- Yamık, H., (2002), Dizel Motorlarında Alternatif Yakıt Olarak Yağ Esterlerinin Kullanılma İmkanlarının Araştırılması, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Yamık, H., ve İçingür, Y., (2005). Dizel motorlarında alternatif yakıt olarak etil esterinin

kullanımı. Journal of Science **18**,545-552.

Yaşar, B., (2009), Alternatif Enerji Kaynağı Olarak Biyodizel Üretim ve Kullanım Olanaklarının Türkiye Tarımı ve AB Uyum Süreci Açısından Değerlendirilmesi. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

Yıldız, M., (2008). Atık Yağlardan Biyodizel Üretimi Ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ.

Yurdaarmağan, N., (2009). Çeşitli Bitkisel Yağlardan Biyodizel Üretiminde Katalizör Ve Alkol Miktarı Etkilerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Zappi, M., Ph. D., P.E., Hernandez, r., Ph. D., Sparks, D., Horne, J. and Brough, M.,(2003). MSU E-TECH Laboratory Report ET-03-003. *A Review of the Engineering Aspects of the Biodiesel Industry.*

İnternet Kaynakları

Karaosmanoğlu, F., (2008), *Biyomotorin ve Türkiye*, <http://www.biyomotorin-biodiesel.com/biomoto.html>

<http://www.ebb-eu.org/stats.php>

Ülkemizde biyodizel üretimi (http://www.albiyobir.org.tr/trde_b3.htm).

Sabancı, A., Ören, M.N., (2011), Türkiye’de Biyodizel ve Biyoetanol Üretiminin Tarım Sektör Açısından Değerlendirilmesi.

http://www.zmo.org.tr/resimler/ekler/cf0ed8641cfcbbf_ek.pdf

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Hakan TÜTÜNCÜ
Doğum Yeri ve Tarihi : Sinop 20.11.1986
Yabancı Dili : İngilizce
İletişim (Telefon/e-posta) : hakan_ttnc@hotmail.com

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Sinop Anadolu Lisesi 2000-2004
Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi 2005-2009
Yüksek Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi 2009-2013

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl :

Yayımları (SCI ve diğer) :

1. L. Aksoy, Hakan Tütüncü, Yasemin Alper, Ahmet Büyükben, Bioelement status with oral administration of fish oil methyl ester and diesel fuel in male rats, Biological Trace Element Research, 149 (1), 78-85, 2011
2. L. Aksoy, Hakan Tütüncü, Gülderen Uysal Akkuş, Transesterification and pretreatment process optimization of methyl ester production from fish oil having high free fat acid, Indian Journal of Chemical Technology, (Değerlendirmede)