

T.C.

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TRAKYA BÖLGESİNDEKİ YAĞ FABRİKALARININ RAFİNASYON ATIĞI
OLAN ASİT YAĞLARDAN BİYODİZEL ELDESİNİN ARAŞTIRILMASI**

BURCU DİĞER KULAKSIZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

UYGULAMALI BİLİMLER VE TEKNOLOJİ ANABİLİM DALI

Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Hatice PALÜZAR

EDİRNE-2021

Burcu DİGER KULAKSIZ'ın hazırladığı “**Trakya Bölgesindeki Yağ Fabrikalarının Rafinasyon Atığı Olan Asit Yağlardan Biyodizel Eldesinin Araştırılması**” başlıklı bu tez, tarafımızca okunmuş, kapsam ve niteliği açısından Uygulamalı Bilimler ve Teknoloji Anabilim Dalında bir **Yüksek lisans tezi** olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri (Ünvan, Ad, Soyad):

İmza

Dr. Öğr. Üyesi Hatice PALÜZAR

.....

Dr. Öğr. Üyesi Didem TUNCAY

.....

Dr. Öğr. Üyesi Engin ASAV

.....

Tez Savunma Tarihi: 15/02/2021

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak gerekli şartları sağladığını onaylarım.

İmza

Dr. Öğr. Üyesi Hatice PALÜZAR

Tez Danışmanı

.....

Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü onayı

.....

Prof. Dr. Hüseyin Rıza Ferhat KARABULUT

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

T.Ü. FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

UYGULAMALI BİLİMLER VE TEKNOLOJİ YÜKSEK LİSANS PROGRAMI

DOĞRULUK BEYANI

Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında, tüm verilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini, kullanılan verilerde tahrifat yapılmadığını, tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını, kullanılan tüm literatür bilgilerinin bilimsel normlara uygun bir şekilde kaynak gösterilerek ilgili tezde yer aldığını ve bu tezin tamamı ya da herhangi bir bölümünün daha önceden Trakya Üniversitesi ya da farklı bir üniversitede tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

.... / /

Burcu DİGER KULAKSIZ

İmza

Yüksek Lisans Tezi

Trakya Bölgesindeki Yağ Fabrikalarının Rafinasyon Atığı Olan Asit Yağlardan
Biyodizel Eldesinin Araştırılması

T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü

Uygulamalı Bilimler ve Teknoloji Anabilim Dalı

ÖZET

İnsanların yaşamsal faaliyetlerini gerçekleştirebilmek için ihtiyaç duydukları en önemli kavramlardan biri enerji'dir. Dünya üzerindeki nüfus artışı ve hali hazırda kullanılan enerji kaynaklarının tükenmeye başlaması, araştırmacıları farklı enerji kaynaklarına yönlendirmiştir. Bu aşamada alternatif bir kaynak olan biyodizel çevre dostu ve yenilenebilir bir enerji kaynağıdır. Toksik olmayan, çevre dostu ve yenilenebilir kaynaklardan üretilebilen biyodizel dizel motorlarda bazı modifikasyonlar yapılarak ya da modifikasyona ihtiyaç duymadan kullanılabilir. Bu çalışmada Tekirdağ ilinde bulunan Trakya Birlik Entegre Tesislerinden temin edilen ve ayçiçek yağı rafinasyon aşamasının son basamağı olan deodorize basamağının atığı asit yağı kullanılarak biyodizel üretimi yapıldı. Üretilen biyodizelin yakıt özelliklerinin EN 14214 ve ASTM D6751 standartlarına uygun olup olmadığı incelendi.

Bu çalışmada Tekirdağ ilinde bulunan Trakya Birlik Entegre Tesislerinden temin edilen ve ayçiçek yağı rafinasyon aşamasının son basamağı olan deodorize basamağının atığı asit yağı kullanılarak biyodizel üretimi yapıldı. Üretilen biyodizelin yakıt özelliklerinin EN 14214 ve ASTM D6751 standartlarına uygun olup olmadığı incelendi.

Asit yağdan biyodizel üretimi asidik kataliz yöntemi esas alınarak yapıldı. Katalizör olarak H_2SO_4 , alkol olarak metanol kullanıldı ve katalizör miktarı, metanol: asit yağ oranı, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi parametreleri çalışılarak en yüksek biyodizel veriminin elde edildiği optimum koşullar belirlendi.

Yapılan çalışmalar neticesinde en yüksek biyodizel verimi %1 (m/m) H_2SO_4 , 12:1 metanol: asit yağ oranında, 65 °C reaksiyon sıcaklığı ve 9 saat reaksiyon süresinde elde edildi. Elde edilen biyodizelin yakıt özelliklerinin EN 14214 ve ASTM D6751 standardına uygun olduğu belirlendi.

Yıl : 2021

Sayfa Sayısı : 79

Anahtar Kelimeler : Biyodizel, Asit yağ, Transesterifikasyon, asit kataliz

Master Thesis

Investigation of Biodiesel Production from Acid Oils Refining Waste of Trakya Oil
Factories

Trakya University, Institute of Science

Department of Applied Science and Technology

ABSTRACT

Energy is one of the most important concepts that people need to carry out their vital activities. The increasing population in the world and the depletion of the energy resources currently used have led researchers to different energy sources. At this stage, biodiesel, an alternative resource, is an environmentally friendly and renewable energy source. Biodiesel, which can be produced from non-toxic, environmentally friendly and renewable sources, can be used in diesel engines with some modifications or without the need for modification.

In this study, biodiesel production was made using acid oil, which is the last step of the sunflower oil refining stage. Acid oil obtained from Trakya Birlik Integrated Facilities in Tekirdağ, and it was examined whether the fuel characteristics of the produced biodiesel comply with EN 14214 and ASTM D6751 standards.

Biodiesel production from acid oil was based on acidic catalysis method. H_2SO_4 was used as catalyst and methanol as alcohol. Catalyst amount, methanol: acid oil ratio, reaction temperature and reaction time parameters were studied and optimum conditions at which the highest biodiesel yield was obtained were determined.

As a result of the studies, the highest biodiesel yield was obtained in 1% (w/w) H_2SO_4 , 12:1 methanol: acid oil ratio, 65 °C reaction temperature and 9 hours reaction time. It was determined that the fuel properties of the biodiesel obtained were in accordance with EN 14214 and ASTM D6751 standards.

Year : 2021

Number of Pages : 79

Keywords : Biodiesel, Acid oil, Transesterification, acidic catalysis

TEŞEKKÜRLER

Tez çalışmamın her aşamasında görüş ve önerilerini esirgemeyen değerli tez danışmanım sayın Dr. Öğr. Üyesi Hatice PALÜZAR'a, tez çalışmam boyunca desteğini sürekli hissettiğim büyük özveri gösteren eşim Çağatay KULAKSIZ'a, sevgili anne ve babama içtenlikle teşekkür ediyorum. Bu çalışma, TÜBAP 2019/212 nolu proje kapsamında gerçekleştirilmiştir. Bu tezin gerçekleşmesi için gerekli maddi desteği sağlayan Trakya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (TÜBAP)'ne de teşekkür ediyorum.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜRLER	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2	6
KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI	6
2.1. Biyodizel Tanımı	6
2.2. Biyodizelin Teknik Özellikleri	7
2.2.1. Setan Sayısı.....	7
2.2.2. Kinematik Viskozite (40°C).....	7
2.2.3. Su İçeriği.....	8
2.2.4. Sülfatlanmış Kül İçeriği.....	9
2.2.5. Kükürt İçeriği.....	9
2.2.6. Net Yanma Isısı	10
2.2.7. Bulutlanma Noktası	10
2.2.8. Toplam Kirlilik Miktarı	11
2.2.9. Asit Sayısı	11
2.2.10. İyot Sayısı	11
2.2.11. Yoğunluk	11
2.2.12. Metil Ester İçeriği	12
2.2.13. Parlama Noktası Tayini	12

2.3. Biyodizelin Yakıt Özellikleri.....	13
2.4. Biyodizelin Avantajları.....	13
2.5. Dünya’da ve Türkiye’de Biyodizel	14
2.6. Biyodizel Üretimi.....	15
2.6.1. Tranesterifikasyon Yöntemi	15
2.7. Asit Yağı.....	19
2.7.1. Asit Yağın Eldesi	20
2.7.2. Asit Yağın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	21
2.7.3. Biyodizel Üretiminde Asit Yağı Kullanımının Avantajı	21
BÖLÜM 3.....	23
MATERYAL ve YÖNTEM	23
3.1. Materyal	23
3.1.1. Asit Yağı Numunesi	23
3.1.2. Kullanılan Kimyasallar ve Sarf Malzemeler	24
3.2. Yöntem	25
3.2.1. Asit Katalizörlü Transesterifikasyon Reaksiyonu	25
3.2.2. Optimizasyon Çalışmaları.....	28
3.2.2.1. Katalizör Miktarı Optimizasyonu -----	28
3.2.2.2. Metanol: Asit Yağı Oranı Optimizasyonu -----	28
3.2.2.3. Reaksiyon Sıcaklığı Optimizasyonu -----	29
3.2.2.4. Reaksiyon Süresi Optimizasyonu -----	30
3.2.3. Biyodizelin ve Asit Yağın Karakterizasyonu	30
3.2.3.1. Metil Ester İçeriği -----	31
3.2.3.2. Kinematik Viskozite-----	32
3.2.3.3. Parlama Noktası Tayini -----	32
3.2.3.4. Sülfatlanmış Kül Tayini -----	33
3.2.3.5. Su Tayini -----	33
3.2.3.6. Kükürt Tayini -----	33
3.2.3.7. Net Yanma Isısı -----	34
3.2.3.8. Bulutlanma Noktası -----	34
3.2.3.9. Setan Sayısı -----	34
3.2.3.10. Toplam Kirlilik -----	34

3.2.3.11. Asit Sayısı	34
3.2.3.12. Yoğunluk	35
3.2.3.13. İyot Sayısı	36
BÖLÜM 4.....	37
ARAŞTIRMA BULGULARI.....	37
4.1. Katalizör Miktarı (%) ve Metanol:Doedorize Asit Yağı Oranının Belirlenmesi.....	37
4.2. Reaksiyon Sıcaklığı.....	39
4.3. Reaksiyon Süresi.....	41
4.4. Asit Yağı ve Biyodizelin Karakterizasyonu	42
4.4.1. Metil Ester İçeriği	42
4.4.2. Asit Sayısı	50
4.4.3. İyot Sayısı	50
4.4.4. Yoğunluk	51
4.4.5. Kinematik Viskozite	51
4.4.6. Su İçeriği.....	51
4.4.7. Sülfatlanmış Kül Tayini.....	51
4.4.8. Kükürt Tayini.....	51
4.4.9. Net yanma Isısı	52
4.4.10. Bulutlanma Noktası	52
4.4.11. Toplam Kirlilik	52
4.4.12. Setan Sayısı.....	52
4.4.13. Parlama Noktası.....	52
BÖLÜM 5.....	54
SONUÇ ve TARTIŞMA	54
KAYNAKLAR	60
ÖZGEÇMİŞ.....	67

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ASTM	: Uluslararası Amerikan Test ve Materyalleri Topluluğu
EN	: Avrupa Standartları
BEPA	: Biyokütle Enerjisi Potansiyeli Atlası
ÖTV	: Özel Tüketim Vergisi
m/m	: Ağırlıkça Yüzde
CN	: Setan Sayısı
ppm	: Milyonda bir kısım
rpm	: Dakikadaki Devir Sayısı
CO ₂	: Karbondioksit
FFA	: Serbest Yağ Asidi
KOH	: Potasyum Hidroksit
NaOH	: Sodyum Hidroksit
H ₂ SO ₄	: Sülfürik Asit
mg	: Miligram
PAH	: Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Transesterifikasyon reaksiyonu.....	15
Şekil 2.2. Aşamalı transesterifikasyon reaksiyonu.....	16
Şekil 2.3. Asit katalizli ester değişim reaksiyon mekanizması.....	17
Şekil 3.1. Asit yağ.....	23
Şekil 3.2. Asit yağın transesterifikasyonu için kurulan reflux düzeneği	25
Şekil 3.3. Biyodizelin yıkama işlemi	26
Şekil 3.4. Biyodizel eldesi için hammadde olarak kullanılan asit yağ ve optimum koşullarda elde edilen biyodizel ürünü.....	31
Şekil 4.1. Metanol: doedorize asit yağı oranı (a) ve % katalizör miktarının (b) optimizasyonu. Reaksiyon süresi 1 saat, reaksiyon sıcaklığı 65 °C, karıştırma hızı 1000 rpm (n=3).	38
Şekil 4.2. Reaksiyon sıcaklığının (°C) optimizasyonu. % 1 (m/m) H ₂ SO ₄ , 12:1 metanol: asit yağ oranı, reaksiyon süresi 1 saat, reaksiyon sıcaklığı 65 °C, karıştırma hızı 1000 rpm (n=3).	40
Şekil 4.3. Reaksiyon süresinin optimizasyonu. % 1 (m/m) H ₂ SO ₄ , 12:1 metanol: asit yağ oranı, reaksiyon süresi 1 saat, reaksiyon sıcaklığı 65 °C, karıştırma hızı 1000 rpm (n=3).....	42
Şekil 4.4. FAME standart mix sonuç raporu sayfa 1(a), sayfa 2(b).....	45
Şekil 4.5. Asit yağın yağ asidi içeriği sonuç raporu sayfa 1(a), sayfa 2(b).....	47
Şekil 4.6. Optimum koşullarda elde edilen biyodizelin FAME sonuç raporu sayfa 1(a), sayfa 1(b).....	49

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Ayçiçek asit yağının karakterizasyonu.....	22
Çizelge 3.1. Biyodizel üretiminde katalizör miktarı optimizasyonu çalışmasında kullanılan asit yağ, metanol ve katalizör miktarı	24
Çizelge 3.2. Biyodizel üretiminde metanol: asit yağ optimizasyonu çalışmasında kullanılan asit yağ, metanol ve katalizör miktarı	284
Çizelge 3.3. Biyodizel üretiminde reaksiyon sıcaklığı optimizasyonu çalışmasında kullanılan asit yağ, metanol ve katalizör miktarı	28
Çizelge 3.4. Biyodizel üretiminde reaksiyon süresi optimizasyonu çalışmasında kullanılan asit yağ, metanol ve katalizör miktarı	28
Çizelge 3.5. Biyodizel üretiminde reaksiyon sıcaklığı optimizasyonu çalışmasında kullanılan asit yağ, metanol ve katalizör miktarı	29
Çizelge 3.6. Biyodizel üretiminde reaksiyon süresi optimizasyonu çalışmasında kullanılan asit yağ, metanol ve katalizör miktarı.....	30
Çizelge 4.1. Biyodizel üretiminde katalizör miktarı ve metanol: asit yağ oranının optimizasyonu çalışmalarında elde edilen biyodizel verimleri.....	39
Çizelge 4.2. Biyodizel üretiminde reaksiyon sıcaklığı optimizasyonu çalışmalarında elde edilen biyodizel verimleri.....	40
Çizelge 4.3. Biyodizel üretiminde reaksiyon süresi optimizasyonu çalışmalarında elde edilen biyodizel verimleri.....	41
Çizelge 4.4. Asit yağ ve biyodizelin yağ asidi profili.....	50
Çizelge 4.5. Elde Edilen Biyodizelin Analiz Değerleri	53
Çizelge 5.1. Farklı hammadde ve yöntemler kullanılarak elde edilen biyodizel sonuçlarının karşılaştırılması.....	57

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Endüstrinin gelişmesi ve dünya nüfusunun artması nedeniyle yakıt rezervlerinin her geçen gün azalması ve mevcut fosil yakıtların kullanımından kaynaklanan çevresel etkilerin artmasından dolayı yenilenebilir enerji kaynaklarının araştırılmasına olan ilgi artış göstermektedir. Diğer yenilenebilir enerji kaynaklarına göre üretiminin daha kolay olmasından ve düşük maliyetle elde edilmesinden dolayı biyodizel yakıtına olan ilgi artmış bu da biyodizel üretimi için yapılan araştırmaların artış göstermesine neden olmuştur. Yapılan literatür araştırmalarında çeşitli bitkisel yağlardan biyodizel üretimi araştırılarak elde edilen biyodizelin fiziksel ve kimyasal özellikleri incelenmiştir (Ahmad vd., 2019; Sanchez-Arreola, Bach & Hernández, 2019; Xiao, Zou, Liu & Li, 2019; Cesar, Conejero, Ribeiro & Batalha, 2019). Yağlardan biyodizel üretiminde özellikle asidik, bazik veya enzimatik kataliz kullanılmıştır. Yemeklik yağların yüksek maliyetli oluşu atık yağlardan biyodizel üretimini daha avantajlı kılmaktadır. Özellikle kızartma yağlarından biyodizel üretime ait birçok çalışma bulunmaktadır (Fonseca, Teleken, Almeida & Silva, 2019; Samad, Putri, Perdan, Utami, Arbianti & Hermansyah, 2018; Corro, Sanchez, Banuelos, 2016). Literatür incelendiğinde biyodizel eldesindeki en büyük problemlerden birinin daha düşük maliyetli hammadde kaynağı bulunması olduğu görülmektedir. Yapacağımız çalışma ile yağlardan daha düşük maliyetli olan ve yağ fabrikalarında rafinasyon yan ürünü olarak yüksek miktarda oluşan asit yağ kullanılması biyodizel üretiminin maliyetini düşürmesi açısından önem arz etmektedir. Ayrıca serbest yağ asidi miktarının yüksek olmasından dolayı kullanılacak katalizör miktarını da düşürecek olması maliyetin düşürülmesine katkı sağlayacak diğer avantajlardan biridir. Asit yağdan biyodizel eldesi için yapılan önceki çalışmalar incelendiğinde hammadde olarak laboratuvar ortamında ticari yemeklik yağlara saf oleik asit ilave edilerek oluşturulmuş karışımların kullanıldığı görülmektedir (Marchetti

ve Errazu, 2010; Marchetti, Pedernera & Schbib, 2011). Doğrudan yağ fabrikalarının rafinasyon aşamasının yan ürünü olan soapstoklardan elde edilen asit yağ ile yapılan çalışmalarda ise işletmedeki yağ kaynağının soya olduğu görülmektedir (Lin ve Lin, 2012; Kulkarni, Pujar, & Shanmukhappa, 2008). Bilindiği üzere farklı bitkisel yağların içerikleri yağ asidi cinsinden farklılık göstermektedir. Daha önce ayçiçek yağı fabrikalarından elde edilen asit yağ ile biyodizel üretiminin incelendiği bir çalışmaya literatürde rastlanmamıştır. Ayrıca bitkisel yağ elde edilmesi aşamasında kaynak bitkinin yetiştiği bölge, bitkinin çeşidi, bölgenin iklim şartları, hasat dönemi ve hasat şekli, taşınması, yağın işlenme yöntemi, uygulanan metodun parametreleri gibi birden fazla faktör etkilidir. Yağ asitleri, fenol grubu içeren maddeler, sterol ve uçucu bileşenler, hidrokarbonlar ile tokoferoller, yağ alkoller ve renk maddeleri gibi yağın yapısındaki bütün bileşenler yağın elde edildiği çeşit, bitkinin yetiştirildiği bölge ve hasat sezonundan olumlu ya da olumsuz etkilenmektedir. Bundan dolayı elde edilen yağlar içerikleri bakımından farklılık göstermektedir. Çalışmamızda Trakya bölgesinde yetiştirilen ve yine bölgemiz yağ fabrikalarından elde edilen ayçiçek yağının rafinasyon yan ürünü olan asit yağın kullanılacak olması çalışmamıza özgünlük katmaktadır.

Asit yağdan biyodizel üretiminde karşılaşılan sorunlardan bir tanesi bazik kataliz kullanıldığında ortamda sabunlaşma reaksiyonu olmasından dolayı biyodizel ve gliserin fazın birbirinden ayrılmasının zorluğudur (Wang, Fang & Yang, 2017). Bu nedenle asit yağ ile biyodizel üretiminde asidik kataliz tercih edilmektedir. Biyodizel üretiminde alkol olarak ise kısa zincirli alkoller tercih edilmektedir. Diğer kısa zincirli alkoller ile kıyaslandığında biyodizel verimi daha yüksek olmasından dolayı reaksiyonda alkol olarak metanol daha çok tercih edilmektedir (Mishra ve Goswami, 2018).

Biyodizel eldesinde elde edilen biyodizelin yakıt olarak kullanılabilirliğini ve depolanabilirliği biyodizelin teknik özellikleri ile yakından ilgilidir. Bundan dolayı çalışmalarda biyodizelin akışkanlık değerini belirleyen viskozitesi, bulutlanma ve akma noktası değerleri ve ayrıca setan sayısı gibi teknik özelliklerinin belirlenmesi oldukça önemlidir. Bu çalışmada asit yağdan elde edeceğimiz biyodizel örnekleri için de bu analizler yapılmıştır.

Viskozite, maddenin akma kapasitesini gösteren bir parametredir ve bu özellik yakıtın en önemli özelliği olarak tanımlanmaktadır. Viskozite yakıtın enjeksiyon

ekipmanının çalışmasıyla birlikte sprey otomasyonunu etkiler. Biyodizelin kinematik viskozite değeri dizel yakıtlara oranla 10-15 kat daha fazladır. Bunun sebebi kimyasal yapının ve moleküler kütlenin büyük olmasıyla açıklanabilmektedir. Biyodizelin viskozite değeri sıcaklık ile değişebilir ve sıcaklık düştüğünde yakıtta katılaşma gösterebilir. Yapılan araştırmalara göre biyodizelin viskozite değeri motorda enjeksiyonun spreyleme özelliklerini ve hacim akışını etkilediği gözlemlenmiştir. ASTM D445'ye göre viskozitenin maksimum limitleri (1,9–6,0 mm²/sn) ve EN ISO 3104'te (3,5–5,0 mm²/sn)'dir (Xue, Grift & Hansen, 2011; Balat ve Balat, 2010; Fernando, Karra, Hernandez & Jha, 2007).

Birim hacim başına kütle, yoğunluk olarak ifade edilmektedir. Yakıtın yoğunluğu yüksek ise yakıtın enerji içeriği daha fazladır. Yoğunluk değeri EN ISO 3675/12185 ve ASTM D1298'e göre 15-20 °C'lik sıcaklıkta test edilmelidir (Torres Jimenes vd., 2011). Bileşenin yoğunluğu ile suyun yoğunluğu karşılaştırıldığında bu bağıl yoğunluk olarak ifade edilmektedir. Biyodizelin bağıl yoğunluk değeri kütleden hacim dönüşümleri yapmak, viskozite ile akış özelliklerini hesaplamak ve biyodizelin tank homojenliğini belirlemek için gereklidir.

Bir yakıt aleve veya kıvılcıma maruz kaldığında tutuşacağı sıcaklık yakıtın parlama noktası olarak ifade edilmektedir. Yakıtın uçuculuğu arttıkça parlama noktası değeri düşmektedir. Biyodizel yakıtının parlama noktası ürünün taşınması ve depolanması için güvenli olarak bilinen dizel yakıtın limitinden daha da yüksektir (Meher, Vidya Sagar & Naik, 2006; Murugesan vd., 2009). Klasik dizel yakıtın tutuşma noktası 55- 66 °C iken biyodizelin tutuşma noktası 150 °C'den daha yüksektir (Meher vd., 2006). Parlama noktası için yer alan limit değerler ASTM D93'de ve EN ISO 3679'da sırasıyla 93 °C ve 120 °C'dir (Fernando vd., 2007).

Biyodizelin diğer bir kalite kriteri de düşük sıcaklıktaki davranışdır. Bunun nedeni yakıtın kısmen ya da tamamen katılaşmasının yakıt borularındaki ve filtrelerdeki tıkanmaya sebep olmasıdır. ASTM D2500 EN ISO 23015 ve D97 prosedürleri ile biyodizelin bulutlanma ve akma noktaları ölçülmektedir. Biyodizelin bulutlanma ve akma noktası klasik dizele göre daha yüksektir. (Fernando vd., 2007). Test filtresinin kristalleşme ve jelleşmeye başlayan yakıt bileşenleri nedeiyle tıkanmaya başladığı sıcaklık soğuk filtre tıkanma noktasıdır. Bu parametre, yakıtların düşük sıcaklıktaki

işlerliğinin göstergesi olarak kullanılmaktadır. Ayrıca yakıtın soğuk hava performansı hakkında bilgi vermektedir. Yakıtın çalışma sıcaklığı düştüğünde yakıt kalınlaşabilmektedir. Bu durumda yakıt boruları, yakıt pompaları ve enjektörlerin performansı etkilenecek yakıt uygun şekilde akamayabilir. Soğuk filtre tıkanma noktası biyodizel ve klasik dizel yakıtlar için bulutlanma noktasına göre iyi korelasyona sahip olarak yakıtın süzülebilirlik limitini tanımlar. Bu parametre, ASTM D6371 metodu ile ölçülmektedir (Moser ve Vaughn, 2010).

Yakıtın tutuşma özelliğini gösteren parametre ise setan sayısı olarak tanımlanır. Yüksek setan sayısına sahip olan yakıtlarda daha iyi tutuşma özelliği gözlemlenmektedir. Biyodizelin kullanımı için metil ester seçimi işleminde ele alınan en önemli parametrelerden biridir (Fernando vd., 2007; Saloua, Saber & Hedi, 2010). Setan sayısı yağ asidinin zincir uzunluğu ile yağ asitlerindeki artan doymunluk ile doğru orantılıdır. Yakıttaki yüksek setan sayısı, yakıtın tutuşması ve ateşleme odasına yakıt enjeksiyonunun başlaması arasında kısa bir zaman olduğunun göstergesidir (Karmakar, Karmakar & Mukherjee, 2010). Klasik dizel yakıtlar ile karşılaştırıldığında biyodizelin setan sayısı daha yüksektir. Bu durum da tutuşma etkinliği daha yüksektir (Lapuerta, Armas & Rodriguez-Fernandez, 2008). Dizelin setan sayısı ASTM D613 standardına göre 47 ve EN ISO 5165'e göre ise 51'dir (Fernando vd., 2007).

Yakıttaki karbon kalıntısı değeri tutuşma işleminin ardından yakıtın karbon kalıntısı eğiliminin göstergesidir. Mikro karbon kalıntısı, biyodizel yakıtlar için dizel yakıttaki kalıntıya göre daha önemlidir. Çünkü yapıda bulunan serbest yağ asitleri, gliseritler ve sabun, polimerler, daha yüksek doymamış yağ asitleri ve inorganik kirletici maddeler varlığı ile yakıt yüksek korelasyon sergiler. Bu kalıntı sadece karbondan oluşmamaktadır. Ancak yine de tüm standartlarda karbon kalıntısı terimi görülmektedir. ASTM D4530 ve EN ISO 10370 standartlarında limit değerleri sırasıyla maksimum %0.050 (m/m) ve maksimum %0.30'dur (m/m) (Fernando vd., 2007).

Yağlardan biyodizel üretimi prosesinde asidik veya bazik kataliz varlığında yağlar yağ asitlerine parçalanarak metanol gibi kısa zincirli bir alkolle yağ asidi metil esterlerine dönüştürülmektedir. Bu çalışmada serbest yağ asidi içeriği yüksek olan asit yağ kullanılacağı için katalizör miktarının minimuma indirileceği ve bu sayede katalizör maliyetinin düşürüleceği ön görülmektedir. Ayrıca yağ fabrikalarında rafinasyon yan

ürünü olan asit yağın yüksek verimli biyodizel eldesinde hammadde olarak kullanılabilirliğine dikkat çekilerek bu yan ürün için yeni bir pazar oluşturulacağı düşünülmektedir. Biyodizel eldesi amacıyla optimizasyon çalışmaları yapıldı. Optimum koşullarda asit yağdan elde edilen biyodizelin % verimi hesaplanarak, biyodizelin yakıt ve teknik özellikleri incelendi.



BÖLÜM 2

KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Biyodizel Tanımı

Son zamanlarda dünya, kaynakların tükenmesi ve artan çevre sorunları nedeniyle bir enerji kriziyle karşı karşıya kalmıştır. Sanayileşme ve kentleşmenin hızla büyümesi, enerji kaynaklarının tüketilmesi, artan petrol fiyatları ve çevre kirliliği problemlerinin ortaya çıkması araştırmacıları farklı alternatiflere yönlendirmiştir (Li, Zheng, Chen & Zhu. 2014). Enerji kaynakları ile ilgili olarak son yıllarda alternatif yakıtlar, enerji tasarrufu, enerji verimliliği ve çevrenin korunması gibi konular önem kazanmıştır. Gelişmekte olan ülkelerde bitkisel yağlar, biyokütle, biyogaz gibi biyo kökenli yakıtların üretimi ve kullanılması önem kazanmaktadır. Bu aşamada biyodizel ümit verici bir seçenek olarak görülmektedir (Barnwal ve Sharma, 2005).

Biyodizel alternatif olarak üretilen bir biyo yakıttır. Yenilenebilir olması, toksit etkisinin olmaması ve emisyon özelliğinin düşük olmasından dolayı çevre dostu bir yakıt olarak nitelendirilmektedir. Biyo kelimesi elde edilen yakıt ürünün biyolojik kökenli ve yenilenebilir olduğunu, dizel kelimesi ise biyodizelin dizel yakıt olarak kullanılabileceğini göstermektedir (Kaplan, 2019).

Biyodizel, bitkisel, hayvansal ve atık yağların kısa zincirli bir alkol ile bir katalizör varlığında transesterifikasyon reaksiyonu sonucu üretilen dizel bir yakıttır (Kaya, 2006). Bitkisel ve hayvansal yağlar, esterleşme reaksiyonu sonucu yağ asitleri metil ester (FAME) formuna geçmektedir (Kaplan, 2019). Bu reaksiyon sonucunda ortaya çıkan biyodizelin temel özellikleri dizel yakıtı oldukça yakınlık göstermektedir (Meher vd., 2006). Biyodizel, yenilenebilirlik, biyolojik parçalanabilirlik, düşük toksisite, düşük emisyon profili, daha yüksek yanma verimliliği, setan sayısı ve oksijen içeriği özelliklerinden dolayı daha avantajlı bir yakıttır (Chilukuri, 2014).

Biyodizel içerdği enerji ve fizikokimyasal özellikleri bakımında dizel yakıtı benzer; bundan dolayı geleneksel motorlarda büyük değişiklikler yapılamadan biyodizel tek başına veya biyodizel-dizel karışımı formunda kullanılabilir (Chilukuri, 2014). Biyodizeller dizel ile karıştırıldığında motor aksanalarının uzun süre çalışmasına olanak sağlayan üstün yağlama özelliğine sahiptir. Karışımdaki biyodizel yüzdesi BXX şeklinde gösterilmektedir. XX yakıt karışımındaki biyodizel oranıdır. Yakıt karışımında biyodizel: petrol oranı %20:80 ise karışım B20 şeklinde ifade edilir. B100 ise saf biyodizel anlamına gelmektedir (Ağca, 2019).

2.2. Biyodizelin Teknik Özellikleri

Biyodizelin teknik özellikleri geleneksel dizele göre farklılıklar göstermektedir. Biyodizelin kalitesi ve kullanılabilirliğinin ölçüsü olarak ifade edilmektedir. Bu özelliklerden başlıcaları setan sayısı, kinematik viskozite (40 °C), su içeriği, sülfatlanmış kül içeriği, kükürt içeriği, net yanma ısısı, bulutlanma noktası, toplam kirlilik miktarı, asit sayısı ve iyot sayısı ve yoğunluktur. Biyodizelin yakıt özelliklerinin limit değerleri EN 14214 ve ASTM D6751 standartlarında mevcuttur.

2.2.1. Setan Sayısı

Setan sayısı (CN), yakıtın motor içinde ne kadar iyi yanacağını göstergesidir. Setan sayısı, dizel yakıt kalitesinde en çok etkili olan yakıt özelliğidir. Yakıtın motora enjekte edildiğinde kendiliğinden yanmaya hazır olup olmadığının ölçüsüdür. Karışım oranı bilindikten sonra setan sayısı, hacim ağırlıklı ortalama olarak hesaplanır ve en yakın tam sayıya yuvarlanır. Genellikle yakıtın bileşimine bağlıdır ve motorun çalıştırılabilirliğini, gürültü seviyesini ve egzoz emisyonlarını etkileyebilir. Doymuş yağdan elde edilen biyodizel, doymamış yağdan elde edilen biyodizele göre daha yüksek bir setan sayısına sahiptir. Biyodizelin setan sayısı genellikle petrol dizeline göre daha yüksektir ve 45 ile 67 arasında değişmektedir (Van Gerpen, 1996).

2.2.2. Kinematik Viskozite (40°C)

Viskozite, bir sıvının belirli bir sıcaklıkta akmaya karşı direncini ifade eder (Esmaeili ve Foroutan, 2017). Kinematik viskozite (40 °C'de), biyodizel ve petrodizel standartlarının belirlenmesi için gerekli bir parametredir (Knothe ve Steidley, 2005).

Biyodizel, dizel motorlar için alternatif bir yakıt olarak giderek daha fazla ilgi görmektedir. Ancak biyodizel ile ilgili endişelerden biri, viskozitesinin dizel yakıttan daha yüksek olma eğiliminde olmasıdır (Tat ve Gerpe, 1999). Yakıtın viskozitesi enjektörlerin performansını kontrol eder. Yüksek viskoziteler, yakıt enjektör performansı üzerinde olumsuz etkilere neden olur. Enjektörlerde karbon birikmesine yol açar (Dias, Alvim-Ferraz & Almeida, 2008). Viskozite hidrokarbonların zincir uzunluğuna bağlıdır. Uzun zincir içeren hidrokarbonların viskozite değeri yüksektir. Hidrokarbonun yapısında bulunan çift bağ sayısı artıkkça viskozite azalmaktadır. Biyodizelin saflık oranı da viskoziteyi etkilemektedir (Tillem, (2005). Çok viskoz bir yakıt, motordaki yanma ünitesine püskürtüldüğünde yakıtın yanma hızını etkileyeceğinden motorun çalışmasını engelleyebilir (Knothe, Gerpen & Krah, 2005). Yakıtın yüksek viskoziteye sahip olduğu durumda motorda bulunan enjektörlerde tıkanma, yetersiz püskürtme ve motor aksanlarında kurumlaşma gibi sorunlar gözlenebilmektedir (Kinast, 2003). Bu nedenlerden dolayı biyodizelde kinematik viskozite değeri ASTM'ye göre 1,9-6 mm²/sn, TS EN standardına göre ise 3,5-5 mm²/sn arasında olmalıdır. Viskozite değerinin limit değerlerden yüksek olması biyodizel üretimi esnasındaki transesterifikasyon işleminin tam olarak gerçekleşmemesinden kaynaklanmaktadır.

2.2.3. Su İçeriği

Biyodizelin içeriğinde bulunan su, yakıtın bozulmasına ve biyodizelin kimyasal yapısını değiştirmesine neden olabilmektedir. Biyodizel içerisinde uzun süre nem bulunması biyodizelin serbet yağ asidi seviyesini arttıracaktır. Oluşan serbest yağ asitleri motor yakıt hatlarında bulunan metal parçaları aşındırabilir. Ayrıca serbest yağ asitleri monogliserit oluşturmak için tepkime verebilir.

Biyodizel, su içeriğinin 500 ppm'in altına düşmesi için suyla yıkandıktan sonra kurutulmalıdır. Biyodizel normal dizele göre daha higroskopik bir yapıya sahiptir. Bundan dolayı biyodizelin üretimden sonra yeterince kuruduğu durumlarda bile normal nakliye ve depolama aşamasında içerisinde su birikebilir. He, Thompson, Routt ve Van Gerpen yaptığı çalışmalarda biyodizelin 4 °C ile 35 °C arasındaki sıcaklıklarda 1.000 ile 1.700 ppm nem absorbe ettiğini ve bu değerin aynı sıcaklık aralığında dizelden 15 ile 25 kat daha yüksek olduğunu belirlemiştir. Biyodizeldeki suyla baş etmenin en iyi yolu,

yakıtı yeterince kurutmak ve ardından su birikmesini önlemek için yakıtı birkaç ay gibi hızlı bir şekilde kullanmaktır. Biyodizel birkaç aydan fazla depolanırsa, kullanmadan önce yakıtın nem içeriği kontrol edilmelidir. (He, Thompson, Routt & Van Gerpen, 2007). Depolama esnasında biyodizelde biriken su düşük sıcaklıklarda çöktürülür. Yoğunluğu biyodizele göre daha yüksek olduğu için biyodizel tankının tabanında tortular toplanır. İçerisinde su bulundurmasından dolayı biyodizelde mikrobiyal oluşumlar ve sedimentler gözlemlenir. Biyodizeldeki su ve tortu miktarının tayini için 100 ml'lik biyodizel numunesi 21-32 °C'de 10 dakika boyunca 800 rpm lik bir hızda santrifüjlenir. Santrifüj sonucunda santrifüj tüpünün altında kalan su ve tortu hacmi belirlenerek rapor edilir (Barabas ve Adrian, 2017).

2.2.4. Sülfatlanmış Kül İçeriği

Biyodizeldeki sülfatlanmış kül, biyodizel eldesinden sonra arta kalan alkali atıkların inorganik metal bileşiklerinden oluşmaktadır. Biyodizel yandığında teorikte sadece CO₂ ve su üretmesi gerekir. Ancak uygulamada yanmamış hidrokarbon ve inorganik safsızlıklardan bir miktar kül bırakır. Biyodizelde kül oluşturan inorganik malzemeler aşındırıcı katılar, katalizör kalıntıları ve çözünür metalik sabunlar olmak üzere üç biçimde bulunabilir (Barabas ve Adrian, 2017).

Metal içeren yakıt katkı maddeleri ve elde edilen üründen çıkarılmamış katalizörler, sülfatlanmış külün ana katkı maddeleridir. Aşındırıcı katılar enjektör, yakıt pompası, piston ve halka aşınmasına ve motor tortularının oluşmasına neden olur. Çözünür metalik sabunlar aşınma üzerinde çok az etkiye sahiptir, ancak filtrenin tıkanmasına ve motor tortularına katkıda bulunabilir (ASTM, 2009).

Yanmamış hidrokarbondan kaynaklanan külün neden olduğu hasar, metalik külün neden olduğu hasardan farklıdır. Metal kül aşındırıcıdır ve piston halkası ile silindir duvarı arasındaki arayüzde ciddi hasara neden olabilir (Sarin, 2012).

2.2.5. Kükürt İçeriği

Yakıtlarda en önemli bileşenlerden biridir ve çelik yüzeylerle temas ettiğinde aşındırıcı bir etki gösterir. Yüksek miktardaki sülfür, dizel motorlarda düşük sıcaklıklarda sorunlara neden olmaktadır. Yakıtlardaki kükürt, egzoz borularında ve

hava susturucularında birikerek egzoz gazı içeriğinin bozulmasına sebep olmaktadır (Ölçüm, 2006).

Yüksek kükürtlü yağdan yapılan biyodizel yüksek düzeyde kükürt içerebilir. Saf soya yağından yapılan biyodizel, soya yağı kükürt içermediğinden kükürt içermez. Kanola, kolza tohumu ve hardal, kükürt içeren bileşikler olan çeşitli miktarlarda glukozinolatlar içerir. Glukozinolat bakımından düşük olarak yetiştirilen kanola, kükürt yağ asitleri içerir. Bu bileşikleri içerdiği bilinen tek yemeklik yağdır ve sonuç olarak kanola yağı 3 ila 25 ppm kükürt içerir (Gunstone, 2004).

Bazı kullanılmış bitkisel yağlar, özellikle soğan halkaları gibi kükürt açısından zengin yiyecekleri pişirmek için kullanılan yağ da 15 ppm'den yüksek kükürt seviyesine sahip olabilir.

2.2.6. Net Yanma Isısı

Biyodizelin diğer bir yakıt özelliği net yanma ısıdır. Yanma ısı, birim miktardaki yakıtın oksijen ile yakılmasıyla elde edilen enerji miktarıdır. Yanma ısı yapıdaki doymuş hidrokarbonların zincir uzunluğu ile doğru orantılı olarak artar. Doymamış hidrokarbon zincirinin bulunduğu yapılarda yanma ısı değeri azalmaktadır. Biyodizelin içeriğinde oksijen bulunduğundan dolayı dizel yakıtla oranla da az yanma ısısına sahiptir. Yanma ısının düşük olması motor gücünde ve motor torkunda düşüslere sebep olabilmektedir (Karabektaş, 2002).

2.2.7. Bulutlanma Noktası

Yakıtlardaki mumsu görünümün ve kristallerin oluştuğu ilk sıcaklık bulutlanma noktasıdır. Biyodizelde oluşan kristal yapılar motorlardaki yakıt hatları ile filtrlere tıkalılabilmektedir. (Sarin, 2012). Biyodizelin bulutlanma noktası dizel yakıtlara oranla daha yüksektir. Biyodizelin bulutlanma noktası dizel motorların düşük sıcaklıklarda performansında etkilidir. ASTM D6751 standardına göre bulutlanma noktası rapor edilmemektedir. Bulutlanma noktası sıcaklığı bağlı olan bir parametre olduğundan kullanılacak olan bölgelerin iklim koşullarına göre değişmektedir (Esmaeili ve Foroutan, 2017).

2.2.8. Toplam Kirlilik miktarı

Biyodizel içeriğindeki toplam kirlilik motorlarda filtre tıkanmasına sebep olarak aracın durmasına, yetersiz yağlama kabiliyetine ve püskürtme pompasında hasar oluşumuna neden olmaktadır. ASTM D6751 ve EN 14214 standartlarına göre toplam kirlilik limit değeri olarak 25 mg/kg belirtilmiştir.

2.2.9. Asit Sayısı

Asit sayısı, yakıtın asitliğini gösterir. Bir gram yakıtı nötralize etmek için gereken potasyum hidroksit miktarını ölçer. Yani yakıttaki tepkime girmemiş olan asit miktarını belirler. Saf biyodizel asidik değildir. Bununla birlikte, katalizörü nötralize etmek için biyodizel asidik su ile yıkandıktan sonra, yakıtta bir miktar artık asit bulunabilir. Ek olarak, biyodizel depolama sırasında suyu emebilir ve bu da serbest yağ asitlerinin oluşumuna neden olabilir. Yüksek asit değerine sahip yakıt, yakıt deposunu, kaplamalarını ve boru hatlarını aşındırma eğilimindedir. Bu parametre aynı zamanda yakıtın tazeliğinin bir ölçüsü olarak da kullanılabilir. Uzun süreli depolamadan sonra oksitlenen yakıtın asit değeri muhtemelen daha yüksek olacaktır (Barabas ve Adrian, 2017).

2.2.10. İyot Sayısı

İyot sayısının değeri biyodizelde bulunan çift bağ sayısını ve doymamışlığı ifade etmektedir. Biyodizelin oksidasyon kararlılığını belirlemektedir (Güler, 2008). İyot sayısı yüksek olan bir biyodizel numunesi hava ile temas ettirildiğinde kolaylıkla okside olmaktadır ve biyodüzel üretiminde kullanılan hammaddeye bağlıdır. İyot sayısının yüksek olduğu biyodizel enjektörler, pistonlar ve segman oluklarında polimerize olarak bu parçalarda birikebilmektedir (Barabas ve Adrian, 2017).

2.2.11. Yoğunluk

Motor performansını direkt olarak etkileyen önemli bir parametredir. Aynı zamanda setan sayısı, viskozite gibi diğer özellikleri de etkilediğinden dolayı motor performansında önemli bir özelliktir (Barabas ve Adrian, 2017). Aynı zamanda yakıtın yoğunluğunda gerçekleşen değişiklikler motora enjekte edilen farklı kütledeki yakıttan

dolayı da motor gücünü etkilemektedir. Yakıtın yoğunluğu enjeksiyonun basıncını, başlangıcını, sprey özelliğini etkileyerek yanma egzoz emüsyonlarında değişimlere neden olmaktadır. Biyodizelde bulunan hidrokarbon zinciri uzunluğu ile yoğunluk azalırken, çift bağ oranı artıkça yoğunluk artmaktadır. Biyodizelin yoğunluğu dizel yakıtlara göre daha fazladır (Yüce, 2008).

2.2.12. Metil Ester İçeriği

Biyodizel üretiminde TS EN 14214 standardına göre metil ester içeriğinin minimum %96,5 olması gerekmektedir. Biyodizel üretiminde kullanılan ham maddenin içerdiği farklı yağ asitlerinden oluşan metil esterlerin oranı biyodizelin teknik özelliklerinin belirlenmesinde etkilidir. Örneğin, biyodizel üretiminde tekli doymamış yağ asidi olan oleik asitin oluşturacağı metil esterleri düşük yoğunlukta biyodizel elde edilmesini sağlar ve bu sayede EN14214 standarına uygun yoğunlukta bir ürün elde edilebilir (Tarakçı, 2019). Yapılan çalışmalar saf oleik asit esterifikasyonundan elde edilen biyodizelin kinematik viskozitesinin de daha yüksek olduğunu göstermektedir (Lin ve Li, 2009). Yağ asidi alkil esterlerinin yapısının biyodizel yakıt özellikleri üzerine etkisinin incelendiği bir çalışmada yağ asidi metil esterinin çeşidine göre kinematik viskozite değerlerinin farklılaştığı rapor edilmiştir. Buna göre, kinematik viskozitenin artmasında daha uzun karbon zincirlerine sahip daha büyük oranlarda doymuş yağ asitlerinin etkili olduğu düşünülmektedir (Knothe 2005). Yağ asidi içeriği, yağların kimyasal özelliklerinin belirlenmesinde etkili olduğu gibi biyodizelin yakıt özelliklerinin belirlenmesinde de etkin role sahiptir.

2.2.13. Parlama Noktası Tayini

Parlama noktası, ısıtılmış olan yakıt üzerine alev yaklaştırılması ile geçici olarak tutuşarak yakıt buharının oluştuğu en düşük sıcaklıktır (Borat, Balcı & Sürmen, 1992). Parlama noktası iki parametreye bağlıdır. Bunlar yakıtın tutuşma özelliği ve buhar basıncıdır. Parlama noktasını belirlemek için kapalı kaptaki bulunan yakıtın yüzeyinde belirli sıcaklıklar arasında alev gezdirilir. Bu işlem esnasında geçici alevlenmenin görüldüğü ilk sıcaklık yakıtın parlama noktasıdır. Parlama noktası parametresi yakıtın taşınma ve depolanma esnasındaki güvenilirliğinin bir ölçüsüdür (Kinast, 2003).

2.3. Biyodizelin Yakıt Özellikleri

Biyodizel yapısı bakımından incelendiğinde petrol bazlı dizel yakıtlara göre farklı kimyasal özelliklere sahiptir. Biyodizel iyi bir polar çözücü özelliği göstermektedir. Boya bulunan yüzeylerle temas ettiğinde boyayı kolaylıkla çözmektedir. Bu özelliğinden dolayı dizel motorlardaki yakıt elementlerini biyodizel tarafından çözülmeyecek yapıdaki maddelerle değiştirilmesi gerekmektedir (Ölçüm, 2006). Herhangi bir modifikasyona ihtiyaç duymadan dizel motorlarda yakıt olarak kullanılabilir. Herhangi bir oranda petrol dizeli ile karıştırılarak daha yüksek kaliteli ve yanması sonucunda daha düşük emisyonu sahip yakıt elde edilebilir. Parlama noktası petrol dizeline göre daha yüksek olduğundan dolayı günlük kullanımı, depolama ve taşınması bakımından daha güvenli bir yakıttır. Biyodizelin petrol dizeline göre daha yüksek setan sayısına sahip olması motorlarda daha az gürültülü çalışmasına ve daha iyi yanma özelliği göstermesini sağlar (Uzun, 2018). Biyodizelin iyi bir yağlama özelliği bulunur (Deniz, 2013). Soğuk akış özellikleri bakımından biyodizel petrol dizeline göre daha kötü sonuçlar göstermektedir. Bundan dolayı çevresel şartların soğuk olduğu bölgelerde motorun çalıştırılması esnasında sorunlarla karşılaşılabilir. Biyodizel yüksek sıcaklıklarda ve hava ile teması halinde oksidasyona uğrar (Aybastır, 2010).

2.4. Biyodizelin Avantajları

Biyodizelin kullanılmasının dizel yakıtlara göre birçok avantajı bulunmaktadır. Transesterifikasyon sonucu elde edilen biyodizel hali hazırdaki dizel motorlarda değişikliğe ihtiyaç duymadan ya da minimum oranda yapılan değişiklikler ile kullanılabilir. Yüksek parlama noktasına sahiptir olduğundan dolayı depolama ve taşıma aşamalarında dizel yakıtına göre daha güvenli bir yakıttır. Biyodizel petrol dizeli ile belirli oranlarda karıştırılarak ya da saf halde yakıt olarak kullanılabilir. Yapısında bulunan C16-C18 metil esterleri kolay ve hızlı bir şekilde biyolojik olarak parçalanır. Bu yüzden toksik etkisi yoktur, alternatif ve çevre dostu bir yakıt kaynağıdır. Biyodizel kullanımı sonucunda CO ve SO_x emisyonlarında azalma görülür. Dizel yakıtlarla kıyaslandığında CO₂ salınımı oluşmadığı için sera etkisi yaratmaz. Daha iyi yağlayıcı özelliği olduğu için motorun ömrünü uzatır (Chattopadhyay ve Sen, 2013). Biyodizel üretiminde bitkisel kaynaklı hammaddeler kullanıldığı durumlarda bu bitkisel ürünlerin

üretimi bir teşvik söz konusudur. Aynı zamanda atık ürünlerden de biyo dizel üretimi yapıldığından dolayı çevre kirliliğinin azalmasında önemli bir rol oynar.

2.5. Dünya’da ve Türkiye’de Biyodizel

Dünya üzerindeki hızlı nüfus artışı, sanayileşmenin artmasından dolayı doğal kaynakların kontrolsüz kullanımı ve hali hazırda kullanılan fosil yakıtların rezervlerindeki azalma, günümüzde bölgesel olmaktan uzaklaşarak küresel bir sorun haline gelmektedir. Bu durum karşısında hükümetler yasal düzenlemeler yaparak alternatif olan enerji kaynak arayışına başlamışlardır. Bu amaçla alternatif olacak olan enerji kaynağının yenilenebilir ve çevre dostu olması fazlasıyla önemlidir. Kullanılabilecek alternatif yenilenebilir enerji kaynakları; rüzgâr, güneş, biyokütle, hidrolik enerji, jeotermal ve deniz enerjisi olarak sınıflandırılmaktadır. Uluslararası Enerji Ajansı tarafından yapılan çalışma sonuçlarına göre 2000-2030 yıllarında enerji kaynaklarının payı fosil enerji için %85, petrol ve doğalgaz için %60 ve yenilenebilir enerji için ise %15 düzeyinde olacaktır (Üstün ve Genç, 2015).

Yenilenebilir enerjilerden biyodizel, artan petrol fiyatları, fosil yakıtlarının kaynaklarının azalmasından dolayı Dünya’da önemli bir konumda bulunmaktadır. Biyodizel üretimi Batı Avrupa’da 44 (11 tesis ile İtalya lider), Doğu Avrupa’da 29 (16 tesis ile Çek Cumhuriyeti lider), Kuzey Amerika’da 8, diğer ülkelerde ise 4 üretim tesisinde üretilmektedir. Biyodizel üretiminde 985 bin tonluk üretim ile Almanya ilk sırada yer almaktadır. Almanya’yı Fransa, İtalya ve İngiltere takip etmektedir. Dünya’da biyodizelin %50’si Almanya ve Fransa’da üretilmekte ve kaynak olarak büyük oranda kolza kullanılmaktadır. Biyodizel üretiminin desteklenmesi için teşvik ve üretim yapan tesisler Avrupa Birliği tarafından politik anlamda da desteklenmektedir.

Biyodizel, üretim maliyeti yüksek olan bir yakıttır. Üretimi yağlı bitki tohumundan yapılan tesislerde maliyetin en büyük payı tohumdur. Biyodizel üretiminde hammadde olarak atık yağ ya da yağ üretiminin yan ürünlerinin kullanılması işletmelerde üretim maliyeti nispeten düşürmektedir. Ancak ülkemizde yağlı tohum üretimi diğer ülkelere oranla daha düşüktür. Üretilen yağlı tohumlar mevcut nüfusa yeterli gelmediğinden dolayı ülkemiz yağlı tohum ithalatçısı haline gelmiştir. Yağlı tohum üretiminin az olduğu ülkemizde biyodizel üretiminin bir kısmı yağlı tohumlar

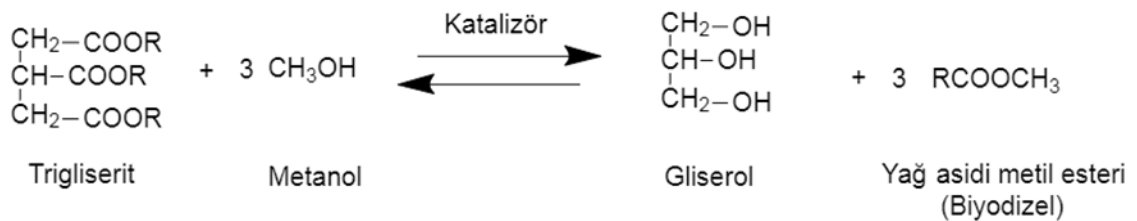
kullanılarak yapılsa da büyük bir kısmı atık yağların işlenmesiyle yapılmaktadır (Acar, Gizlenci & Aygün 2019).

Resmî gazetede yayınlanan 25 Şubat 2011 tarih ve 27857 tarihli Bakanlar Kurulu kararı ile ülkemizde biyodizel üretiminde oto biyodizel ve yakıt biyodizeline Özel Tüketim Vergisi (ÖTV) uygulaması getirilmiştir. Biyodizel üretimindeki maliyet in büyük bir kısmı hammaddeye aittir. ÖTV uygulaması ile maliyetler daha da arttığı için biyodizel sektörü rekabet gücünü yitirmiş ve duraklama dönemine girmiştir. Lisansı olan üreticilerin çoğu lisanslarını iptal ettirmiş, lisansı devam edenler ise üretim yapamayacak duruma gelmiştir. 2005 yılında 80 işletme biyodizel üretimi lisansı almışken, 2018 yılına gelindiğinde sadece 14 işletmenin lisansı devam etmektedir. Lisansı sonlandırılmayan ve üretime devam eden tesislerle birlikte toplam işleme kapasitesi yaklaşık 1,5 milyon ton civarındadır. 2020 yılına gelindiğinde ise Biyokütle Enerjisi Potansiyeli Atlası'nda (BEPA) 5 adet biyodizel üretim tesisi görülmektedir. Biyodizel ile ilgili yeni düzenlemeler yapılmaz ve kapatılmalarına sebep olan engeller aşılamazsa biyodizel alanında üretimin artması ve yeni tesislerin faaliyete geçmesi çok mümkün görülmemektedir (İlleez, 2020).

2.6. Biyodizel Üretimi

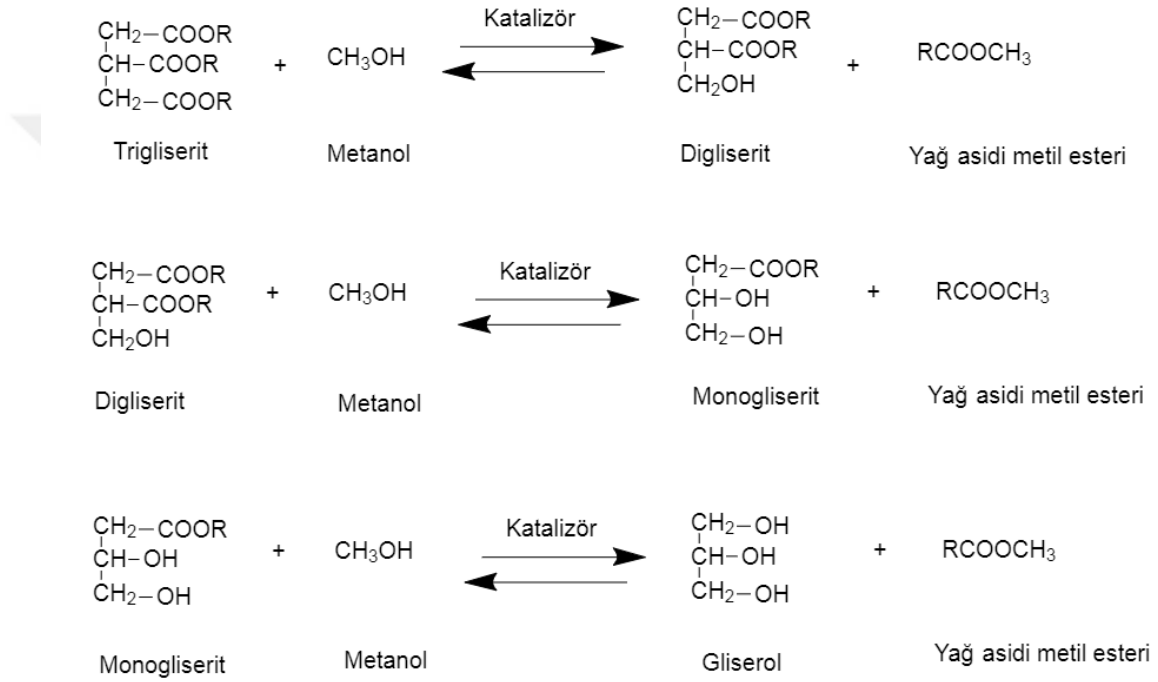
2.6.1. Transesterifikasyon Yöntemi

Transesterifikasyon yöntemi biyodizel üretiminde en çok kullanılan yöntemdir. Bu yöntem ile bitkisel ya da hayvansal yağların, asit katalizörü varlığında alkol ile reaksiyonu sonucu esterler ve gliserol oluşur (Şekil 2.1). Reaksiyonda alkol olarak metanol kullanılırsa elde edilen ester bir metil esterdir (Kökdemir, 2019).



Şekil 2.4. Transesterifikasyon reaksiyonu

Transesterifikasyon, trigliseritlerin alkolle birlikte bir katalizör yardımı ile alkil esterlere kimyasal dönüşüm olarak tanımlanır. Bu aşamada yaygın olarak kullanılan alkoller, düşük maliyetleri ve kolay bulunabilirlikleri nedeniyle metanol ve etanoldür. Transesterifikasyon, çevre dostu bir süreçtir. Bu işlem, çeşitli hammaddelerden biyodizel üretmek için kullanılabilir. Bitkisel veya hayvansal yağ bazlı trigliseridler, bir gliserol kısmına bağlı üç yağ asidinden oluşur. Bu reaksiyonda, Şekil 2.2’de gösterildiği gibi trigliseridler bir alkol ile reaksiyona girer ve üç aşamalı reaksiyon yoluyla esterler ve gliserol üretir (Thangarasu ve Anand, 2019).



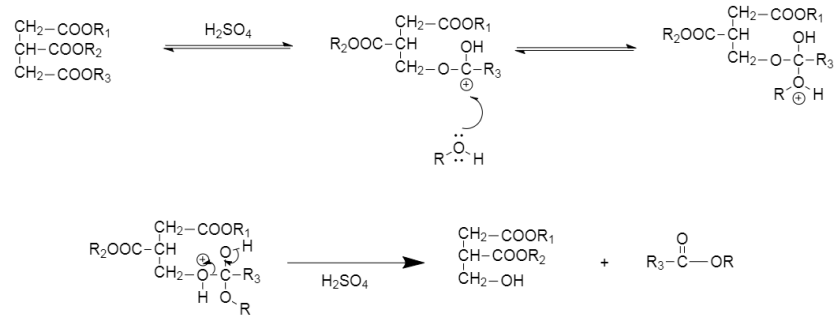
Şekil 2.5. Aşamalı transesterifikasyon reaksiyonu

Transesterifikasyon katalitik ve katalitik olmayan reaksiyon olarak sınıflandırılabilir. Katalize edilmiş transesterifikasyon süreci, asit ve baz katalizli proses olarak sınıflandırılabilir. Katalizör fazının doğasına bağlı olarak, ayrıca asit veya baz katalizörü homojen, heterojen ve enzimatik katalizör gibi üç alt sınıfa ayrılabilir. Homojen katalize edilmiş transesterifikasyonun dönüşüm verimliliği, serbest yağ asidi (FFA) 1 mg KOH/g yağdan az olduğunda daha iyidir. FFA değeri 1 mg KOH/g yağdan büyük olduğunda iki aşamalı transesterifikasyon işlemi gereklidir. Homojen katalizörün ana sorunu, karşılıklı esterlenme işlemi sırasında sabun oluşumu ve işlemiden sonra

katalizörün pahalı yöntemlerle reaksiyon ortamından uzaklaştırılmasıdır. Çok sayıda çalışma, heterojen ve enzimatik katalizörlerin trigliseritlerin metil esterlere dönüştürülmesinde en iyi katalizörler olduğunu göstermiştir. Heterojen katalizör, homojen katalizöre göre ortamdan katalizörün kolay çıkarılması, yeniden kullanılabilirlik, kolay saflaştırma ve daha az tehlikeli olması açısından birçok avantaja sahiptir. Transesterifikasyon işleminin birçok avantajı olmasına rağmen, bu işlemle ilişkili birkaç dezavantaj vardır. Bitkisel yağın transesterifikasyon işlem süresi oldukça yüksektir ve ayırma, suyla yıkama ve ısıtma gibi birkaç son işlem süreci gerektirir. Biyodizeli saflaştırmak için daha fazla su gerekmektedir (Thangarasu ve Anand, 2019).

Transesterifikasyon bir dönüşüm reaksiyonudur. Bitkisel ve hayvansal yağlardaki trigliseritleri bir katalizör varlığında parçalar ve alkoldeki alkol radikali ile yer değiştirerek bir ester oluşturur (Clark, Wagner, Schrock & Pinnaar, 1984).

Biyodizel üretiminde kullanılan alkoller 1-8 karbon içeren monohidrik alifatik alkollerdir. Metanol, etanol, propanol gibi alkoller transesterifikasyon için kullanılan alkollerdir. Bunlardan metanol ve etanol düşük maliyet, avantajlı fiziksel ve kimyasal özellikleri ve kısa zincirli olmalarından dolayı en sık kullanılan alkollerdir. Transesterifikasyon reaksiyonu esnasında trigliseritle hızlıca reaksiyona girerler. Teorikte, stokiometrik olarak transesterifikasyon reaksiyonu için 3:1 mol oranında alkol: trigliseride ihtiyaç vardır. Uygulama aşamasında reaksiyondan maksimum ester ürünü elde etmek için bu oran daha da arttırılabilir. Reaksiyonda katalizör olarak asitler, alkaliler ve enzimler kullanılabilir. Alkali olarak sodyum hidroksit, potasyum hidroksit, sodyum etoksit gibi benzer sodyum ve potasyum alkoksitleri kullanılırken asit olarak genellikle sülfürik asit, sülfonik asit ve hidroklorik asit kullanılır. Biyokatalizör olarak ise lipazlar kullanılmaktadır (Kökdemir, 2019).



Şekil 2.6. Asit katalizli ester değişim reaksiyon mekanizması

Transesterifikasyon reaksiyonu bir tekli yer değiştirme yani sübstitüsyon reaksiyonudur. Bu reaksiyonda alkoldeki alkil grubu gliserin kökünden ayrılarak yağ asidine bağlanır, alkoldeki OH grubu da gliserin köküne bağlanarak gliserin ürününü oluşturur. Reaksiyon mekanizması şekil 2.3’de gösterilmiştir. Reaksiyonun hız ve oluşma yüzdesini artırmak için katalizör kullanılır. En yaygın kullanılan katalizörler bazik katalizör olan NaOH ve KOH’tir. Bununla birlikte asit katalizör de kullanılmaktadır. Asit katalizör kullanıldığında reaksiyon yavaş ilerler ve reaksiyon aşamasında daha fazla alkole ihtiyaç vardır.

Bitkisel yağlarda asit değeri 1 (mg KOH/g)’ın altındadır. Bu durumda serbest yağ asidi miktarı %0,5 civarlarındadır. Atık bitkisel yağlarda serbest yağ asitleri miktarı fazladır. Yüksek serbest yağ asidi içeren atık yağlarda alkali katalizör kullanıldığında reaksiyon sonucunda sabun meydana gelir. Ester dönüşümü atık yağın içerdiği serbet yağ asitlerinden dolayı azalmaktadır. Reaksiyon sonucu oluşan sabun ortamdaki ester, gliserin ve yıkama aşamasındaki suyun ayrışmasına engel olmaktadır (Canakci ve Van Gerpen, 1999). Bundan dolayı içeriğinde yüksek oranda serbet yağ asidi içeren yağların alkali katalizör varlığında reaksiyonu gerçekleştirilmemelidir. Yani atık bitkisel yağların reaksiyon öncesinde serbest yağ asidi miktarı belirlenmelidir. Serbest yağ asidi miktarı %0,5 ten fazlaysa, asidik katalizör kullanılması tercih edilmelidir. Asidik katalizör kullanıldığında serbest yağ asitleri monoestere dönüşür. n iyileştirme işlemi olarak isimlendirilen bu aşama yağdaki serbest yağ asidi içeriği düşürülür. Yağdaki serbest yağ asit içeriğine göre n iyileştirme esnasında kullanılacak katalizör ile alkol oranı belirlenir.

Transesterifikasyon reaksiyonuna yağdaki serbest yağ asidi miktarı düşürüldükten sonra başlanır. Reaksiyonda kullanılacak alkol: katalizör miktarı reaksiyona girmemiş olan trigliserit miktarına göre hesaplanır. Asit katalizörler baz katalizörlere kıyasla daha yavaş reaksiyon verseler de serbest yağ asitlerinin estere dönüştürülmesinde daha hızlıdır.

Transesterifikasyon tepkimesinin stokiyometrisi incelendiğinde alkol ve yağın molar oranının 3:1 olması gerektiği görülmektedir. Bu oran esas alınarak kütlesel bir hesaplama yapıldığında, molekül ağırlığı yaklaşık olarak 885 gram olarak kabul edilen 1 mol yağ, teorik olarak yaklaşık 97 gram metanol ile reaksiyona girmektedir. Bu

hesaplama teoriktir deneysel çalışmalarda ürün dönüşümünü arttırmak için alkol ve yağın molar oranını artırılması gerekmektedir. Örneğin alkol-yağ molar oranının 3:1 olduğu bir biyodizel eldesinde biyodizel verimi %89,7 iken, 6:1 molar oranda elde edilen biyodizelin verimi %98,9'dur (Tomasevic & Siler-Marinkovic, 2003). Yağ asidinden biyodizel üretiminde ise bu stokiometrik oranın teorikte 1:1 olması gerektiği görülmektedir. Ancak deneysel olarak bu oranın artırıldığı çalışmalarda yüksek biyodizel verimi elde edilmiştir.

2.7. Asit Yağı

Ham yağ, yağlı tohumlardan preslenme ve ekstrakte edilme işlemlerinden geçerek elde edilse de içerisinde farklı oranlarda fosfolipidler, reçineler, renk veren pigmentler, aldehit ve ketonlar, serbest yağ asitleri, hidrokarbonlar, steroller ve tokoferoller gibi yağdan farklı maddeler içermektedir. İnsanların yağları tüketebilmesi için yağın belirli özellikler kazanması gerekmektedir. Bu aşamada yağların içerisinde bulunan safsızlıklar giderilmelidir. Bu yapılan proses rafinasyon işlemidir. Burada amaç, yağda bulunan safsızlıkların giderilmesi ve aynı zamanda bu işlemler yapılırken yağda zararlı olmayan safsızlıkların kayıplarını en aza indirmektir (Çalışkan, 2008).

Farklı olan bu maddeler yağın kalitesine ve yapısına minimum zarar verecek bir işlem olan rafinasyon işlemi ile yağdan uzaklaştırılır ve yağın tüketilebilir olmasını sağlar. Bitkisel yağların rafinasyonu temel olarak 4 basamakta gerçekleşir.

Bunlar;

1. Degumming (Yapıdaki yapışkan maddelerin uzaklaştırılması işlemi)
2. Nötralizasyon (Serbest yağ asitlerinin giderilmesi)
3. Ağartma (Yağdaki istenmeyen rengin uzaklaştırılması, açılması)
4. Deodorizasyon (Yağdaki istenmeyen koku maddelerinin uzaklaştırılması)

Rafinasyon basamaklarının ikincisi nötralizasyon aşamasıdır. Bu işlemin asıl amacı, ham yağlardan, suda çözünmeyen hidratların, tüm fosfatidlerin ve serbest yağ asitlerinin uzaklaştırılmasıdır. Bu aşamada yağda bulunan yağ asitleri alkalilerle reaksiyona girerek bir sabun (soapstock) oluşturur. Soapstock, yenilebilir yağlar üretmek için yağlı tohumların ekstraksiyonunun bir ortak ürünüdür. Bu sabun yağdan uzaklaştırılarak sanayide sabun, yem, gübre ve biyodizel üretiminde kullanılmaktadır.

Elde edilen sabunun asit ile muamelesinden asit yağı elde edilir. Asit yağı trigliserit ve serbest yağ asitleri karışımı olarak ifade edilmektedir. Bu ürünün içeriği rafinasyonda kullanılan hammadde cinsine ve rafinasyon aşamalarına bağlıdır. İçerisinde uzun zincirli serbest yağ asitleri, mineral asit, serbest nem ile fosfolipit ve steroller bulundurur ve kendine has keskin bir kokusu vardır (Tekneci, 2012).

Asit yağ ise rafinasyonun son basamağı olan deodorizasyon prosesinden sonra elde edilmektedir. Nötralizasyon prosesi sonrasında elde edilen asit yağdan daha temiz bir üründür, bu nedenle biyodizel üretiminde süzme dışında başka bir ön işleme gerek duyulmamaktadır, bu da asit yağı biyodizel üretiminde ham madde olarak daha avantajlı kılmaktadır.

2.7.1. Asit Yağın Eldesi

Yemeklik yağın rafine edilmesinin en önemli yan ürünü, koku giderme aşamasında elde edilen asit yağıdır (Ruiz-Mendez ve Dobarganes, 2007). Temel olarak koku giderme, yağda kabul edilemez koku, renk, tat ve tat üretme sorumluluğu olan hedeflenen uçucu bileşiklerin çıkarılmasından sorumlu olan rafine etme işleminin son anahtar adımıdır. Koku giderme sırasında çıkarılan istenmeyen uçucu bileşikler, FFA'lar, katı yağ ve sıvı yağın oksidasyon ürünleri, yani aldehitler, ketonlar, alkoller, peroksitler ve karbonhidratlardır. Bu uçucu kokulu bileşikler, 180-270 °C'lik bir sıcaklıkta ısıtılmış buharın doğrudan enjeksiyonu ile sıyrılır.

Deodorizasyon için rafinasyon aşamasındaki yağ 85-90 °C'ye ısıtılarak vakum altında havası alınır. Daha sonra yağ, ısı ile ağartma işlemi için koku giderici ile aynı vakum altında 249–254 °C sıcaklığa ısıtılır. Bu işlemden sonra yağdaki karotenlerden gelen kırmızı ve sarı renk azalır. Sonraki aşamada sıcaklık 260 °C'de tutularak, yağ koku gidericide yağ yatağının altına enjekte edilen kuru saf buhar kullanılarak çok düşük basınç altında buharla damıtılır. Bu işlem sonunda yağdaki uçucu bileşenler su buharının süreklemesi etkisiyle yağdan uzaklaşmaktadır. 260 °C üzerindeki sıcaklıklarda soya fasulyesi, ayçiçeği, pamuk tohumu, mısır yağı ve düşük linolenik soya fasulyesi yağı gibi yağlar polimerize olur. Koku giderilme aşamasından sonra yağ yüksek seviyelerde trans yağ asitleri içermektedir. Bununla birlikte, daha yüksek FFA içeriği nedeniyle fiziksel olarak rafine edilmiş yağların kokusunu gidermek için daha yüksek

sıcaklığa ihtiyaç vardır. Düşük vakum ve buharının birleşik etkisi sayesinde tüketicinin kabulünü karşılayan hafif tadı olan açık renkli yağı üretilir (Gupta, 2017).

Deodorizasyon aşaması sonunda yağda bulunan aldehit, keton, serbest yağ asitleri, tokoferol, sterol, PAH ve pestisitler yağdan uzaklaştırılmış olur (Yemişçioğlu, Özdikicierler, Gümüşkesen, & Ermek Sönmez, 2013). İşlem sonrasında elde edilen yan ürün asit yağı olarak adlandırılır.

2.7.2. Asit Yağın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Deodorizasyon aşaması sonucunda elde edilen asit yağı yüksek viskoziteye sahip, koyu renkli ve içerisinde partiküller bulunduran bir yapıdadır. İçerisinde serbest yağ asitleri, tokoferoller, steroller, skualen ve trigliserit bulunmaktadır. Yağa uygulanacak rafinasyon işleminin kimyasal ve fiziksel rafinasyon ve kullanılan yağ çeşidine göre içeriğinde bulunun bu maddelerin oranları değişmektedir (Yemişçioğlu vd., 2013).

Ayçiçek asit yağın düşük nem içeriğine sahiptir. İçerisinde C16, C18 ve C20 yağ asitlerini ve sterol, tokoferol ve hidrokarbonları içermektedir Aynı zamanda oda sıcaklığında koyu kırmızı renkte ve sıvı yapıdadır. Ayçiçek asit yağı içerisinde bulunan bileşen oranları ve yağ asidi içeriği Çizelge 2.1’de verilmiştir (Naz vd, 2014).

2.7.3. Biyodizel Üretiminde Asit Yağı Kullanımının Avantajı

Bitkisel Atık Yağların Kontrolü Yönetmeliğine göre bitkisel yağların rafinasyonu sonucu sanayiden çıkan soap-stock, tank dibi tortu ve yağlı topraklar, kullanılmış kızartmalık yağlar, çeşitli tesislerin yağ tutucularından çıkan yağlar ve kullanım süresi geçmiş olan bitkisel yağlar, bitkisel atık yağ olarak tanımlanmaktadır. Ülkemizde yaklaşık 950 bin tonu sıvı yağ, 550 bin ton margarin ve 200 bin ton civarında da yem ve diğer sanayi tesislerinde olmak üzere 1,7 milyon ton bitkisel kaynaklı yağ tüketimi mevcuttur. Bitkisel yağların rafinasyon proseslerinden ve elde edilen yağların kullanımı sonucunda ise yaklaşık 350 bin ton bitkisel atık yağ meydana geldiği düşünülmektedir. Asit yağ rafinasyonun deodorizasyon aşamasından elde edilen bir yan üründür. Biyodizel üretiminde kullanılması öncelikle atık kontrolü açısından önemlidir. Bir rafinasyon atığı olan asit yağı biyodizel üretiminde kullanıldığında

çevresel bir risk olmaktan uzaklaşarak geri dönüşümün bir parçası olacaktır. Ayrıca üretim tesislerinde bu atıklarla ilgili uygun depolama ya da imha söz konusu olacağından, tesislerin bu işlemler için ayrıca maliyetli bir işlem yapmasına gerek kalmayacak ve biyodizel üretimi ile de tesislerin rafinasyon atığı olan asit yağı için bir pazar meydana gelecektir. Bu sayede üretim tesislerinde normalde atık olarak değerlendirilen bu ürünü pazarlanarak tesis için katma değeri yüksek bir ürüne dönüştürülebilmesi sağlanabilecektir.

Çizelge 2.2. Ayçiçek asit yağının karakterizasyonu.

Ayçiçeği Asit Yağı Karakterizasyonu	
Kimyasal Analiz Sonuçları	
Fiziksel Görünüş	Koyu renkli, viskoz
Nem İçeriği %	0,16±0,01
Asit Sayısı (oleik asit cinsinden) (g/100 g)	40,89± 0,02
İyot Sayısı (g I ₂ /100 g)	127,12±0,04
Molekül ağırlığı (g/mol)	~270
Yağ Asidi Bileşimi	
Palmitik Asit Metil Ester (C16:0)	9,62±0,13
Palmitoleik Asit Metil Ester (C16:1)	0,23±0,01
Stearik Asit Metil Ester (C18:0)	2,87±0,13
Oleik Asit Metil Ester (C18:1)	30,12±0,64
Linoleik Asit Metil Ester (C18:2)	53,26±0,42
Linolenik Asit Metil Ester (C18:3)	0,61±0,05
Araşidik Asit Metil Ester (C20:0)	0,53±0,02
Eikosenoik Asit Metil Ester (C20:1)	Tespit Edilemedi.
Eikosadienoik Asit Metil Ester (C20:2)	2,35±0,24
Dokosanoik Asit Metil Ester (C22:0)	0,40±0,01
Karakterizasyonu	
Sterol	13,86±0,14
Tokoferol	6,51±0,06
Hidrokarbon	16,56±0,03

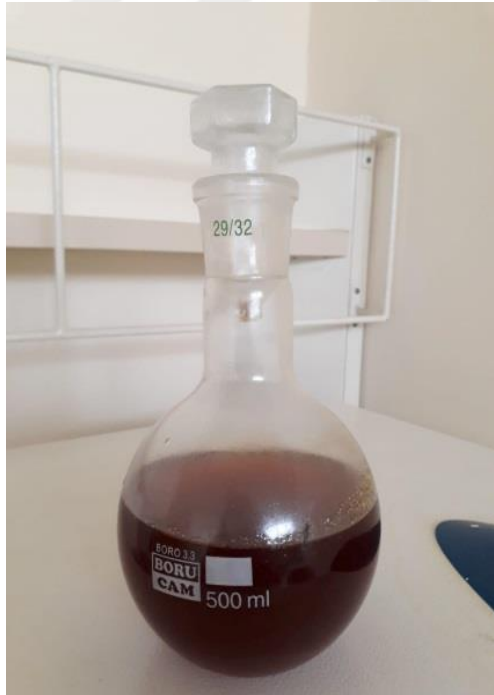
BÖLÜM 3

MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Asit Yağı Numunesi

Tez çalışmasında kullanılacak olan asit yağı, Tekirdağ ilinde bulunan Trakya Birlik Entegre Tesislerinden temin edilmiştir. Kullanılacak olan asit yağı, ayçiçek yağı rafinasyonunda deodorizasyon basamağında elde edilen yan üründür. Asit yağı 25 °C de aşırı viskoz, koyu kahverengi ve içerisinde partiküller bulunduran bir sıvıdır (Şekil 3.1).



Şekil 3. 1. Asit yağ

3.1.2. Kullanılan Kimyasallar ve Sarf Malzemeler

Analiz için kullanılan kimyasallar Çizelge 3.1’de, sarf malzemeler ise Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Çalışmalarda kullanılan kimyasallar, markaları ve katalog numaraları

Kimyasal madde	Marka	Katalog no
Metanol	Merck KGaA	106007
Sülfürik Asit	Merck KGaA	285105
İyot	Merck KGaA	207772
Potasyum iyodür (KI)	Merck KGaA	60399
Tiyosülfat	Merck KGaA	72049
Asetik asit	Merck KGaA	A6283
Wijs Solutions	Merck KGaA	109163

Çizelge 3. 2. Çalışmalarda kullanılan sarf malzemeler ve markaları

Sarf madde	Marka
2 boyunlu cam balon	Isolab
Beher	Isolab
Mikropipet (20/200/1000 µL)	Eppendorf
Dibi düz şilifli (29/32) Balon (250 ml)	Isolab
Dibi düz şilifli (29/32) Balon (500 ml)	Isolab
Geri soğutucu (29/32)	Isolab
Ayırma hunisi (teflon musluklu) (500 ml)	Isolab
Pipet ucu (20-200-1000 µL pipet ile uyumlu)	Eppendorf
Manyetik karıştırıcılı ceketli ısıtıcı	WiseTherm
Rotaevaporatör	BUCHI Rotavapor II
Hassas terazi	Shimadzu ATX224
Isıtıcı	Elektromag hotplate
Destile su cihazı	GFL
Manyetik balık	Isolab

3.2. Yöntem

3.2.1. Asit Katalizörlü Transesterifikasyon Reaksiyonu

İki boyunlu 500 ml'lik balonlarda transesterifikasyon işlemi gerçekleştirildi. Transesterifikasyon işlemi için sıcaklık kontrollü ve manyetik karıştırıcılı ceketli ısıtıcı kullanıldı. Reaksiyon sırasında metanolün buharlaşmasını önlemek ve kontrollü bir tepkime gerçekleştirmek için reflux düzeneği kuruldu (Şekil 3.2).

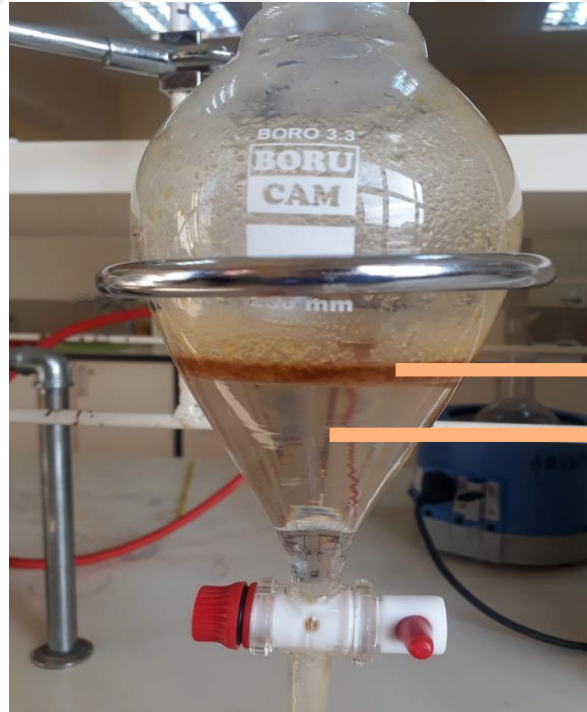


Şekil 3. 2. Asit yağın transesterifikasyonu için kurulan reflux düzeneği

Asidik katalizle transesterifikasyon tepkimesinin gerçekleştireceği reaksiyon kabı olan iki boyunlu balonun içerisine miktarı bilinen asit yağ ilave edildi ve metanol ve katalizör ilavesinden önce 50 °C'ye kontrollü bir şekilde ısıtıldı. Bu sıcaklığın 50 °C'yi aşması durumunda asit yağ üzerine metanol ve katalizör ilavesinin sıçramaları sebep olacağı görüldüğü için bu sıcaklığın aşılmasına dikkat edildi.

Transesterifikasyon tepkimesinin gerçekleşmesi için belirli ağırlıkta metanol ile karıştırılan ağırlıkça %0,5; 1; 1,5; 2; 2,5 ve 3'lük katalizör (H_2SO_4) 50 °C'ye ısıtılmış olan asit yağın üzerine eklendi ve reflux düzeneği kuruldu. Optimum katalizör konsantrasyonu ve metanol: asit yağ oranının belirlenmesi için çalışmalar 1 saatlik

reaksiyon süresinde ve 65 °C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirildi. Bunun için farklı konsantrasyonlarda katalizör (asit yağın ağırlıkça %0,5-3'ü) ve farklı metanol: asit yağ oranında (5:1-15:1) optimizasyon çalışmaları yapıldı. Bu çalışmalar sonucunda elde edilen optimum katalizör miktarı ve metanol: asit yağ oranı kullanılarak farklı reaksiyon süreleri (1-24 saat) ve sıcaklık değerleri (20-65 °C) için optimizasyon çalışmaları yapıldı. Tüm reaksiyonlar sabit bir karıştırma hızında gerçekleştirildi. Optimizasyon için bir seferde tek faktör yöntemi izlendi. Bu amaçla parametrelerden biri değiştirilirken diğer tüm parametreler sabit tutuldu. Her reaksiyon süresinin sonunda karıştırma durduruldu ve elde edilen karışım soğumaya bırakıldı. Asit yağ içerisinde çok yüksek oranda serbest yağ asidi ve eser miktarda yağ içermesi nedeniyle biyodizel fazı ile birlikte gliserol fazı oluşumu gerçekleşmedi. Bu nedenle gliserol fazın biyodizelden ayrılması için 1 gün süreyle bekleme işlemine gerek kalmadı ve doğrudan destile su ile yıkama aşamasına geçildi. Balon içeriği ayırma hunisine aktarılarak 50 °C ye ısıtılmış destile su ile 3 defa (her defasında 100 ml d. su) yıkama işlemi yapıldı (Zhanga, Dube, McLeana & Kates, 2003). Yıkama işlemi sonrasında alt faz atıldı (Şekil 3.3).



Biyodizel

Yıkama suyu (atık)

Şekil 3. 3. Biyodizelin yıkama işlemi

Üst faz, darası alınmış şilifli bir balona aktarılarak içerisinde kalmış olabilecek metanolün fazlası uçuruldu ve balon içeriği sabit tartım için kurutuldu. Sonuç olarak açık sarı renkte petrodizele benzer viskoziteli biyodizel elde edilmiş oldu. Elde edilen biyodizelin tartımı alınarak % Biyodizel verimi aşağıdaki denklem (Denklem 3.1) esas alınarak hesaplandı:

$$\text{Biyodizel verimi (\%)} = \frac{\text{Biyodizel miktarı (g)}}{\text{Deodorize distilat miktarı (g)}} \times 100 \quad (3.1)$$

Optimizasyon çalışmaları sonucunda belirlenen optimum koşullarda elde edilen biyodizel numunesinin karakterizasyon çalışmaları yapıldı (parlama noktası, iyot sayısı, asit sayısı, su içeriği, yoğunluk, kinematik viskozite ve metil ester içeriği).

3.2.2. Optimizasyon Çalışmaları

3.2.2.1. Katalizör Miktarı Optimizasyonu

Reaksiyon hızını arttırarak biyodizelin daha yüksek verimlerde elde edilmesi için katalizör optimizasyonu gereklidir. Bu çalışmada asit yağ gibi serbest yağ asidi içeriği yüksek olan ham maddelerde katalizör olarak kullanımının uygun olduğu bilinen H₂SO₄ kullanıldı (Çanakci & Van 2003). Katalizör miktarı optimizasyon çalışmaları için asit yağ miktarına göre ağırlıkça %0,5; 1; 1,5; 2; 2,5 ve 3'lük konsantrasyonlarda H₂SO₄ kullanıldı. Elde edilen biyodizellerin tartımı alınarak % Biyodizel verimi hesaplandı ve metil ester içerikleri tayin edildi.

3.2.1'de belirtilen Asidik kataliz ile transesterifikasyon işlemini gerçekleştirebilmek için metanol: asit yağ oranı 5:1 olacak şekilde asit yağ tartıldı. Reaksiyon kabında 50 °C'ye ısıtıldı ve üzerine belirtilen konsantrasyonlarda H₂SO₄ içeren metanol ilave edildi. Optimizasyon çalışması için kullanılan oranlar Çizelge 3.3'te gösterildi.

Çizelge 3. 3. Biyodizel üretiminde katalizör miktarı optimizasyonu çalışmasında kullanılan asit yağ, metanol ve katalizör miktarı

Metanol: Asit yağı oranı	H ₂ SO ₄ (m/m %)
5:1	0,5
5:1	1
5:1	1,5
5:1	2
5:1	2,5
5:1	3

3.2.2.2. Metanol: Asit Yağı Oranı Optimizasyonu

Transesterifikasyon reaksiyonu için metanol: asit yağ oranı 5:1-15:1 arasında çalışıldı. 3.2.1’de belirtilen Asidik kataliz ile transesterifikasyon işlemini gerçekleştirebilmek için herbir metanol: asit yağ oranı 5:1; 8:1; 10:1; 12:1; 15:1 için ağırlıkça %0,5; 1; 1,5; 2; 2,5 ve 3’lük konsantrasyonlarda H₂SO₄ içeren farklı miktarlarda metanol ilave edildi. Çalışmalarda kullanılan oranlar Çizelge 3.4.’de verildi. Asidik kataliz ile transesterifikasyon tepkimesi sonrası elde edilen biyodizellerin tartımı alınarak % Biyodizel verimi hesaplandı ve metil ester içerikleri tayin edildi.

Çizelge 3. 4. Biyodizel üretiminde metanol: asit yağ optimizasyonu çalışmasında kullanılan asit yağ, metanol ve katalizör miktarı (n=3)

MeOH: asit yağ oranı	5:1	8:1	10:1	12:1	15:1
H ₂ SO ₄ (m/m %)	0,5				
	1				
	1,5				
	2				
	2,5				
	3				

3.2.2.3. Reaksiyon Sıcaklığı Optimizasyonu

Katalizör miktarı ve metanol: asit yağ oranı optimizasyonu çalışmaları sonucunda en yüksek biyodizel veriminin elde edildiği %1 (m/m asit yağ) H_2SO_4 ve 12:1 metanol: asit yağ oranı sabit tutularak reaksiyon sıcaklığı optimizasyonu 4 farklı sıcaklıkta (25, 40, 50, 65 °C) yapıldı. Elde edilen biyodizellerin tartımı alınarak % Biyodizel verimi hesaplandı ve metil ester içerikleri tayin edildi. 3.2.1’de belirtildiği gibi Asidik kataliz ile transesterifikasyon işlemi gerçekleştirilerek en yüksek biyodizel veriminin elde edildiği optimum reaksiyon sıcaklığı belirlendi. Çizelge 3.5 de reaksiyon sıcaklığı için yapılan denemelerde çalışılan oranlar verildi.

Çizelge 3.5. Biyodizel üretiminde reaksiyon sıcaklığı optimizasyonu çalışmasında kullanılan asit yağ, metanol ve katalizör miktarı

MeOH: asit yağ oranı	H_2SO_4 (m/m %)	Sıcaklık (°C)
12:1	1	25
12:1	1	40
12:1	1	50
12:1	1	65

3.2.2.4. Reaksiyon Süresi Optimizasyonu

Optimizasyon çalışmalarında elde edilen tepkime koşullarında (%1 (m/m asit yağ) H_2SO_4 , 12:1 oranda metanol: asit yağ, 65 °C reaksiyon sıcaklığı) kullanılarak reaksiyon süresi optimizasyon çalışmaları 1, 3, 6, 9, 12 ve 24 saatlik reaksiyon sürelerinde gerçekleştirildi. Belirtilen reaksiyon sürelerinde, biyodizel eldesi için 3.2.1’de belirtilen Asidik kataliz ile transesterifikasyon işlemi gerçekleştirildi. Elde edilen biyodizellerin tartımı alınarak % Biyodizel verimi hesaplandı ve metil ester içerikleri tayin edildi. En yüksek biyodizel veriminin elde edildiği zaman aralığı optimum olarak kabul edildi. Çizelge 3.6’da reaksiyon süresi için yapılan deneylerde çalışılan oranlar verildi.

Çizelge 3.6. Biyodizel üretiminde reaksiyon süresi optimizasyonu çalışmasında kullanılan asit yağ, metanol ve katalizör miktarı

MeOH: asit yağ oranı	H ₂ SO ₄ (m/m %)	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)
12:1	1	65	1
12:1	1	65	3
12:1	1	65	6
12:1	1	65	9
12:1	1	65	12
12:1	1	65	24



Şekil 3. 4. Biyodizel eldesi için hammadde olarak kullanılan asit yağ ve optimum koşullarda elde edilen biyodizel ürünü.

3.2.3. Biyodizelin ve Asit Yağın Karakterizasyonu

Biyodizel eldesi için Trakya birlik entegre tesislerinden elde edilen asit yağı kullanıldı. Ayçiçek yağı rafinasyonunda deodorizasyon basamağı sonrasında elde edilen asit yağının metil ester içeriği, yoğunluk, asit sayısı ve iyot sayısı tayin edildi.

Elde edilen biyodizel numunesinin TS EN 14214:2012+A2 standardına uygunluğunun belirlenmesi için; iyot sayısı, asit sayısı, su içeriği, parlama noktası, kinematik viskozite, metil ester içeriği ve yoğunluğu tayin edildi. Bunun yanında üretilen biyodizelin yakıt olarak kullanılabilirliğini destekleyecek olan sülfatlanmış kül tayini, kükürt tayini, net yanma ısısı tayini, bulutlanma noktası tayini, toplam kirlilik ve setan sayısı analizleri de yapıldı. Biyodizel karakterizasyonu için gerekli olan kinematik

viskozite, parlama noktası tayini, sülfatlanmış kül tayini, su içeriği, kükürt tayini, net yanma ısı ve bulutlanma noktası tayini analizleri TÜBİTAK MAM Enerji enstitüsünden, metil ester içeriği analizi ise Nanolab Edirne Özel Gıda Kontrol Laboratuvarından hizmet alımı ile gerçekleştirildi.

3.2.3.1. Metil Ester İçeriği

Metil ester içeriği tayininde GC-FID cihazı kullanıldı. Metil ester içeriği asit yağ ve elde edilen biyodizel numunelerinin tümü için belirlendi. Bu işlem için cihaz ve kullanılacak olan gazlar açılarak sistemin şartlanması için beklenildi. Cihazda kullanılan program üzerinden ilgili metod seçilerek analiz işlemi deodorize asit yağ ve elde edilen biyodizel numunelerin tamamı için gerçekleştirildi. Analiz sonunda elde edilen kromatogramda her pikin alanı hesaplanmış olarak elde edildi ve bu alanlar kullanılarak metil ester yüzdesi hesaplandı.

3.2.3.2. Kinematik Viskozite

Kinematik viskozite tayini TS 1451 EN ISO 3104 metodu kullanılarak yapıldı. Kinematik viskozite tayini için sıcak su banyosuna saf su dolduruldu. Kapiler bir tüp içerisine numuneden 20 ml alındı ve sıcaklık 40 °C ye ayarlandı. Sıcaklık 40 °C ye geldiğinde kapilerdeki numune puar yardımıyla üst menisküs kısmını geçene kadar çekildi. Bu esnada kapilerde bulunan en ince tüp kapatıldı. Sistemden puar çıkarıldı ve numune akarken üst menisküs üzerindeki iki çizgi arasından geçtiği süre kronometre yardımıyla ölçülerek kaydedildi. Analiz sonucu, aşağıdaki denklem (Denklem 3.2) ile hesaplandı. Kapiler tüpten analiz edilen numune boşaltılarak sırasıyla hekzan ve tolüen ile kapiler temizlendi. Analiz sonucunda elde edilen değer sonuçlar bölümünde yer alan Çizelge 4.5’de verildi.

Hesaplama:

$$V = C \times T \quad (3.2)$$

C: Viskozimetre kalibrasyon sabiti (mm²/sn²)

V: Kinematik viskozite (mm²/sn)

T: Akış süresi (sn)

3.2.3.3. Parlama Noktası Tayini

Parlama noktası tayini TS EN ISO 2719 metodu kullanılarak yapıldı. Parlama noktası tayini için kullanılacak cihazın sıcaklığı 120 °C ye ayarlandı. Sistemin sıcaklığı istenilen değere ulaştığında biyodizel numunesi şırınga yardımıyla alınarak cihaza aktarıldı. Analiz süresi bitimine 5-10 saniye kaldığında sistem gazı açıldı ve çakmak ile alev ucu alevlendirildi. Süre bittiğinde alev ucu numune ile bir defa temas ettirildi ve çekildi. Bu esnada parlama olmuşsa ekranda flash yazdığı görülmelidir. Herhangi bir parlama olmadığı durumda sıcaklık 10 °C daha arttırılarak analiz tekrarlandı. Her analizde taze numune kullanıldı. Parlama olan noktanın belirlenmesinden sonra sıcaklık her defasında 1 °C azaltılarak doğru parlama noktası tayin edildi. Analiz sonucunda elde edilen değer Çizelge 4.5’de verilmiştir.

3.2.3.4. Sülfatlanmış Kül Tayini

Sülfatlanmış kül tayini TS 1985 metodu kullanılarak yapıldı. Bu analizde uygulanacak olan yanma işlemi sonrasında ortamda metal oksitler (metal kül) ve yanmamış hidrokarbon kalmaktadır. Sülfatlanmış külü ölçmek için biyodizel yakıldı ve kül toplandı. Toplanan kül sülfürik asit ile muamele edildi ve 775 °C’ye ısıtıldı. Bu işlemde, CO₂ olarak buharlaşan karbon kalıntısını tamamen okside edildi. Biyodizel içerisindeki metalik oksitler (kalsiyum oksit gibi), kalsiyum sülfat gibi metalik sülfata dönüştürüldü. Tamamen kuruduktan sonra geriye kalan kısım sülfatlı kül olarak rapor edildi. Analiz sonucunda elde edilen değer Çizelge 4.5’de verilmiştir.

3.2.3.5. Su Tayini

Su tayini TS 6147 EN ISO 12937 metodu kullanılarak yapıldı. Su tayini için Karl-Fischer cihazı kullanıldı. Cihaz açma tuşundan açıldı ve ekranda pre titrasyon görüldüğünde cihaz üzerindeki pre-titrasyon tuşuna basılarak ön titrasyon işlemi başlatıldı. Bu aşamada cihaz içindeki çözeltide bulunan suyu titre ederek yok etti. Ön titrasyon işleminden sonra ekranda ready yazısı görüldü ve sistemin sabit duruma gelmesi için beklendi. Ekranda stable yazısı görüldüğünde analize başlandı. Enter tuşuna basıldı ve cihazda sample in yazısı görüldü. Analizde kullanılacak olan şırıngaya biyodizel numunesi alınarak hassas terazide ağırlığı tartıldı ve tartım 1 olarak

kaydedildi. Şırıngada bulunan numune cihaz içerisine boşaltıldı ve start tuşuna basıldı. Cihaz otomatik olarak titrasyon işlemine başladı ve analiz bittiğinde ekranda W1 yazısı görüldü. Tartım 1 olarak kaydedilen değer cihaza girildi ve onaylama tuşuna basıldı. Ekranda W2 ifadesi görüldüğünde sistemdeki şırınga yerinden çıkartılarak tartımı alındı ve tartım sonucu cihaza girilerek enter tuşuna basıldı. Su tayini analiz sonucu, cihaz ekranından ppm olarak okundu. Analiz sonucunda elde edilen değer Çizelge 4.5’de verilmiştir.

3.2.3.6. Kükürt Tayini

Kükürt tayini TS EN ISO 20846 metodu kullanılarak yapıldı. Analiz sonucunda elde edilen değer Çizelge 4.5’de verilmiştir.

3.2.3.7. Net Yanma Isısı

Net yanma ısısı tayini ASTM D240 metodu kullanılarak yapıldı. Analiz sonucunda elde edilen değer Çizelge 4.5’de verilmiştir.

3.2.3.8. Bulutlanma Noktası

Bulutlanma noktası tayini ASTM D 2500 metodu kullanılarak yapıldı. Bulutlanma noktası tayini için biyodizel numunesi belirli bir oranda soğutuldu ve her soğutma aşamasındaki değişiklikler periyodik olarak incelendi. Bu esnada biyodizelin dibinde bir bulutun yani küçük katı kristallerin ilk gözlemlendiği sıcaklık, bulutlanma noktası olarak kaydedildi. Analiz sonucunda elde edilen değer Çizelge 4.5’de verilmiştir.

3.2.3.9. Setan Sayısı

Setan sayısı tayini TS 10317 EN ISO 5165 metodu kullanılarak yapıldı. Analiz sonucunda elde edilen değer Çizelge 4.5’de verilmiştir.

3.2.3.10. Toplam Kirlilik

Toplam kirlilik tayini TS EN 12662 metodu kullanılarak yapıldı. Analiz sonucunda elde edilen değer Çizelge 4.5’de verilmiştir.

3.2.3.11. Asit Sayısı

Asit sayısı tayini için analiz yöntemi olarak TS EN 14104 kullanıldı. Analiz için gerekli kimyasallar:

1. Çözücü: Hacimce %50:50 oranında hazırlanan Dietil eter ile %95 lik Etanol karışımı.
2. Potasyum Hidroksit: Etanol içinde çözünmüş 0.1 mol/L derişimli (5,6 gr KOH/ 1 L etanol.)
3. Fenolftalein: 10 g/L derişiminde %95 Etanolde çözünmüş halde.

Analiz için 250 ml lik bir erlene hazırlanan çözücüden 100 ml koyuldu ve üzerine birkaç damla fenolftalein ilave edilerek KOH çözeltisi ile kırmızı renk oluşuncaya kadar titre edildi. Titre edilmiş olan çözücü içinde biyodizel numunesi tartıldı ve tartım miktarı kaydedildi. Erlenin içinde homojen bir karışım oluşuncaya kadar karıştırıldı. Elde edilen karışım potasyum hidroksit ile titre edildi. Bu esnada harcanan çözücü hacmi kaydedildi. Asit sayısı tayini için aşağıdaki denklem (Denklem 3.3) kullanılarak hesaplamalar yapıldı. Analiz sonucunda elde edilen değer Çizelge 4.5’de verilmiştir.

$$\text{Asit sayısı} = \frac{56,1 \times C \times V}{M} \quad (3.3)$$

C: Potasyum hidroksit konsantrasyonu, (mol/L)

V: Titrasyonda harcanan potasyum hidroksit hacmi, (mL)

M: Numune ağırlığı. (g)

(KOH = 56.1 g/mol)

3.2.3.12. Yoğunluk

Asit yağ ve biyodizelin yoğunluk tayininde deney yöntemi olarak TS 4959 kullanıldı. Analizde kullanılacak piknometre iyice temizlendi ve kurutuldu. Piknometre sabit tartıma gelmesi için terazi içerisinde yaklaşık 30 dakika bekletildi ve darası alındı ve M_1 olarak not edildi. Darası alınmış piknometre 20 °C deki saf su ile hava kabarcığı kalmamasına dikkat edilerek dolduruldu. 20 °C deki su banyosunda 30 dakika

bekletildi. Piknometrenin kapağı kapatıldı ve taşan su dikkatlice silindi. Dış çeperi iyice kurulandıktan sonra tartımı alındı. Elde edilen tartım sonucu M_2 olarak not edildi. Daha sonra yoğunluğu belirlenecek olan sıvı ile piknometre birkaç kez yıkandı. Piknometre yoğunluğu belirlenecek sıvı ile dolduruldu ve su banyosunda 30 dakika bekletildi. Kapağı kapatıldı ve taşan numune dikkatlice silindi. Dış çeperi iyice kurularak terazide tartımı alındı ve elde edilen tartım sonucu M_3 olarak not edildi. Değerler aşağıdaki formülde (Denklem 3.4) yerine koyularak asit yağ ve biyodizelin yoğunluğu hesaplandı. Analiz sonucunda elde edilen değer Çizelge 4.5’de verilmiştir.

$$Yoğunluk = \frac{M_3 - M_1}{M_2 - M_1} \quad (3.4)$$

M_1 : Piknometrenin boş ağırlığı (g)

M_2 : Damıtık su ile dolu piknometrenin ağırlığı(g)

M_3 : Örnek ile dolu piknometrenin ağırlığı (g)

3.2.3.13. İyot Sayısı

İyot sayısı tayininde deney yöntemi olarak TS EN 14111 kullanıldı. Analiz için gerekli kimyasal maddeler:

1- Potasyum İyodür (100 g KI/L)

2- Nişasta Çözeltisi: 5 g çözünebilir nişasta 30 mL su içerisine karıştırılır, 1 Litre kaynar su içerisine karıştırılarak 3 dakika süresince kaynatıldıktan sonra soğumaya bırakılır.

3- Sodyum Tiyosülfat: 0,1 mol/L derişimdeki çözelti.

4- Çözücü: %50:50 oranında karıştırılmış sikloheksan ve Glasial Asetik Asit

5- Wijs Reagent: (İyodin Monoklorid içeren asetik asit) I / Cl = 1.10 ±0.1

Analiz için 500 ml lik erlen içerisine biyodizel numunesi tartıldı ve üzerine 20 mL çözücü ilave edilerek iyice karıştırıldı. Karışımın üzerine wijs reaktifinden 25 ml eklendi ve karıştırma işlemine homojen bir karışım elde edilinceye kadar devam edildi. Kör çözeltisi için de aynı işlemler erlen içine biyodizel numunesi ilave etmeden yapıldı. Karışımlar 1 saat boyunca karanlık ortamda bekletildi. 1 saat sonunda erlenlerin içine

20 mL potasyum iyodür ve 150 mL destile su ilave edildi ve sarı renk kayboluncaya kadar sodyum tiyosülfat ile titrasyon yapıldı. Sarı renk kaybolduktan sonra erlenin içine nişasta çözeltisi eklendi ve mavi renk kayboluncaya kadar titrasyon işlemi yapıldı. Titrasyon esnasında harcanan sodyum tiyosülfat miktarları kaydedildi. Aşağıdaki denklem (Denklem 3.5) kullanılarak hesaplamalar yapıldı. Analiz sonuçları Çizelge 4.5’de verilmiştir.

$$\text{İyot sayısı} = \frac{12,69 \times C \times (V_1 - V_2)}{M} \quad (3.5)$$

C: sodyum tiyosülfat konsantrasyonu (mol/L)

V₁: Blank titrasyonunda harcanan sodyum tiyosülfat hacmi; (mL)

V₂: Numune titrasyonunda harcanan sodyum tiyosülfat hacmi, (mL)

M: Numune ağırlığı. (g)

BÖLÜM 4

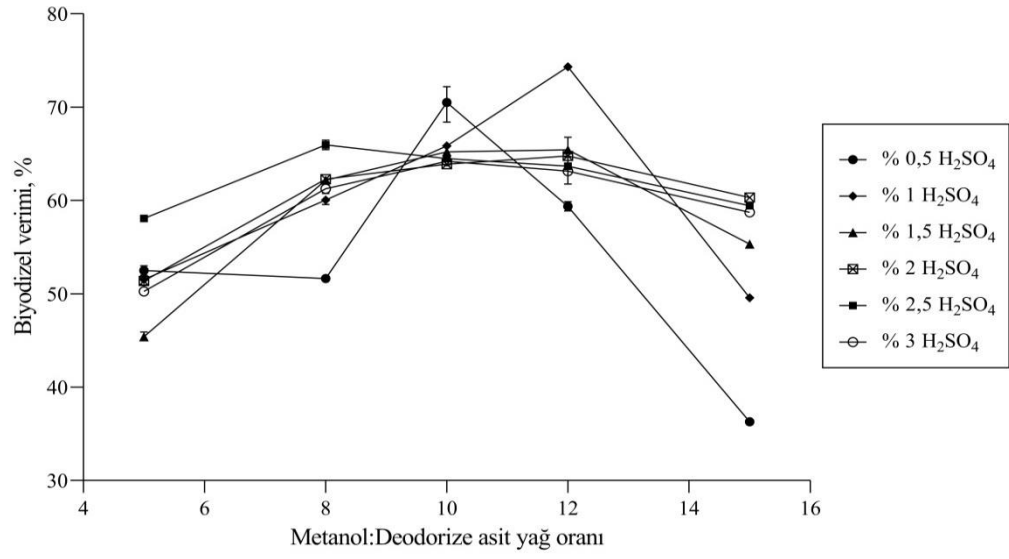
ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Katalizör Miktarı (%) ve Metanol: Doedorize Asit Yağı Oranının Belirlenmesi

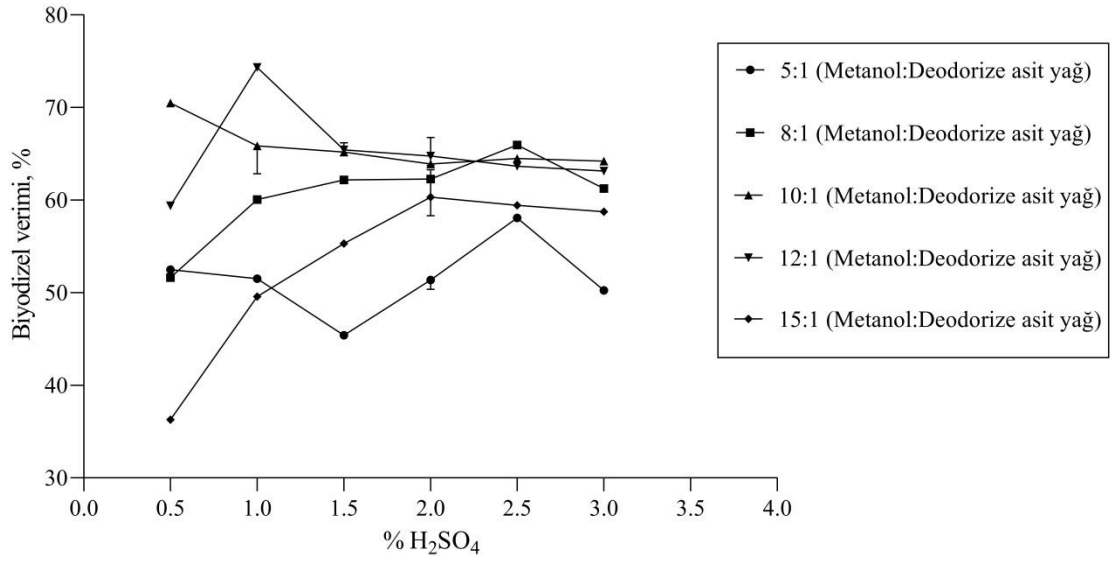
Optimum katalizör miktarı ve metanol: asit yağ oranının belirlenmesi için yapılan analizler sonucunda elde edilen biyodizel verimleri (%) Çizelge 4.1 ve Şekil 4.1’de verildi.

Çizelge 4.1’de gösterilen verim yüzdeleri incelendiğinde en yüksek biyodizel veriminin %1’lik H_2SO_4 çözeltisi ve 12:1 metanol: asit yağ oranında elde edildiği görüldü.

Bu sonuçlara göre Metanol: asit yağ oranı arttıkça biyodizel veriminin arttığı belirlendi. Metanol: asit yağ oranının 5:1 olduğu çalışmada biyodizel veriminin minimum, 12:1 oranında olduğu çalışmada maksimum olduğu belirlendi. Bu oranın 15:1 olduğu çalışmada ise biyodizel veriminin düştüğü görüldü. Metanol miktarının artması ile reaksiyon ortamındaki toplam katalizör ve asit yağın metanole oranının azalması sonucu esterifikasyon tepkimesindeki dengenin girenler yönünde değişmesine ve reaksiyonun yavaşlamasına neden olduğu düşünülmektedir.



(a)



(b)

Şekil 4. 1. Metanol: doedorize asit yağı oranı (a) ve % Katalizör miktarının (b) optimizasyonu. Reaksiyon süresi 1 saat, reaksiyon sıcaklığı 65 °C, karıştırma hızı 1000 rpm (n=3).

Çizelge 4. 1. Biyodizel üretiminde katalizör miktarı ve metanol: asit yağ oranının optimizasyonu çalışmalarında elde edilen biyodizel verimleri

MeOH: asit yağ oranı	05:01	08:01	10:01	12:01	15:01
H₂SO₄ (% m/m)	Biyodizel verimi (%)				
0,5	52,5	51,64	70,5	59,38	36,29
1	51,52	60,06	65,85	74,32	49,58
1,5	45,41	62,19	65,2	65,44	55,32
2	51,38	62,28	63,9	64,77	60,32
2,5	58,07	65,96	64,49	63,67	59,44
3	50,25	61,26	64,21	63,15	58,74

Katalizör miktarının optimizasyonu çalışmasında tepkimede kullanılan katalizör miktarı, reaksiyon içeriğindeki asit yağın ağırlığının yüzdesi olarak hesaplandı. Katalizör miktarı optimizasyonunda %0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3 konsantrasyonunda H₂SO₄ kullanıldı. Katalizör miktarı arttıkça reaksiyon verimi doğru orantılı olarak artmaktadır (Jyoti, Keshav & Anandkumar, 2017). Katalizör miktarının artması ile tepkimeye girecek olan asit yağ ile karşılamak olan katalizörün aktif yüzey alanı da artmış olur. Böylece reaktanların katalizörün aktif bölgelerine ulaşması kolaylaşarak reaksiyon verimi artar (Parida ve Mallick, 2007; Balaraju vd., 2010). Katalizör miktarının artması ile katalizörün aktif bölgesindeki artış, reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli olan aktivasyon enerjisini düşürerek tepkime hızını artırır (Jyoti, Keshav & Anandkumar, 2015). Elde edilen veriler incelendiğinde en yüksek biyodizel veriminin %1'lik H₂SO₄ çözeltisi kullanılmasıyla elde edildiği görüldü. Daha yüksek katalizör miktarlarında biyodizel veriminin düşerek sabit değerlerde kaldığı belirlendi. Ayrıca %2 ve üzerindeki derişimlerde katalizör kullanıldığında elde edilen biyodizelin renginin koyu olduğu ve akışkanlığının az olduğu gözlemlendi. Elde edilen veriler sonucunda optimum katalizör miktarı ve metanol: asit yağ oranı sırasıyla %1 (m/m) ve 12:1 olarak belirlendi.

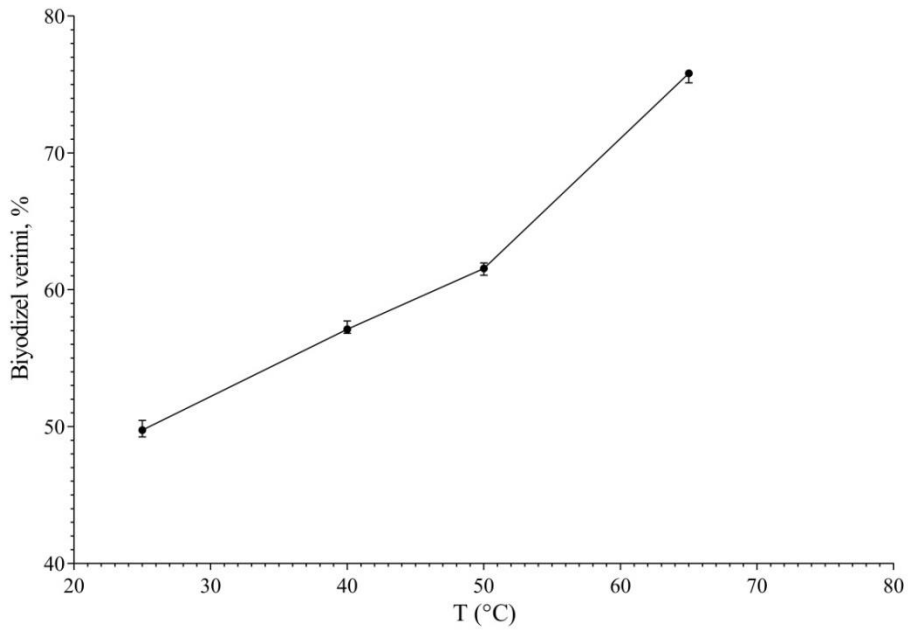
4.2. Reaksiyon Sıcaklığı

Optimum reaksiyon sıcaklığının belirlenmesi için asidik transesterifikasyon tepkimesi 25, 40, 50, 65 °C sıcaklıkta gerçekleştirildi. Bu sıcaklıklarda elde edilen

biyodizel numunelerinin biyodizel verimleri Çizelge 4.2 'de verildi ve bu verilerle çizilen verim sıcaklık grafiği Şekil 4.2 'de gösterildi.

Çizelge 4. 2. Biyodizel üretiminde reaksiyon sıcaklığı optimizasyonu çalışmalarında elde edilen biyodizel verimleri

Sıcaklık (°C)	Metanol: asit yağ oranı	H ₂ SO ₄ (% m/m)	Biyodizel verimi (%)
25	12:1	1	49,75
40	12:1	1	57,12
50	12:1	1	61,56
65	12:1	1	75,82



Şekil 4. 2. Reaksiyon sıcaklığının (°C) optimizasyonu. %1 (m/m) H₂SO₄, 12:1 metanol: asit yağ oranı, reaksiyon süresi 1 saat, karıştırma hızı 1000 rpm (n=3).

Asit yağın çözücü ve katalizör karışımı ile tepkimeye girebilmesi ve daha yüksek verimde biyodizel elde edilebilmesi için homojen bir sıvı oluşturulması gerekmektedir. Bu nedenle reaksiyon sıcaklığının rolü transesterifikasyon tepkimesi için oldukça önemlidir. Sıcaklık artışı ile birlikte asit yağın viskozitesi azalarak metanol ile karışabilirliği artar ve böylece asit yağ, metanol ve katalizör arasındaki etkileşim artar (Kubendran vd., 2017). Reaksiyon sıcaklığının biyodizel verimine etkisinin

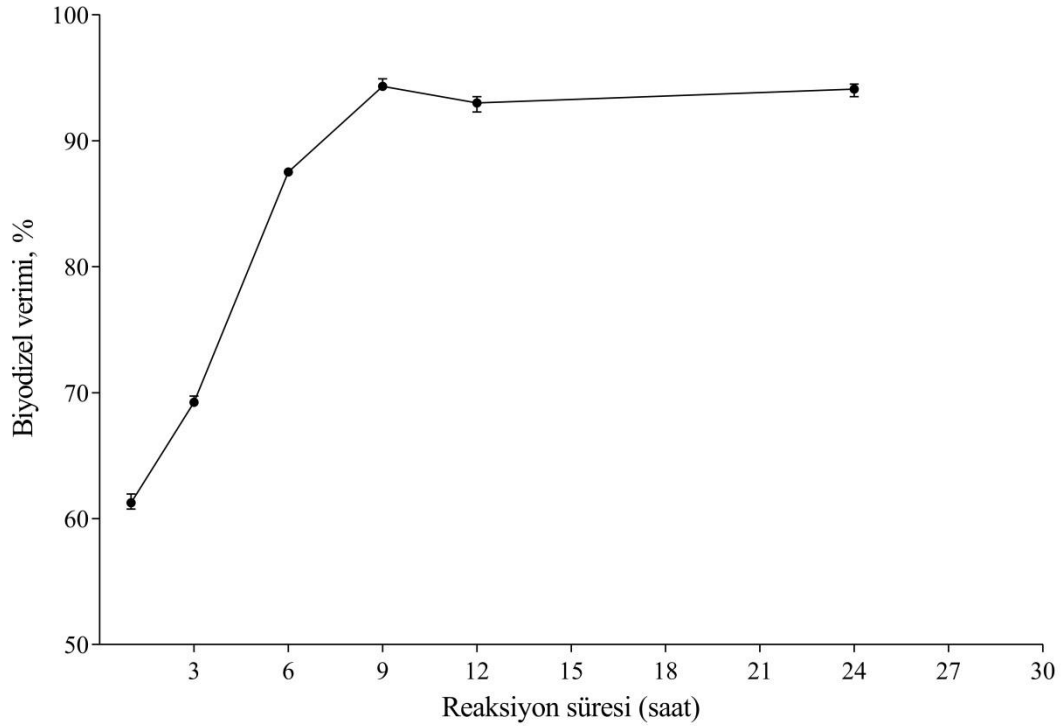
incelenmesi için herhangi bir ısıtma işlemi yapılmadan oda sıcaklığında (25 °C) da asidik transesterifikasyon tepkimesi gerçekleştirilmiş ve %49,75 biyodizel verimi elde edilmiştir. Ayrıca bu sıcaklıkta çalışıldığında reaksiyon ortamındaki asit yağın tamamının tepkimeye girmediği de gözlemlendi. 40 °C ve 50 °C reaksiyon sıcaklığında tepkime gerçekleştirildiğinde biyodizel veriminin sırasıyla %57,12 ve %61,56 olduğu bulundu. 65 °C sıcaklıkta yapılan çalışmada elde edilen biyodizelin verimi %75,82 olarak belirlendi. Asidik transesterifikasyon tepkimesinin gerçekleşmesi için 65 °C'den daha yüksek sıcaklık uygulanmasına rağmen reflux düzeneğindeki reaksiyon içeriğinin sıcaklığı 65 °C'nin üzerine çıkmamaktadır. Bunun nedeni metanolün kaynama noktasının 64,7 °C'e olmasıdır. Elde edilen veriler sonucunda optimum sıcaklık 65°C olarak belirlendi.

4.3. Reaksiyon Süresi

Reaksiyon süresinin optimizasyonu için asidik transesterifikasyon tepkimesi; 1, 3, 6, 9, 12, 24'lik saatlik sürelerde gerçekleştirildi ve elde edilen biyodizel verimleri Çizelge 4.3 ve Şekil 4.3'de gösterildi.

Çizelge 4. 3. Biyodizel üretiminde reaksiyon süresi optimizasyonu çalışmalarında elde edilen biyodizel verimleri

Metanol: asit yağ oranı	H ₂ SO ₄ (m/m %)	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	Biyodizel verimi (%)
12:1	1	65	1	61,25
12:1	1	65	3	69,24
12:1	1	65	6	87,52
12:1	1	65	9	94,32
12:1	1	65	12	85,47
12:1	1	65	24	79,25



Şekil 4.3. Reaksiyon süresinin optimizasyonu. %1 (m/m) H_2SO_4 , 12:1 metanol: asit yağ oranı, reaksiyon süresi 1 saat, reaksiyon sıcaklığı $65\text{ }^{\circ}C$, karıştırma hızı 1000 rpm (n=3).

Transesterifikasyon reaksiyonu tersinir bir reaksiyondur. Bu nedenle yüksek reaksiyon verimi elde etmek oldukça uzun zaman almaktadır. Elde edilen veriler incelendiğinde biyodizel veriminin 9. saate kadar artış gösterdiği belirlendi. Daha uzun sürelerde gerçekleştirilen tepkimelerde ise biyodizel veriminin düştüğü gözlemlendi. Bu durum reaksiyonun dokuz saatte dengeye ulaştığını göstermektedir. 9 saatlik reaksiyon süresi sonucunda %94,32 verimle biyodizel elde edildi. Bu nedenle optimum reaksiyon süresi dokuz saat olarak belirlendi. Reaksiyon süresi arttırıldığında transesterifikasyon reaksiyonunun tersine dönme eğilimi göstermesinden dolayı daha düşük verimli biyodizel numuneleri elde edildi.

4.4. Asit Yağı ve Biyodizelin Karakterizasyonu

4.4.1. Metil Ester İçeriği

Asit yağdan üretilen biyodizelin metil ester içeriği gaz kromatografisi ile belirlendi. FAME standart mix, asit yağ ve optimum koşullarda elde edilen en yüksek % biyodizel verimine ait sonuçlar ve kromatogramları sırasıyla Şekil 4.4, Şekil 4.5. ve

Şekil 4.6'da verildi. Biyodizelin öncelikle ağırlıkça %51,88 linoleik asit (C18:2), ağırlıkça %31,83 oleik asit (C18:1), ağırlıkça %8,38 palmitik asit (C16:0) ve ağırlıkça %3,71 stearik asit (C18:0) içerdiği belirlendi. Bu dört yağ asidi toplam yağ asidi içeriğinin %95,8'ini oluşturmaktadır. Asit yağın metil ester içeriği incelendiğinde ise, ağırlıkça %41,87 linoleik asit (C18:2), ağırlıkça %23,64 oleik asit (C18:1), ağırlıkça %5,70 palmitik asit (C16:0), %11,38 cis-13,16 docosadienoik (C23:2) asit ve ağırlıkça %2,67 stearik asit (C18:0) içerdiği belirlendi. Bu dört yağ asidi toplam yağ asidi içeriğinin %85,26'sını oluşturmaktadır (Çizelge 4.5). Sonuçlar incelendiğinde asit yağın doymamış yağ asitleri olan oleik asit ve linoleik asit içeriği toplamda %65,51 iken elde edilen biyodizelin içerdiği doymamış yağ asidi oranının %83,72 olduğu görülmektedir.

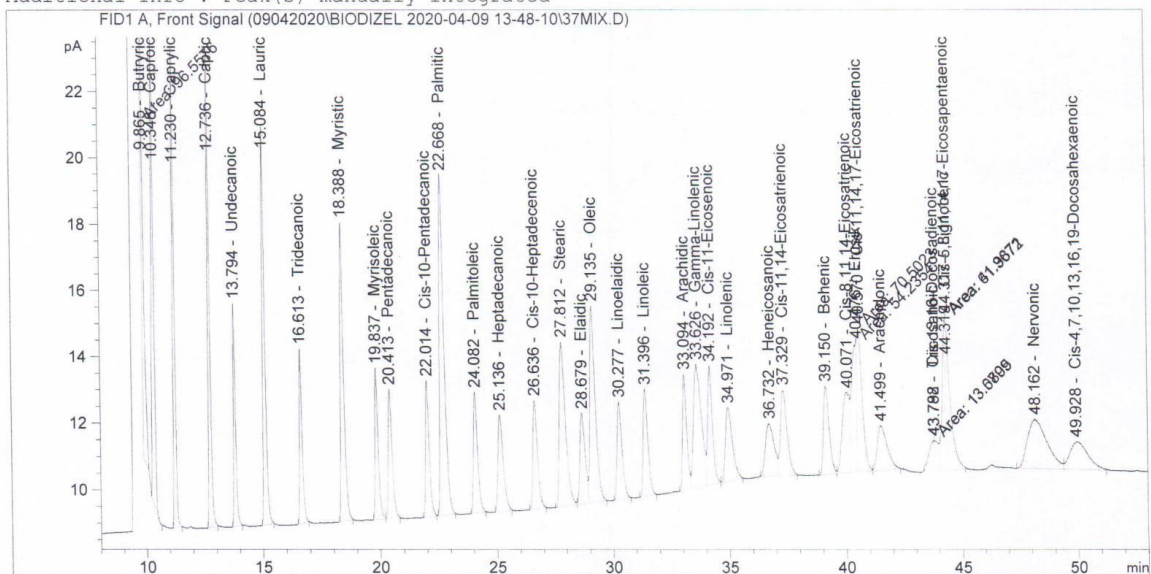
Bunun sonucu olarak daha düşük viskoziteli biyodizel elde edildi. Elde edilen biyodizelin ağırlıkça %12,09 doymuş yağ asidi içeriğine sahip olması daha yüksek oksidatif ve termal stabiliteye sahip olduğunu, ayrıca daha yavaş bir bozulma oranına sahip olduğunu desteklemektedir (Lin ve Chiu, 2010).

ata File C:\CHEM32\1\DATA\09042020\BIODIZEL 2020-04-09 13-48-10\37MIX.D
 ample Name: 37MIX

=====

Acq. Operator : Seq. Line : 1
 Acq. Instrument : Instrument 1 Location : Vial 101
 Injection Date : 9/4/2020 13:49:29 Inj : 1
 Inj Volume : 1 µl

Acq. Method : C:\CHEM32\1\DATA\09042020\BIODIZEL 2020-04-09 13-48-10\YAGASITLERIII.M
 Last changed : 2/3/2020 10:18:28
 Analysis Method : C:\CHEM32\1\DATA\09042020\09042020_37MIX_DGRLNDRME_.M
 Last changed : 10/4/2020 14:03:58
 Additional Info : Peak(s) manually integrated



=====
 Area Percent Report
 =====

Sorted By : Signal
 Calib. Data Modified : 10/4/2020 14:00:04
 Multiplier: : 1.0000
 Dilution: : 1.0000
 Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: FID1 A, Front Signal

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Area %	Name
1	9.865	MM	0.0454	96.55761	4.46383	Butyric
2	10.348	BB	0.0966	89.42934	4.13429	Caproic
3	11.230	BB	0.0776	75.28038	3.48019	Caprylic
4	12.736	BB	0.0832	79.87611	3.69265	Capric
5	13.794	BB	0.0906	40.57061	1.87557	Undecanoic
6	15.084	BB	0.1068	84.44899	3.90405	Lauric
7	16.613	BB	0.1229	42.25648	1.95350	Tridecanoic
8	18.388	BB	0.1421	87.32095	4.03682	Myristic

Instrument 1 13/4/2020 12:51:38

Page 1 of 2

(a)

ata File C:\CHEM32\1\DATA\09042020\BIODIZEL 2020-04-09 13-48-10\37MIX.D
Sample Name: 37MIX

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Area %	Name
9	19.837	BB	0.1381	42.82226	1.97966	Myrisoleic
10	20.413	BB	0.1759	44.58222	2.06102	Pentadecanoic
11	22.014	BB	0.1656	43.99344	2.03380	Cis-10-Pentadecanoic
12	22.668	BB	0.1819	138.55682	6.40544	Palmitic
13	24.082	BB	0.1764	44.21325	2.04396	Palmitoleic
14	25.136	BB	0.2251	45.27415	2.09301	Heptadecanoic
15	26.636	BB	0.2073	45.04704	2.08251	Cis-10-Heptadecenoic
16	27.812	BB	0.2739	92.41460	4.27230	Stearic
17	28.679	BV	0.2487	42.06360	1.94459	Elaidic
18	29.135	VB	0.2344	95.48679	4.41432	Oleic
19	30.277	BB	0.2162	43.68445	2.01952	Linoelaidic
20	31.396	BB	0.2166	45.22268	2.09063	Linoleic
21	33.094	BV	0.1817	42.77962	1.97769	Arachidic
22	33.626	VV	0.2981	86.96471	4.02035	Gamma-Linolenic
23	34.192	VB	0.2114	50.50578	2.33487	Cis-11-Eicosenoic
24	34.971	BB	0.2949	46.76926	2.16213	Linolenic
25	36.732	BV	0.3169	41.76220	1.93065	Heneicosanoic
26	37.329	VB	0.2846	50.91043	2.35357	Cis-11,14-Eicosatrienoic
27	39.150	BV	0.2605	44.56421	2.06019	Behenic
28	40.071	VV	0.2729	52.17979	2.41226	Cis-8,11,14-Eicosatrienoic
29	40.476	MF	0.2332	54.23537	2.50728	Erusik
30	40.570	FM	0.2711	70.50229	3.25930	Cis-11,14,17-Eicosatrienoic
31	41.499	VB	0.3813	41.05593	1.89800	Arachidonic
32	43.788	MF	0.2488	13.57993	0.62780	Tricosanoic
33	43.792	FM	0.2361	13.08047	0.60471	Cis-13,16-Docosadienoic
34	44.317	MF	0.1525	41.98706	1.94105	Lignoceric
35	44.319	FM	0.2243	61.36720	2.83699	Cis-5,8,11,14,17-Eicosapentaenoic
36	48.162	BV	0.6885	86.40833	3.99463	Nervonic
37	49.928	VB	0.6485	45.35765	2.09687	Cis-4,7,10,13,16,19-Docosahexaenoic

Totals : 2163.11200

1 Warnings or Errors :

Warning : Calibration warnings (see calibration table listing)

*** End of Report ***

(b)

Şekil 4.4. FAME standart mix sonuç raporu sayfa 1 (a), sayfa 2 (b)

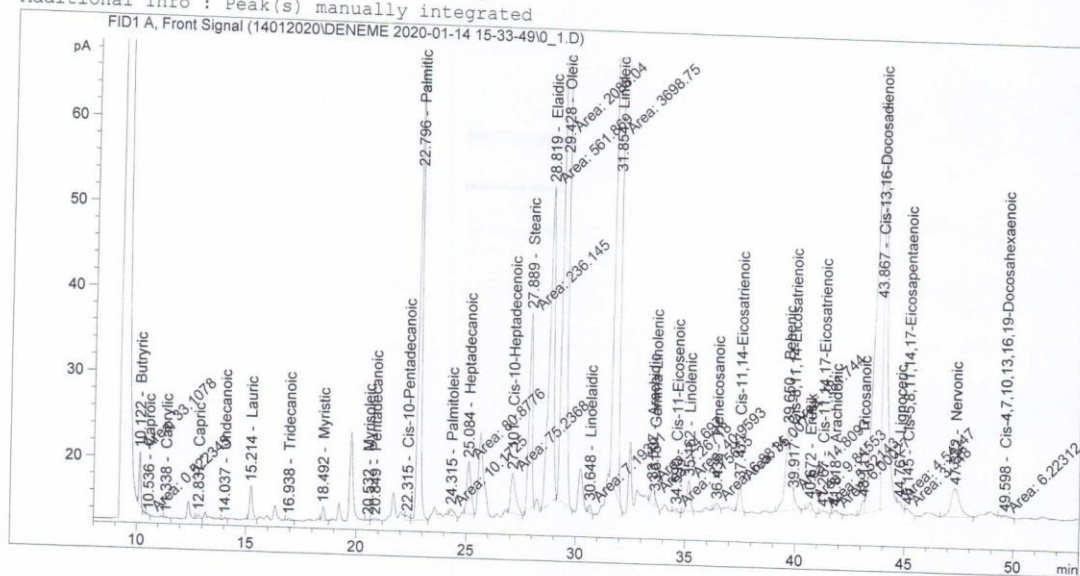
Sample Name: 0_1

=====

Acq. Operator :		Seq. Line :	2
Acq. Instrument :	Instrument 1	Location :	Vial 102
Injection Date :	14/1/2020 16:34:10	Inj :	1
		Inj Volume :	1 µl

Acq. Method : C:\CHEM32\1\DATA\14012020\DENEME 2020-01-14 15-33-49\YAGASITLERIII.M
Last changed : 12/9/2019 11:57:11
Analysis Method : C:\CHEM32\1\DATA\14012020\14012020_0_DGRLNDRME.M
Last changed : 15/1/2020 13:13:18
(modified after loading)

Additional Info : Peak(s) manually integrated



Area Percent Report

Sorted By : Signal
Calib. Data Modified : 15/1/2020 13:11:08
Multiplier: : 1.0000
Dilution: : 1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: FID1 A, Front Signal

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Area %	Name
1	10.122	MM	0.0894	33.10782	0.37481	Butyric
2	10.536	MM	0.1242	5.22345e-1	0.00591	Caproic
3	11.338	VB	0.1003	1.07742	0.01220	Caprylic
4	12.837	BV	0.1061	3.63761	0.04118	Capric
5	14.037	VV	0.1247	2.21602	0.02509	Undecanoic
6	15.214	BV	0.1339	35.27051	0.39930	Lauric
7	16.938	BB	0.1147	2.06315	0.02336	Tridecanoic

nstrument 1 15/1/2020 13:13:29

Page 1 of 2

(a)

Data File C:\CHEM32\1\DATA\14012020\DENEME 2020-01-14 15-33-49\0_1.D
Sample Name: 0_1

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Area %	Name
8	18.492	VB	0.1212	12.93813	0.14647	Myristic
9	20.532	BV	0.0960	1.08400	0.01227	Myrisoleic
10	20.849	VV	0.2212	3.88377	0.04397	Pentadecanoic
11	22.315	VV	0.1440	6.45945	0.07313	Cis-10-Pentadecanoic
12	22.796	VV	0.1433	503.30063	5.69784	Palmitic
13	24.315	MM	0.2121	10.17251	0.11516	Palmitoleic
14	25.084	MM	0.2200	80.87765	0.91561	Heptadecanoic
15	27.101	MM	0.2703	75.23685	0.85175	Cis-10-Heptadecenoic
16	27.889	MM	0.1702	236.14458	2.67338	Stearic
17	28.819	MM	0.2507	561.86938	6.36089	Elaidic
18	29.428	MM	0.1738	2088.03979	23.63859	Oleic
19	30.648	MM	0.1327	7.19391	0.08144	Linoelaidic
20	31.854	MM	0.1683	3698.74536	41.87331	Linoleic
21	33.507	MF	0.1679	24.69699	0.27959	Arachidic
22	33.615	FM	0.0915	7.26718	0.08227	Gamma-Linolenic
23	34.590	MM	0.1589	3.75655	0.04253	Cis-11-Eicosenoic
24	35.162	MM	0.1892	40.95934	0.46370	Linolenic
25	36.436	MM	0.1842	6.88140	0.07790	Heneicosanoic
26	37.477	MM	0.1746	35.00720	0.39631	Cis-11,14-Eicosatrienoic
27	39.650	MF	0.3097	181.74406	2.05752	Behenic
28	39.917	FM	0.1173	14.80929	0.16766	Cis-8,11,14-Eicosatrienoic
29	40.672	MM	0.1819	9.84553	0.11146	Erusik
30	41.267	MM	0.2730	5.52143	0.06251	Cis-11,14,17-Eicosatrienoic
31	41.818	MM	0.2350	6.00027	0.06793	Arachidonic
32	43.111	BV	0.1433	16.13151	0.18262	Tricosanoic
33	43.867	VV	0.2612	1005.29407	11.38088	Cis-13,16-Docosadienoic
34	44.767	MM	0.1845	4.54247	0.05143	Lignoceric
35	45.145	MM	0.1971	3.34800	0.03790	Cis-5,8,11,14,17-Eicosapentaenoic
36	47.322	VV	0.3474	97.31269	1.10167	Nervonic
37	49.598	MM	0.4567	6.22312	0.07045	Cis-4,7,10,13,16,19-Docosahexaenoic

Totals : 8833.18201

1 Warnings or Errors :

Warning : Calibration warnings (see calibration table listing)

*** End of Report ***

(b)

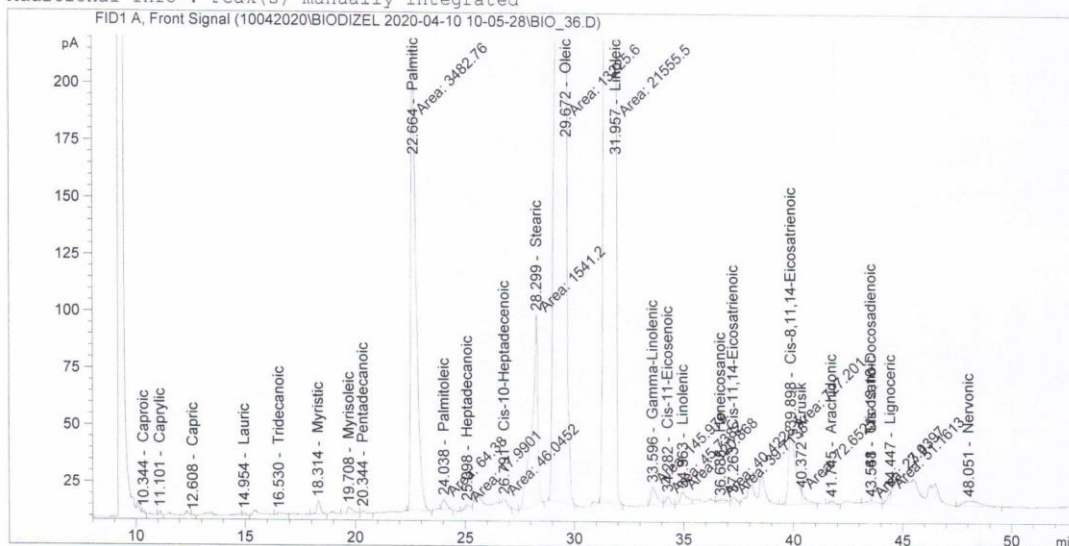
Şekil 4.5. Asit yağın yağ asidi içeriği sonuç raporu sayfa 1 (a), sayfa 2 (b)

Data File C:\CHEM32\1\DATA\10042020\BIODIZEL 2020-04-10 10-05-28\BIO_36.D
Sample Name: BIO_36

=====

Acq. Operator : Seq. Line : 20
Acq. Instrument : Instrument 1 Location : Vial 103
Injection Date : 11/4/2020 4:21:50 Inj : 1
Inj Volume : 1 µl

Acq. Method : C:\CHEM32\1\DATA\10042020\BIODIZEL 2020-04-10 10-05-28\YAGASITLERIII.M
Last changed : 2/3/2020 10:18:28
Analysis Method : C:\CHEM32\1\DATA\10042020\10042020_36_DGRLNDRME_.M
Last changed : 14/4/2020 13:37:04
Additional Info : Peak(s) manually integrated



Area Percent Report

Sorted By : Signal
Calib. Data Modified : 14/4/2020 13:36:43
Multiplier: : 1.0000
Dilution: : 1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: FID1 A, Front Signal

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Area %	Name
1	9.898		0.0000	0.00000	0.00000	Butyric
2	10.344	BV	0.0923	5.55163	0.01336	Caproic
3	11.101	BB	0.0890	9.88344	0.02379	Caprylic
4	12.608	BB	0.0748	1.14538	0.00276	Capric
5	13.783		0.0000	0.00000	0.00000	Undecanoic
6	14.954	VB	0.1192	8.15494	0.01963	Lauric
7	16.530	VV	0.2096	14.05751	0.03383	Tridecanoic
8	18.314	BB	0.1631	66.88409	0.16096	Myristic

Instrument 1 14/4/2020 13:37:07

Page 1 of 2

(a)

Data File C:\CHEM32\1\DATA\10042020\BIODIZEL 2020-04-10 10-05-28\BIO_36.D
Sample Name: BIO_36

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Area %	Name
9	19.708	BV	0.2339	51.27357	0.12339	Myrisoleic
10	20.344	VB	0.1569	14.86988	0.03579	Pentadecanoic
11	21.979		0.0000	0.00000	0.00000	Cis-10-Pentadecanoic
12	22.664	MM	0.2857	3482.76221	8.38158	Palmitic
13	24.038	MM	0.2357	64.37995	0.15494	Palmitoleic
14	25.098	MM	0.2112	17.99005	0.04329	Heptadecanoic
15	26.791	MM	0.2538	46.04519	0.11081	Cis-10-Heptadecenoic
16	28.299	MM	0.3092	1541.19885	3.70904	Stearic
17	28.628		0.0000	0.00000	0.00000	Elaidic
18	29.672	MM	0.4810	1.32256e4	31.82852	Oleic
19	30.135		0.0000	0.00000	0.00000	Linoleaidic
20	31.957	MM	0.3861	2.15555e4	51.87533	Linoleic
21	33.044		0.0000	0.00000	0.00000	Arachidic
22	33.596	MF	0.3045	145.97850	0.35131	Gamma-Linolenic
23	34.282	MF	0.2083	45.73821	0.11007	Cis-11-Eicosenoic
24	34.963	FM	0.3847	120.86758	0.29088	Linolenic
25	36.685	MF	0.5167	40.42278	0.09728	Heneicosanoic
26	37.263	FM	0.2494	39.71380	0.09557	Cis-11,14-Eicosatrienoic
27	39.150		0.0000	0.00000	0.00000	Behenic
28	39.898	MF	0.3805	727.20093	1.75008	Cis-8,11,14-Eicosatrienoic
29	40.372	FM	0.2203	72.65245	0.17484	Erusik
30	40.571		0.0000	0.00000	0.00000	Cis-11,14,17-Eicosatrienoic
31	41.745	BV	0.2051	19.82068	0.04770	Arachidonic
32	43.548	MF	0.3105	27.03969	0.06507	Tricosanoic
33	43.561	FM	0.2683	23.42997	0.05639	Cis-13,16-Docosadienoic
34	44.447	FM	0.1598	51.16127	0.12312	Lignoceric
35	45.000		0.0000	0.00000	0.00000	Cis-5,8,11,14,17-Eicosapentaenoic
36	48.051	BB	0.6406	133.24359	0.32066	Nervonic
37	49.928		0.0000	0.00000	0.00000	Cis-4,7,10,13,16,19-Docosahexaenoic

Totals : 4.15526e4

2 Warnings or Errors :

Warning : Calibration warnings (see calibration table listing)
Warning : Calibrated compound(s) not found

*** End of Report ***

(b)

Şekil 4. 6. Optimum koşullarda elde edilen biyodizelin FAME sonuç raporu sayfa 1 (a), sayfa 2 (b)

Çizelge 4. 4. Asit yağ ve biyodizelin yağ asidi profili

Yağ Asidi	C:H Oranı	Asit Yağ (% m/m)	Biyodizel (% m/m)
Linoleik Asit	C18:2	41.87	51.88
Oleik Asit	C18:1	23.64	31,83
Palmitik Asit	C16:0	5.7	8,38
Stearik Asit	C18:0	2.67	3,71
Cis 13,16 Dokosadienoik Asit	C23:2	11	-
Diğerleri	-	15.12	-

Elde edilen biyodizelin toplam metil ester verimi ise ağırlıkça %98,98 olarak tespit edildi. Yakıt olarak kullanılacak olan biyodizelin TS EN 14214 standardına göre içerisinde bulunması gereken toplam metil ester içeriğinin en az %96,5 olması istenmektedir. Elde edilen sonuca göre biyodizelin metil ester veriminin bu standarda uygun olduğu görülmektedir.

4.4.2. Asit Sayısı

Asit yağın ve biyodizelin asit sayısı sırasıyla 68mg KOH g⁻¹ ve 0,28mg KOH g⁻¹ olarak belirlendi. Asit yağın serbest yağ asidi içeriğinin yüksek olmasından dolayı asit sayısı yüksek bulunurken, bu serbest yağ asitlerinin asidik transesterifikasyonu sonucunda metil esterlerine dönüşümünden dolayı elde edilen biyodizelin asit sayısı daha düşük bulundu. TS EN 14214 standardına göre biyodizelin asit sayısının 0,5 mg KOH g⁻¹ sınır değerinin altında olması istenmektedir. Elde edilen biyodizelin asit sayısının bu standarda uygun olduğu görülmektedir.

4.4.3. İyot Sayısı

Asit yağ ve biyodizelin iyot sayısını belirlemek amacıyla yapılan deneyler sonucunda asit yağın iyot sayısı 53,41 gr I/100g iken biyodizelin iyot sayısı 68,26 gr I/100g olarak hesaplandı. Bu sonucun elde edilen biyodizelin doymamış yağ asidi içeriğinin asit yağdan daha yüksek olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

4.4.4. Yoğunluk

TS EN 14214 standardına göre biyodizelin yoğunluğunun 860-900 kg/m³ arasında olması istenmektedir. Asit yağın yoğunluğu 942 kg/m³ iken biyodizelin yoğunluğu 880 kg /m³ olarak belirlendi. Elde edilen bu değerin standarda uygun olduğu belirlendi.

4.4.5. Kinematik Viskozite

Biyodizelin karakteristik özelliklerinden biri de kinematik viskozitedir ve bu değer sıcaklığa bağlıdır. ASTM-D6751 biyodizel yakıt standardına göre biyodizelin viskozite değerinin 40°C’de 1,9-6,0 mm²/s aralığında, TS EN 14214 standardında da 3,5-5 mm²/s olması istenmektedir. Bu çalışmada asit yağdan elde edilen biyodizelin kinematik viskozite değeri 4,87 mm²/s olarak bulundu. Elde edilen değer her iki standardın limit değerleri içerisinde yer almaktadır.

4.4.6. Su İçeriği

Sıvı yakıtta suyun varlığı, hidrolizini arttırarak yakıtın bozulmasına neden olur. TS EN 14214 standardına göre yakıt olarak kullanılacak olan biyodizelin su içeriğinin en fazla 500 mg/kg olması istenmektedir. Bu çalışmada elde edilen biyodizelin su içeriği 337 mg/kg olarak belirlendi. Elde edilen bu değer standart sınır değerinin altında ve yakıt olarak kullanıma uygunluğunu ifade etmektedir.

4.4.7. Sülfatlanmış Kül Tayini

TS EN 14214 standardına göre biyodizelin sülfatlanmış kül içeriğinin en çok ağırlıkça %0,02 olması istenmektedir. Aynı zamanda ASTM-D6751 standardı için de aynı limit değeri belirlenmiştir. Elde edilen biyodizelin sülfatlanmış kül içeriği %0,003 (m/m) olup standartlardaki limit değerlere uygundur.

4.4.8. Kükürt Tayini

Yakıt olarak kullanılacak olan biyodizelin kükürt içeriğinin TS EN 14214 standardına göre en çok 10,00 mg/kg olması istenmektedir. Bu çalışmada optimum koşullarda elde edilen biyodizelin kükürt tayini sonucu 10 mg/ kg olarak belirlendi.

4.4.9. Net Yanma Isısı

Net yanma ısısı yakıtın yanma kabiliyetini ve verimini etkileyen temel özellikleri TS EN 14214 standardına göre izin verilen minimum sınırlar içerisinde olup 38,6 MJ/kg'dır.

4.4.10. Bulutlanma Noktası

Elde edilen biyodizelin bulutlanma noktası ASTM D 2500 metoduna göre 18 °C olarak bulundu. Depolama esnasında sıcaklığın düşmesi biyodizel asidik yapıya dönüşür ve içerisinde vaks kristalleri oluşmaya başlar, kristallerin oluşmaya başladığı bu saıcaklık bulunma noktasıdır (Kinast, 2003). Yakıt olarak kullanılacak olan biyodizelin bulutlanma noktasının kullanılacağı bölgenin iklim koşullarına göre çevre sıcaklığından 6 °C düşük olması istenmektedir (Gerpen, Shanks, Prusko, Clement & Knothe, 2004).

4.4.11. Toplam Kirlilik

TS EN 14214 standardına göre biyodizelin toplam kirlilik değeri en çok 24 mg/kg olması istenmektedir. Aynı zamanda ASTM-D6751 standardı için de aynı limit değeri belirlenmiştir. Elde edilen biyodizelin toplam kirlilik değeri <12 mg/kg olup standartlardaki limit değerlere uygundur.

4.4.12. Setan Sayısı

TS EN 14214 standardına göre biyodizelin setan sayısının en az 47 olması istenmektedir. Aynı zamanda ASTM-D6751 standardı için de setan sayısı limiti en az 51 olarak belirlenmiştir. Elde edilen biyodizelin setan sayısı 53,6 olup standartlardaki limit değerlere uygundur.

4.4.13. Parlama Noktası

TS EN 14214 standardına göre biyodizelin parlama noktasının en az 101 °C, ASTM D 6751 standardına göre ise en az 130 °C olması istenmektedir. Elde edilen biyodizelin parlama noktası 145 °C olarak belirlendi.

Çizelge 4. 5. Elde edilen biyodizelin analiz değerleri

Biyodizel Özellikleri	Birim	Test metodu	Limit değerler	Biyodizel
Yoğunluk	kg/m ³	TS EN 14214	860-900	880
Kinematik	mm ² /s	TS EN 14214	3.5-5	4.87
Viskozite (40 °C)		ASTM-D6751	1.9-6	
Su İçeriği	mg/kg	TS EN 14214	500	337
Sülfatlanmış Kül İçeriği	kütlece %	TS EN 14214 ASTM-D6751	0.02	0.003
Kükürt	mg/kg	TS EN 14214	10	10
Bulutlanma Noktası	°C	ASTM D2500	Raporlanmalı	18
Asit Sayısı	mg KOH g ⁻¹	TS EN 14214	<0.5	0.28
İyot Sayısı	gr I/100g	TS EN 14111		68.26
Toplam Kirlilik	mg/kg	TS EN 14214	<24	<12
Setan Sayısı	-	TS EN 14214 ASTM-D6751	47 51	53.6
Parlama Noktası	°C	TS EN 14214 ASTM-D6751	101 130	145

BÖLÜM 5

SONUÇ ve TARTIŞMA

Bu çalışmada, Tekirdağ ilinde bulunan Trakya Birlik Entegre Tesislerinden temin edilen ayçiçek rafinasyonun deodorizasyon aşamasından elde edilen içeriğinde yüksek serbest yağ asidi bulunan asit yağdan biyodizel eldesi açıklanmıştır. Rafinasyonun yan ürünü olan asit yağ asidik katalizör kullanılarak geri dönüşümün bir parçası haline getirilmiş ve çevre dostu bir nihai ürün elde edilmiştir.

Temin edilen asit yağın öncelikle kaba süzgeç kâğıdı kullanılarak filtrasyonu yapılmış ve sonrasında asidik katalizör ile transesterifikasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Yüksek serbest yağ asidi içeren asit yağından asidik reaksiyonla %1’lik katalizör miktarında (m/m), 12:1 asit yağ: metanol oranında, 65 °C reaksiyon sıcaklığında ve 9 saat reaksiyon süresinde biyodizel verimi %94,32 ve metil ester verimi %98,98 olan biyodizel elde edilmiştir. Ayrıca optimum koşullarda elde edilen biyodizelin yakıt özellikleri belirlenmiştir. Çizelge 4.5’teki sonuçlar incelendiğinde elde edilen biyodizelin yakıt özellikleri ASTM ve TS EN standartlarına uygun olduğu görülmektedir.

Ham hurma yağından biyodizel eldesi için 2 aşamalı reaksiyon kullanarak yapılan bir çalışmada, ilk olarak homojen katalizör olan H_2SO_4 ile esterleşme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Ardından anadara granosa kabuğundan elde edilen heterojen baz CaO katalizörü kullanarak transesterifikasyon yoluyla biyodizel eldesi amaçlanmıştır. Katalizör miktarı, yağın metanole molar oranları, reaksiyon süreleri ve reaksiyon sıcaklıkları parametreleri araştırılmıştır. İlk aşama için 3 saatlik reaksiyon süresi, 65 °C reaksiyon sıcaklığı, 24:1 oranında metanol: yağ oranı ve ağırlıkça %3 katalizör miktarı optimum koşullardır. CaO ile yapılan ikinci aşama çalışmada ise 3 saatlik reaksiyon süresi, 60 °C reaksiyon sıcaklığı, 6:1 oranında metanol: yağ oranı optimum

parametrelerinde %87,17 biyodizel verimi elde edilmiştir. Elde edilen biyodizelin yakıt özellikleri standartlara uygundur. (Nurhayati, Anita, Amri & Linggawati, 2017).

Süperkritik metanol kullanılarak 271,1 °C’de 20,4 dakika reaksiyon süresinde metanol: yağ oranı 33,8:1 olan, 23,1 MPa basınç altında yapılan çalışmalardaki biyodizel verimi %95,27 olarak belirlenmiştir (Ghoreishi & Moein, 2013).

Katalizör olarak NaOH, alkol olarak metanolün ve ham madde olarak Ayçiçek yağının ele alındığı alkol olarak etanolün kullanıldığı ve yağ: etanol oranı 1:6 olan, 65 °C reaksiyon sıcaklığında, 20 dakika reaksiyon süresinde elde edilen biyodizelin verimi %99,2’dir (Ahmed, 2015).

Atık kızartma yağında eş zamanlı esterleştirme ve transesterleştirme yöntemi kullanılarak, sülfonatlı karbon katalizörü varlığında %5 katalizör miktarı (m/m), 18:1 metanol: yağ oranı, 70 °C reaksiyon sıcaklığında saat reaksiyon süresi sonucunda %90,8 verim oranında biyodizel elde edilmiştir (Kumar v.d. 2020).

Enzimatik katalizör ve iki aşamalı reaksiyon ile pirinç kepeği sabun stoğunun asit yağı ve etanol kullanılarak biyodizel üretimi için 1:5 asit yağ: etanol oranında, 30-40 °C reaksiyon sıcaklığı ve %5-10’luk enzim konsantrasyonu aralığında, Novozym 435 ve Lipozyme TL IM ile Lipozyme RM IM ve Lipozyme TL IM enzimleri kullanılarak yapılan çalışma sonuçlarında her iki enzim grubu içinde %92 oranında biyodizel verimi elde edilmiştir (Choi1, Lee, Kwak, Lee & Kim. 2016).

Atık kızartma yağından biyodizel eldesi için yapılan çalışmada katalizör olarak H₂SO₄ kullanılmış ve reaksiyon süresi, reaksiyon sıcaklığı, metanol: atık yağ oranı parametreleri incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen optimum deney koşulları, metanol: atık kızartma yağları oranı 9:1, ağırlıkça %9 sülfürik asit katalizörü miktarı, 120 dakika reaksiyon süresi ve 60 °C reaksiyon sıcaklığında %93,98 verimle biyodizel elde edilmiştir. Elde edilen yakıtının yoğunluğu 896 kg/m³ ve viskozitesi 9,88 mm²/sn, asit sayısı 3,92 mgKOH/g ve parlama noktası 96,8 °C olarak tespit edilmiştir. Bu değerler dizele göre daha yüksektir. (Reşitoğlu, Keskin & Gürü, 2012).

Hammadde olarak soya yağı deodorize destilatının kullanıldığı iki aşamalı biyodizel eldesi çalışmasında, ilk olarak H₂SO₄ ile ön iyileştirme işlemi yapılmıştır. İlk aşamada 60 °C reaksiyon sıcaklığında, 120 dakika reaksiyon süresinde gerçekleştirilen

reaksiyonda kullanılan ağırlıkça H_2SO_4 oranı ve metanolün molar oranı sırasıyla %1,5 ve 12:1'dir. İkinci aşamada ise katalizör olarak CaO kullanılarak önceden esterlenmiş soya yağı deodorize destilatından biyodizel üretim süreci incelenmiştir ve optimum koşullar, 900 °C kalsinasyon sıcaklığı, ağırlıkça %10 katalizör miktarı, 10: 1 metanol: deodorize yağ oranı, reaksiyon sıcaklığı 60 ° C ve 80 dakikalık reaksiyon süresi olarak belirlenmiştir. Yapılan bu çalışma sonucunda elde edilen biyodizel verimi %94,6'dır (Yin vd.,2015).



Çizelge 5.1. Farklı hammadde ve yöntemler kullanılarak elde edilen biyodizel sonuçlarının karşılaştırılması

Çalışma Tanımı	Kullanılan hammadde	Katalizör	Alkol: hammadde oranı	Reaksiyon sıcaklığı ve süre	%Verim	Yorum	Ref.
İki aşamalı transesterifikasyon	Hurma yağı	H_2SO_4 ve CaO	1. aşamada → 24:1	65 °C 3 saat	87,17	2 farklı katalizör maliyeti	Nurhayati, Anita, Amri & Linggawati, 2017
			2.aşamada → 6:1	60 °C 3 saat			
			(Metanol)				
Süperkritik metanol kullanılarak	Atık bitkisel yağı	-	33,8:1	271,1 °C 20,4 dk	95,27	Süperkritik metanol için ayrı bir sistem ihtiyacı	Ghoreishi & Moein, 2013
			(Metanol)				
Bazik katalizör kullanılarak	Ayçiçek yağı	Sodyum hidroksit	06:01	65 °C 20 dk	99,2	Hammadde olarak ana ürün kullanımı	Ahmed, 2015
			(Etanol)				
Sülfonatlı karbon katalizörü	Atık kızartma yağı		05:01	70 °C	90,8	Daha düşük biyodizel verimi	Kumar v.d. 2020
			(Etanol)				
Enzimatik katalizör kullanılarak	Pirinç kepeği soap stock	Lipozyme enzimleri	05:01	30-40 °C	92	Enzimlerin maliyeti	Choi1, Lee, Kwak, Lee & Kim. 2016
			(Etanol)				
Asit katalizör kullanılarak	Atık kızartma yağı	Sülfürik asit	09:01	60 °C 120 dk	93,98	Biyodizel teknik özellikleri uygun değil	Reşitoğlu, Keskin & Gürü, 2012
			Metanol				
İki aşamalı transesterifikasyon	Soya yağı deodorize destilat	Sülfürik asit ve CaO	1. aşamada → 12:1	60 °C 120 dk	94,6	Fazla miktarda metanol kullanımı ve iki farklı katalizör maliyeti	Yin vd.,2015
			2.aşamada → 10:1	60 °C 80 dk			
			(Metanol)				
Asit katalizör kullanılarak	Rafinasyon atığı asit yağ	Sülfürik asit	12:01	65 °C 9 saat	94,32	Düşük maliyet, standartlara uygun teknik özellikler	Bu çalışma
			Metanol				

Çalışmalar ele alındığında yüksek serbest yağ asidi içeriğine sahip ham meddelerde farklı yöntemler kullanıldığı görülmektedir. İlk olarak iki aşamalı ve H_2SO_4 ve CaO katalizörü kullanılarak yapılan çalışma incelendiğinde elde edilen biyodizel veriminin diğer çalışmalara oranla daha düşük olduğu görülmektedir. Ayrıca sistemde biyodizel eldesinin iki farklı aşamada gerçekleştirilmesi, iki farklı katalizör ve daha fazla metanol kullanımına neden olacaktır. Bu durum da biyodizel üretiminin maliyetinin artmasına sebep olacaktır.

Süper kritik metanol ile yapılan çalışmalarda ise verim yüksektir, ancak bu şekilde uygulanacak biyodizel üretimim için ekstra olarak gelişmiş bir sistemine ihtiyaç vardır. Ekstra sistem kurulumunun maliyet e negatif bir etkisi olacaktır.

Bazik katalizör ve metanol ile ham ayçiçek yağı kullanılarak elde edilen biyodizelin verimi yüksek olsa dahi, bir prosesin yan ürününden değil direk olarak farklı sektörlerde kullanılabilecek olan ham üründen elde edilmiştir. Türkiye hali hazırda tükettiği yağlı tohumun büyük bir kısmını ithal olarak temin ettiği için bu yöntem de ülkemizin dışa bağımlılığı arttıracaktır ve üretimin düşük bütçeyle faaliyete geçmesi için uygun olmayacaktır.

Sülfonatlı karbon katalizörü kullanılarak yapılan çalışmalarda ise incelenen diğer çalışmalara oranla daha yüksek oranda metanol kullanımı ve daha düşük bir biyodizel verimi mevcuttur.

Enzimatik katalizörler kullanıldığı durumlarda biyodizel verim yüzdesinin diğer yöntemlerden elde edilen biyodizel verimine göre üstün olmadığı görülmüştür. Enzimler hali hazırda pahalı ürünler olduğundan maliyet fazlaca artmaktadır. Bu durum da enzimatik katalizör kullanılarak biyodizel eldesini maalyetli kılmaktadır.

H_2SO_4 katalizörü varlığında hammadde olarak atık kızartma yağının kullanıldığı çalışma sonucunda reaksiyon yüksek miktarlarda katalizör varlığında gerçekleştirilmiş ve yüksek bir verimle biyodizel elde edilmiştir. Ancak elde edilen biyodizel ürünün yakıt özellikleri incelendiğinde biyodizein viskozite değerinin bu çalışmada elde edilen biyodizele oranla daha yüksek olduğu ve standartların dışında kaldığı tespit edilmiştir. Yüksek viskozite enjektör performansını olumsuz etkilemektedir (Dias, Alvim-Ferraz & Almeida, 2008). Enjektörlerde kurumlaşma, yetersiz püskürtme, tıkanma ve motor aksanlarında kurumlaşmaya neden olmaktadır (Kinast, 2003). Atık yağ ile yapılan

Çalışma sonucu elde ürünün asit sayısı da standart değerlere oranla yüksektir. Yüksek asit sayısına sahip biyodizel ürünü yakıt deposunu, kaplamaları ve boru hatlarını aşındırabilmektedir (Barabas ve Adrian, 2017). Aynı şekilde atık yağlardan elde edilen ürünün parlama noktası da düşük bir sıcaklıktır. Biyodizel yakıtlarda parlama noktası ürünün depolanması, taşınması ve kullanılabilirliği açısından önemli bir parametredir (Kinast, 2003). Bunlar ürünün performansı için istenmeyen durumlardır.

Biyodizel retimi için hammadde olarak soya yağı deodorize destilat kullanıldığı çalışmada ise %biyodizel verimi bu tez çalışmasında elde edilen verime çok yakındır. Bu çalışmada iki aşamalı bir reaksiyon kullanılması sistemde daha fazla katalizör ve metanol maliyetine sebep olacaktır. Yani bu tez çalışmasında elde edilen ürün için daha az maliyetli bir sistem yeterli olacaktır.

Yukarıdaki alışma sonucunda elde edilen biyodizel verimleri yüksek serbest yağ asidi içeriğine sahip yağlarda asit katalizörü ve metanol varlığında tek aşamada ürün eldesi daha makul görülmektedir. Aynı zamanda bu çalışmada ham madde olarak bir rafinasyon yan ürünü kullanıldığından dolayı ham madde maliyeti olmayacak, üretim maliyeti de azalmış olacaktır. Ayrıca atık olarak nitelendirilen bir ürün geri dönüşümün bir parçası olacak ve bu yan ürünün depolanması ya da imhası için kaynak harcanması olmayacaktır.

KAYNAKLAR

- Abak, O. (2016). *Doğal ve işlenmiş killerin bitkisel yağların rafinasyonunda kullanımı*. (Yüksek Lisans Tezi). Hitit Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, Çorum.
- Acar, M., Gizlenci, Ş., & Aygün, Y. (2019). *Alternatif bir yakıt biyodizel ve ülkemiz açısından önemi*. Karadeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsü, Samsun <https://www.Researchgate.Net/Publication/330583339>
- Ağca, T. (2019). *Atık Yağlardan biyodizel üretimi ve oluşan atıkların minimizasyonu-örnek tesis incelenmesi*. (Yüksek Lisans Tezi). Erciyes Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- Ahmad, T., Danish, M., Kale, P., Geremew, B., Adeloju, S.B., Nizami, M., & Ayoub, M. (2019). Optimization of process variables for biodiesel production by transesterification of flaxseed oil and produced biodiesel characterizations, *Renewable Energy*, 139, 1272-1280. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.03.036>
- Ahmed, W. O. M. M. (2015). *Investigation of biodiesel production from safflower oil*. (Yüksek Lisans Tezi). Anadolu Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- ASTM. (2009). *Standard specification for biodiesel fuel (B100) Blend Stock for Distillate Fuels*, 1131-1136.
- Aybastier, Ö. (2010). *Bitkisel atık yağların karakterizasyonu ve biyodizel üretiminde değerlendirilmesi*. (Yüksek Lisans Tezi). Uludağ Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- Aydın, A. (2010). *Ayçiçeği yağı rafinasyon atığından doymamış polieter sentezi ve stirenle kopolimerlerinin karakterizasyonu*. (Yüksek Lisans Tezi). Selçuk Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Balaraju M., Nikhitha P., Jagadeeswaraiah K., Srilatha K., Prasad P.S.S., & Lingaiah N. (2010). Acetylation of glycerol to synthesize bioadditives over niobic acid supported tungstophosphoric acid catalysts. *Fuel Processing Technology*, 91(2), 249-253. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.10.005>
- Balat, M., & Balat, H. (2010). Progress in biodiesel processing. *Applied Energy*, 87(6), 1815–1828. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2010.01.012>
- Barabás, I., & Adrian, I. (2017). Refining, toxicology study and biodiesel potentials of used vegetable oils. *American Journal of Food Science and Technology*, 5(3), 78-88. DOI: 10.12691/ajfst-5-3-2
- Barnwal, B.K., & Sharma, M.P. (2005). Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 9(4), 363–378. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2004.05.007>

- Bart, J. C. J., Palmeri, N., & Cavallaro, S. (2014). Feedstocks for biodiesel production. *Biodiesel Science and Technology*, 130-225. <https://doi.org/10.1533/9781845697761.130>
- Borat, O., Balcı, M., & Sürmen, A., (1992). *İçten yanmalı motorlar*, Ders Aletleri Yapım Merkezi Matbaası, Ankara.
- César, A.S., Conejero, M.A., Ribeiro, E.C.B., & Batalha, M.O. (2019). Competitiveness analysis of “social soybeans” in biodiesel production in Brazil. *Renewable Energy*, 133, 1147-1157. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.08.108>
- Chattopadhyay, S., & Sen, R. (2013). Fuel properties, Engine performance and environmental benefits of biodiesel produced by a green proces. *Applied Energy*, 105, 319–326. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.01.003>
- Chew, S. C., & Nyam, K., L. (2020). Refining of edible oils. *Lipids and Edible Oils*, 213-241. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817105-9.00006-9>
- Chilukuri, B. S. (2014). *Development of heterogeneous mesoporous acid catalyst for the esterification of oleic acid with methanol*. (Master Of Science Dissertation), Texas A&M University-Commerce, Texas.
- Choi, N., Lee, J. S., Kwak, J., Lee, J., & Kim, I. (2016). Production of biodiesel from acid oil via a two-step enzymatic transesterification. *Journal of Oleo Science*, 65(11), 913-921. <https://doi.org/10.5650/jos.ess16092>
- Clark, S.J., Wagner L., Schrock M. D., & Pinnaar P. G., (1984) Methyl and ethyl esters as renewable fuels for diesel engines. *Journal Of American Oil Chemists' Society*, 61(10), 1632–1638. <https://doi.org/10.1007/BF02541648>
- Corro, G., Sánchez, N., Pal, U., & Bañuelos, F. (2016). Biodiesel production from waste frying oil using waste animal bone and solar heat. *Waste Management*, 47, 105-113. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.02.001>
- Çalışkan, T. (2008). *Rafinasyon işlemlerinin bitkisel yağlarda izomeri oluşumu ve oksidatif stabilite üzerine etkisi*. (Yüksek Lisans Tezi). Ankara Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Çanakci, M., & Van Gerpen, J. (1999). Biodiesel production via acid catalysis. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, 42(5), 1203–1210. <https://doi.org/10.13031/2013.13285>
- Çanakci, M., & Van, G. J. (2003). Comparison of engine performance and emission for petroleum diesel fuel, yellow grease biodiesel, and sorbean oil diesel. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, 46(4), 937-944. <https://dx.doi.org/10.13031/2013.13948>
- Deniz, Ç. (2013). *Biyodizel dizel karışımlarının bazı fiziksel özelliklerinin biyodizel oranı ile değişimi*. (Yüksek Lisans Tezi). Atatürk Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Dias, J. M., Alvim-Ferraz, M.C.M., & Almeida, M. F. (2008). Comparison of the performance of different homogeneous alkali catalysts during transesterification of waste and virgin oils and evaluation of biodiesel quality. *Fuel*, 87(17-18), 3572–3578. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.06.014>

- Esmaeili, H., & Foroutan, R. (2017). Biodiesel production using transesterification process and investigation of fuel properties: A review study. *Recent Advances in Petrochemical Science (RAPSCI)*, 1(5): 555571.
- Fernando, S., Karra, P., Hernandez, R., & Jha, S.K. (2007). Effect of incompletely converted soybean oil on biodiesel quality. *Energies*, 32(5), 844–851. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2006.06.019>
- Fonseca, J.M., Teleken, J.G., Almeida, V.C., & Silva, C. (2019). Biodiesel from waste frying oils: Methods of production and purification. *Energy Conversion and Management*, 184, 205-218. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.01.061>
- Gerpen, V. J., Shanks, B., Pruszko, R., Clement, D., & Knothe, G. (2004). *Biodiesel analytical methods*, NREL/SR-510-36240, Colorado, USA.
- Ghoreishi, S. M., & Moein, P. (2013). Biodiesel synthesis from waste vegetable oil via transesterification reaction in supercritical methanol. *The Journal of Supercritical Fluids*, 76, 24-31. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2013.01.011>
- Gotor, A., A., & Rhazi, L. (2016). Effects of refining process on sunflower oil minor components: A review. *Ocl Journal*, 23(2) D207. <https://doi.org/10.1051/ocl/2016007>
- Gunstone, F. D. (2004). *Rapeseed and canola oil production, processing, properties, and uses*. Oxford, England: Blackwell Publishing.
- Gupta, M. K. (2017). Deodorization. *Practicle Guide To Vegetable Oil Processing (Second Edition)*, 217-247. <https://doi.org/10.1016/B978-1-63067-050-4.00008-8>
- Güler, K. (2008). *Biyodizel teknolojisi, sistem tasarımı ve deneysel olarak biyodizel üretimi*. (Yüksek Lisans Tezi). Süleyman Demirel Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Haas, M. J. (2005). Improving the economics of biodiesel production through the use of low value lipids as feedstocks: Vegetable oil soapstock. *Fuel Processing Technology*, 86(10), 1087 – 1096. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2004.11.004>
- He, B.B., Thompson, J. C., Routt, D. W., & Van Gerpen, J. H. (2007). Moisture absorption in biodiesel and its petro-diesel blends. *Applied Engineering in Agriculture*, 23(1), 71-76. <https://dx.doi.org/10.13031/2013.22320>
- İlleez, B. (2020). *Türkiye’de Biyokütle Enerjisi*. Türkiye’nin Enerji Görünümü.
- Jyoti G., Keshav A., & Anandkumar J. (2015). Review on pervaporation: theory, membrane performance, and application to intensification of esterification reaction. *Journal of Engineering*, 1-24. <https://doi.org/10.1155/2015/927068>
- Jyoti G., Keshav A., & Anandkumar J. (2017). Esterification of acrylic acid with ethanol using pervaporation membrane reactor. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 34(6), 1661-1668. <https://doi.org/10.1007/s11814-017-0088-z>
- Kaplan, M. (2019). *Pamuk yağından biyodizel eldesi ve verimliliğinin incelenmesi*. (Yüksek Lisans Tezi). Selçuk Üniversitesi/ Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Karabektaş, M. (2002). *Dizel motorlarında alternatif yakıt olarak biyodizel kullanımının motor performansına etkilerinin incelenmesi*. (Doktora Tezi). Sakarya Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.

- Karmakar, A., Karmakar, S., & Mukherjee, S. (2010). Properties of various plants and animals feedstocks for biodiesel production. *Bioresource Technology*, 101(19), 7201–7210. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.04.079>
- Kaya, C. (2006). *Bitkisel yağlardan biyodizel üretimi* (Yüksek Lisans Tezi). Dicle Üniversitesi/ Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.
- Kinast, J. A. (2003). *Production of biodiesels from multiple feedstocks and properties of biodiesels and biodiesel/diesel blends*. NREL/SR510-31460, Colorado, ABD.
- Knothe G. (2005). Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. *Fuel Processing Technology*, 86(10), 1059–1070. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2004.11.002>
- Knothe, G., & Steidley, K. R. (2005). Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components. *Fuel*, 84(9), 1059–1065. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.01.016>
- Knothe, G., Gerpen, V. J., & Kahl, J. (2005). *The Biodiesel handbook*. AOCS Press, Champaign, Illinois, ABD.
- Kökdemir, M., G. (2019). *Atık kızartma yağlarından farklı yöntemlerle biyodizel elde edilmesi ve yakıt özelliklerinin incelenmesi*. (Yüksek Lisans Tezi). Sinop Üniversitesi/ Fen Bilimleri Enstitüsü, Sinop.
- Kubendran, D., Aathika, A. R. S., Amudha T, Thiruselvi, D, Yuvarani, M., & Sivanesan, S. (2017). Utilization of leather fleshing waste as a feedstock for sustainable biodiesel production. *Energy Sources, Part A Recovery Utilization Environmental Effect*, 39(15), 1587-1593. <https://doi.org/10.1080/15567036.2017.1349218>
- Kulkarni, B.M., Pujar, B.G., & Shanmukhappa, S. (2008). Investigation of acid oil as source of biodiesel. *Indian journal of chemical technology*, 15, 467- 471.
- Kumar, S., Shamsuddin, M. R., Farabi, M. S. A., Saiman, M. I. Zainal, Z., & Taufiq-Yap, Y. H. (2020). Production of methyl esters from waste cooking oil and chicken fat oil via simultaneous esterification and transesterification using acid catalyst. *Energy Conversion and Management*, 226, 113366. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.113366>
- Lapuerta, M., Armas, O., & Rodriguez-Fernandez, J. (2008). Effect of biodiesel fuels on diesel engine emissions. *Progress in Energy and Combustion Science*, 34(2), 198–223. <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2007.07.001>
- Li, M., Zheng, Y., Chen, Y., & Zhu, X. (2014). Biodiesel production from waste cooking oil using a heterogeneous catalyst from pyrolyzed rice husk. *Bioresource Technology*, 154, 345-348. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.070>
- Lin C. Y., & Li R. J. (2009). Fuel properties of biodiesel produced from the crude fish oil from the soapstock of marine fish. *Fuel Processing Technology*, 90(1), 130-136. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2008.08.002>
- Lin, C.Y., & Chiu, C.C. (2010). Burnig Characteristics of palm-oil biodiesel under long-term storage conditions. *Energy Conversion and Management*, 51(7), 1464–1467. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2010.01.022>

- Lin, C., Y., & Lin, Y., W., (2012), Fuel Characteristics of biodiesel produced from a high-acid oil from soybean soapstock by supercritical-methanol transesterification, *Energies*, 5, 2370-2380. <https://doi.org/10.3390/en5072370>
- Marchetti, J. M., Pedernera, M.N., & Schbib, N.S. (2011). Production of biodiesel from acid oil using sulfuric acid as catalyst: kinetics study. *International Journal of Low-Carbon Technologies*, 6(1), 38-43. <https://doi.org/10.1093/ijlct/ctq040>
- Marchetti, J.M., & Errazu, A.F. (2010). Biodiesel production from acid oils and ethanol using a solidbasic resin as catalyst. *Biomass & Bioenergy*, 34(3), 272-277. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2009.10.016>
- Meher, L.C., Vidya Sagar, D., & Naik, S.N. (2006). Technical aspects of biodiesel production by transesterification – A review. *Renewable & Sustainable Energy*, 10(3), 248–268. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2004.09.002>
- Mishra, V.K., & Goswami, R. (2018). A review of production, properties and advantages of biodiesel. *Biofuels*, 9(2), 273-289. <https://doi.org/10.1080/17597269.2017.1336350>
- Moser, B.R., & Vaughn, S.F. (2010). Coriander seed oil methyl esters as biodiesel fuel: unique fatty acid composition and excellent oxidative stability. *Biomass Bioenergy*, 34(4): 550–558. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2009.12.022>
- Murugesan, A., Umarani, C., Chinnusamy, T.R., Krishnan, M., Subramanian, R., & Neduzchezain, N. (2009). Production and analysis of bio-diesel from non- edible oils– A review. *Renewable & Sustainable Energy*, 13(4), 825–834. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2008.02.003>
- Naz, S., Sherazi, S. T. H., Talpur, F. N., Kara, H., Uddin, S., & Khaskheli, A. R. (2014). Chemical characterization of canola and sunflower oil deodorizer distillates. *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*, 64(2), 115–120. <https://doi.org/10.2478/pjfn-2013-0008>
- Nurhayati, N., Anita, S., Amri, T.A., & Linggawati, A. (2017). Esterification of crude palm oil using H₂SO₄ and transesterification using cao catalyst derived from Anadara Granosa. *Indonesian Journal of Chemistry*, 17(2), 309-315. <https://doi.org/10.22146/ijc.24909>
- Ölçüm, T. (2006). *Biyodizel Teknolojisi*. (Yüksek Lisans Tezi). Yıldız Teknik Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Parida K. M., & Mallick S. (2007). Silicotungstic acid supported zirconia: An effective catalyst for esterification reaction. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 275(1-2), 77-83. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.05.022>
- Reşitoğlu, İ. A., Keskin A., & Gürü, M. (2012). The optimization of the esterification reaction in biodiesel production from trap grease. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 34(13), 1238-1248. <https://doi.org/10.1080/15567031003792395>.
- Ruiz-Méndez, M. V., & Dobarganes, M. C. (2007). Combination of chromatographic techniques for the analysis of complex deodoriser distillates from an edible oil refining process. *Food Chemistry*, 103(4), 1502–1507. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.08.015>

- Saloua, F., Saber, C., & Hedi, Z. (2010). Methyl ester of [maclura pomifera (rafin.) schneider] seed oil: Biodiesel production and characterization. *Bioresource Technology*, 101(9), 3091–3096. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.11.100>
- Samad, A.T.P, Putri, D.N., Perdani, M.S., Utami, T.S., Arbianti, R., & Hermansyah, H. (2018). Design of portable biodiesel plant from waste cooking oil, *Energy Procedia*, 153, 263-268 <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2018.10.062>
- Sánchez-Arreola, E., Bach, H., & Hernández, L.R. (2019). Biodiesel production from *Cascabela ovata* seed oil. *Bioresource Technology Reports*, 7, 100-220. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2019.100220>
- Sarin, A. (2012). Biodiesel-production and properties, *Royal Society of Chemistry Publishing*, UK.
- Tarakçı M. İ. Ş. (2019). *Oleik asit içeriği yüksek atık ayçiçek yağından katalitik olarak biyodizel üretimi*. (Doktora Tezi). Kocaeli Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- Tat, M. E., & Gerpe, J. H. V. (1999). The kinematic viscosity of biodiesel and its blends with diesel fuel. *Journal Of American Oil Chemists' Society*, 76(12), 1511-1513. <https://doi.org/10.1007/s11746-999-0194-0>
- Tekneci, E. (2012). *Yemeklik yağ rafinasyon atıklarından süperkritik CO₂ ekstraksiyonu ile değerli ürün eldesi*. (Doktora Tezi). Yıldız Teknik Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Thangarasu, V., & Anand, R. (2019). Comparative evaluation of corrosion behavior of aegle marmelos correa diesel, biodiesel and their blends on aluminum and mild steel metals. *Advance Biofuels*, 443-471. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102791-2.00017-9>
- Tillem, İ. (2005). *Dizel motorlar için alternatif yakıt olarak biyodizel üretimi ve kullanımı*. (Yüksek Lisans Tezi). Pamukkale Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli.
- Tomasevic, A.V., & Siler-Marinkovic S.S. (2003). Methanolysis of used frying oil. *Fuel Processing Technology*, 81(1), 1–6. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(02\)00096-6](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(02)00096-6).
- Torres-Jimenez, E., Jerman, M.S., Gregorc, A., Lisec, I., Dorado, M., & Kegl, B. (2011). Physical and chemical properties of ethanol–diesel fuel blends. *Fuel*, 90(2), 795–802. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.09.045>
- Uzun, G. (2018). *Yağ asidi katkılı kolza yağından biyodizel üretimi ve üretilen biyodizellerin karakteristik özelliklerinin incelenmesi*. (Yüksek Lisans Tezi). Yıldız Teknik Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Üstün, G. E., & Genç, B. (2015). Dünya’da ve Türkiye’de biyoyakıtların durumu. *Journal Of Agricultural Faculty Of Uludag University*, 29(2), 157-164.
- Van Gerpen, J. (1996). *Cetane number testing of biodiesel*. Üçüncü Sıvı Yakıt Konferansında Sunulan Bildiri. Iowa State University, Ames, Iowa.
- Wang, Y.T., Fang, Z., & Yang, X.X. (2017). Biodiesel production from high acid value oils with a highly active and stable bifunctional magnetic acid. *Applied Energy*, 204, 702-714. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.07.060>

- Xiao, H., Zou, H., Liu, S., & Li, C. (2019). An investigation of the friction and wear behavior of soybean biodiesel. *Tribology International*, 131, 377-385. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2018.10.037>
- Xue, J., Grift, T.E., & Hansen, A.C. (2011). Effect of biodiesel on engine performances and emissions. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 15(2), 1098–116. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.11.016>
- Yemişçioğlu, F., Özdikicierler, O., Gümüşkesen, A. S., & Ermekek Sönmez, A. (2013). Bitkisel yağ rafinasyon artıklarının değerlendirilmesi. *Journal of Food*, 38(6), 367-374. doi: 10.5505/gida.2013.36855.
- Yin, X., Duan, X., You, Q., Dai, C., Tan, Z., & Zhu, X. (2015). Biodiesel production from soybean oil deodorizer distillate using calcined duck eggshell as catalyst. *Energy Conversion and Management*, 199-207. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2016.01.026>
- Yüce, İ. (2008). *Alternatif yakıt olarak biyodizelin türkiye'deki ve almanya'daki durumu ile taşıtlarda kullanımının incelenmesi*. (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Zhanga, Y., Dube, M.A., McLeana, D.D., & Kates, M. (2003). Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. *Bioresource Technology*, 89(1), 1-16. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(03\)00040-3](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(03)00040-3).
- Zin, R.B.M., (2006). *Process design in degumming and bleaching of palm oil*, research vote no: 74198. University Technology Of Malaysia, Centre Of Lipids Engineering And Applied Research Center, Johor.

ÖZGEÇMİŞ

2010 yılında Kırklareli Anadolu Meslek Lisesini bitirdim. 2014 yılında Gazi Üniversitesi Kimya bölümünden mezun oldum. İş hayatıma Eylül 2014’de Nanolab Özel Gıda, Yem ve Su Analiz ve Kontrol Laboratuvarı’nda başladım. Burada Kimyasal Analiz Laboratuvarı personeli olarak çalıştım. Ağustos 2016 yılında Farma-Tek İlaç Sanayi ve Ticaret A.Ş’ ye Kalite Kontrol Uzman Yardımcısı olarak görev yapmaya başladım. Haziran 2017-Şubat 2021 tarihleri arasında da Radix Analiz Laboratuvarı’nda Kimyasal Analiz Laboratuvarı personeli olarak görev aldım. Mart 2021 tarihinden itibaren Pi Laboratuvar Hizmetleri’nde Kimyasal Analiz Laboratuvarı birim sorumlusu görevini yürütmekteyim. Thermo ve Agilent markalarının HPLC, LC-MS/MS, GC-MS/MS, GC-FID cihazlarını iyi derecede kullanabiliyorum. Aynı zamanda Türkiye Akreditasyon Kurumu (TÜRKAK)’nda pestisit anadalında Teknik Uzman olarak görev yapmaktayım.