

**AYÇİÇEĞİ YAĞI ve HAYVANSAL YAĞ
KARIŞIMLARINDAN BİYODİZEL ÜRETİMİ**

Sevilay TARAÜŞ

**Y. Lisans Tezi
Kimya Mühendisliğı Ana Bilim Dalı
Prof. Dr. Ahmet YARTAŞI
2008
Her Hakkı Saklıdır**

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Y.LİSANS TEZİ

**AYÇİÇEĞİ YAĞI ve HAYVANSAL YAĞ KARIŞIMLARINDAN
BİYODİZEL ÜRETİMİ**

Sevilay TARAÜŞ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

ERZURUM

2008

Her hakkı saklıdır

Prof. Dr. Ahmet YARTAŞI danışmanlığında **Sevilay TARAÜŞ** tarafından hazırlanan bu çalışma 06 / 08 / 2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Ahmet YARTAŞI

İmza 

Üye : Yrd. Doç. Dr. Turan CALBAN

İmza :



Üye : Yrd. Doç. Dr. Murat YEŞİLYURT

İmza :



Yukarıdaki sonucu onaylarım

(imza)



Prof. Dr. Mehmet ERTUĞRUL
Enstitü Müdürü

ÖZET

Y. Lisans Tezi

AYÇİÇEĞİ YAĞI VE HAYVANSAL YAĞ KARIŞIMLARINDAN BİYODİZEL ÜRETİMİ

Sevilay TARAÜŞ

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği

Danışman: Prof. Dr. Ahmet YARTAŞI

Dünyada enerji ihtiyacının büyük bir kısmı fosil kaynaklı yakıtlardan karşılanmaktadır. Fakat bilinen fosil yakıt rezervleri tükenmekte ve bu yakıtların kullanımı sonucu küresel ısınma, asit yağmurları gibi çeşitli çevre ortaya çıkmaktadır. Bu nedenlerden dolayı araştırmacılar, uzun yıllardır alternatif enerji kaynakları üzerinde çalışmalar yapmaktadırlar. Alternatif bir dizel yakıtı olan biyodizel, bitkisel ve hayvansal yağlar gibi yenilenebilir biyolojik kaynaklardan elde edilmektedir.

Bu çalışmada, hayvansal yağ ve ayçiçeği yağı karışımından metil alkol kullanılarak NaOH katalizörlüğünde biyodizel üretimi gerçekleştirilmiştir. Biyodizelin maliyetini hayvansal yağları kullanarak düşürebilmek için iç yağı çeşitli oranlarda ayçiçeği yağı ile karıştırılmıştır. Çalışmada elde edilen metil esterlerin viskozite, akma noktası, bulutlanma noktası, soğuk filtre tıkanma noktası, parlama noktası, ısı değeri, kükürt yüzdesi gibi özellikleri EN standartlarına göre belirlenmiştir. Karışımdaki hayvansal yağ oranı arttıkça akma noktası, bulutlanma noktası, viskozite, soğuk filtre tıkanma noktası, kükürt yüzdesi ve ısı değeri artmıştır. Parlama noktası ise önce azalmış daha sonra artmıştır. Sonuç olarak EN 14214 Standartlarını karşılayan metil ester üretimi için hayvansal yağ ve ayçiçek yağı karışımının en az %60 ayçiçeği yağı içermesini gerektiği belirlenmiştir.

2008 , 76 sayfa

Anahtar kelimeler: Biyodizel, transesterifikasyon, hayvansal yağlar, ayçiçeği yağı, metil ester

ABSTRACT

MS Thesis

PRODUCTION OF BIODIESEL FROM MIXTURES OF SUNFLOWER OIL AND ANİMAL FATS

Sevilay TARAÜŞ

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemical Engineering

Supervisor : Prof. Dr. Ahmet YARTAŞI

Fossil fuels are mainly used to meet most of the energy demand of the world. However, the known fossil fuel reserves are diminishing and the use of fossil fuels causes various environmental problems such as global warming, acid rains etc. On account of this reason, scientists have been studying on the subject of alternative energy resources for a long time. Biodiesel, an alternative Diesel fuel, is made from Renewable biological sources such as vegetable oils and animal fats.

In this study, biodiesel is produced from mixtures of the animal fats and sunflower oil with the catalyst of NaOH. Animal fats was mixed with sunflower oil at various ratios in order to make use of animal fats for lower the cost of Biodiesel production. All methyl esters obtained from experiments were characterized by determining their viscosity, pour points, cloud points, cold filter plugging point, flash point, heating value and %S by evaluation of the parameters required in EN Standart. Increasing animal fats ration in mixtures pour point, cloud point, viscosity, cold filter plugging point, %S and heating value was rised. Although, flash point was decreased before and then increased. Consequently, sunflower oil content of at least 60% in the animal fats/sunflower oil feedstock is required in order to produce methyl ester satisfying EN 14214 specifations.

2008, 76 pages

Keywords : Biodiesel, transesterification, animal fats, sunflower oil, methyl ester

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen tez yöneticim Sayın Prof. Dr. Ahmet YARTAŞI'na ve çalışmanın her aşamasında değerli bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan Sayın Yrd. Doç. Dr. Hakan TEMUR'a teşekkürlerimi sunuyorum.

Ayrıca, öğrenim hayatım boyunca manevi ve maddi desteklerini benden hiç esirgemeyen annem, babam ve kardeşim Sevdar'a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Sevilay TARAÜŞ

Temmuz 2008

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. Kaynak Özetleri	4
2. KURAMSAL TEMELLER	17
2.1. Dünya Ekonomisinde Enerji Sektörünün Yeri Ve Durumu	17
2.2. Türkiye’ de Biyodizel Durumu	21
2.2.1. Biyodizelle ilgili Türkiye’deki yasal düzenlemeler	23
2.2.2. Türkiye’de Biyodizelin Kullanıldığı Sektörler	24
2.3. Biyodizelin Özellikleri	26
2.4. Biyodizel Kalite Parametreleri	27
2.4.1. Kinematik viskozite	27
2.4.2. Setan sayısı	27
2.4.3. Isıl değer	28
2.4.4. Düşük sıcaklık akış özellikleri	28
2.4.5. Alevlenme noktası	29
2.4.6. İyot sayısı	29
2.4.7. Yoğunluk	29
2.4.8. Toksik etki	29
2.4.9. Yağlayıcılık	30
2.4.10. Su içeriği	30
2.4.11. Karbon kalıntısı	30
2.4.12. Depolama	30
2.5. Dizel ve Biyodizel Standartları	31

2.6. Biyodizelin Avantajları.....	33
2.7. Yağların yapısı.....	35
2.7.1. Yağ asitleri.....	35
2.7.1.1. Doymuş yağ asitleri.....	37
2.7.1.2. Doymamış yağ asitleri.....	39
2.8. Biyodizel Üretim Yöntemleri.....	40
2.8.1. Transesterifikasyon reaksiyonlarını etkileyen parametreler.....	42
2.8.1.1. Serbest yağ asidi ve nem etkisi.....	42
2.8.1.2. Katalizör tipi ve konsantrasyonu.....	43
2.8.1.3. Alkolün yağa molar oranı ve alkol çeşidi.....	44
2.8.1.4. Reaksiyon süresi ve sıcaklık etkisi.....	45
2.8.1.5. Karıştırma hızı.....	45
2.9. Emisyonlar.....	46
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	48
3.1. Deneyde Kullanılan Kimyasal Malzemeler.....	48
3.2. Kullanılan Kimyasal Malzemeler.....	48
3.2.1. Ayçiçek yağı.....	48
3.2.2. Hayvansal yağ.....	49
3.2.3. Metanol	49
3.2.4. Sodyum hidroksit	49
3.3. Deney Düzeneği.....	50
3.4. Deneylerin Yapılışı.....	51
3.4.1. Yağa yapılan ön işlemler.....	51
3.4.2. Metoksit hazırlanması.....	51
3.4.3. Reaksiyon.....	52
3.4.4. Ayırma.....	52
3.4.5. Yıkama.....	53
3.4.6. Metil ester fazındaki metanol ve suyun uzaklaştırılması.....	53
3.5. Biyodizel Performans Deneyleri.....	55
3.5.1. Yağ asitlerinin belirlenmesi.....	55

3.5.2. Akma ve bulutlanma noktası.....	56
3.5.3. Soğuk filtre tıkanma noktası.....	56
3.5.4. Kinematik viskozite.....	57
3.5.5. Parlama noktası.....	58
3.5.6. Isıl değeri.....	59
3.5.7. % Kükürt (S).....	60
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	61
4.1. Karışım Oranlarının Akma Noktası Üzerine Etkisi.....	64
4.2. Karışım Oranlarının Bulutlanma Noktası Üzerine Etkisi.....	65
4.3. Karışım Oranlarının Soğuk Filtre Tıkanma Noktası Üzerine Etkisi.....	65
4.4. Karışım Oranlarının %S Miktarına Etkisi.....	66
4.5. Karışım Oranlarının Viskozite Üzerine Etkisi.....	66
4.6. Karışım Oranlarının Parlama Noktası Üzerine Etkisi.....	67
4.7. Karışım Oranlarının Bulutlanma Noktası Üzerine Etkisi.....	68
5. SONUÇ	69
KAYNAKLAR.....	71
ÖZGEÇMİŞ.....	77

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Cal	Kalori
g	Gram
kg	Kilogram
mm	Milimetre
s	Saniye
°C	Santigrat
K	Kelvin
Khz	Kilohertz
γ	Alfa
ω	Omega

Kısaltmalar

AB	Avrupa Birliği
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
Al ₂ O ₃	Alüminyum Oksit
AY	Ayçiçek yağı
AY8+HY2	%80 Ayçiçek yağı+%20 Hayvansal yağ
AY6+HY4	%60 Ayçiçek yağı+%40 Hayvansal yağ
AY4+HY2	%40 Ayçiçek yağı+%60 Hayvansal yağ
AY2+HY8	%20 Ayçiçek yağı+%80 Hayvansal yağ

BYME	Bitkisel yağ metil esterı
BF ₃	Bor tri florür
HF	Hidrojen Florür
H ₂ SO ₄	Sülfürık asit
C ₂ H ₅ OH	Etil Alkol
CH ₃ OH	Metil alkol
CO ₂	Karbondioksit
Fe ₂ (SO ₄) ₃	Ferrosülfat
GC	Gaz Kromotografisi
GSMH	Gayri Safi Milli Hasıla
HY	Hayvansal yağ
KOH	Potasyum hidroksit
MeOH	Metanol
NaOCH ₃	Sodyum metoksit
NaOH	Sodyum hidroksit
NO _x	Azot oksit bileşenleri
S	Kükürt
SO ₂	Kükürtdioksit
PAH	Partiküler aromatik hidrokarbon
PM	Partiküler madde
rpm	Devir sayısı/dakika
YAME	Yağ asit metil esterı
YAMAE	Yağ asidi mono alkil esterı

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil 2.1. Türkiye'nin dizel yakıt tüketiminin sektörlere göre dağılımı.....	25
Şekil 2.2. Ulaştırma sektöründeki kara taşıtlarının dağılımı.....	26
Şekil 2.3. Yağ asitlerinin gliserinle esterleşmesi.....	35
Şekil 2.4. Yağ asidi yapısı.....	36
Şekil 2.5. Doymuş yağ asidi yapısı.....	37
Şekil 2.6. Doymamış yağ asidi yapısı.....	39
Şekil 2.7. Transesterifikasyon işlemi.....	41
Şekil 2.8. Yağların alkol ile ester ve gliserole transesterifikasyonu.....	42
Şekil 3.1. Hayvansal yağ ve ayçiçek yağı.....	48
Şekil 3.2. Deney düzeneği.....	50
Şekil 3.3. Proses akım şeması.....	51
Şekil 3.4. Metil Ester ve Gliserin Faz Ayrımı.....	52
Şekil 3.5. İlk yıkama işlemi.....	53
Şekil 3.6. Vakumlu döner evaporatör.....	54
Şekil 3.7. Evaporatörden geçmiş ve geçmemiş metil ester.....	54
Şekil 3.8. Yağ asidi için kullanılan GC cihazı.....	55
Şekil 3.9. Akma-Bulutlanma noktası cihazı.....	56
Şekil 3.10. Soğuk filtre tıkanma noktası cihazı.....	57
Şekil 3.11. Saybold viskozimetresi.....	58
Şekil 3.12. Parlama noktası cihazı.....	58
Şekil 3.13. Kalorimetre.....	59
Şekil 3.14. S cihazı.....	60
Şekil 4.1. Karışım Oranlarının Akma Noktası Üzerine Etkisi.....	64
Şekil 4.2. Karışım Oranlarının Bulutlanma Noktası Üzerine Etkisi.....	65
Şekil 4.3. Karışım Oranlarının Soğuk Filtre Tıkanma Noktası Üzerine Etkisi.....	65

Şekil 4.4. Karışım Oranlarının % Kükürt Miktarına Etkisi.....	66
Şekil 4.5. Karışım Oranlarının Viskozite Üzerine Etkisi.....	67
Şekil 4.6. Karışım Oranlarının Parlama Noktası Üzerine Etkisi.....	68
Şekil 4.7. Karışım Oranlarının Isıl Değere Etkisi.....	68

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 2.1. Enerji üretim sistemlerinin çevresel etkileri açısından kıyaslaması.....	18
Çizelge 2.2. Bazı avrupa ülkelerinin biyodizel üretim değerleri.....	20
Çizelge 2.3. Çeşitli firmaların biyodizel için garanti bilgileri.....	24
Çizelge 2.4. Biyodizel ve petrol dizel yakıt özellikleri.....	26
Çizelge 2.5. Çeşitli ülkelerdeki biyodizel standartları.....	33
Çizelge 2.6. Hayvansal ve bitkisel yağlarda bulunan başlıca doymuş yağ asitleri.....	38
Çizelge 2.7. Hayvansal yağda bulunan yağ asitleri ve oranları.....	38
Çizelge 2.8. Hayvansal ve bitkisel yağlarda bulunan başlıca doymamış yağ asitleri.....	40
Çizelge 2.9. B100 ve B20 emisyon değerleri.....	47
Çizelge 3.1. Metanolün özellikleri.....	49
Çizelge 3.2. NaOH'in özellikleri.....	50
Çizelge 4.1. HY+AY karışım deneylerinin reaksiyon şartları.....	62
Çizelge 4.2. Ayçiçek yağının içerdiği yağ asitleri ve miktarları.....	62
Çizelge 4.3. EN 14214 standardına göre su ve yoğunluk.....	63
Çizelge 4.4. Hayvansal yağın içerdiği yağ asitleri ve miktarları.....	63

1.GİRİŞ

Dünyadaki enerji ihtiyacı, artan nüfus ve gelişen teknoloji ile hızlı bir artış göstermektedir. Bu enerji ihtiyacının büyük bir kısmı fosil kaynaklı yakıtlardan karşılanmaktadır. Enerji kaynaklarının %90'ını fosil kaynaklı yakıtlar oluşturmakta ve bunların %45'i petrole dayanmaktadır. Yapılan son değerlendirmeler yeryüzünde yaklaşık 40 yıllık petrol rezervinin kaldığını göstermektedir (Anonim 2008). Bu rezervlerin hızla tükenmesi, petrol fiyatlarındaki değişimler ve yanma sonucunda ortaya çıkan CO₂, SO₂, NO_x gibi zararlı emisyonların sebep olduğu küresel ısınma ve diğer çevresel olumsuzluklar yenilenebilir alternatif enerji kaynaklarına olan ilgiyi arttırmıştır. Yeni ve yenilenebilir alternatif enerji kaynakları arasında biyokütle enerjisi en büyük teknik potansiyele sahip olan kaynak olarak görülmektedir (Ölçüm 2006).

Biyokütle, yeşil bitkilerin güneş enerjisini fotosentez yoluyla doğrudan kimyasal enerjiye dönüştürerek depolaması sonucu oluşmaktadır. Günümüzde biyokütle hammadde kaynağı olarak, odun (enerji ormanları, çeşitli ağaçlar), yağlı tohum bitkileri (kanola, ayçiçek, soya, vb), karbonhidrat bitkileri (patates, buğday, mısır, vb), elyaf bitkileri (keten, kenevir, sorgum, vb), protein bitkileri (bezelye, buğday, vb), bitkisel atıklar (dal, kabuk, kök, vb), hayvansal atıklar, şehirselle ve endüstriyel atıklar kullanılmaktadır.

Biyokütle kaynakları arasında sıvı yakıt olması ve dizel motorlarda yakıt olarak kullanılabilme potansiyellerinden dolayı, çalışmalar bitkisel yağlar ve türevleri üzerinde yoğunlaşmaktadır. Bitkisel yağlardan üretilen en önemli alternatif dizel yakıtı biyodizeldir.

Yağların dizel motorlarda kullanımı, Dr. Rudolf Diesel'in dizel motoru keşfetmesinden ve yer fıstığı yağını yakıt olarak kullandığı ilk dizel motorunu 1898'de Paris Dünya Fuarı'nda sergilemesinden bu yana bilinmektedir fakat petrolün bolluğu ve bitkisel yağlara göre daha ucuz olması nedeni ile yakın zamanlara kadar tercih edilmemiştir (Tillem 2005).

Biyodizel ismi ilk olarak 1992 yılında Amerika Ulusal Soya Dizeli Geliştirme Kuruluşu tarafından telaffuz edilmiştir. 1990'lı yıllarda başta Avrupa olmak üzere, dünya genelinde uygulama alanı artmış ve biyodizel günümüzde ticari başarıya ulaşmış tek alternatif dizel yakıtı konumuna ulaşmıştır (Artukoğlu 2006). Avrupa Birliği ve Amerikan standartlarınca tanımlanmış bu yakıt, ülkemiz için de çok önemli bir yakıt seçeneğidir.

Biyodizel üretiminde bitkisel ve hayvansal yağlarla atık kızartma yağlarından faydalanılır. Biyodizel, kimyasal olarak yenilenebilir yağ kaynaklarının bir asit yada baz katalizör yardımıyla etanol yada metanol gibi kısa zincirli bir alkol ile transesterifikasyonu sonucu üretilen yağ asitlerinin mono alkil esterleri olarak tanımlanır. Yani biyolojik kaynaklardan elde edilen, ester tabanlı bir tür yakıttır ve dizel motorlarda kullanılabilir. Dizel ile belirli oranlarda karıştırılarak da kullanılabilir. Karışım oranlarına göre aşağıdaki gibi isimlendirilmektedir.

B5 : %5 Biyodizel + %95 Dizel

B20 : %20 Biyodizel + %80 Dizel

B50 : %50 Biyodizel + %50 Dizel

B100 : %100 Biyodizel

Bu oran; ekonomi, gaz emisyonu, yanma özellikleri gibi birçok faktörü etkilemekle birlikte ve ticari olarak genelde B20 kullanılmaktadır.

Biyolojik bozunabilirliği yüksek olan biyodizel çevreye zarar vermeyen önemli bir enerji kaynağıdır. 16–18 karbonlu metil esterlerin oluşturduğu biyodizel doğada kolayca ve hızla parçalanarak bozunur. Suyu bırakıldığında 28 günde biyodizelin %95'i, dizel yakıtın ise %40'ı bozunabilmektedir (Karaosmanoğlu 2007).

Biyodizelin doğada bozunması dekstrozun bozunmasına benzemektedir. Biyodizelin toksik etkisi bulunmamaktadır. Biyodizel için ağızdan alınmada öldürücü doz 17.4g biyodizel/ kg vücut ağırlığı şeklindedir. Sofra tuzu için bu değer 1,75g tuz/ kg vücut ağırlığı olup tuz, biyodizelden 10 kat daha fazla öldürücü etkiye sahiptir. Elle temas testlerinde ise biyodizel cilde %4' lük sabun çözeltisinden daha az toksik etki yapmaktadır (Karaosmanoğlu 2002).

Biyodizel Türkiye için önemli bir alternatif yakıt kaynağı durumundadır. Ülkemiz petrol ihtiyacının sadece % 8,3 'lük kısmını yerli üretimle karşılamaktadır. Bu oran ülkemizin dışarıya olan bağımlılığını açıkça göstermektedir. Türkiye biyodizel üretimi için uygun bir alt yapıya sahiptir (Anonim 2006).

Biyodizel üretimi uygulaması kolay bir teknolojidir. Büyük ölçekli tesislerde üretilebileceği gibi küçük ölçekli tesislerde de üretmek mümkündür. Dizel yakıtı alternatif olduğu gibi konut ve sanayi sektörlerinde de fuel oil yerine kullanılabilecek bir yakıttır (Anonim 2008).

Diğer taraftan bitkisel ve hayvansal atık yağların kanalizasyona dökülmesi ile her yıl yüzlerce kanalizasyon tıkanmaktadır. Atık hayvansal yağların biyodizel üretiminde kullanılması ile çevre korunmuş olduğu gibi daha ekonomik bir biyodizelde elde edilmiş olur (Öztürk 2007).

Hayvansal ve bitkisel yağların viskozite değerleri petrol esaslı dizel yakıttan daha yüksektir. Dolayısıyla bu tür yağlar eksik yanmaya, enjektör valf yuvaları üzerinde karbon birikimlerine ve sonuç olarak motorda çeşitli sorunlara neden olmaktadır. Bu nedenle, bu tür yağların viskozite değerlerinin düşürülmesi gerekmektedir. Bu amaçla, seyreltme, mikro emülsiyon oluşturma, piroliz ve transesterifikasyon yöntemleri kullanılmaktadır.

Bu çalışmanın amacı; dizel yakıt özelliklerine yakın, temiz, ucuz alternatif bir yakıt olan biyodizel üretiminin bitkisel (ayçiçek yağı) ve hayvansal (iç yağı) yağ karışımlarını

kullanılarak elde edilmesi ve elde edilen ürünün standartlara uygunluğunun incelenmesidir.

1.1. Kaynak Özetleri

Demirbaş (2003) bitkisel yağların viskozitesini düşürmek için uygulanan mikro emülsiyon oluşturma ve seyreltme yöntemlerinde hala bazı motor performans problemlerinin var olduğunu, piroliz yöntemiyle ise biyodizel yakıtından daha çok biyogaz yağı oluştuğunu ve bitkisel yağların sabun pirolizi ürünlerinin alternatif dizel motor yakıtı olarak kullanılabileceğini ifade etmiştir. Ayrıca transesterifikasyon reaksiyonlarını etkileyen faktörlerin alkolün gliserine molar oranı, katalizör miktarı, reaksiyon sıcaklığı ve basınç, reaksiyon zamanı ve yağ içerisindeki serbest yağ asidi ile su miktarı olduğunu belirtmiştir.

Lee *et al.* (2004) soya yağından biyodizel üretimini, Na/NaOH/ γ -Al₂O₃ alkali heterojen katalizörlerle tamamlamışlardır. Reaksiyon süresi, karıştırma hızı, yağın metanole oranı, katalizör miktarı, yardımcı çözücünün kullanımı (n-hegzan) gibi reaksiyon şartlarının optimizasyonu için bir çalışma yapmışlardır. Na/NaOH/ γ -Al₂O₃ alkali heterojen katalizörlerinin geleneksel homojen NaOH katalizörü ile karşılaştırıldığı optimize edilmiş reaksiyon şartları altında yaklaşık aynı aktiviteyi gösterdiğini gözlemlemişlerdir.

Knothe (2005) biyodizelin içerdiği yağ esterlerinin yapısal özelliklerinin biyodizelin yakıt özelliklerini etkilediğini gösteren bir çalışma yapmıştır. Çeşitli yağ esterlerinin özelliklerinin, yağ esterini kapsayan alkol kısmı ve yağ asidinin yapısıyla açıklandığını ve yapısal özelliğin bir yağ esterinin molekülünün fiziksel özelliklerini ve yakıt özelliklerini etkilediğini belirtmiştir.

Gerpen (2005), transesterifikasyon reaksiyonunun tamamlanmasının yakıtın kalitesi üzerine en önemli parametre olduğunu ve yüksek miktarda serbest yağ asidi içeren yağların kuvvetli asit katalizörleri ile iyi bir dönüşüm verdiğini tespit etmiştir.

Naik ve arkadaşları (2006) dizel yakıtların gelişmekte olan bir ülkenin endüstriyel ekonomisinde temel bir fonksiyona sahip olduğunu ve biyodizelin, petrol yakıtlarının yerini alabileceğini ifade etmişlerdir. Kolza, soya, ayçiçeği, kanola, vb. gibi yağları NaOH veya KOH katalizörlüğünde metanol ve etanol kullanarak esterleştiren araştırmacılar, yağın içerisindeki serbest yağ asidi miktarına göre asit ya da alkali katalizörlerin kullanıldığını, etanolizde metanolize göre daha düşük miktarda ester elde edildiğini ve ayırma prosesinde de zorluklar yaşandığını açıklamışlardır.

Demirbaş (2006) süper kritik metanolle bitkisel yağların esterleşmesini hiçbir katalizör kullanmadan gerçekleştirmiş ve elde ettiği ürünün yakıt karakteristiklerini incelemiştir. Süper kritik metanol esterleşmesi metodu ile ayçiçeği yağının 10 dakikada %95'lik verime ulaştığını ve metil ester ürününü etkileyen en önemli parametrelerin metanol/yag molar oranı ve reaksiyon sıcaklığı olduğunu, ve ayrıca katalizli reaksiyonlarda suyun varlığının metil ester ürünlerinde negatif etki yaparken süper kritik metanol metodunda metil ester oluşumuna pozitif etki yaptığını belirtmiştir.

Leung and Guo (2006) kanola yağı ve atık kızartma yağları kullanarak yaptıkları çalışmada alkali katalizör olarak NaOH, KOH, NaOCH_3 'in ester ürünü üzerine aktivitelerini ve esterleşme reaksiyonunu etkileyen bazı parametreleri incelemişlerdir. 50 °C den yüksek reaksiyon sıcaklıklarının ham yağlar için negatif etkiye atık kızartma yağları için viskoziteyi düşürdüğünden pozitif etkiye sahip olduğunu, atık kızartma yağlarının esterleştirilmesinde kullanılan NaOH miktarının kanola için gerekenden fazla olmasının nedeninin içerisindeki fazla serbest yağ asidi olduğunu, fazla reaksiyon zamanının ise dönüşümü arttırmadığını fakat hidroliz reaksiyonlarına neden olarak biyodizel ürününü azalttığını tespit etmişlerdir.

Marchetti *et al.* (2007) ham materyal olarak farklı yağlar, farklı alkoller(metanol, etanol, bütanol) ve sodyum hidroksit, potasyum hidroksit, sülfürik asit ve süper kritik akışkan gibi homojen katalizörler ve lipaz gibi heterojen katalizörlerle çalışarak proseslerin avantaj ve dezavantajlarını listelemişlerdir.

Meunier and Ni (2007) metanolle ayçiçek yağında çözündürülen palmitik asidin esterifikasyonu için katı katalizörlerin kararlılığını ve aktivitesini araştırmışlardır. Metanolle palmitik asidin esterifikasyonu sülfat zirkonya ve SAC-13(Nafion/SiO₂) ile ayçiçeği yağında başarıyla tamamlanmıştır.

Martin *et al.* (2007) serbest yağ asitlerine bağlı olarak ağırlıkça %5 ve %10 H₂SO₄ konsantrasyonlarında ve 10:1–80:1 değişen metanol/oleik asit molar oranlarında ayçiçeği yağındaki serbest yağ asitlerinin esterleştirilmesi kinetiğini çalışmışlardır. İleri yönlü reaksiyonlar ve tersinir reaksiyonlar için birer kinetik ifade bulunmuştur. Kinetik sabit üzerinde sıcaklığın etkisi Arrhenius eşitliği ile açıklanmış ve ileri yönlü reaksiyonlar için aktivasyon enerjisinin, katalizör konsantrasyonundaki artışla 50745 kJ'den 44559 kJ'a düştüğü belirlenmiştir. Çalışma sonucunda metanol/oleik asitin 60:1 molar oranında, %5 H₂SO₄ katalizörü konsantrasyonunda, 60°C sıcaklık ve 120 dakika içerisinde 1 mg KOH/g yağ daha düşük bir asit değeri bulunmuş ve bu biyodizel üretimi boyunca gliserinin ayrılma etkileri için bir sınır olarak kabul edilmiştir.

Kontaminas *et al.* (2007) ayçiçek yağının metanol ve etanolle alkali katalizörler beraberliğinde transesterifikasyonu için çalışmışlar ve reaksiyonu hem geleneksel hem de yerinde (in situ), düşük frekanslı ultasonik(24Khz) ve mekanik karıştırma (600rpm) kullanarak incelemişlerdir. Mekanik karıştırıcı kullanarak kısa bir reaksiyon zamanından sonra metanolle geleneksel transesterifikasyon da ultrasonik kullanımı yüksek metil ester (%95) ürünü verdiğini, etanolle yapılan işleminde ise dönüşümün metanole göre daha düşük olduğunu, ultrasonik kullanarak in situ transesterifikasyonun da aynı şartlar altında %95 metil ester elde edildiğini yani iki farklı prosesle elde edilen ürünlerin benzer olduğunu açıklamışlardır.

Ellis *et al.* (2007) in situ viskozimetresi kullanarak biyodizel üretimi boyunca transesterifikasyon reaksiyonunu başından sonuna kadar gözlemlemişlerdir.

Hanna *et al.* (1998) hayvansal yağların transesterifikasyonu ile biyodizel üretimi çalışmasında, 100°C' deki metanol içerisinde yağın sadece %19'u çözünürken

68°C'deki etanol içerisinde bu çözünürlüğün %100'e eriştiğini ve bunun nedeninin etanolün metanole göre daha az polar olduğunu belirtmişlerdir. Aşırı metanol kullandıkları transesterifikasyon işleminde reaksiyona girmeyen metanolün %60'ının ester fazında %40'ının da gliserol fazında kaldığını bulmuşlardır. Reaksiyon sonrasında metil ester fazından gliserolün ayrılması işlemi yapılmadan önce vakumlu distilasyon işleminin uygulanması ile metanolün uzaklaştırılması prosesi daha etkili yaptığı tespit edilmiştir.

Ma *et al.* (1998) ekonomik bir biyodizel üretimi için hayvansal yağlarla çalışmışlar ve transesterifikasyon reaksiyonunu etkileyen katalizör, serbest yağ asidi ve su değişkenlerini incelemişler ve NaOH'in NaCH_3O 'ten daha iyi bir aktiviteye sahip olduğunu, ortamdaki suyun varlığı serbest yağ asitlerinin varlığından reaksiyon üzerine daha fazla negatif etki yaptığını ve metil ester fazında digliseritlerden daha fazla monogliserit bulunduğunu, mono- ve digliseritlerin oda sıcaklığında bile kristalizasyona neden olarak soğuk akış özelliklerini etkilediğini tespit etmişlerdir.

Ma and Hanna (1999) biyodizel üretimini incelemişlerdir. Biyodizel üretimi için en uygun yöntemin transesterifikasyon olduğu ve alkali katalizörlerin, asit katalizörler ve enzimlere göre daha etkili olduğu belirtilmiştir. Reaksiyonun başlangıçta kısa bir süre için yavaş daha sonra hızlı ve sonra tekrar yavaşladığını ve daha yüksek reaksiyon sıcaklıklarının, reaksiyon zamanını kısalttığını ve reaksiyonu hızlandırdığını tespit etmişlerdir. Biyodizel fiyatının bu ürünün ticarileştirilmesini engellediği ve bunu aşmak için atık kızartma yağlarından faydalanılacağı gibi yüksek kalitede gliserol eldesinde faydalanıldığından bahsedilmiştir.

Hanna *et al.* (1999) hayvansal yağın esterleştirilmesinde karıştırmanın etkilerini incelemişlerdir. Karıştırmasız esterleşme reaksiyonunun sadece iki faz ara yüzeyinde gerçekleştiğini ve bu yüzden eritilmiş iç yağı ve NaOH- CH_3OH reaksiyon sistemi için karıştırmanın çok önemli olduğunu tespit etmişlerdir. Karıştırma hızının reaksiyonun başlangıcında aşırılığı önerilmiş ve ester dönüşümünün reaksiyon zamanına bağlı olduğunu bulmuşlardır.

Fukuda *et al.* (2001) biyodizel üretimi için lipaz kullanarak enzimatik transesterifikasyon işlemini gerçekleştirmişler ve lipaz üretim fiyatının ticarileşmesine engel olduğunu ve lipaz üretimin fiyatının genetik mühendislik teknolojisiyle düşürülebileceğini belirtmişlerdir. Alkali ve lipaz katalizli proseslerde üretilen biyodizel için akış diyagramları karşılaştırılmış ve metanolün yüksek konsantrasyonunda lipazın bozunmasından sakınmak için metanolün yavaşça eklenmesiyle yeni bir proses geliştirmişler ve bütün bir hücre biyokatalizör olarak hücre içi lipazın kullanımı lipazın üretim fiyatını düşürmek için etkili bir yol olduğunu tespit etmişlerdir.

Al-Widyan *et al.* (2002) çeşitli şartlar altında atık palm yağının transesterifikasyonunu yapmışlardır. Sülfürik asit ve hidroklorik asidin farklı konsantrasyonları ve farklı aşırı oranlarda etanol kullanmışlardır. Daha yüksek katalizör konsantrasyonlarında daha düşük spesifik graviteye sahip biyodizel üretilmiş ve 2.25 molar da sülfürik asidin hidroklorik asitten daha iyi bir performans gösterdiği ve newtonien akışkan özellikleri gösterdiğini gözlemlemişlerdir.

McLean *et al.* (2003) asidik ya da alkali şartlarda bitkisel yağlar yada atık kızartma yağlarından biyodizel üretimi için ticari ölçekli dört farklı sürekli proses içim akış levhası geliştirmişlerdir.

Tomasavic and Marinkovic (2003) atık kızartma yağının metanolizini incelemişler ve yağ/alkol oranının, reaksiyon zamanının, sıcaklığın ve alkali katalizörlerin transesterifikasyon reaksiyonunu etkilediğini gözlemlemişler ve %1 KOH katalizörlüğünde, 6:1 alkol yağ molar oranında, 25°C sıcaklıkta, 30 dakika süresinde gerçekleşen reaksiyon sonucunda üretilen biyodizelin dizel motorunda kullanıma uygun olduğu tespit edilmiştir.

Tashtoush *et al.* (2004) atık hayvansal yağın transesterifikasyonu ile etil ve metil esterler üretilip optimum koşullarını incelemişlerdir. Etanol ile gerçekleşen esterleşme reaksiyonu sonucunda metanole göre daha fazla ester elde edilmiş ve etil esterlerin metil

esterlere göre viskozitesinin daha düşük olduğunu ve optimum sıcaklığın 50°C, reaksiyon süresinde 2 saat olduğunu belirlemişlerdir.

Çetinkaya and Karaosmanoğlu (2004) biyodizel üretiminde kullanılan bitkisel yağ çeşidinin biyodizel fiyatını etkileyen en büyük etkiye sahip olduğunu bu nedenle çalışmalarında atık kızartma yağlarından biyodizel üretimini ve saflaştırma prosedürü için optimum şartları belirlemişlerdir. Üretilen biyodizel sıcak suyla yıkanmış ve biyodizelin saflığını etkileyen parametrelerden birinin gliserin içeriği olduğunu, yaptıkları saflaştırma çalışmasında gliserin miktarını, atık yıkama suyu miktarını ve yıkama adımlarının sayısını araştırmışlardır.

Cvengros J. and Z. (2004) yüksek miktarda yağ asidi içeren atık kızartma yağları ve hayvansal yağlardan metil ester eldesini çalışmışlardır. Atık kızartma yağlarında serbest yağ asidi ve su içeriğinin azaltulması için bir film evaporatörde serbest yağ asitlerinin vakum distilasyonunun etkili bir metot olduğunu ve doymuş açillerin yüksek fraksiyonundan dolayı atık kızartma yağlarından elde edilen metil esterlerin istenmeyen düşük sıcaklık özelliklerinin vinterizasyon işlemi ile iyileştirilebileceğini tespit etmişler, açil gliserollerin metil ester dönüşümlerini GLC ile izlemişlerdir.

Correia *et al.* (2005) atık kızartma yağlarının transesterifikasyonu ile biyodizel üretiminde en iyi üretim şartlarını araştırmışlardır. Biyodizel üretiminde en iyi şartları açıklayabilmek için metanol/atık kızartma yağına 3.6–5.4 molar oranları ile katalizörün atık kızartma yağına ağırlıkça %0.2-%0.1 arasındaki oranları çalışılmıştır. Atık kızartma yağları esterleştirme işleminden önce bir ön hazırla işlemine tabi tutulmuş ve MgSO₄ ile kurutulmuş daha sonra vakum altında filtre edilmiştir. Biyodizel prosesinde asit değeri 1 mg KOH/g'dan su içeriğinin ise %0.3 'den daha düşük olması gerektiği aksi takdirde katalizör deaktivasyonu ve sabun oluşumundan dolayı biyodizel ürünün azalacağı belirtilmiştir. Asit değerleri farklı olan iki atık kızartma yağının karşılaştırılmasında metil ester ürünlerinin benzer olmasına rağmen saflıklarının farklı ve asit değeri düşük olanın biyodizel ürününün daha saf olduğu ve gliserol tabakasından daha kolay

ayrıldığını tespit etmişlerdir. Elde edilen biyodizelin viskozitesinin metanol/atık kızartma yağı ya da NaOH/ atık kızartma yağı oranlarındaki artışla azaldığı belirlenmiş ayrıca metil esterin viskozitesi ve saflığına arasında bir korelasyon geliştirmişlerdir.

Dalai and Kulkarni (2006) Biyodizel üretimi için ekonomik bir kaynak olan atık kızartma yağlarını incelemişlerdir. Kızartma işlemi boyunca bazı polimerize trigliseritlerin ve serbest yağ asitlerinin oluştuğunu ve bunun biyodizel özelliklerini ve transesterifikasyon reaksiyonunu etkilediğinden fakat atık kızartma yağlarından elde edilen biyodizelin daha iyi motor performansı ve daha düşük emisyon gösterdiğini test etmişlerdir. İçerisindeki serbest yağ asidi ve su içeriğine göre katalizör seçimi yapılması gerektiğini tespit etmişler ve atık kızartma yağlarında enzim katalizörlerin bütün kimyasal katalizli reaksiyonlardan daha iyi durumda olduğu tespit edilmiştir.

Wang and arkadaşları (2006) atık yağlardan biyodizel üretiminde iki farklı prosesin karşılaştırmasını yapmışlardır. Alkali ve asit katalizörleri içeren kimyasal katalizli proseslerin enzimatik proseslerle karşılaştırıldığında daha pratik olduğunu ve alkali katalizör kullanımında kısa zamanda yüksek biyodizel ürünü elde edilebileceğini ancak reaktanların saflığına karşı duyarlı olduğunu belirtmişlerdir. Atık kızartma yağlarına iki adımlı proses uygulandığını ve ilk adımda katalizör olarak H_2SO_4 ve heterojen asit katalizörler gibi davranan $Fe_2(SO_4)_3$ kullanarak karşılaştırmasını yapmışlar ve ilk adımda katalizör olarak $Fe_2(SO_4)_3$ kullanımının daha avantajlı olduğunu tespit etmişlerdir.

Dalai *et al.* (2007) atık kızartma yağlarından biyodizel üretimini metanol, etanol ve metanol/etanol karışımları ile gerçekleştirmişlerdir. Metanol/etanol karışımlarını, etanolün daha iyi çözücü özelliğinden ve metanolün hızlı dengeye erişme özelliğinden faydalanmak için gerçekleştirdiklerini belirtmişlerdir. Ara etoksit reaktivitesinin düşük olmasından dolayı oluşan etil ester miktarının metil esterlere göre düşük olduğu, esterleşmede kullanılan alkol çeşidinin bulutlanma ve akma noktaları hariç esterin diğer özellikleri üzerinde önemsiz bir etkiye sahip olduğu ve alkol karışımının

kullanılmasıyla elde edilen esterlerin yağlayıcılık özelliklerinin daha iyi olduğunu bulmuşlardır.

Dalai *et al.* (2007) ekonomik biyodizel üretimi için değişik oranlarda kanola ve atık kızartma yağlarının karıştırılmasıyla KOH katalizörlüğünde metanol ve etanol ile üretimi gerçekleştirmişler ve kanola/atık kızartma yağı karışımında en az %60 oranında kanola yağı olması durumunda etil ester ürünlerinin yüksek kalitede elde edildiğinden ve kristalizasyon sıcaklıklarının metil esterlere göre daha düşük olduğu tespit edilmiş olup %40 atık kızartma yağı kullanılmasıyla besleme fiyatının yaklaşık %20 oranında azalacağı tespit edilmiştir.

Wang *et al.* (2007) atık kızartma yağlarından iki adımlı katalizli yöntemle biyodizel üretiminde, atık kızartma yağlarının fazla miktarda serbest yağ asidi içermesinden dolayı asit katalizörlerle gerçekleştirilen ilk adım metanoliz işleminin gerekli olduğunu fakat bu katalizörlerinde kullanımıyla aşırı metanole, yüksek basınç ve aside dayanıklı çelik ekipmanlara ihtiyaç olup proses fiyatını arttırdığından dolayı ilk adımda ortamdaki serbest yağ asitlerinin metanolizini çevre dostu, sistemden kolayca ayrılabilen ve yüksek fiyatlı ekipmanlar gerektirmeyen $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ katalizörlüğü varlığında gerçekleştirmişler ve ikinci adımda KOH katalizörlüğünde metanoliz işlemini gerçekleştirmişlerdir.

Demirbaş (2008) bitkisel ve hayvansal yağlardan biyodizel üretimi için transesterifikasyon metotlarının karşılaştırmasını yapmış ve transesterifikasyon reaksiyonlarında katalizörün genellikle reaksiyon oranını ve ürününü arttırmak için aşırı metanol kullanımının ise denge reaksiyonunu sağa kaydırarak daha fazla metil ester elde etmek için kullanıldığını, süper kritik metanol esterleşmesinde ise 1 dakikada %60-90 dönüşüm elde edildiğini ve 4-6 dakikada reaksiyonun tamamlandığını ve bu tür esterleşmeyi reaksiyon sıcaklığının etkilediğini bulmuştur.

Prankl and Wörgetter (1996) biyodizel kullanımını iyot sayısının sınırladığını belirtmişler ve uzun dönem motor performans testlerinde iyot sayısının etkisini tek

silindirli motorlarda tamamlamışlardır. 100–180 aralığında iyot sayısına sahip beş test yakıtı denemişler ve test yakıtlarının yüksek viskozitelerde sadece iyot sayısına bağlı olmadığını gözlemlemişler ve test sonuçlarıyla yeni bir sınır iyot sayısı bulamamışlardır.

Canoira *et al.* (2000) soya yağı, atık kızartma yağları ve hayvansal yağları metanol ve dietil aminle transesterifikasyon ve amidasyon reaksiyonlarıyla biyodizelin iki farklı çeşidine dönüştürülmüştür. Elde edilen biyodizel ürünlerinin ve dizel ile amid biyodizel karışımının yanma özelliklerini belirlenmiş olup biyodizel ürünleri ile geleneksel dizelin setan sayılarının birbirine benzer olduğu tespit edilmiştir.

Karaosmanoğlu vd. (2000) deneysel çalışmalarını ayçiçek yağı ve dizel yakıt kullanarak yakıtın dizel yakıt karakteristiklerinin tayini ve ayçiçek yağının uzun dönem motor testleri olmak üzere iki aşamada tamamlamışlar ve ayçiçek yağı alternatif dizel yakıtı olarak incelenerek dizele benzer yakıt özellikleri tespit edilerek uzun dönem motor testlerinde ümit verici sonuçlar bulmuşlardır.

Lang *et al.* (2001) çeşitli bitkisel yağ, alkol ve katalizörler kullanarak yaptıkları çalışmada, bütül esterlerin daha düşük bulutlanma noktasına sahip olmalarına rağmen en yüksek yoğunluğa sahip olduğunu bulmuşlardır.

Demirbaş (2001) altı farklı yağ çeşidi ile katalizör kullanmadan süper kritik metot ile biyodizel eldesini 15 dakikada gerçekleştirmiş ve yakıt özelliklerini tespit edip dizel yakıtın özellikleri ile karşılaştırmış ve en belirgin bir sonuç olarak fındık yağı esterinin viskozitesinin dizele oldukça yakın olduğunu bulmuştur.

Zheng and Hanna (2002) hayvansal yağlardan hazırladıkları metil esterlerin özelliklerini incelemişlerdir. İnce tabaka kromatografisi analizi ile transesterifikasyon dönüşümünü, gaz kromatografisi ile yağın ve esterlerinin yapısındaki yağ asidi bileşenlerini ve elde ettikleri metil esterlerin ve etanolle farklı oranlardaki karışımlarının çeşitli fiziksel ve kimyasal yakıt özelliklerini araştırmışlar ve bunun sonucunda enerji içeriğinin, setan

sayısının, erime noktası, akma ve bulutlanma noktalarının iç yağı metil esterleri ve etanol karışımlarında etanol miktarının artmasıyla azaldığını bulmuşlardır.

Kerschbaum *et al.* (2004) biyodizel yakıtların sıcaklığa bağlı olarak viskozite ölçümlerini yapmışlar ve biyodizelin 273°K sıcaklığın altına düşmesiyle viskozitenin hızla arttığını gözlemlemişler ve buna neden olarakta doymuş metil esterlerin kristalize olmasını göstermişlerdir.

Leung *et al.* (2006) farklı bozunma şartlarında biyodizel bozunmasını incelemişler ve 52 hafta boyunca 12 biyodizel örneği ile farklı sıcaklıklarda ve farklı çevrelerde gözlemler yapmışlardır. 40°C civarında en fazla bozunmanın olduğu 4–20°C arasında ise bozunmanın en az olduğunu ve yüksek sıcaklıklarda havanın etkisi ile bozunma hızının arttığını ayrıca biyodizel içerisindeki suyu bozunmaya neden olduğunu ancak hava ve sıcaklık etkisi kadar büyük olmadığını bulmuşlardır.

Eliçin ve Erdoğan (2007) fındık yağının güçlü bir dizel motor performansına etkileri, emisyon kontrolleri ve uygulanabilirliğini belirlemişlerdir. Belirli olarak fındık yağı/dizel yakıtı karışımları ve transesterifikasyon yöntemi ile elde edilmiş fındık yağı etil ve metil esterleri kullanılmıştır. Denemelerinde devir sayılarına bağlı olarak, dönme momenti, yakıt tüketimleri ve emisyon değerleri ölçülmüştür. Fındık yağı alkil esterlerinin dizel yakıtına benzer değerlere sahip olduğunu görmüşlerdir.

Dalai *et al.* (2007) Metanol/etanol karışımı bir sistemde kanola yağının transesterifikasyonunu ve yağlayıcı katkı maddesi olarak esterlerin kullanımını incelemişler ve metanol/etanol molar oranının 3:3 olması durumunda elde edilen etil ester miktarının metil ester miktarının %50'si kadar olduğunu ve buna neden olarak metoksinin etoksit göre daha yüksek reaktivitesinin olduğunu ve alkol karışımlarının kullanılmasıyla esterleşme oranının saf metanol kullanımına göre daha hızlı olduğunu bulmuşlardır. Metil etil esterlerinin yağlayıcılık özelliğinin metil ya da etil esterlere göre daha iyi olduğunu tespit etmişlerdir.

Chongkhong *et al.* (2007) ham palm yağının rafinasyonundan bir artık ürün olan, yüksek serbest yağ asidi içeriğine sahip ve düşük fiyatlı palm yağ asit distilatından sürekli ve kesikli prosesler ile elde edilen YAME'ni incelemişler ve esterleşme prosesi sonunda serbest yağ asit içeriğinin %93'den %2'den daha az bir orana düştüğünü ve palm yağ asit distilatında %49'dan daha fazla doymuş yağ asidi bulunması nedeniyle bulutlanma ve akma noktalarının yüksek değerler aldığını belirtmişler ve diğer yakıt özelliklerinin Thai ve Amerikan standartlarını karşıladığını bulmuşlardır.

Altın *et al.* (2001) bitkisel yağlar ve onların metil esterlerinin motor performansı ve çıkış emisyonları üzerine etkilerini incelemişlerdir. Dizel yakıtla karşılaştırıldığında küçük bir miktar güç kaybı yaşandığını, bitkisel yağ yakıtlarının partikül emisyonlarının dizel yakıttan daha yüksek fakat NO₂ emisyonlarının düşük olduğunu gözlemlemişlerdir.

Gerpen *et al.* (2001) biyodizelin petrol kökenli dizel yakıttan daha fazla oksidasyon eğilimi gösterdiğini bu nedenle oluşan tortuların yakıt filtrelerinin tıkanmasına, zank oluşumuna ve asidik olmasına neden olduğunu belirtip bu çalışmalarında biyodizel oksidasyonunun motor performans ve emisyon üzerine etkisini araştırmışlardır. Ham biyodizel ve dizel yakıtla %20 oranındaki karışımları dizel yakıtla karşılaştırıldığında aynı termal etkiye sahip fakat daha yüksek yakıt tüketimi olduğunu gözlemlemişlerdir. Oksidasyona uğramış biyodizelle, oksitlenmemiş biyodizel karşılaştırılmış ve oksitlenmemiş biyodizelde daha düşük karbon monoksit ve hidrokarbon çıkışı olduğunu belirtmişlerdi

Al-Widyan *et al.* (2002) atık bitkisel yağların etil esterlerini elde etmişler ve ester/dizel karışımlarını tek silindirli direk enjeksiyonlu dizel motorlar üzerinde test etmişlerdir. Karışımlar dizel yakıtı göre daha az karbon monoksit ve yanmamış hidrokarbon verdiği, %100 ester yakıtı ve 75:25 ester/dizel en iyi performansı gösterirken 50:50 karışımın sürekli olarak en düşük emisyonu verdiği bulmuşlardır. Demirbaş (2001) seçilen biyokütle örneklerinden zengin hidrojen gaz ürünlerinin eldesini direkt ya da katalitik pirolizle çalışmış ve en büyük hidrojen ürününü yaklaşık 1025 K sıcaklıkta

%13 ZnCl_2 katalizör kullanımı ile zeytin çekirdeğinden %70.3, pamuk çekirdeğinden %59.9, atık çaydan %60.3 hidrojen ürünü elde etmiş ve biyokütle pirolizinde hidrojen ürününün ZnCl_2 katalizör kullanımıyla arttığını fakat pirolitik gaz ürününün azaldığını ve kullanılan katalizörlerin katalitik etkisinin biyokütle kaynağına göre değiştiğini tespit etmiştir.

Barnwal and Sharma (2005) bitkisel yağların direkt kullanımının, yüksek viskozitesi, düşük uçuculuğu ve zayıf soğuk akış özelliklerinden dolayı motorda birikimlere, enjektörlerde koklaşmalara ve piston halkasının yapışmasına sebep olduğunu gözlemlemişlerdir. Trigliseritlerin yakıt özelliklerini düzeltmenin bir yolunun, alkollerle trigliseritlerin katalitik transesterifikasyonu ile uzun zincirli yağ asitlerinin mono alkil esterlerini oluşturmak olduğunu diğer yolun ise süper kritik metot olduğunu belirtmişler ve fosil kökenli dizel yakıtlardan daha düşük emisyonlara sahip olduğunu ve benzer motor performansına sahip olduğunu sonucuna varmışlardır.

Makareviciene *et al.* (2006) dizel motorlar üzerinde yakıtın oksijen içeriğinin çıkış emisyonları üzerine etkisini incelemişler. Dizel motor emisyonlarının analizlerinin oksijen içeriğine bağlı olarak çıkış gazlarındaki kirliliğin konsantrasyonunu gösterdiğini ve yakıtın oksijen içeriğinin %19.5'e artırıldığında çıkış gazlarında duman oranı kadar polisiklik aromatik hidrokarbonlar ve NO_x emisyonlarının azaldığını CO emisyonlarının da oksijen içeriği %16.8'den daha büyük olduğu durumlarda hızlı bir azalma gösterdiğini bulmuşlar ve biyodizeldeki optimum oksijen içeriğinin %15–19 olması gerektiğini tespit etmişlerdir.

Knothe *et al.* (2006) biyodizel, petrodizel, biyodizel yakıtın üç bileşeni; metil laurat, metil palmitat ve metil oleat, petrol dizelinin iki bileşeni; dodekan ve hegzadekan' nın çıkış emisyonlarını çalışmışlardır. Petrodizele göre yağ bileşenleri kadar biyodizel yakıtının da partiküler madde çıkış emisyonlarını düşük olarak bulmuşlar ve bileşenlerin zincir uzunluğunun NO_x ve partiküler madde çıkış emisyonları üzerinde az bir etkiye sahipken hidrokarbon ve karbon monoksit emisyonları üzerinde büyük bir etkiye sahip olduğunu ve zincir uzunluğunun artmasıyla arttığını gözlemlemişlerdir.

Doymamış yağ bileşiminin NO_x emisyonlarının artmasına neden olduğunu ve partiküler maddenin düşük oranlarının biyodizeli kullandığın teknolojilerin emisyonları azaltma yönünde etkili olabileceği sonucuna varmışlardır.

Gürü ve Altıparmak (2007) kâğıt fabrikalarında yan ürün olarak ortaya çıkan tall yağından biyodizel üretimini ve bunun motor performans ve emisyonuna etkisini araştırmışlardır. Ham tall yağını distilasyon yöntemi ile reçine ve yağ asitlerine ayırdıklarını ve tall yağı yağ asitlerinden metil ester ürettiklerini ve bu üretilen tall yağı biyodizelinin dizel yakıtı ile %90 oranındaki karışımının motor performans ve emisyon testlerine tabi tutmuşlar ve dizel yakıtı göre tork ve güç değerlerinde azalmalar, özgül yakıt tüketiminde artma, CO emisyonu ve duman emisyonlarında azalmalar, NO_x emisyonlarında artış görüldüğünü bulmuşlardır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Dünya Ekonomisinde Enerji Sektörünün Yeri ve Durumu

Birincil enerji kaynakları arzı, ülke temelinde ve dünya genelinde GSMH' lerin yaklaşık yüzde 6-7'sini oluşturmaktadır. Kurulu dünya enerji arz sisteminin yatırım değeri 10 trilyon doların üzerinde olup yenilenme süresi ise yaklaşık 30 yıldır. Sonuç olarak, enerji ticareti ve yatırımlarının yıllık değeri 1 trilyon doları aşmaktadır (Anonim 2006). Bir yandan da, tüm sektörler vazgeçilemez bir girdi sağlayan bu sektör, ekonomiyle birlikte büyümekte ve giderek pahalılaşmaktadır. Dolayısıyla her ülke için; ekonomik büyüme, iç huzur ve barışın tesisi açılarından stratejik öneme sahip bir sektör durumuna geçmektedir.

Dünyamızın fosil yakıt bağımlılığının, yüzyılın ortasına kadar artarak sürmesi beklenmektedir. Yeryüzündeki heterojen dağılımları nedeniyle, enerji kaynaklarının dörtte birinden, petrolün ise yarısından fazlası uluslararası ticarete konu olmaktadır. Bütün ülkeler, ihtiyaç duydukları enerji kaynaklarının, makul fiyatlarla ve kesintisiz teminini bir güvenlik sorunu saymaktadır. Hal böyle olunca, dünya enerji arz sistemi, ulusal ve uluslararası güvenlik riskleri sunmaktadır. İhtiyaç fazlası petrolün yarıdan fazlasının OPEC'in Orta Doğu'lu üyelerinin elinde olması, Türkiye'nin de içinde bulunduğu coğrafyayı stratejik açıdan önemli ve gergin kılmaktadır (Anonim 2006).

Dünyada kişi başına düşen enerji, sürekli bir artış eğilimi içerisinde. Enerji talepleri konusunda yapılan incelemelere göre, 2020 yılındaki enerji talebinin, bugünkü enerji talebine göre % 65, 2050 yılındaki enerji talebinin ise % 250 daha fazla olacağı tahmin edilmektedir. Bugünkü bilinen üretilebilir fosil yakıt rezervleri, petrolde 40 yıl, doğal gazda 62 yıl, kömürde ise 216 yıl yetecek düzeydedir (Anonim 2006).

Fosil yakıtların yanması sonucu oluşan karbondioksit ve sera etkisi yaratan diğer kirleticiler mevcut enerji sisteminin sürdürülebilirliğini riske sokmaktadır. Çizelge

2.1’de mevcut enerji sistemlerinin çevresel etkileri açısından bir mukayesesi görülmektedir.

Çizelge 2.1. Enerji Üretim Sistemlerinin Çevresel Etkileri Açısından Kıyaslaması

	İklim Değişikliği	Asit Yağmuru	Su Kirliliği	Toprak Kirliliği	Gürültü	Radyasyon
Petrol	X	X	X	X	X	-
Kömür	X	X	X	X	X	X
Doğal Gaz	X	X	X	-	X	-
Nükleer	-	-	X	X	-	X
Hidrolik	X	-	-	-	-	-
Rüzgâr	-	-	-	-	X	-
Güneş	-	-	-	-	-	-
Jeotermal	-	-	X	X	-	-

Karbondioksit (CO₂) emisyonlarının yılda %2,1 artarak; 2030 yılında, 1990 yılı seviyesinin iki katına ulaşması öngörülmektedir. 2030 yılında, CO₂ emisyonlarının AB’de 1990 seviyesinden %18, ABD’de ise %50 fazla olacağı beklenmektedir. Gelişmekte olan ülkelerin 1990 yılında %30 olan dünya CO₂ emisyonlarındaki payının da, 2030 yılında %50’leri aşacağı tahmin edilmektedir (Anonim 2008).

Sera gazı salınımlarının azaltılmasına yönelik 1997 Kyoto Protokolü’nün yürürlüğe girmesini kolaylaştırmak amacıyla, aralarında Avrupa Birliği ve Brezilya’nın bulunduğu bir grup ülke 2010 yılı itibarı ile dünya enerji tüketiminin %10–15 arasındaki

bölümünün yenilenebilir enerji kaynaklarından karşılanmasını önermişlerdir (Anonim 2006).

1980'li yıllar ile birlikte özellikle Avrupa'nın çeşitli ülkelerinde küçük çapta da olsa biyodizel üretimine başlanmıştır. Başlangıçta Biyodizel için belli bir norm olmaması ve üretimin şimdiki tekniklere göre ilkel sayılabilecek şekilde yapılmasından dolayı pek de kaliteli olmayan Biyodizel üretilmiştir. Ancak 1994 yıllarında yaşanan petrol krizleri alternatif enerji arayışlarını hızlandırmış ve biyodizel tekrar gündeme taşınmıştır. Bu seneler içerisinde biyodizelin gelişimi ve bu gelişime katkıda bulunan faktörler incelenmiştir. Başlangıçta sadece deneme aşamasında olan biyodizel üretimi, bu yıllar içinde endüstriyel uygulamalara dönüşmüş ve yüksek kapasiteli pilot tesisler kurulmuştur. Gelişimin en önemli sebeplerinden biri olarak biyodizelin sıvı ulaşım yakıtı olarak kullanılabilmesi gösterilmektedir (Artukoğlu 2006).

Tükenen fosil yakıtlar karşısında biyodizel, dizel yakıta eşdeğer motor performansı ve depolama ve taşımadaki kolaylığı ile dizel yakıta alternatif yakıt olarak karşımıza çıkmaktadır. Büyük oranla ticari ve tarım araçlarında kullanılan dizelin yerini biyodizelin alması, yanma emisyonlarının çok daha düşük olması nedeniyle çevre sağlığı açısından da çok büyük önem arz etmektedir.

Bu gibi özelliklerinden dolayı biyodizel, önce AB desteği görmüş, Avrupa'da başarı kazandıktan sonra ABD'de de dizel motorlar için önemi artan bir enerji kaynağı olmuştur. Son yıllarda hızla artan biyodizel kullanımı birçok gelişmiş ülkenin enerji politikası içinde yerini almıştır. 1988 yılında küçük bir çiftçi kooperatifinin Avusturya'da 500 ton/yıl kapasiteyle kurduğu ilk biyodizel üretim tesisinde üretilmeye başlayan biyodizel, 2008 yılı itibarıyla Avrupa Birliği ülkelerinde toplam 10 milyon ton üretime ulaşmıştır (Anonymous 2008).

Çizelge 2.2. Bazı Avrupa Ülkelerinin Biyodizel Üretim Değerleri (Avrupa Biyodizel Kurulu 2008)

ÜLKE	'000 TON
Almanya	4,361
İtalya	1,366
Fransa	780
A.B.D	657
İspanya	508
Belçika	335
Avusturya	326
Polonya	250
Portekiz	246
İsveç	212

AB’de ve dünyada biyoyakıtlar ve biyodizel konusunda Almanya bir öncüdür. Biyoyakıtlar ve biyodizel Almanya’da “ Yenilenebilir Enerji Kaynaklarına Öncelik Tanıma Yasası” kapsamı içinde değerlendirilmektedir. 2007’den itibaren biyoyakıtlara kademeli vergi uygulamasına başlanmış ancak biyodizelin çiftçi yakıtı olarak kullanımında vergi istisnası getirilerek enerji tarımı desteklenmiştir. Milyon tonluk biyodizel üretimini geçen her yıl artırmaktadır Avrupa Birliğinde biyoyakıtların öncüsü Almanya 01.01.2007’den geçerli olmak üzere Enerji Vergisi Kanunu ile biyoyakıtlara

mecburi kota getirmiştir. 01.01.2007'den itibaren biyodizelde %5 karışım zorunlu kılınmıştır (Anonim 2008).

Fransa'da yıllık üretim 450 000 ton olup, vergiden muaf %5 harmanlamayla kullanılmaktadır. Fransa'daki biyodizel uygulamaları Sofiproteol, Rouen, Novaol gibi biyodizel üreticileri, Peugeot, Citroen, Renault gibi otomotiv üreticileri ve Elf, Total gibi petrol firmaları genelinde Avrupa Birliği politik desteği ile gerçekleştirilmekte ve kolza yağından üretilmektedir (Henard *et al* 2003).

İtalya'da 300 000 ton/yıl üzerinde biyodizel üretimi ayçiçeği ve kolza yağından yapılmaktadır. 100 000'den fazla nüfuslu yerleşim alanlarında belediye araçlarında kullanımı teşvik ederek başlattığı projeyi başarıyla devam ettirmekte ve özellikle biyodizeli konut ısınması amacıyla desteklemektedir (Anonim 2008).

Enerji arzında güvenliği ulusal güvenliğin unsuru olarak gören ve "25x25" sloganıyla 2025 yılında toplam enerji tüketiminin %25'ini yenilebilir enerjilerden karşılamayı hedefleyen ve bu yönde projeler geliştiren ABD, biyodizel konusunda da kendi milli sistemini kurmuştur. Öncelikle, milli bitkisel yağı olan, soya yağına göre uygulanabilir ASTM-6751 standardını belirlemiştir. AB standardına göre daha basit ve piyasada uygulanabilir olan standartlarında sadece biyodizelin yakıt özelliklerini almıştır. Eyaletler bazında değişiklik gösteren teşvikler ile üretim maliyetlerinin düşürülmesi amaçlanmakta ve özellikle toplu taşıma hizmeti veren taşıt filolarının alternatif yakıtlarla çalışması için yasal düzenlemeler yapılmaktadır (Anonim 2008).

2.2. Türkiye' de Biyodizel Durumu

Türkiye, bölgesel fosil enerji kaynakları yeterli olmayan ve enerji ihtiyacının %85'ini ithal eden bir ülkedir. İthalatı yapılan enerji kaynaklarının, uluslararası pazardaki fiyat dalgalanmaları, ulusal ekonomiye büyük bir yük getirmektedir. Enerji konusu giderek politikleşerek, enerji ithalatının bağımlılığı ve ödemeler dengesindeki kronik açığın, politik istikrarın temel tehlikesini oluşturacağı düşünülmektedir. Türkiye'nin enerji

tüketimini ithal edilen fosil yakıtlara dayalı olarak sürdürmesi, gayri safi yurtiçi hâsılanın azalmasına neden olmaktadır. Gelişmiş ülkeler, uluslararası maliyetlerden yüksek olsa bile yerli enerji üretimini tercih etmektedirler (Ölçüm 2006).

Biyodizel, ülkemizde mevcut olanaklarla uygulamaya alınabilecek en önemli alternatif yakıt seçeneklerinden biridir. Ülkemizde kara taşımacılığının önemli bölümünde ve deniz taşımacılığında dizel motorlu taşıtlar kullanılmaktadır. Ayrıca endüstride jeneratörler için önemli miktarda dizel kullanılmaktadır. Petrol tüketimimizin ancak %15'i yerli üretimle sağlanabilmektedir. Petrol ürünleri tüketimi içinde ise en büyük payı %34 değeri ile dizel almaktadır (Anonim 2006).

Biyodizel kullanımı ile petrol tüketiminde ve egzoz gazı kirliliğinde azalma gerçekleşecektir. Biyodizel üretmek ve kullanmak için Türkiye yeterli ve uygun alt yapıya sahiptir. Türkiye'nin 1 milyon 900 bin hektarlık kullanılmayan ancak tarıma uygun arazisi vardır. Bu arazilerde enerji tarımı yapıldığı takdirde, 1 milyon 250 bin ton biyodizel üretimi gerçekleştirilebilir (Anonim 2007).

Ayrıca biyodizel üretiminde atık hayvansal ve bitkisel yağlarda kullanılmaktadır. Türkiye'de yılda 1 500 000 ton bitkisel yağ gıda amacı ile kullanılmaktadır. Bu yağdan yaklaşık olarak 350 000 ton atık yağ oluşmaktadır. 350 000 000 kg civarında oluşan bu kullanılmış bitkisel ve hayvansal atık yağlar kanalizasyona dökülmeyip geri kazanılması ile yılda 350 000 000 kg biyodizel, 35 000 000 kg gliserin ve 3 500 000 kg sabun üretilerek ekonomiye katkı sağlanabilir. Kullanılmış bitkisel ve hayvansal yağların geri kazanılması ile evsel atık sular %25 oranında daha az kirlenmiş olur (Öztürk 2004).

Ülkemizde 286 biyodizel üreticisinin toplam 2,3 milyon ton kurulu kapasitesi bulunmaktadır. Bu rakamla Türkiye, kurulu biyodizel üretimi kapasitesi açısından Almanya'dan sonra dünya ikincisi konumunda bulunmaktadır. Bu kapasitenin 1,5 milyon tonluk kısmı lisanslandırılmıştır ve yıllık üretim sadece 100 bin tondur (Öğüt 2007). Potansiyel değerlendirilememektedir, çünkü bu konuda bazı mevzuatlar engel oluşturmaktadır.

2.2.1. Biyodizelle ilgili Türkiye’deki yasal düzenlemeler

İlk olarak 4.12.2003 tarihinde 5015 Sayılı Petrol Piyasası Kanunu’nda harmanlanan ürünler arasında yer aldı. Kanunda Biyodizelin ÖTV dışında tutulması nedeniyle yatırımlar dünyaya paralel biçimde hızla artmıştır. 10.09.2004 tarihli ve 25579 sayılı Resmi gazetede petrol piyasasında uygulanacak teknik kriterler hakkında yönetmelik ve 17.06.2004 tarihli Petrol piyasası lisans yönetmeliği ile biyodizel akaryakıt olarak kabul edilmiş ve ithalatı, dağıtımı, taşınması ve son kullanıcıya satışı lisans kapsamına alınmıştır. Elektrik işleri etüd idaresi genel müdürlüğü tarafından 2003 yılında teklif edilen Biyodizel Standartları (TSEN 14214 ve TSEN 14213) 2005 Eylül ve Ekim ayında TSE tarafından AB standartlarının aynı olarak TSE Standardı olarak yayınlandı. EPDK (Elektrik Piyasası Denetleme Kurulu) 29.12.2005 tarih ve 623/1 nolu kurul kararı ile 3824.90.99.90.54 GTİP’li madde, otobiyodizel, 3824.90.99.90.58 GTİP’li madde, yakıtbiyodizel, isimleriyle piyasaya sunulabileceğini belirtmiştir (Anonim 2008).

EPDK 05.01.2006 tarihli tebliğleri ile motorin türlerinin üretimi, yurtdışı ve yurtiçi kaynaklardan temini ve piyasaya arzına ilişkin teknik düzenleme tebliği kapsamında biyodizelin %5’e kadar motorin ile harmanlama yapılmasına imkan tanımıştır. Petrol piyasasında haksız rekabet oluşturduğu iddialarının sonucunda Kanunu’nda değişiklik yapılarak 3824.90.99.90.54 GTİP numaralı biyodizele (otobiyodizel) litrede 0,6498 YTL özel tüketim vergisi getirilmiştir. 05.06.2007 tarihli Bakanlar Kurulu kararı ile yerli tarım ürünlerinden elde edilen otobiyodizelin motorine %2 oranında harmanlanması ÖTV’den muaf tutulmuştur. Bakanlar Kurulu Kararı ve Maliye Bakanlığının tebliği ile gümrük vergisi olmayan biyodizel, tamamen yerli tarım ürünlerinden elde edilmesi durumunda %100 biyodizel kullanımında %98 ÖTV tatbik edilmektedir (Anonim 2008).

2.2.2. Türkiye’de Biyodizelin Kullanıldığı Sektörler

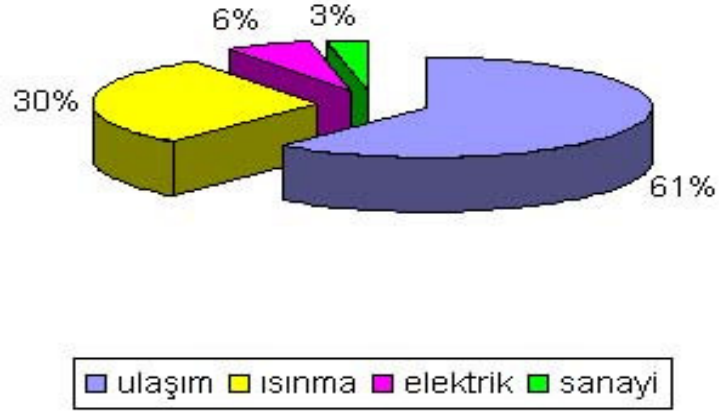
Biyodizel, dizel kullanan motorlarda herhangi bir teknik değişiklik yapılmadan veya bazı araçlarda küçük modifikasyonlar yapılarak kullanılabilir ve dizelin depolandığı koşullarda ve mekanlarda depolanabilir. Bu özelliği nedeniyle ulaştırma sektöründe kullanımı yaygın olarak gerçekleşmektedir. Gerek tarım makineleri üreticileri gerekse otomobil üretici firmaları Çizelge 2.3’de görüldüğü gibi biyodizeli yakıt olarak araçlarında kullanma garantisi vermişlerdir (Ölçüm 2006).

Çizelge 2.3. Çeşitli Firmaların Biyodizel İçin Garanti Bilgileri (Koerbitz 2002)

Firmalar	Taşıtlar
Audi	Otomobiller: Tüm TDI Modelleri – 1996’dan beri
Case-IH	Traktörler- Tüm modeller – 1971’den beri
BMW	Otomobiller: Model 525 tds - 1997’den beri
Claas	Biçerdöverler- Traktörler
Farvman Dizel	Motorlar
Fiatagri	Traktörler: Yeni modeller için
Ford AG	Traktörler: Yeni modeller için
Holder	Traktörler
Iseki	Traktörler: 3000 ve 5000 Serileri
John Deere	Traktörler- 1987'den beri
John Deere	Biçerdöverler-1987'den beri
KHD	Traktörler
Kubota	Traktörler: OC, SuperMini, 05, 03 Serileri
Lamborghini	Traktörler: 1000 Serisi
Mercedes-Benz	Otomobiller: C, E 220, C 200 ve 220 CDI Serileri
Mercedes-Benz	Kamyon, Otobüs: BR 300, 400, Unimog Serileri - 1988'den
Seat	Traktörler-1990'dan beri
Skoda	Otomobiller: Tüm TDI Serisi- 1996'dan beri
Stevr	Otomobiller: Tüm TDI-Serisi- 1996'dan beri

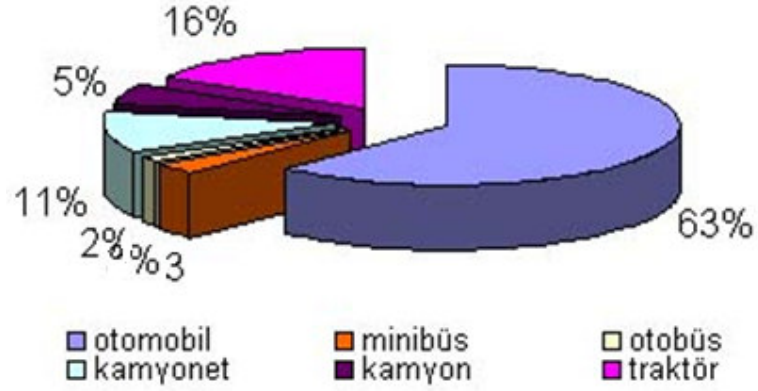
Çizelge 2.3. Çeşitli Firmaların Biyodizel İçin Garanti Bilgileri (devamı)

Stevr	Traktörler- 1988'den beri
Valmet	Botlar: M16 TCAMveM14 TCAM Serileri
Volkswagen	Traktörler- 1991'den beri
Volkswagen	Otomobiller: Tüm TDI Serisi- 1996'dan beri
Volkswagen	Otomobiller: Tüm yeni SDI Serisi(EURO-3)
Volvo	Otomobiller: S80-D, S70-TDI ve V70-TDI Serileri

**Şekil 2.1.** Türkiye'nin Dizel Yakıt Tüketiminin Sektörlere Göre Dağılımı (TÜİK 2007)

Şekilde görüldüğü gibi dizel yakıt tüketiminde en büyük pay % 61 ile ulaştırma sektörüne aittir. Isınma için harcanan dizel yakıt miktarı da % 30 gibi küçümsenmeyecek bir paya sahiptir (Anonim 2007).

Ulaştırma sektöründeki kara taşıtlarının dağılımı Şekil 2. 2.'de verilmiştir. TÜİK'in yapmış olduğu istatistiklere göre 2007 yılı itibarıyla ülkemizdeki motorlu kara taşıtlarının sayısı toplam 9 079 623'dür. Dağılımı Şekil 2. 2.'de verilen kara taşıtlarının % 34,38'i dizel yakıtla çalışmaktadır ve ticari araç kategorisindedir (Ölçüm 2006).



Şekil 2.2. Ulaştırma Sektöründeki Kara Taşıtlarının Dağılımı (TÜİK 2007)

2.3. Biyodizelin Özellikleri

Biyodizel, yağlı tohum bitkilerinden elde edilen yağlardan, atık kızartma yağlarından veya hayvansal yağlardan bir katalizör eşliğinde kısa zincirli bir alkol ile reaksiyonu sonucunda oluşan alternatif yakıt olarak kullanılan bir üründür (Öztürk 2004).

Biyodizelin kimyasal yapısı petrol kökenli dizel yakıtından farklıdır. Tablo 2.4’de petrol dizel yakıtı ile biyodizelin fiziksel ve kimyasal özellikleri karşılaştırılmıştır.

Çizelge 2.4. Biyodizel ve Petrol Dizel Yakıt Özellikleri (Elektrik İşleri Etüt İdaresi 2008)

Yakıt Özellikleri	Birim	Biyodizel	Dizel
Kapalı Formül		$C_{19}H_{35,2}O_2$	$C_{12,226}H_{23,29}S_{0,0575}$
Molekül Ağırlığı	g/mol	296	120–320
<u>Alt Isıl Değeri</u>			
Kütlesel	MJ/kg	37,1	42,7
Hacimsel	MJ/L	32,6	35,5
Özgül Ağırlığı 15°C	kg/L	0,87–0,88	0,82–0,86
Kinematik Vizkosite (40°C)	mm ² /s	4,3	2,5–3,5
Alevlenme Noktası	°C	>100	>55

Biyodizel çoğunlukla 16 ila 20 arasında karbona sahip hidrokarbon zincirlerinden oluşur ve ağırlığının yaklaşık %11'ini oksijen oluşturur. Oksijene yapısı onu petrol kökenli dizel yakıtından ayırmaktadır. Biyodizel kükürt bileşenleri, aromatik hidrokarbonlar, parlama noktası bakımından dizel yakıttan daha iyi özelliklere sahiptir (Demirbaş 2003).

2.4. Biyodizel Kalite Parametreleri

2.4.1. Kinematik viskozite

Viskozite akışkanların akmaya gösterdiği direnç olup, dizel motorlarının özellikle yakıt besleme ve enjeksiyon sistemlerinde önemli bir parametredir. Viskozite, ideal yakıt-hava karışımının elde edilmesini ve buna bağlı olarakda silindir içerisinde meydana gelecek yanmayı doğrudan etkilemektedir. Viskozitenin yüksek olması atomizasyonu olumsuz yönde etkilemektedir. Viskozite küçüldükçe borulardaki akış direnci azalmakta, püskürtme ile oluşan yakıt demeti içindeki yakıt damlacık çapları küçülmektedir. Dolayısıyla motorda yanma iyileşmekte ve duman emisyonları miktarı da azalmaktadır. Ayrıca Viskozitenin çok düşük olması durumunda ise püskürtme sisteminin farklı bölgelerinde kaçaklar oluşabilmektedir (Hacıkadıroğlu 2007).

2.4.2. Setan sayısı

Setan sayısı, 15 setan sayısı ile heptametil ve 100 setan sayısı ile hexasetan gibi iki bileşen üzerine kuruludur. Sıkıştırma zamanı sonunda basıncı ve sıcaklığı artmış olan havanın içerisine püskürtülen dizel yakıtının kendi kendine tutuşma kabiliyetini gösteren bir ölçüdür. Biyodizelin setan sayısı dizel yakıtından daha yüksektir. Aynı zamanda doymuş hidrokarbonların setan sayısı daha yüksek olduğundan dolayı hayvansal yağlardan elde edilen biyodizelin setan sayısı, bitkisel yağlardan elde edilen biyodizelin setan sayısından daha yüksektir (Demirbaş 2006).

2.4.3. Isıl değer

Yakıtın birim kütlesi/hacmi başına alınan enerji miktarını belirler (kJ/kg veya kcal/kg). Ağırlık sınırlaması olan araçlar için bu değer çok önemlidir. Doymuş hidrokarbonların zincir uzunluğu arttıkça ısı değer artar. Doymamışlık arttıkça ısı değer azalır. Petrol kökenli dizel yakıtla karşılaştırıldığında biyodizelin ısı değeri %10 daha düşüktür. Bu durumda, aynı mesafedeki yolculuklar için %10 hacminde daha fazla biyodizele ihtiyaç duyulmaktadır (Dalai *et al.* 2007).

2.4.4. Düşük sıcaklık akış özellikleri

Bulutlanma noktası, Akma noktası ve Soğuk filtre akma noktası yakıtların kış şartları için en temel akış özellikleridir. Bulutlanma noktası, soğuk depolama şartlarında ilk wax kristal bulutunun gözlemlendiği sıcaklıktır. Akma noktası, soğuk depolama şartlarında akıcılığını devam ettirebildiği en düşük sıcaklıktır. Doymuş esterlere göre doymamış esterlerin moleküller arası etkileşimleri daha zayıf olduğundan daha düşük sıcaklıklarda kristallenir (Dalai *et al.* 2007).

Biyodizel ve biyodizel-dizel karışımları, dizelden daha yüksek akma ve bulutlanma noktasına sahiptir. Bu durum yakıtların soğukta kullanımında sorun çıkarabilmektedir.

Akma ve bulanma noktaları uygun katkı maddelerinin (anti-jel) kullanımı ile düzenlenebilmektedir. Biyodizel-motorin karışımları 4°C üzerinde harmanlama ile hazırlanmalıdır. Soğukta harmanlamada biyodizelin motorin üzerine eklenmesi, sıcakta harmanlamada ise karışımın daha fazla olan kısmın az kısım üzerine eklenmesi önerilmektedir. Eğer harmanlamada soğumaya bağlı olarak kristal yapılar oluşursa, harmanın tekrar normal görünümünü kazanması için bulutlanma noktası üzerine ısıtılması ve karıştırılması gerekmektedir (Karaosmanoğlu 2007).

2.4.5. Alevlenme noktası

Yakıtlar ve yağların içlerinde yanabilecekleri sıcaklıktan daha düşük sıcaklıklarda gaz durumuna geçebilen maddelerin bulunmasından dolayı düşük sıcaklıklarda bir alev yaklaştırıldığında parlacağı görülür. Bunların parladıkları noktadaki sıcaklık değeri onların alev alma tehlikesini ortaya çıkarır. Genellikle bir akaryakıtın kaynama noktası ne kadar düşük olursa alevlenme noktasıda okadar düşük olur. Parlama noktası yakıtların risk sınıflamasında çok önemlidir. Taşıma ve depolama için parlama noktasının yüksek olması istenir. Biyodizelin parlama noktasının yüksek olması en önemli avantajlarından biridir (Uçar 2006).

2.4.6. İyot sayısı

İyot sayısı, yağların doymamışlığının bir ölçüsüdür. Bu özellik yakıt oksidasyonunu, yaşlanma ürünlerinin çeşidini ve enjektörlerde oluşan birikimleri etkilemektedir. Yağ çeşidi iyot sayısını etkileyen önemli bir parametredir (Felizardo *et al.* 2005)

2.4.7. Yoğunluk

Özgül ağırlık veya yoğunluk; birim hacmin ağırlığı olarak tanımlanır. Yanmaya doğrudan bağlı değildir fakat yoğunluğu büyük olan yakıtlar fazla miktarda karbon atomu içerdikleri için ısı değerleri yüksektir. Ayrıca özgül ağırlığı ne kadar küçük ise yakıt o kadar kolay tutuşur Yoğunluğun yüksek çıkması, prosten gliserinin yeterince uzaklaştırılmadığının göstergesidir (Akdere 2006).

2.4.8. Toksik etki

Biyodizelin olumsuz bir toksik etkisi bulunmamaktadır. Biyodizeli oluşturan C16-C18 metil esterleri doğada kolayca ve hızla parçalanarak bozunur, 10 000 mg/l'ye kadar herhangi bir olumsuz mikrobiyolojik etki göstermezler. Suya bırakıldığında biyodizelin

28 günde %95'i, dizelin ise %40'ı bozunabilmektedir. Biyodizelin doğada bozunabilme özelliği dekstroza (şeker) benzemektedir (Karaosmanoğlu 2007).

2.4.9. Yağlayıcılık

Dizel yakıtlarda ultra-düşük sülfürden dolayı yakıt yağlayıcılığı çok zayıftır. Buda enjeksiyon pompalarını ve motor yaşamını kısaltmaktadır. Biyodizelin yağlayıcılık özelliği oldukça iyidir (Dalai *et al.* 2007).

2.4.10. Su içeriği

Su içeren yakıt, motor korozyonuna ya da gliseridlerle reaksiyona girerek sabun ve gliserin oluşumuna sebep olmaktadır (Felizardo *et al.* 2005).

2.4.11. Karbon kalıntısı

Karbon Kalıntısı terimi standartlarda, numunenin buharlaşması ve termal bozulması sırasında oluşan karbonlu kalıntıları tarif etmekte kullanılır. Kalıntı tümüyle karbondan oluşmayıp daha sonraki bozunmalarla bileşimi değişebilen kok'tur. Karbon kalıntısı miktarı, ester yakıtının kalitesinin bir göstergesidir. Gliseridlerden, sabunlardan ve diğer organik kalıntılardan arındıklarını gösterir (Anonim 2004).

2.4.12. Depolama

Dizel için gerekli depolama yöntem ve kuralları biyodizel için de geçerlidir. Biyodizel temiz, kuru, karanlık bir ortamda depolanmalı, aşırı sıcaktan kaçınılmalıdır. Depo tankı malzemesi olarak yumuşak çelik, paslanmaz çelik, florlanmış polietilen ve florlanmış polipropilen seçilebilir. Depolama, taşıma ve motor malzemelerinde bazı elastomerlerin, doğal ve butil kauçukların kullanımı sakıncalıdır; çünkü biyodizel bu

malzemeleri parçalamaktadır. Bu gibi durumlarda biyodizel uyumlu Viton B tipi elastomerik malzemelerin kullanımı önerilmektedir (Karaosmanoğlu 2007).

2.5. Dizel ve Biyodizel Standartları

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

B5 : %5 Biyodizel + %95 Dizel

B20 : %20 Biyodizel + %80 Dizel

B50 : %50 Biyodizel + %50 Dizel

B100 : %100 Biyodizel

Biyodizel için EN 590, EN 14214 ve EN 14213 Avrupa Birliği Standartları ile DIN 51606 Alman standardı ve ASTM D 6751 Amerikan Standardı yürürlüktedir. Ülkemizde EN standartları temel alınarak hazırlanmış olup,

TS EN 14214: Otobiyodizel

TS EN 14213: Yakıtbiyodizel standartları yürürlüktedir (Karaosmanoğlu 2007).

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

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

TS EN 14214: Avrupa Standartlar Birliği (CEN) tarafından oluşturulan biyodizel standardıdır. Genel olarak DIN51606 standardını temel almaktadır. Bu standart, dizel motorlar için %100 derişimlerde otomotiv yakıtı olarak kullanılan veya TS EN 590’da belirtilen özelliklere uygun dizel yakıtlara ilave edilen biyodizel için gerekleri ve deney yöntemlerini kapsar.

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

Çizelge 2.5. Çeşitli Ülkelerdeki Biyodizel Standartları (Anonim 2004)

Özellikler	Avrupa	Almanya	İtalya	Fransa	A.B.D
Standart	EN 14214	DIN V 51606	UNI 10635	Journal Officiel	ASTM D-6751
Uygulama	YAME	YAME	BYME	BYME	YAMAE
Yoğunluk 15°C, g/cm ³	0,86–090	0,875–0,90	0,86–0,90	0,87–0,90	-
Viskozite 40°C, mm ² /s	3,5–5	3,5–5	3,5–5	3,5–5	1,9–6
Distilasyon, %95, °C	-	-	≤360	≤360	360
Alevlenme noktası, °C	≥120	≥110	≥100	≥100	≥130
Soğuk filtre tıkanma noktası, °C	Ülkesel özellik	0/-10/-20	-	-	-
Akma noktası, °C	-	-	≤0≤-15	≤-10	-
Bakır korozyonu, 3h, 50 °C	1	1	-	-	≤No.3
Setan sayısı	≥51	≥49	-	≥49	≥47
Nötralizasyon sayısı, mgHOH/g	≤0,5	≤0,5	≤0,5	≤0,5	≤0,8
Alkalite mg/kg	-	≤5		≤5	-
İyot sayısı	≤120	≤115	-	≤115	-
Su, mg/kg	≤500	≤300	≤700	≤200	≤0,05%
Kükürt ağırlık %	≤10 mg/kg	≤0,01	≤0,01	-	≤0,05
Fosfor, mg/kg	≤10	≤10	≤10	≤10	<0,001 % kütlece

2.6. Biyodizelin Avantajları

Mevcut dizel motorlarında değişiklik yapılmadan veya küçük değişikliklerle kullanılabilir.

Petrol dizelinin depolanma koşullarında depolanabilir.

Petrol dizeli ile her oranda karıştırılarak veya saf olarak kullanılabilir.

Küçük işletmelerde lokal olarak üretimi mümkündür.

Biyodizel petrol dizeline oranla daha iyi bir yağlayıcı olduğundan motorun ömrünü uzatır. Yakıt tüketimi, otomatik tutuşma, güç çıktısı ve motor gücü Biyodizel kullanımından olumsuz etkilenmez.

Biyodizel taşınması ve depolanması güvenli bir yakıttır. Ayrıca yüksek alevlenme noktasına (149°C) sahiptir. Bu değer petrol dizeli için 125°C' dir.

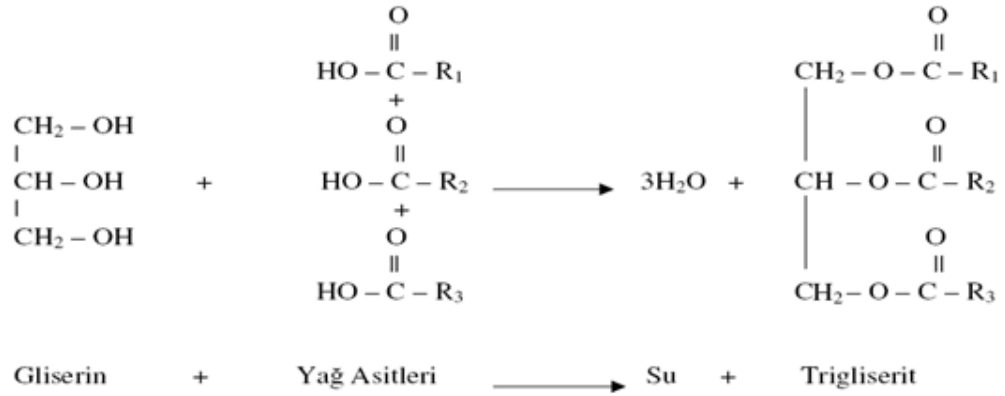
Bitkisel hammaddelerden (tohumdan) üretimi kırsal kesimde sosyo-ekonomik yapının gelişmesine katkıda bulunur, işsizliğin önemli boyutlara ulaştığı günümüzde yeni iş imkânlarının doğmasını sağlar.

Biyodizel, petrol dizeline göre yaklaşık %80 daha az karbondioksit emisyonu vererek yanar. Ayrıca hammaddesi çoğunlukla bitkisel kaynaklı olduğundan fotosentez nedeniyle karbondioksit için doğal bir yutaktır. Yanmamış hidrokarbon oranı petrol dizeline göre %90, kanserojen etkisi olan aromatik hidrokarbonlara göre ise %75–90 oranında daha azdır. Biyodizel partikül madde ve CO emisyonlarında da önemli derecede azalma sağlar. Ancak, NO_x emisyonları petrol dizeline göre yüksektir.

Bitkisel üretim yalnızca kırsal nüfusu değil enerji dahil birçok sanayi sektörünü etkilemesi nedeniyle metropollerin ekonomilerine kadar tüm ülke ekonomisini de ilgilendirmektedir. Kırsal üretimin etkinliğinin artırılması, bölgeler arası ve kentlerle kırsal alanlar arasındaki sosyal ve kültürel farklılıkların azalmasını sağlayacaktır (Artukoğlu 2006).

2.7. Yağların yapısı

Yağlar organik bileşiklerin bir grubunu teşkil ederler. Yağlar (trigliseritler), yağ asitlerinin, üç değerlikli alkol olan gliserinle ($C_3H_5(OH)_3$) yapmış oldukları esterlerdir. Esterleşme denkleminde de görüleceği üzere reaksiyon sonunda bir mol trigliserit ile birlikte bir mol su oluşur. Bu bileşikler suda çözünmediği halde pek çok organik çözücünde çözünürler ve sudan daha düşük yoğunluğa sahiptirler. Normal oda sıcaklığında sıvıdan katıya kadar değişen bir erime aralığında bulunabilirler (Akdere 2006).



Şekil 2.3. Yağ Asitlerinin Gliserinle Esterleşmesi

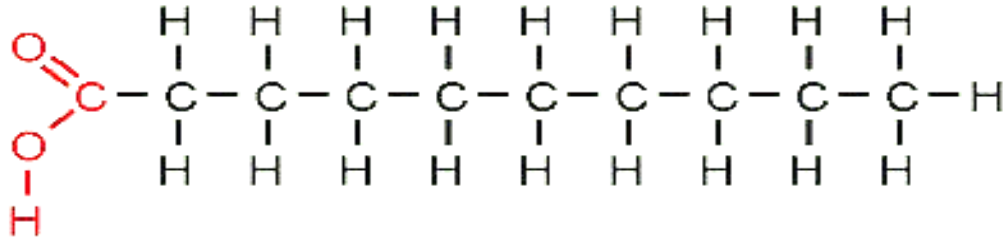
Trigliseritler normal yağların %95'lik kısmını oluşturmaktadır. %5'lik kısmı ise mono ve digliseritlerden oluşur. Bir trigliseritteki yağ asitlerinin tamamı aynı ise basit trigliserittir. Doğal yağların pek çoğunda üç yağ asidi de farklıdır. Yani bunlar karışık trigliseritlerdir (Fessenden R. and Fessenden J. 2001)

2.7.1. Yağ asitleri

Polar olmayan çözücüler ile yapılan ekstraksiyondan elde edilen toplam yağın sadece küçük bir kısmı, uzun zincirli karboksilik asitlerden oluşmuştur. Biyolojik kökenli

2.7.1.1. Doymuş yağ asitleri

Doymuş yağ asitlerinin yapılarında çift bağ bulunmayıp sadece tekli bağlar bulunmaktadır. Genel formülleri $R - COOH$ 'dır. R, hidrokarbon zinciridir. Doymuş terimi hidrojenle ilişkili olarak kullanılır, karboksilik asit $[-COOH]$ grubundaki karbon dışındaki diğer karbonların olabildiğince çok hidrojenle bağ kurmuş olduğu anlamını taşır. Diğer deyişle, omega (ω) ucundaki karbonun 3 hidrojen vardır (CH_3-), zincirdeki karbonların her birinin ise iki hidrojeni vardır ($-CH_2-$) (Altınışık 2006).



Şekil 2.5. Doymuş Yağ Asidi Yapısı (Altınışık 2006)

Doymuş yağ asitleri düz zincirler oluşturdukları için sıkışık bir şekilde istiflenebilirler. Hayvanların yağ dokuları büyük miktarda uzun zincirli doymuş yağ asitleri içerir. Bitkisel yağlarda doymuş yağ asitlerinden, stearik ($CH_3-(CH_2)_{16}-COOH$) ve palmitik ($CH_3-(CH_2)_{14}-COOH$) bulunur. Doymuş yağ asitlerinin erime ve kaynama noktaları zincir uzunluğu arttıkça artmaktadır (Solomons *et al.* 2002).

Çizelge 2.6. Hayvansal ve Bitkisel Yağlarda Bulunan Başlıca Doymuş Yağ Asitleri (Akdere 2006)

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

Bunlardan en basit doymuş yağ asidi 2 karbona sahip asetik asittir. 2, 3 ve 4 karbonlu yağ asitleri olan asetik asit, propiyonik asit ve bütirik asit' e uçucu yağ asitleri denir.

Çizelge 2.7. Hayvansal Yağda Bulunan Yağ Asitleri ve Oranları (Anonim 2007)

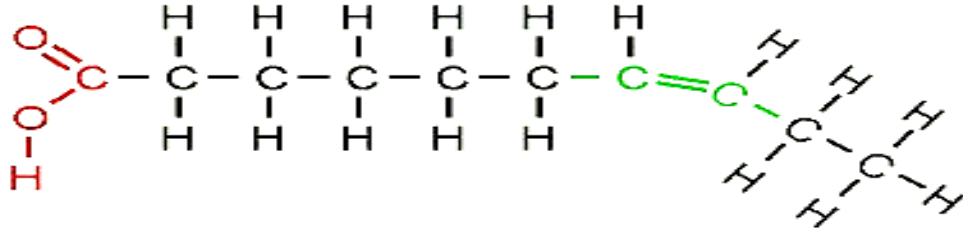
Yağ asitleri	% Oran
Oleik asit	31,9
Miristik asit	19,8
Palmitik asit	15,2
Stearik asit	14,9
Laurik asit	5,8
Bütirik asit	2,9

Çizelge 2.7. Hayvansal Yağda Bulunan Yağ Asitleri ve Oranları (devamı)

Kaproik asit	1,9
Kaprik asit	1,6
Kaprilik asit	0,8
Linoleik asit	0,2
Linolenik asit	0,1

2.7.1.2. Doymamış yağ asitleri

Yağ asitlerinin yapısında bir veya daha fazla alken grubu vardır. Bir alken grubunun iki yanında ona bağlı olan karbon atomları ya cis ya da trans konumda olabilir.

**Şekil 2.6.** Doymamış Yağ Asidi Yapısı (Altınışik 2006)

Cis konumda çift bağlı karbonlara komşu iki karbon, çift bağın aynı tarafındadırlar. Çift bağla birbirine bağlı atomlar bu bağın ekseninde dönmediklerinden, cis izomeri durumunda yağ asidinin zinciri bu noktada bükük olur ve zincirin hareket serbestisi azalır. Karbon zincirindeki bu eğilme, kristal istiflenmeyi doğrudan etkiler ve moleküller arası van der Waals etkileşmesini zayıflatır. Bu yüzden doymamış yağ asitleri düşük erime noktasına sahiptir (Fessenden R and J, 2001).

Trans konumda çift bağlı karbonlara komşu iki karbon çift bağın karşı taraflarında yer alırlar. Bu yüzden zincir fazla eğilmez ve bu tür yağ asitlerinin şekilleri doymuş yağ asitlerine benzerler. Doğada bulunan çoğu doymamış yağ asidinde her bir çift bağın

ardından 3n' sayıda karbon atomu vardır ve bu çift bağlar cis konumludur. Trans konumlu yağ asitlerinin hemen hepsi yapaydırlar (Altınışik 2006).

Çift bağların varlığından dolayı doymamış yağ asitleri doymuş yağ asitlerinden kimyasal olarak daha reaktiftir. Bu reaktivite zincirdeki çift bağ sayısına göre artmaktadır. Tüm doymamış yağ asitleri kuvvetli oksidasyon, polimerizasyon özelliğine sahiptir (Anonim 2007).

Çizelge 2.8. Hayvansal ve Bitkisel Yağlarda Bulunan Başlıca Doymamış Yağ Asitleri (Akdere 2006)

Palmitoleik asit	$C_{16}H_{32}OO_2$	$CH_3(CH_2)_5CH=CH(CH_2)_7COOH$
Oleik asit	$C_{18}H_{34}OO_2$	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$
Linoleik asit	$C_{18}H_{32}OO_2$	$CH_3(CH_2)_4CH=CHCH_2CH=CH(CH_2)_7COOH$
Alfa-Linoleik asit	$C_{18}H_{30}OO_2$	$CH_3CH_2CH=CHCH_2CH=CHCH_2CH=CH(CH_2)_7COOH$
Araşidonik asit	$C_{20}H_{32}OO_2$	$CH_3(CH_2)_4CH=CHCH_2CH=CHCH_2CH=CHCH_2CH=CH(CH_2)_3COOH$

2.8. Biyodizel Üretim Yöntemleri

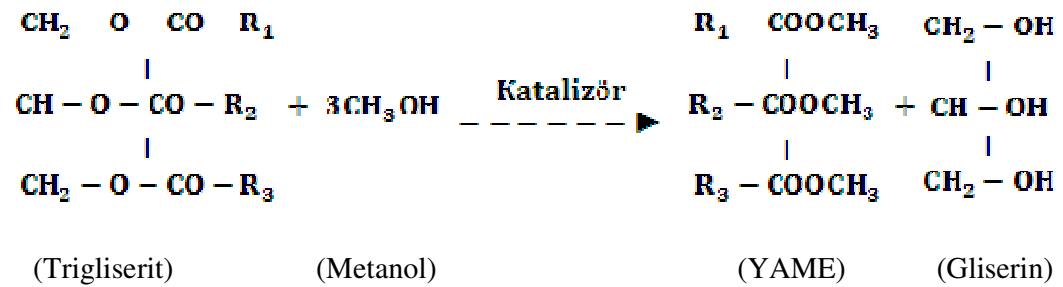
Bitkisel yağların viskozitesi dizel yakıtına göre yaklaşık 10–20 kat daha yüksektir. Bu nedenle silindirlere püskürtülen yakıt, yanma sırasında iyi bir atomizasyon gerçekleştiremez ve bunun sonucunda tam yanma meydana gelmez. Enjektör memelerinde tortu birikimine, yağlama yağının özelliğinin bozulmasına, piston segmanlarında yapışma gibi problemlere neden olur (Ulusoy 2006).

Bu nedenle yüksek viskoziteyi düşürebilmek için seyreltme, piroliz, mikroemülsiyon oluşturma ve transesterifikasyon yöntemleri kullanılır.

Seyreltme yönteminde; bitkisel yağlar belirli oranlarda dizel yakıtına karıştırılarak, mikro emülsiyon oluşturma yönteminde; bitkisel yağlar metanol veya etanol gibi kısa zincirli alkollerle mikro emülsiyon oluşturularak, piroliz yönteminde ise oksijensiz ortamda ısı etkisiyle kimyasal bağların daha küçük moleküller oluşturmak üzere parçalanması işlemiyle viskozite düşürülmektedir (Demirbaş 2003).

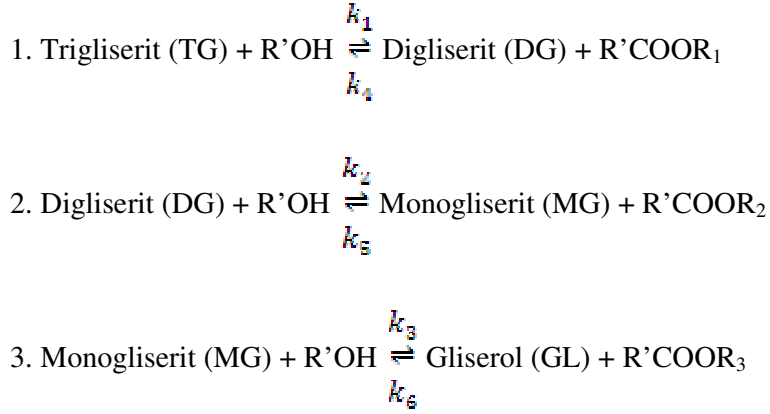
Bitkisel yağların dizel yakıt alternatifi olarak uygunlaştırılmasında izlenen en önemli kimyasal yöntem transesterifikasyon veya diğer adıyla alkoliz reaksiyonudur. Transesterifikasyon, yağın (bitkisel, atık evsel ya da hayvansal) küçük molekül ağırlıklı bir alkol(etanol, metanol vb.) ve katalizörle (alkali, asit, enzimatik katalizörler) gliserin ve yağ asidi esteri oluşturmak üzere reaksiyona girmesidir (Demirbaş 2003).

Literatürde bu işlem alkol olarak metanol kullanıldığında metanoliz, etanol kullanıldığında ise etanoliz olarak adlandırılmıştır.



Şekil 2.7. Transesterifikasyon İşlemi (Felizardo *et al.* 2005)

Bu üretim prosesinde en basit yağ/alkol molar oranı 1:3'dür. Fakat reaksiyon sonrası istenen ürünü elde edebilmek için aşırı alkol kullanılır. Transesterifikasyon reaksiyonu tersinir reaksiyon yapısına sahip olup reaksiyon mekanizması 3 basamaklı düşünülebilir. İlk aşamada trigliseritlerden digliseritler oluşturulur. İkinci aşamada digliseritlerden monogliseritler oluşturulur ve son aşamada monogliseritlerden gliserin üretilir. Bütün bu reaksiyonlarda esterler oluşur. Reaksiyon hızını artırmak için genellikle katalizör kullanılır (Hanna and Ma 1999).



Şekil 2.8. Yağların Alkol ile Ester ve Gliserole Transesterifikasyonu (Hanna and Ma 1999).

Burada R_1 , R_2 , R_3 alkil gruplarını göstermektedir. Saf ester elde etmek kolay değildir. İçerisinde digliserit ve monogliseritler gibi kirlilikler vardır. Bunlar kristallenmeye sebep olarak esterinin düşük sıcaklık özelliklerini gösteren akma ve bulutlanma noktalarını arttırır (Hanna and Ma 1999).

2.8.1. Transesterifikasyon reaksiyonlarını etkileyen parametreler

2.8.1.1. Serbest yağ asidi ve nem etkisi

Genel olarak alkali katalizli esterleşme proseslerinde iyi bir dönüşüm elde edebilmek için serbest yağ asidi miktarı %1'den daha az ve esasen reaksiyona giren tüm reaktantlar susuz olmalıdır. Asit değerinin yüksek olması durumunda bu asitleri nötralize edebilmek için daha fazla alkali katalizör (NaOH ya da KOH) kullanımı gerektirecektir. Su, sabun oluşumuna neden olarak viskozitenin artmasına, gliserolün ayrılması zorluğuna ve katalizörün aktivitesini kaybetmesine neden olmaktadır.

Hayvansal yağların esterleştirilmesinde serbest yağ asidi ve su reaksiyon sistemine negatif etki yapmakta fakat suyun varlığı serbest yağ asidinin varlığına göre daha fazla negatif etki yaratmaktadır, serbest yağ asidi miktarının artmasıyla ürün oluşumunun

azaldığını ve en iyi sonuçları elde edebilmek için serbest yağ asidi içeriğinin %0,5'in altında su içeriğinin ise %0,06'nın altında tutulması gerekmektedir (Hanna and Ma 1998).

Atık kızartma yağlarının esterleştirilmesinde serbest yağ asidinin içeriğinin %1'den daha az su içeriğinin ise %0,3'den az olması gerekmektedir, bu şartlar sağlanmasa da biyodizel ürününün yinede elde edilebilmekte fakat reaksiyon ürünü katalizör deaktivasyonu ve sabun oluşumundan dolayı azalmaktadır (Felizardo *et al.* 2005).

2.8.1.2. Katalizör tipi ve konsantrasyonu

Transesterifikasyon reaksiyonlarında alkali katalizörler, asit katalizörler ve enzimler kullanılmaktadır. Alkali katalizör olarak sodyum hidroksit, potasyum hidroksit, sodyum metoksit, potasyum metoksit, sodyum hidrit, potasyum amid ve potasyum hidrit kullanılmaktadır. Asit katalizörler olarak sülfürik asit, fosforik asit, hidroklorik asit, sülfonik asit kullanılır (Hanna and Ma 1999).

Alkali katalizörler asit katalizörlerden çok daha hızlıdır. Yüksek ürün eldesi için genellikle NaOH, KOH, NaOCH₃, KOCH₃ tercih edilmektedir. Orta katalitik etkiye sahip olan NaOH diğerlerine göre daha ucuzdur ve daha düşük molar kütleyle sahip olmasıyla birlikte daha iyi özelliklere sahip olmasından dolayı endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır (Leung and Guo 2006).

En iyi ürünü elde edebilmek için %1 NaOH ve %1 KOH optimum katalizör konsantrasyonu olarak kabul edilmiştir (Felizardo *et al.* 2005).

Alkali ve asit katalizörler içeren kimyasal katalizli prosesler enzimatik metotla karşılaştırıldığında daha pratiktir. Alkali katalizli proseslerle kısa zaman da yüksek saflıkta biyodizel ürünü elde edilebilmektedir fakat reaktanların saflığına karşı duyarlıdır.

Asit katalizli proseslerde H_2SO_4 'in kullanımıyla yüksek dönüşüm elde edilebilmekte fakat reaksiyon zamanının uzun olduğundan ve asidik etkiden dolayı ekipman fiyatlarını arttırmakta ve katalizörün tekrar kullanılamaması gibi dezavantajlara sahiptir. Onun yerine heterojen asit katalizör gibi davranan Fe_2SO_4 'ün transesterifikasyon prosesinde iyi bir aktiviteye sahip olmasıyla birlikte sistemden kolayca ayrılarak tekrar kullanılabilmekte ve antikorozyon olduğundan dolayı daha ekonomiktir (Wang *et al.* 2006).

2.8.1.3. Alkolün yağa molar oranı ve alkol çeşidi

Biyodizel üretiminde genellikle 1–8 C atomuna sahip monohidrik alifatik alkoller kullanılmaktadır. En yaygın olarak kullanılanları etanol ve metanoldür. Düşük fiyatı, fiziksel ve kimyasal avantajları (kısa zincirli ve polar olması) nedeni ile genellikle metanol kullanılmaktadır. Ayrıca trigliseritlerle çok çabuk reaksiyon verir ve NaOH onun içinde kolayca çözünür. Transesterifikasyon reaksiyonu tersinir olduğundan dolayı dengenin ürünler tarafına kayması için aşırı alkol kullanılmaktadır (Hanna and Ma 1998).

Literatür araştırmalarından çıkarılan genel sonuç ham yağların metanolizinde 6:1 alkol'ün yağa molar oranı maksimum ürün vermiş olup optimum olarak kabul edilmiş ve bu oranın artmasıyla üründe bir artış meydana gelmemektedir.

Alkol oranı kullanılan katalizörle ilişkilendirilebilir. Kullanılan alkali katalizörlerle alkol arasında alkoksit anyonları oluşturulur. Metanolün CH_3O^- , etanolün $C_2H_5O^-$ oluşturulur.

Metoksitin reaktivitesi, etoksitin reaktivitesinden daha yüksektir. Bunun nedeni C zincirinin daha uzun olmasıdır. Polar olmayan yağın, etanol içerisindeki çözünürlüğü metanolden daha yüksektir. Bunun sebebi ise yağın metanole göre daha düşük polariteye sahip olmasıdır. Bu iki alkolün özelliklerinden faydalanmak için metanol/etanol karışımları da kullanılmaktadır (Dalai *et al.* 2007)

2.8.1.4. Reaksiyon süresi ve sıcaklık etkisi

Esterleşme reaksiyonu kullanılan yağa bağlı olarak farklı sıcaklıklarda meydana gelebilir. Sıcaklık, reaksiyon zamanını kısaltır, reaksiyonu hızlandırır ve dönüşümü artırır (Naik and Meher 2006, Ma and Hanna 1999).

Metanolün kaynama noktası 65°C 'dir ve metanoliz reaksiyonları için 55-60°C sıcaklık uygundur. Bu sıcaklığın üzerinde çalışmak reaksiyon sistemine negatif bir etki yapar. Transesterifikasyon reaksiyonu denge reaksiyonu olduğundan dolayı dengeye eriştiğinde artık dönüşüm oranı artmaz ve genellikle dönüşümün tamamlandığından emin olunmak için reaksiyon süresi uzatılır.

Atık kızartma yağları, kızartma işlemi boyunca polimerize olarak yüksek moleküler ağırlığa sahip olurlar ve viskoziteyi artırırlar. Aynı zamanda içerisindeki serbest yağ asidi miktarı artar. Bu nedenle atık kızartma yağları kullanımında reaksiyon sıcaklığının yüksek olması reaksiyon sisteminde pozitif etki yaparak viskoziteyi düşürür ve reaksiyon zamanını kısaltır (Leung and Guo 2006).

2.8.1.5. Karıştırma hızı

Esterleşme reaksiyonlarında karıştırma çok önemlidir. Yağlar, NaOH ve metanol karıştırılamaz. Önce alkol ve katalizör karıştırılır ve daha sonra yağa eklenerek reaksiyon başlatılır. Karıştırma hızları, karışımın başlangıç şartlarını arttırmaktadır (Ma and Hanna 1999)

Hayvansal yağların esterleştirilmesinde, NaOH-CH₃OH karıştırmasız olarak yağa eklendiğinde yağın üzerinde toplanarak iki faz oluşturur. Bu nedenle karıştırılırken yağa, NaOH-CH₃OH eklenerek reaksiyon gerçekleşir. Hayvansal yağın etanolizinde ise başlangıç aşamasında iyi bir karıştırma sağlandıktan sonra reaksiyon boyunca artık karıştırmanın gerekli olmadığı açıklanmıştır (Hanna and Ma 1998).

2.9. Emisyonlar

Taşıtlardaki kirletici emisyonun en büyük kaynağı motor içinde, yanma sonucu oluşan egzoz gazlarıdır. Yanma sonucu oluşan bu egzoz gazlarının içinde hidrokarbonlar (HC), karbon monoksit (CO), azot oksitler (NO_x), kükürt dioksit (SO_2), partiküler (PM), hidroflorik asit (HF) gazları vardır ve egzozdan atmosfere atılmaktadır.

Biyodizelin egzoz emisyon değerleri dizelin emisyon değerlerinden daha düşüktür (Fedai 2006).

Dizel yakıta göre;

Azot oksit emisyonu (NO_x) aracın yaşına ve motorun devir sayısına bağlı olarak % 10–18 azalır ya da artar.

Hidrokarbon (HC) %36,73 daha azdır.

Karbon dioksit (CO_2) emisyonu %80 daha azdır.

Karbon monoksit (CO) emisyonu %46,23 daha azdır.

Kükürt dioksit (SO_x) emisyonu %100 daha azdır.

Partiküler madde (PM) %68 daha azdır.

Toksik karakter gösteren PAH (poli aromatik hidrokarbon) %80, nPAH (nitratlı PAH) ise %90 daha azdır.

Saf biyodizel (B100) ve %20 oranında (B20) biyodizel kullanılması durumunda ortaya çıkabilecek emisyon değerlerinin dizel yakıtlarla karşılaştırmalı değerleri Tablo 2.9'da verilmektedir.

Çizelge 2.9. B100 ve B20 Emisyon Değerleri (Karaosmanoğlu 2007)

Emisyonlar	B100	B20
Yanmamış Hidrokarbonlar	% -93	% -30
Karbon Monoksit	% -50	% -20
Partikül Madde	% -30	% -22
NO _x (Azot Oksitler)	% +13	% +2
Sülfatlar	% -100	% -20
Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar – PAH (Kanserojen Maddeler)	% -80	% -13
nPAH (nitratlı PAH'lar)	% -90	% -50
Hidrokarbonların Ozon Tabakasına Etkisi	% -50	% -10

Ayrıca, biyodizelin sudaki canlılara karşı herhangi bir toksik etkisi yoktur. Buna karşılık 1 litre ham petrol 1 milyon litre içme suyunun kirlenmesine neden olabilmektedir (Ulusoy 2008).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Deneyde Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Yapılan çalışmada ayçiçek yağı ve hayvansal yağ karışımları kullanılarak biyodizel üretimi yapılmıştır. Sıcaklık, katalizör miktarı, yağ/alkol oranı, zaman, karıştırma hızı gibi parametrelerin biyodizel üretimi üzerine etkileri incelenmiştir. Üretim yöntemi olarak baz katalizli transesterifikasyon metodu uygulanmıştır. Baz katalizör olarak NaOH, alkol olarak metil alkol ve yıkama suyu olarak damıtık saf su kullanılmıştır.

Kullanılan hammaddeler ve bu hammaddeler hakkında detaylı bilgi aşağıda verilmiştir.

3.2. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

3.2.1. Ayçiçeği yağı

Çalışmada kullanılan ayçiçek yağı, Marsa Gıdasa Sabancı Gıda San. ve Tic. A.Ş.' de % 100 saf ayçiçek yağının rafine, vintelize ve deodorize edilmesi ile üretilen piyasada satılmakta olan Ona markalı ürünüdür. Yağın 20°C' deki yoğunluğu bir hidrometre yardımıyla 0,921 g/cm³, asitliği 0,045 ve ortalama molekül ağırlığı 988 g/mol olarak ölçülmüştür.



Şekil 3.1. Hayvansal Yağ ve Ayçiçeği Yağı

3.2.2. Hayvansal yağ

Hayvansal yağ lokal bir mezbahadan temin edilmiş olup 65°C’de eritilerek kullanılmıştır. Hidrometre yardımıyla 20°C’ deki yoğunluğu 0,896 g/cm³, asit değeri 2,553 ortalama molekül ağırlığı 877 g/mol olarak ölçülmüştür.

3.2.3. Metanol

Çalışmada kullanılan metanol Merck marka olup $\geq 99,9\%$ saflıktadır. Kullanılan metanolün kimyasal ve fiziksel özellikleri aşağıda verilmiştir.

Çizelge 3.1. Metanolün özellikleri

Kimyasal Formülü	CH ₃ OH
Molekül Ağırlığı	32,04g/mol
Kaynama Noktası	64,5°C (1013hPa)
Erime Noktası	—96°C
Özkütlesi	0,79 g/cm ³ (20°C)
Buhar Basıncı	128 kPa (20°C)
Parlama Noktası	11°C

3.2.4. Sodyum hidroksit

Kullanılan sodyum hidroksit Lach-Ner marka olup özellikleri aşağıda verilmiştir.

Çizelge 3.2. NaOH'in özellikleri

Kimyasal Formülü	NaOH
Molekül Ağırlığı	40,00 g/mol
Kaynama Noktası	1390°C (1663 K)
Erime Noktası	318°C (591 K)
Özkütlesi	2,13 g/cm ³ (20°C)
pH değeri	≈14 (50 g/l, H ₂ O, 20°C)
Suda Çözünürlük	%111

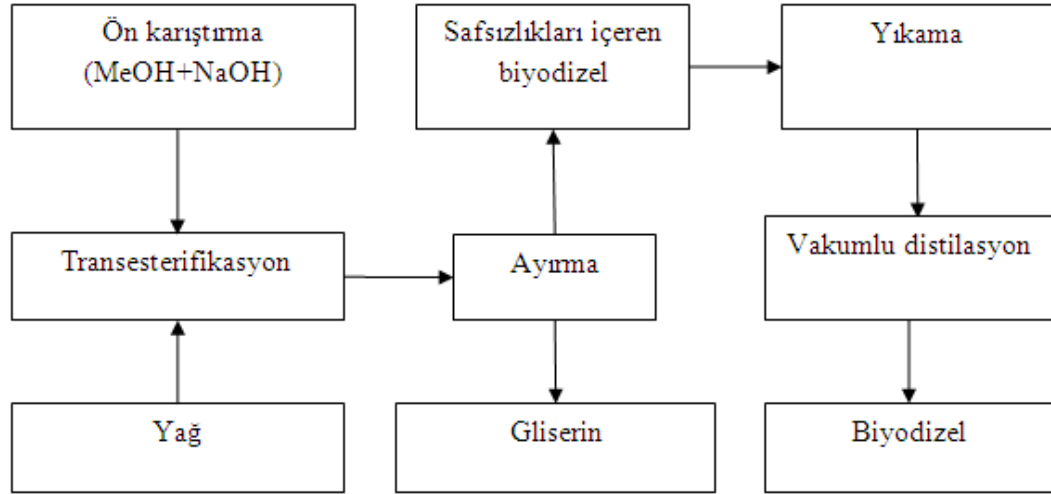
3.3. Deney Düzenegi

Deney düzeneginde 4 boyunlu ceketli reaktör, geri soğutucu, karıştırıcı ve su banyosu kullanılmıştır. Deney düzenegi çeker ocak içine kurulmuştur. Gliserinin ayrılması ve yıkama işlemleri ayırma hunisi ile yapılmış ve metil ester fazının safsızlıklardan arındırılması için döner vakumlu evaporatör kullanılmıştır.

**Şekil 3.2.** Deney Düzenegi

3.4. Deneylerin Yapılışı

Deneyler baz katalizli transesterifikasyon yöntemiyle tamamlanmıştır. Yapılan deneylerin proses akım şeması aşağıdaki gibidir.



Şekil 3.3. Proses Akım Şeması

3.4.1. Yağa yapılan ön işlemler

Karışım deneylerinde hayvansal yağın kullanılabilirliğini sağlamak için 65°C 'ye ısıtılarak eritilmiştir. Ayçiçeği yağı ve hayvansal yağın yoğunlukları, asit değerleri, sabunlaşma sayıları ve ortalama molekül ağırlıkları deney öncesinde hesaplanmıştır.

3.4.2. Metoksit hazırlanması

Parametrelere bağlı olarak karışım deneylerinde katalizör olarak kullanılan NaOH tartılarak metil alkol ile ağız kapalı bir kaptan tamamen çözününceye kadar manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. NaOH higroskopik olduğundan dolayı atmosferik neme karşı çok hızlı bir şekilde tartımları alınıp metanol ile karıştırılmalıdır. CH₃OH ile

NaOH karışımıyla sodyum metoksitler oluşturulmuştur. Bu karışım reaktör içerisindeki reaksiyon sıcaklığına ısıtılmış olan yağa eklenmiştir.

3.4.3. Reaksiyon

İstenilen orandaki yağ reaktöre yerleştirilmiştir. Parametrelere bağlı olarak sıcaklık, karıştırma hızı ayarlanarak sistem hazır hale getirilmiştir. Hazırlanan metoksit yağa eklenmiştir. Karışım deneylerinde hayvansal yağlar kullanıldığından dolayı reaktörde güçlü bir karıştırma işlemi başladıktan sonra metoksitin ilave edilmesi reaksiyonun tamamlanabilmesi için önemli bir faktördür. Deneylerde karıştırma işlemi belirlenen reaksiyon zamanı süresince devam etmiştir.

Reaksiyon başlangıçta bulanık bir renk almıştır. Reaksiyonun ilerlemesiyle metil ester ve gliserin oluşumuyla renk açılmıştır.

3.4.4. Ayırma

Reaksiyon tamamlandıktan sonra reaktör içeriği karışımdan metil ester ve gliserin fazının ayrılması için ayırma hunisine alınmıştır. Önce graviteyle dibe çöken gliserin daha sonra üstte kalan metil ester fazı ayırma hunisinden alınmıştır.



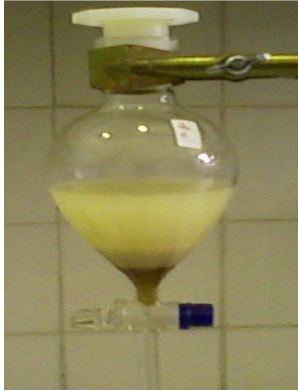
Şekil 3.4. Metil Ester ve Gliserin Faz Ayrımı

3.4.5. Yıkama

Ayrılan metil ester fazının safsızlıklardan arınması için yıkama işlemi uygulanmıştır. İlk yıkama işlemlerinde tannik asit çözeltisi kullanılarak ester fazında kalan katalizör nötrleştirilmiştir.

Karışım deneylerinde 2 yıkama işlemi yapılmış olup bunun ilki yağın %10'u kadar hacminde %0,1 tannik asit çözeltisi ve 50–80°C' de ısıtılmış saf su karışımıyla 10 dakika bekletme süresinde tamamlanmış olup sonraki yıkama işlemi sadece yağın %10'u hacminde 50–80°C' de ısıtılmış saf su ile 10 dakikada tamamlanmıştır.

İlk yıkamalarda asit kullanıldığından çalkalama sonrasında yeşilimsi bir renk oluşmaktadır. Yıkama işlemleri genel olarak temiz yıkama suyu elde edilene kadar yapılmıştır.



Şekil 3.5. İlk Yıkama İşlemi

3.4.6. Metil ester fazındaki metanol ve suyun uzaklaştırılması

Yıkama işlemi tamamlanmış olan metil ester fazından reaksiyona girmeyen metanol ve içerisindeki suyun uzaklaştırılması vakumlu döner evaporatör ile gerçekleştirilmiştir.

Çalışmalarından elde edilen metil esterler 80°C’ de 30 dakika evaporatörde saflaştırma işlemine tabi tutulmuştur. İşlem öncesi bulanık olan renk evaporasyondan sonra saydam hale dönüşmüştür.



Şekil 3.6. Vakumlu Döner Evaporatör



a

b

Şekil 3.7. a) Evaporatörden Geçmemiş Metil Ester **b)** Evaporatörden Geçmiş Metil Ester

3.5. Biyodizel Performans Deneyleri

3.5.1. Yağ asitlerinin belirlenmesi

Üretilen numunelerin yağ asitlerinin belirlenmesi Agilent Technologies 6890N MS marka gaz kromatografi cihazı ile tayin edilmiştir. 0,15–0,20 g deney numunesi üzerine 5mL 0,5 N metanolik NaOH çözeltisi ilave edilerek geri soğutucuya bağlanmıştır. Kaynayan su banyosu üzerinde 10 dakika tutularak sabunlaşma sağlanmıştır. Soğutucunun üzerinden 5mL BF₃-metanol reaktifi aktarılarak 2 dakika daha kaynatılmıştır. Yine soğutucu üzerinden 5 mL heptan aktarılarak 1 dakika daha kaynatılmış ve su banyosundan alınarak soğutulmuştur. 25 mL'ye doymuş sodyum klorür çözeltisi ile tamamlanarak çalkalanmıştır. Faz ayırımından sonra üstteki heptan fazından 1 mL kadar çekilerek örnek kabına yerleştirilmiştir. Kalmış olabilecek muhtemel suyu tutması için birkaç kristal sodyum sülfat ilave edilip GC' ye verilmiştir. Cihaz pikler arasında integrasyon yaparak yağ asit türlerini ve % miktarlarını hesaplar.



Şekil 3.8. Yağ Asidi İçin Kullanılan Gaz Kromatografi Cihazı

3.5.2. Akma ve bulutlanma noktası

Numunelerin akma ve bulutlanma noktalarının tespiti için İzmir Teknik Kimya akma-bulutlanma cihazı kullanılmıştır. Numune cihaz tüpüne alınarak tüpün ağzı kapanacak şekilde mantar tıpa ve üzerine mikro termometre yerleştirilmiştir. Hava akımıyla düşük sıcaklıklara kadar soğutma yapabilen cihazın numune bölmesine tüp yerleştirilmiştir. Numune tüpü ara ara cihazdan çıkarılıp gözlemlenerek ilk kristal bulutunun oluştuğu sıcaklık değeri bulutlanma noktası olarak alınmıştır. Numune akıcılığını kaybettikten sonra çıkarılmış ve hafif eğimli tutularak akmaya başladığı sıcaklık değeri akma noktası olarak kaydedilmiştir.



Şekil 3.9. Akma-Bulutlanma Noktası Cihazı

3.5.3. Soğuk filtre tıkanma noktası

Numunelerin soğukta filtre tıkanma noktası tayinleri DL FPP 5Gs cihazı kullanılarak yapılmıştır. Numune kabı cihazın haznesine yerleştirilir. Cihaz, numuneyi 10°C' den

başlayarak 1°C aralıklarla soğutarak filtrelerden geçirir ve filtreden geçemediği sıcaklık değeri soğuk filtre tıkanma noktası olarak gösterilir.



Şekil 3.10. Soğuk filtre tıkanma noktası cihazı

3.5.4. Kinematik viskozite

Metil ester numunelerinin viskoziteleri TICO GMBH Technical Saybold viskozimetresi ile ölçülmüştür. Viskozimetre haznesine deney numunesi konularak 40°C'ye ısıtılmıştır. Belli hacimdeki numunenin kaptan boşalma süresi kaydedilmiştir. Bulunan bu değer viskozite çevrim tablosundan kinematik viskoziteye mm²/s olarak çevrilmiştir.



Şekil 3.11. Saybolt Viskozimetresi

3.5.5. Parlama noktası

Parlama noktasının belirlenmesi için kullanılacak kabın haznesi işaret çizgisine kadar numune ile doldurulmuş ve ayarlanan sıcaklık ayarında ısıtılmaya başlanmıştır. Isıtılan numunenin sıcaklığı sürekli kontrol edilerek, sistemde ani olarak ortaya çıkan mavi kıvılcım görülene kadar yakıtı değmeyecek şekilde yakıt yüzeyine alev tutulmuştur. Kıvılcımın görüldüğü sıcaklık parlama noktası olarak kaydedilmiştir.



Şekil 3.12. Parlama Noktası Cihazı

3.5.6. Isıl değeri

Metil ester numunelerinin ısı değeri IKA C4000 adiabatik kalorimetre cihazında test edilmiştir. Cihaz kabına alınan 0,05g numune kalori bombasına yerleştirilmiştir. Kalori bombasına oksijen verilerek ağzı sıkıca kapatılmış ve 24°C’ de suyla dolu olan cihaz haznesine yerleştirilerek çalıştırılmıştır. Cihaz denge durumuna geldiğindeki sıcaklık değeri T1 olarak kaydedilmiş ve ateşleme düğmesine basılarak sıcaklığın sabit duruma gelmesi beklenmiştir. Bu sıcaklık değeri T2 olarak kaydedilmiş ve aşağıdaki formüle göre alt ısı değeri hesaplanmıştır.

$$\text{Alt ısı değeri(cal)} = \frac{[(T2 - T1) * 9100 - 75]}{m * 4,18}$$

m = Numune miktarı (gram)

9100 = Isı sığası

75 = Telin yanması sonucu açığa çıkan enerji

1 cal = 4,18 joule



Şekil 3.13. Kalorimetre

3.5.7. % Kükürt (S)

Numunelerin içerdiği kükürt miktarları % cinsinden ELTRA CS-500 cihazında ölçülmüştür. Cihazın özel küvetlerine 0,05g numune yerleştirilir. Cihazın fırın sıcaklığı 1300°C' ye getirilerek sisteme oksijen verilir ve cihaz aktif hale geldiğinde fırın haznesine numune küveti yerleştirilerek ölçüm yapılır. Her numunenin 3 ölçümü yapılmış ve ortalaması alınmıştır.



Şekil 3.14. Kükürt tayin Cihazı

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Hayvansal yağ ve ayçiçek yağı Çizelge 4.1.'de gösterilen oranlarda harmanlanmış karışımları belirli reaksiyon şartları altında biyodizel üretiminde kullanılmıştır.

Bu parametreler ve karışımlar sonucu elde edilen biyodizelin, soğuk akış özelliklerini belirleyen akma noktası, bulutlanma noktası ve soğuk filtre tıkanma noktası, viskozitesi ile parlama noktası, ısı değeri, içerdiği kükürt miktarları, su muhtevası ve yoğunluğu analiz edilmiştir.

Transesterifikasyon reaksiyonlarında kullanılan bitkisel ve hayvansal yağlarda su içeriğinin $\leq 0,06\%$ ve asit değerinin $> 0,5\%$ olması durumunda alkali katalizli esterleşme için uygundur. (Ma *et al.* 1999). Alkali katalizli esterleşme reaksiyonlarında serbest yağ asidinin yüksek olması durumunda yağ asitleri reaksiyon boyunca katalizörle reaksiyona girerek sabunlaşmaya neden olarak daha uzun bir üretim prosesine sebep olmaktadır (Naik *et al.* 2006). Serbest yağ asidi ve su içeriğinin fazla olması durumunda alkali katalizli esterleşme işleminden önce asit katalizörlerle ön işlem yapılmaktadır. Serbest yağ asidinin yüksek olması durumunda atık yağa belirli miktarda saf yağ karıştırılmasıyla tek adımda alkali katalizli esterleşme yapılabilir (Leung *et al.* 2006).

Deneyler 150g. yağ numunesi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kullanılan katalizör miktarı yağ ağırlığı üzerinden hesaplanmıştır.

Ayçiçek yağında literatürde geçen serbest yağ asidi oranı alkali katalizli esterleşme için uygun iken hayvansal yağın asit değeri yüksektir. Saf ayçiçek yağı %20 artan oranlarla hayvansal yağla karıştırılmış ve her iki tür deneyler içinde alkali katalizli transesterifikasyon reaksiyonu uygulanmıştır. Çalışmalarda daha ucuz ve metanol içerisinde kolay çözünmesi nedeniyle NaOH katalizörü kullanılmıştır.

Transesterifikasyon reaksiyonlarında genellikle alkol olarak etanol ve metanol kullanılmaktadır. Katalizör ve alkol arasında alkoksit anyonları oluşturulur. Metoksitin reaktivitesi etoksit anyonlardan daha fazladır (Dalai *et al.* 2007). Bu sebeple tüm deneylerde alkol olarak metanol kullanılmıştır. Deneylerde sabit tutulan parametre seviyeleri daha önceki çalışmalardan yararlanarak ve ön denemeler sonucu belirlenmiştir.

Aşağıdaki çizelge ve şekillerde geçen HY terimi hayvansal yağı, AY sembolü ise ayçiçeği yağını ifade etmektedir.

Çizelge 4.1. HY+AY Karışım Deneylerinin Reaksiyon Şartları

Karışım oranları	Reaksiyon şartları
%100 HY	60 dakika 60°C sıcaklık 600 rpm karıştırma hızı 6/1 metanol yağ oranı %1 katalizör miktarı (NaOH)
%80 HY + %20 AY	
%60 HY + %40 AY	
%40 HY + %60 AY	
%20 HY + %80 AY	
%100 AY	

Çizelge 4.2. Ayçiçeği Yağının İçerdiği Yağ Asitleri ve Miktarları

	% Yağ asidi
C16:0	6,28402
C18:0	3,27389
C18:1n9c	20,54780
C18:2n6t	0,69579
C18:2n6c	67,55717
C18:3n3	0,09558
C20:0	0,22082

Çizelge 4.2. Ayçiçeği Yağının İçerdiği Yağ Asitleri ve Miktarları (devamı)

C20:1	0,14089
C22:0	0,58484
C24:0	0,19277

Çizelge 4.3. EN 14214 Standardına Göre Yoğunluk ve Su

EN 14214		
Özellik	En az	En çok
Yoğunluk 15°C (kg/m³)	860	900
Su (mg/kg)	-	500

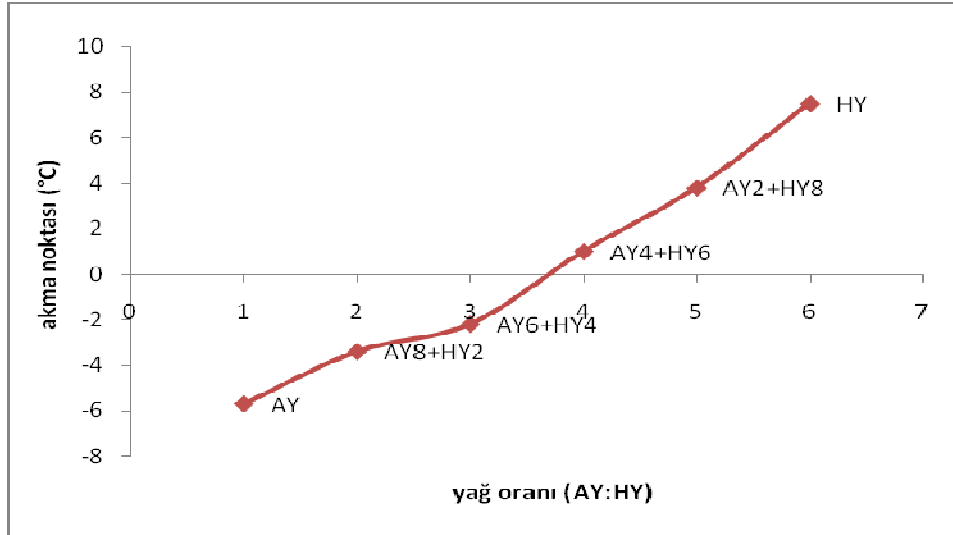
Çizelge 4.4. Hayvansal Yağın İçerdiği Yağ Asidi Miktarları

	% Yağ asidi
C14:0	2,27392
C14:1	0,19967
C15:0	0,92951
C16:0	19,13533
C16:1	2,54282
C17:0	2,19471
C18:0	13,34234
C18:1n9c	40,45519
C18:2n6t	1,50807
C18:2n6c	2,57131
C18:3n3	1,68462
C20:0	0,16825

Ayçiçeği yağı ve hayvansal yağ karışımlarıyla yapılan tüm biyodizel çalışmalarının yoğunluğu $875\text{--}889\text{ kg/m}^3$ ve su muhtevası $110\text{--}340\text{ mg/kg}$ aralığında olup istenen standart değerlerini karşılamaktadır.

4.1. Karışım Oranlarının Akma Noktası Üzerine Etkisi

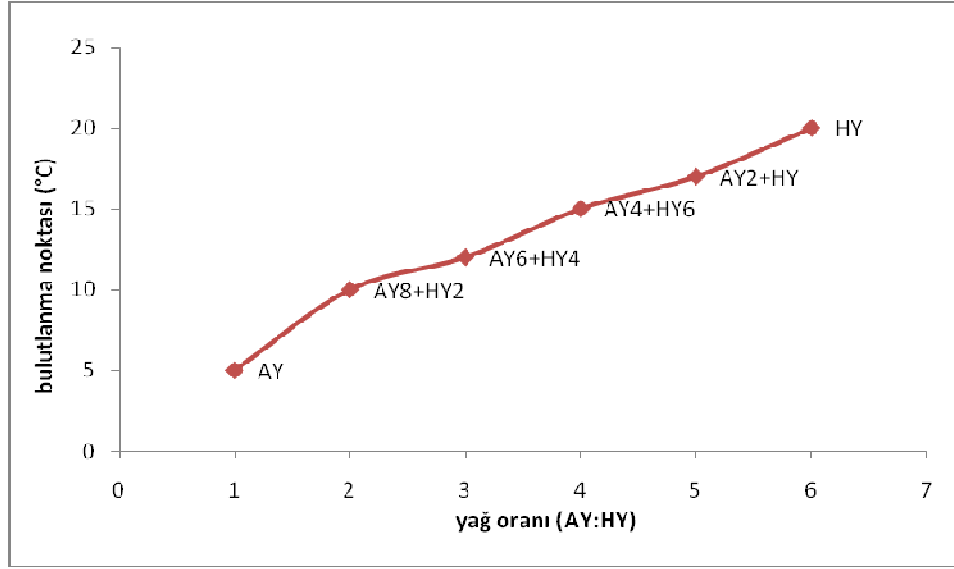
Şekil 4.1'den görüleceği gibi karışımdaki hayvansal yağ (HY) oranı artıp ayçiçeği yağı (AY) oranı azaldıkça akma noktası yükselmektedir. İç yağının donma noktasının yüksekliği dikkate alındığında bu beklenen bir durumdur.



Şekil 4.1. Karışım Oranlarının Akma Noktası Üzerine Etkisi

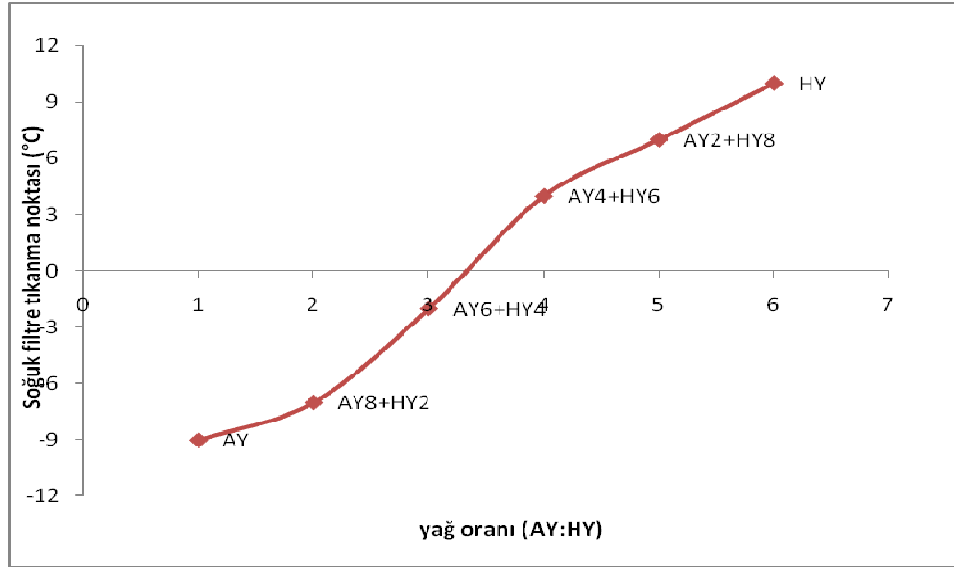
4.2. Karışım Oranlarının Bulutlanma Noktası Üzerine Etkisi

Akma noktasında olduğu gibi bulutlanma noktasında da hayvansal yağ oranı arttıkça bulutlanma noktasının arttığı gözlenmektedir. Doymamış esterlere göre doymuş esterlerin moleküller arası etkileşimleri daha güçlü olduğundan daha yüksek sıcaklıklarda kristallenmesi beklenen bir durumdur.



Şekil 4.2. Karışım Oranlarının Bulutlanma Noktası Üzerine Etkisi

4.3. Karışım Oranlarının Soğuk Filtre Tıkanma Noktası Üzerine Etkisi



Şekil 4.3. Karışım Oranlarının Soğuk Filtre Tıkanma Noktası Üzerine Etkisi

Şekil 4.3.'e bakıldığında soğuk filtre tıkanma noktasının karışımdaki hayvansal yağ miktarının artmasıyla artış gösterdiği görülmektedir. Bu da hayvansal yağın sahip olduğu yüksek donma noktasına bağlı bir durum olarak görülmektedir.

4.4. Karışım Oranlarının % Kükürt Miktarına Etkisi

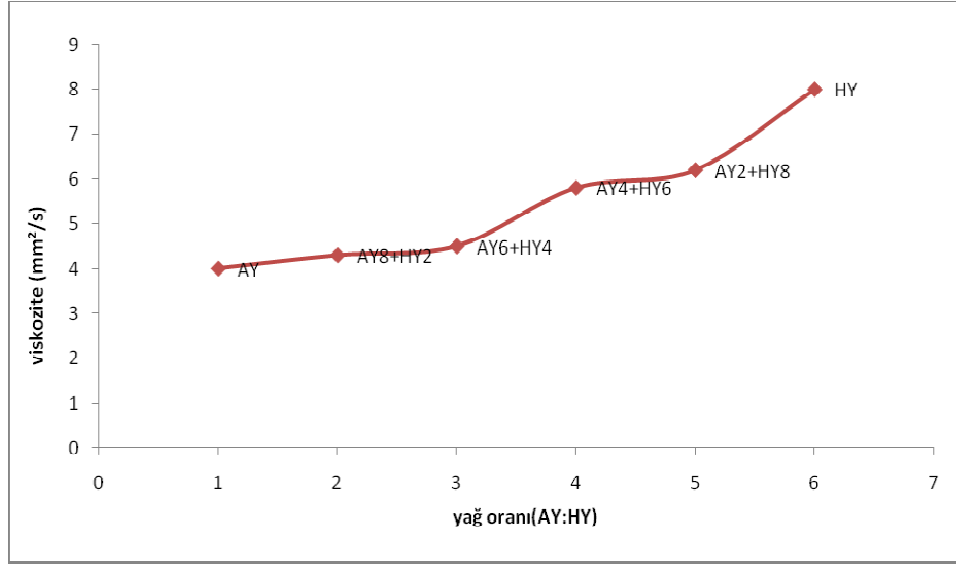
Şekil 4.4'den görüleceği gibi yine benzer şekilde iç yağı oranı arttıkça üretilen biyodizel nümunesindeki kükürt yüzdesi artmaktadır. Bu durum hayvansal yağdaki kükürtlü bileşiklerin oranının daha yüksek olduğunu açıkça göstermektedir. Ancak %100 hayvansal yağdan elde edilen biyodizelde dahi kükürt oranı %0,03'ü geçmemektedir.



Şekil 4.4. Karışım Oranlarının % Kükürt Miktarına Etkisi

4.5. Karışım Oranlarının Viskozite Üzerine Etkisi

Şekil 4.5'e bakıldığında viskozite değerlerinin karışımdaki hayvansal yağ miktarının artmasıyla arttığı görülmektedir. %100 HY, %80HY+%20AY ve %60 HY+%40 AY oranları ile yapılan denemelerde elde edilen biyodizel örneklerinin viskozite değerleri EN 14214 standartlarının üstünde kalmış olup diğer karışımlar için bu standartlara uygundur.

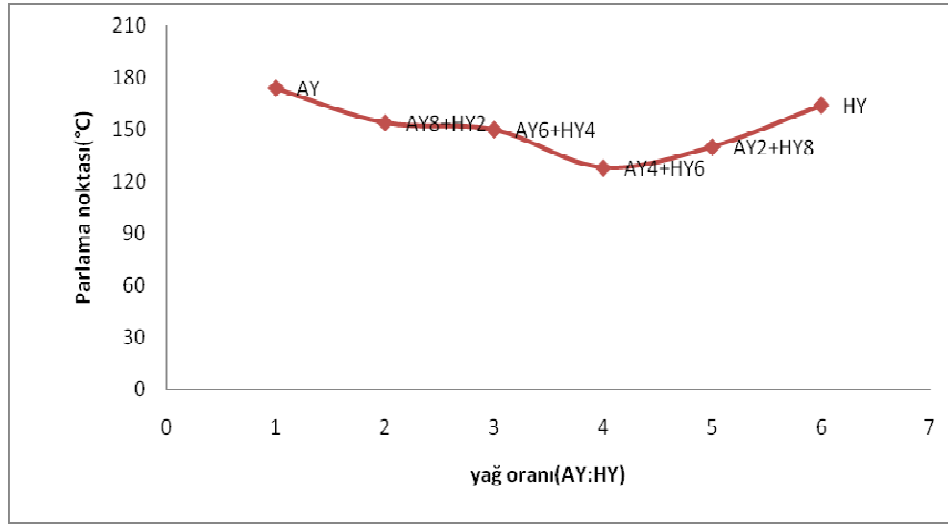


Şekil 4.5. Karışım Oranlarının Viskozite Üzerine Etkisi

Bu çalışmalar sonucunda elde edilen ürünlerin düşük sıcaklık özellikleri incelendiğinde karışımda hayvansal yağ oranının artması negatif etki yaparak akma, bulutlanma ve soğuk filtre özelliklerinin, % kükürt içeriğinin, viskozite değerlerinin artmasına neden olmuştur.

4.6. Karışım Oranlarının Parlama Noktası Üzerine Etkisi

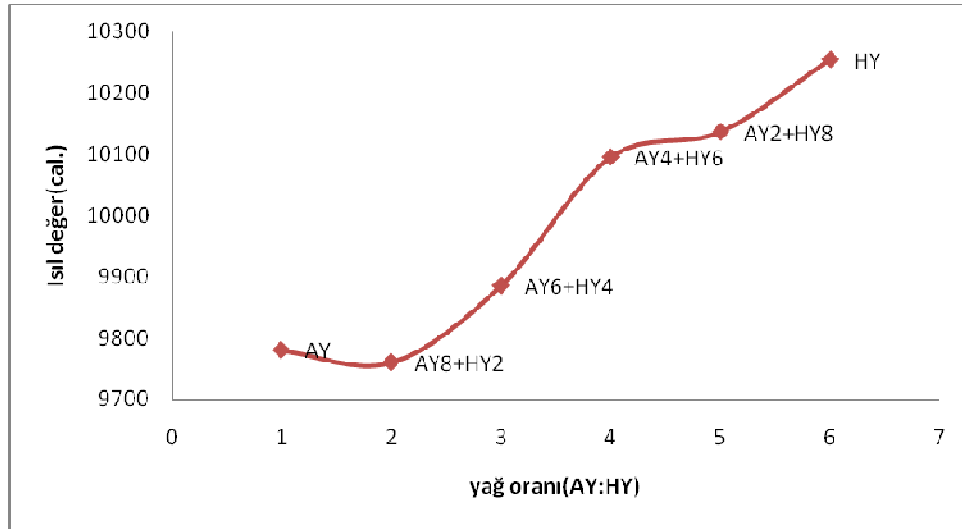
Şekil 4.6'dan görüleceği gibi hayvansal yağ oranı arttıkça yakıtın parlama noktası önce azalmakta sonra tekrar artış göstermektedir. Saf ayçiçeği yağı ve saf hayvansal yağda parlama noktaları maksimum iken karışımlar için düşmektedir. Şekil 4.6'ya bakıldığında parlamanın tüm karışım oranlarının parlama noktalarının 128°C üzerinde olduğu görülmektedir. %100 Ayçiçek yağının parlama noktası 174°C olup %100 hayvansal yağın parlama noktası 164°C olarak ölçülmüştür. Her karışım oranı için bu çalışmalarda elde edilen biyodizelin parlama noktasının petrol esaslı dizelden oldukça yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 4.6. Karışım Oranlarının Parlama Noktası Üzerine Etkisi

4.7. Karışım Oranlarının Isıl Değere Etkisi

Yukarıdaki parametrelerin aksine hayvansal yağ oranındaki artış ısıl değere iyileşmeye sebep olmaktadır.



Şekil 4.7. Karışım Oranlarının Isıl Değere Etkisi

5. SONUÇ

Küresel iklim değışikliği, petrol kaynaklarının giderek azalması, petrol fiyatlarındaki artış ve artan nüfusa paralel olarak artan enerji ihtiyacı ülkeleri alternatif enerji kaynakları üzerinde arayışlara sevk etmiştir. Alternatif enerji kaynakları arasında yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları arasında en büyük teknik potansiyele biyokütle enerjisi sahiptir. Biyokütle kaynaklarından sıvı yakıt üretilmesi konusunda dizel motorlarda yakıt olarak kullanılma potansiyelleri nedeni ile çalışmalar bitkisel yağlar ve bunların türevleri üzerinde yoğunlaşmaktadır. Saf olarak kullanılabileceği gibi dizel ile karıştırılarakda kullanılabilen en önemli alternatif yakıt biyodizeldir.

Biyodizel üretiminde bitkisel yağlar, atık bitkisel ve hayvansal yağlar kullanılmaktadır. Bitkisel ve hayvansal atık yağlar geri kazanılması gereken önemli bir kaynaktır. Türkiye'de her yıl yaklaşık 1,5 milyon ton bitkisel yağ tüketilmektedir. Türkiye'de yaklaşık olarak 300,000 ton/yıl bitkisel ve hayvansal atık yağ oluşmaktadır. Bir litre atık yağdan bir litre biyodizel üretilebildiğine göre atık hayvansal ve bitkisel yağların değerlendirilmesi daha temiz bir çevrenin ve daha ekonomik bir yakıtın elde edilmesine imkan sağlayacaktır.

Ham yemeklik bitkisel yağların biyodizel üretiminde kullanılması Türkiye gibi gıda için gerekli olan yağı dahi ithal etmek durumunda olan ülkelerde haklı olarak yemeklik yağ sıkıntısına yol açacağı şeklinde itirazlarla karşılaşmaktadır. Diğer taraftan özellikle son yıllarda giderek artan bitkisel yağ fiyatları bitkisel yağların biyodizel üretiminde kullanılmasını giderek zorlaştırmaktadır. Gıda sektöründe çok tüketilmeyen ve genellikle daha bitkisel yağlardan daha ucuz olan hayvansal yağların biyodizel üretiminde bitkisel yağlarla karıştırılarak kullanılması hem bitkisel yağların daha az tüketilmesine hem de hayvansal yağların daha verimli kullanılmasına imkan sağlayacaktır.

Bu çalışmada Türkiye'de en çok yetiştirilmekte olan yağlı tohum bitkisi olan ayçiçek yağı ile daha ucuz olarak temin edilebilen ancak bazı olumsuz yakıt özelliklerinden

dolayı biyodizel üretiminde çok tercih edilmeyen iç yağı karışımları kullanılarak biyodizel üretimi yapılmıştır. Elde edilen biyodizelin standartlara uygunluğu araştırılmıştır.

Bu çalışmada %100 HY, %80 HY+%20AY, %60 HY+%40AY, %40 HY+%60AY, %20 HY+%80AY ve %100 AY olmak üzere bu altı çalışmanın akma noktası, bulutlanma noktası, soğuk filtre tıkanma noktası, ısı değeri, %S içeriği, parlama noktası, viskozitesi, yoğunluğu ve su muhtevası analizleri ile değerlendirilmiştir. En iyi karışım oranı %60 AY+%40 HY olarak bulunmuştur. Bu karışım sonucunda elde edilen metil esterin akma noktası -2,2°C, bulutlanma noktası 12°C, soğuk filtre tıkanma noktası -2°C, parlama noktası 150°C, viskozitesi 4,5 mm²/s, ısı değeri 9885 cal., %S içeriği 0,0156, yoğunluğu 0,883 kg/m³ ve su muhtevası 110mg/kg olarak ölçülmüştür. Bu değerlerin tamamı EN14214 standartlarını karşılamaktadır. Bu koşullarda ayçiçeği yağı ve hayvansal yağ karışımlarından üretilen biyodizelin saf olarak yada dizel yakıtla belli oranlarda karıştırılarak, dizel yakıt yerine dizel motorlu araçlarda kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

- Akdere, Y., 2006. Soya yağı metil esterinin dizel motorlarda yakıt olarak kullanımının deneysel olarak araştırılması. Y.Lisans Tezi, Balıkesir üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir
- Akyarlı, A., Alpaslan N., Çiçek T., Diktaş E., Elmacı Y., Karagözlü C., Öztüre N., Sayın R., Sezerman U., Sındır K., Sipahi D., Şahin M. O., 2004. Biyodizel yakıtın uluslar arası standartlarda üretilmesi. Bioenerji sempozyumu, İzmir.
- Altın, R., Çetinkaya S., Yücesu H.S., 2001. The potential of using vegetable oil fuels as fuel for diesel engines. *Energy Conversion&Management*, 42, 529–538
- Altınışik, M., 2006. Lipidlerin yapısal ve işlevsel özellikleri 2. Adnan Menderes Üniversitesi Tıp Fakültesi Biyokimya Anabilim dalı, <http://www.mustafaaltinisik.org.uk/67-1-2-01.ppt> (25.04.2008)
- Al-Jarrah, M. M., 2004. Experimental studyon eveluation and optimization of conversion of waste animal fat into biodiesel. *Energy Conversion&Management*, 45, 2697–2711
- Al-Widyan, M. I. and Al-Shyoukh A. O., 2002. Experimental evaluation of the transesterification of waste palm oil into biodiesel, *Bioresource Technology*, 85, 253–256
- Al-Widyan, M. İ., Tashtoush G., Abu-Qudais M., 2002. Utilization of ethyl ester of waste vegetable oils as fuel in diesel engines. *Fuel Processing Technology*, 76, 91– 103
- Anonim, 2006. TMMOB Petrol yasa tasarısı paneli, Türkiye mühendis ve mimarlar odası birliği, Ankara. <http://www.tmmob.org.tr> (15.01.2008)
- Anonim, 2006. TMMOB Enerji raporu, <http://www.tmmob.org.tr> (17.12.2007)
- Anonim, 2007. Türkiye’deki dizel araç kullanım oranları. Türkiye İstatistik Kurumu, <http://www.tuik.gov.tr> (06.02.2008)
- Anonim, 2006. Enerji tarımı. Kobifinans dergisi 12.sayı, <http://www.kobifinans.com.tr/tr/icerik.php?Article=12680&Where=dergi&Category=011302> (15.03.2008)
- Anonim, 2008. Biyodizel. Alternatif enerji ve biyodizel üreticileri birliği, <http://www.albiyobir.org.tr/biyodizel.htm> (10.05.2008)
- Anonim, 2008. Enerji kaynakları ve enerjinin etkin kullanımı: ‘enerji verimliliği’ paneli. Elektrik-eloktronik mühendisleri odası, Adana. <http://www.emo.org.tr> (05.06.2008)

- Anonim, 2008. Biyodizel. Elektrik işleri etüt idaresi genel müdürlüğü, http://www.eie.gov.tr/biyodizel/index_biyodizel.html (08.05.2008)
- Anonymous, 2008. Technical Details & Standards. UK Biodiesel filling stations, <http://www.biodieselfillingstations.co.uk/approvals.htm> (06.04.2008)
- Anonymous, 2008. 2008 Production Capacity. European Biodiesel Board. <http://www.ebb-eu.org/stats.php> (06.04.2008)
- Antolin, G., Tınaut F. V., Briceno Y., Castano V., Perez C., Ramirez A. I., 2002. Optimization of biodiesel production by sunflower oil transesterification. *Bioresource Technology*, 83, 111–114
- Artukoğlu, B., D., 2006. Hayvansal atık yağlardan biyodizel üretimi ve özelliklerinin geliştirilmesi. Y.Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara
- Barnwal, B. K. and Sharma M. P., 2005. Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 9, 363–378
- Berrios, M., Siles J., Martin M. A, Martin A., 2007. A kinetic study of the esterification of free fatty acids(FFA) in sunflower oil. *Fuel*, xxx, xxx-xxx
- Canaira, L., Alcantara R., Amores J., Fidelgo E., Franco M. J., Navarro A., 2000. Catalytic production of biodiesel from soy-bean oil, used frying oil and tallow. *Biomass&Bioenergy*, 18, 515–527
- Chongkhong, S., Tongurai C., Chetpattananondh P., Bunyakan C., 2007. Biodiesel production by esterification of palm fatty acid distillate. *Biomass & Bioenergy*, 31, 563–568
- Cvengros, J. and Cvengros Z., 2004. Used frying oils and fats and their utilization in the production of methyl esters of higher fatty acids. 27, 173–181
- Çetinkaya, M., Karaosmanoğlu F., 2004. Optimization of base-catalyzed transesterification reaction of used cooking oil. *Energy&Fuels*, 18, 1888–1895
- Dalai, A. K., İssariyakul T., Kulkarni M. G., Bakhshi N. N., 2007. Production of Biodiesel from waste fryer Grease using mixed methanol/ethanol system. *Fuel Processing Technology*, 88, 429–436
- Dalai, A. K., Kulkarni Mangesh G., Bakhshi N. N., 2007. Transesterification of canola oil mixed methanol /ethanol system and use of esters as lubricity additive. *Bioresource Technology*, 98, 2027–2033
- Dalai, A. K., Issariyakul T., Kulkarni M.G., Meher L. C. and Bakhshi N., 2007. Biodiesel production from mixtures of canola oil and used cooking oil. 29th Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals, USA

- Dalai, A. K. and Kulkarni M. G. 2006. Waste cooking oil-An economical source for Biodiesel: A review. *Ind Eng.Chem.Res.* 45, 2901–2913
- Demirbaş, A., 2001. Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol. *Energy Conversion*, 16–20
- Demirbaş, A., 2001. Yields of hydrogen-rich gaseous products via pyrolysis from selected biomass samples. *Fuel*, 80, 1885–1891
- Demirbaş, A., 2003. Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods:a survey. *Energy Conversion&Management*, 44, 2093–2109
- Demirbaş, A., 2008. Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats. *Energy Conversion & Management*, 49, 125–130
- Demirbaş, A., 2006, Biodiesel production via non-catalytic SCF method and Biodiesel fuel characteristics. *Energy Conversion&Management*, 47, 2271–2282
- Eliçin, A. K. and Erdoğan D. , 2007. Fındık yağı metil ve etil esteri ile diesel yakıtı karışımlarının küçük güçlü bir diesel motorda yakıt olarak kullanım olanaklarının belirlenmesi. *Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi, Tarım bilimleri dergisi*, 13(2), 137-146
- Ellis, N., Guan F., Chen T., Poon C., 2007. Monitoring biodiesel production(transesterification) using in situ viscometer. *Chemical Engineering Journal*, xxx, xxx-xxx
- Fedai, Ö., 2006. Transesterifikasyon ile kanola yağı metil esteri sentezinin optimizasyonu. *Y.Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara*
- Felizardo, P., Joana Neiva Correia M., Raposo I., Mendes J. F., Berkemeier R., Bordado J. M., 2005. Production of Biodiesel from waste frying oils. *Waste Management*, xxx, xxx-xxx
- Fessenden, R. J. and Fessenden J.S., 2001. Lipidler. *Organik Kimya*, Ed: Uyar T. Güneş Kitapevi, Ankara, 961-971
- Fukuda, H., Kondo A., Noda H., 2001. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 92(5), 405–416
- Gerpen, V., Monyem A., H.J., 2001. The effect of biodiesel oxidation on engine performance and emissions, *Biomass & Bioenergy*, 20, 317-325
- Gerpen, J. V., 2005. Biodiesel processing and production, *Fuel Processing Technology*, 86, 1097-1107

- Gürü, M., Keskin A., Altıparmak D., 2007. Dizel yakıtla tall yağının %90'lık karışımıyla alternatif yakıt olarak biyodizel yakıtının incelenmesi, Gazi Üniversitesi .Müh. Mim. Fak. Dergisi, 22(1), 57–63
- Hacıkadıroğlu, H., 2007. Bitkisel yağ esterleri- Motorin karışımının motor performansı ve emisyonlarına etkisi. Y.Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- Hanna, M. A., Ma F., Clements L.D., 1998. Biodiesel fuel from animal fat. Ancillary studies on Transesterification of beef tallow. Ind Eng.Chem.Res., 37, 3768-3771
- Hanna, M. A., Ma F., Clements L.D., 1999. The effect of mixing on Transesterification of beef tallow.Bioresource Technology, 69, 289-293
- Hénard, M., C., Audran, X., 2003. France agricultural situation french biofuel situation, Paris
- Karaosmanoğlu, F., Kurt G., Özaktaş T., 2000. Long term CI engine test of sunflower oil. Renewable Energy, 19, 219–221
- Karaosmanoglu, F., 2002 . Türkiye için çevre dostu-yenilenebilir bir yakıt adayı: biyomotorin. Ekojenerasyon Dünyası-Kojenerasyon Dergisi, ICC1 2002 Özel Sayısı,İstanbul, 10, 50-56
- Karaosmanoğlu, F., 2007. Biyomotorin ve Türkiye, Biyomotorin-biodisel, <http://www.biyomotorin-biodiesel.com/biomoto.html>, (25.12.2007)
- Kerschbaum, S., Rinke G., 2004. Measurement of the temperature depent viscosity of biodiesel fuels. Fuel, 83, 287–291
- Knothe, G., 2005. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. Fuel Processing Technology, 86, 1059–1070
- Knothe, G., Sharp C. A., Ryan W., 2006. Exhaust emissions of biodiesel, petrodiesel, neat methyl esters, and alkanes in a new technology engine. Energy & Fuels, 20, 403–408
- Kontominas, M. G., Georgogianni K. G., Pomonis P. J., Avlonitis D., Gergis V., 2007. Conventional and in situ transesterification of sunflower seed oil for the production of biodiesel. Fuel Processing Technology, (7), 02252
- Körbitz, W., 2002. New trends in developing biodiesel world-wide, evaluating & exploiting the commercial uses of ethanol, Fuel Alcohol & Biodiesel, Singapore,
- Lang, X., Dalai A. K., Bakhshi N. N., Raney M. T. , Hertz P. B., 2001. Preparation and characterization of bio-diesels from various bio-oils. Bioresource technology, 80, 53-62

- Lee, K-Y., Kim H-J., Kang B-S., Kim M-J., Park Y.M., Kim D-G., Lee J-S., 2004. Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst. *Catalysis Today*, 93(95), 315–320
- Leung, D. Y. C. And Guo Y., 2006. Transesterification of neat and used frying oil: Optimization for biodiesel production. *Fuel Processing Technology*, 87, 883-890
- Leung, D. V. C, Koo B. C. P., Guo Y., 2006. Degradation of biodiesel under different storage conditions. *Biosource Technology*, 97, 250–256
- Ma, F., Clements L.D., Hanna M.A., 1998. The effects of catalyst, free fatty acids, and water on Transesterification of beef tallow. *American society of agricultural engineers*, 0001–2351, 4105–1261
- Ma, F. and Hanna M. A., 1999. Biodiesel production : a review. *Ind Eng.Chem.Res.*, 70, 1-15
- Makareviciene, V., Sendzikiene E., Janulis P., 2006. Influence of fuel oxygen content on diesel engine exhaust emissions, *Renewable Energy*, 31, 2505-2512
- Marchetti, J. M., Miguel V. U. and Errazu A. F., 2007. Possible methods for biodiesel production. *Renewable&Sustainable Energy Reviews*, 11, 1300–131
- McLean, D. D., Zhang Y., Dube M. A., Kates M., 2003. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. *Bioresource Technology*, 89, 1–16
- Meunier, F. C. and Ni J., 2007. Esterification of free fatty acids in sunflower oil over solid acid catalysts using batch and fixed bed-reactors. 333, 122–130
- Naik, S. N., Meher L. C., Sagar D. V., 2006. Technical aspects of Biodiesel production by Transesterification-a review. *Renewable&Sustainable Energy Reviews*, 10, 248–268
- Nişancı, S., 2007. Biyodizel yakıt karışımlarının performans ve emisyon üzerine etkilerinin deneysel araştırılması. Y. Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- Öğüt, H., 2007. Biyodizel. Selçuk Üniversitesi Ziraat Fakültesi, <http://www.ziraat.selcuk.edu.tr/hogut/sayfalar>, (12.03.2008)
- Öztürk, M., 2004. Kullanılmış bitkisel ve hayvansal yağlar, Çevre ve orman bakanlığı, <http://www.cevreorman.gov.tr/belgeler/yaglar.pdf>, (03.05.2008)
- Ölçüm, T., 2006. Biyodizel Teknolojisi. Y. Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul

- Prankl, H. and Wörgetter M., 1996. Influence of the iodine number of biodiesel to the engine performance. Third Liquid Fuel Conference, Liquid Fuels and Industrial Products from Renewable Resources, Nashville, Tennessee
- Solomons, G., Fryhle G., 2002. Lipitler. Organik kimya, Ed: Okay G., Yıldırım Y., Ankara, 1142-1152
- Taşıyürek, M., 2004. İçten yanmalı motorlarda biyomotorin yakıtlarının geleneksel yakıtlarla emisyon değerlerinin karşılaştırılması. Biodieseltürk, <http://www.biodieselturk.com/Mustafa-seminer%20pdf.pdf> (04.07.2008)
- Tomasavic, A. V., Marinkovic S. S., 2003. Methanolysis of used frying oils. Fuel Process Technology, 81
- Uçar, G., 2006. Bazı biyodizel yakıtlarında yoğunluk, viskozite ve parlama noktasının ısıl değere etkisinin belirlenmesi üzerine bir araştırma. Y.Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya
- Ulusoy Y., 2007. Biyodizel üretim metotları ve üretim tekniklerinin üretim kalitesine etkileri. Alternatif enerji ve biyodizel üreticileri birliği, [http://www.albiyobir.org.tr/files/img_etk/e06-2004-Biyodizel-uretim metotleri-dr yahya-ulusoy.pdf](http://www.albiyobir.org.tr/files/img_etk/e06-2004-Biyodizel-uretim%20metotleri-dr%20yahya-ulusoy.pdf) (01.07.2008)
- Ulusoy Y., 2008. Biyodizel dönemi başladı. Gazi Üniversitesi, <http://www.obitet.gazi.edu.tr/teknoloji/biodizel.htm> (04.07.2008)
- Wang Y., Ou S., Liu P., Xue F., Tang S., 2006. Comparison of two different process to synthesize Biodiesel by waste cooking oil. Journal of molecular catalysis A:chemical, 252, 107-112
- Wang Y., Ou S., Liu P., Zhang Z., 2007. Preparation of Biodiesel from waste cooking oil via two step catalyzed process. Energy Conversion & Management ,48, 184-188
- Zheng D. and Hanna M. A., 2002. Preparation and properties of methyl esters of beef tallow. Journal Series Number 11010 of the University of Nebraska Agricultural Research Division.

ÖZGEÇMİŞ

Sevilay Taraus, 15.05.1981 Tekirdağ/Malkara doğumlu olup, ilk ve orta öğrenimini yine Malkara’da yerine getirmiştir. 1995 yılında başladığı Çerkezköy Halit Narin Ç.P.L. Kimya bölümünden 1998 yılında mezun olarak lise eğitimini tamamlamıştır. 1999 yılında girdiği Mersin Üniversitesi M.Y.O Kimya bölümünden 2001 yılında mezun olarak 2002 yılında Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya mühendisliğine dikey geçiş yapmış ve 2005 yılında lisans eğitimini tamamlamıştır. Aynı yıl Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde bir yıl İngilizce hazırlık eğitimi alarak ardından Kimya Mühendisliği bölümünde yüksek lisansa başlamıştır.