

**T.C.
SİNOP ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
DİSİPLİNLERARASI NÜKLEER ENERJİ VE ENERJİ
SİSTEMLERİ ANABİLİM DALI**



**ULTRASONİK YÖNTEM İLE ATIK KIZARTMA YAĞINDAN
BİYODİZEL ÜRETİMİ**

BÜŞRA KARAKURT

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DANIŞMAN

DR. ÖĞR. ÜYESİ MUSTAFA KEMAL BALKİ

SİNOP - 2022

TEZ KABUL

BÜŞRA KARAKURT tarafından hazırlanan “**ULTRASONİK YÖNTEM İLE ATIK KIZARTMA YAĞINDAN BİYODİZEL ÜRETİMİ**” başlıklı bu çalışma, **06.07.2022** tarihinde yapılan savunma sınavı sonucunda başarılı bulunarak, jürimiz tarafından **YÜKSEK LİSANS tezi** olarak kabul edilmiştir.

Başkan Doç. Dr. Hüseyin Turan ARAT
Sinop Üniversitesi / Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi İmza

Üye (Danışman) Dr. Öğr. Üyesi Mustafa Kemal BALKİ
Sinop Üniversitesi / Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi İmza

Üye Dr. Öğr. Üyesi Süleyman Şimşek
İstanbul Aydın Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi İmza

Enstitü Müdürü

Prof. Dr. Fadime DİRİK

.....

ETİK BEYANI

Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu, bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Büşra KARAKURT

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ULTRASONİK YÖNTEM İLE ATIK KIZARTMA YAĞINDAN BİYODİZEL ÜRETİMİ

BÜŞRA KARAKURT

SİNOP ÜNİVERSİTESİ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
DİSİPLİNLERARASI NÜKLEER ENERJİ VE ENERJİ SİSTEMLERİ
ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: DR. ÖĞR. ÜYESİ MUSTAFA KEMAL BALKİ

Geleneksel yöntemlere kıyasla ultrasonik teknolojinin uygulandığı proseslerde biyodizel üretimi daha hızlı ve daha az enerji ile gerçekleşmektedir. Bu çalışmada, ultrasonik destekli transesterifikasyon işlemi ile biyodizel üretiminde optimum üretim parametreleri araştırılmıştır. Üretim için yapılan deneylerde hammadde olarak atık kızartma yağı kullanılmıştır. Prob yüksekliği, yağ sıcaklığı, ağırlıkça KOH ve metanol miktarı, görev döngüsü, reaksiyon süresi olarak belirlenen parametrelerin dönüşüm verimi, viskozite ve yoğunluk üzerine etkileri araştırılmıştır. Deney tasarımı Taguchi metodundan yararlanılmış ve bunun için L_{18} ortogonal dizisi seçilmiştir. Varyans analiziyle dönüşüm verimi, viskozite ve yoğunluğa hangi parametrenin ne derece etkilediği değerlendirilmiştir. Yanıt yüzey yöntemi ile test parametrelerinin dönüşüm verimi, viskozite ve yoğunluğa etkileri üç boyutlu grafikler ile irdelenmiş ve optimizasyon yapılmıştır. Sonuç olarak standartlara uygun biyodizel için optimum parametreler belirlenmiştir. Optimizasyon sonrası 10 mm prob yüksekliği, ağırlıkça %1 KOH, %24 metanol, görev döngüsü %65, yağ sıcaklığı 30 °C ve 6 dakikalık reaksiyon süresinin en uygun parametreler olduğu belirlenmiştir. Belirlenen bu parametrelere göre biyodizel üretimi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen biyodizelin yakıt analizi sonuçlarına göre TSE EN 14214 standartlara uygun olduğu saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Biyodizel, Atık kızartma yağı, Ultrasonik yöntem, Taguchi metodu, Yanıt yüzey yöntemi

Temmuz 2022, 84 Sayfa

ABSTRACT

MSC THESIS

PRODUCTION OF BIODIESEL FROM WASTE COOKING OIL WITH ULTRASONIC METHOD

BÜŞRA KARAKURT

**SINOP UNIVERSITY INSTITUTE OF GRADUATE PROGRAMS
DEPARTMENT OF INTERDISCIPLINARY NUCLEAR ENERGY AND
ENERGY SYSTEMS**

SUPERVISOR: DR. ÖĞR. ÜYESİ MUSTAFA KEMAL BALKİ

Biodiesel production with ultrasonic processes is carried out faster and with less energy compared to traditional methods. In this study, optimum production parameters were investigated in biodiesel production by ultrasonic assisted transesterification process. Waste frying oil was used as raw material in the experiments for biodiesel production. The effects of parameters determined as device probe height, oil temperature, amount of KOH and methanol by weight, duty cycle, reaction time on conversion efficiency, viscosity and density were investigated. The Taguchi method was used in the experimental design and the L18 orthogonal array was chosen for this. The effect of test parameters on conversion efficiency, viscosity and density was evaluated by analysis of variance. With the response surface method, the effects of test parameters on conversion efficiency, viscosity and density were examined with three-dimensional graphics, and optimization was made. As a result, optimum parameters were determined for biodiesel production in accordance with the standards. After optimization, it was determined that 10 mm probe height, 1% wt KOH, 24 wt% methanol, 65% duty cycle, 30°C oil temperature and six minutes reaction time were the most suitable parameters. Biodiesel production was carried out according to these determined parameters. According to the fuel analysis results of the obtained biodiesel, it was determined that it complies with TSE EN 14214 standards.

KEYWORDS: Biodiesel, Waste cooking oil, Ultrasonic method, Taguchi methods, Response surface methodology

July 2022, 84 Page

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmamın her aşamasında büyük emeği geçen, değerli vaktini ve kıymetli bilgilerini benden esirgemeyen sayın hocam Dr. Öğr. Üyesi Mustafa Kemal BALKİ'ye sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, laboratuvar çalışmalarım süresince cihaz ve mekânın sağlanmasına olanak sağlayan Sinop Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi yönetimine teşekkür ederim.

Hayatım boyunca bana gösterdikleri sabır ve emeklerinden dolayı sevgili annem Süheyla KARAKURT'a, sevgili babam İlhami KARAKURT'a ve canımdan öte ablam Tuğba KARAKURT'a sonsuz teőekkürlerimi sunmayı borç bilirim.

Son olarak neşesiyle hayatıma renk katan çok değerli arkadaşım Kübranur Tekin'e teşekkür ederim.



Büşra KARAKURT

İÇİNDEKİLER

| | Sayfa |
|--|-------|
| TEZ KABUL | ii |
| ETİK BEYANI | iii |
| ÖZET | iv |
| ABSTRACT | v |
| TEŞEKKÜR | vi |
| İÇİNDEKİLER | vii |
| TABLolar DİZİNİ | ix |
| ŞEKİLLER DİZİNİ | x |
| SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ | xii |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 1.1 Çalışmanın Amacı | 2 |
| 2. GENEL BİLGİLER | 3 |
| 2.1 Biyodizel Üretiminde Kullanılan Kaynaklar | 4 |
| 2.1.1 Atık kızartma yağlarının biyodizel üretiminde kullanımı | 5 |
| 2.1.2 Atık kızartma yağlarından biyodizel üretiminin ekonomik etkileri | 6 |
| 2.2 Biyodizel Üretim Yöntemleri | 8 |
| 2.2.1 Seyreltme (İnceltme) | 9 |
| 2.2.2 Mikro-Emülsiyon | 10 |
| 2.2.3 Piroliz 10 | |
| 2.2.4 Transesterifikasyon | 11 |
| 2.2.4.1 Geleneksel yöntem | 13 |
| 2.2.4.2 Süper kritik yöntem..... | 16 |
| 2.2.4.3 Mikrodalga yöntemi | 17 |
| 2.2.4.4 Elektrokimyasal yöntem | 19 |
| 2.2.4.5 Ultrasonik yöntem..... | 20 |
| 2.3 Biyodizel Genel Özellikleri | 23 |
| 2.4 Dünya ve Türkiye’de Biyodizel..... | 26 |
| 2.5 Literatür Özetleri | 29 |
| 3. MATERYAL VE METOT | 36 |
| 3.1 Materyal..... | 36 |

| | |
|---|-----------|
| 3.2 Metot..... | 37 |
| 3.2.1 Deneysel çalışmalarda kullanılan yöntemler..... | 37 |
| 3.2.2 Optimizasyon..... | 43 |
| 3.2.2.1 Taguchi metodu..... | 43 |
| 3.2.2.2 Varyans Analizi (ANOVA) | 45 |
| 3.2.2.3 Yanıt yüzey yöntemi | 48 |
| 3.3 Bulgular ve Tartışma | 50 |
| 3.3.1 GC-MS analizi bulguları | 50 |
| 3.3.2 İstatiksel analiz ve yanıt yüzey yöntemi..... | 53 |
| 3.3.3 Regresyon Modeli | 70 |
| 4. SONUÇ VE ÖNERİLER..... | 74 |
| KAYNAKÇA..... | 76 |
| ÖZGEÇMİŞ | 84 |

TABLULAR DİZİNİ

Sayfa

| | |
|--|----|
| Tablo 1.1 Dizel ve biyodizel kaynaklı karbondioksit (CO ₂) emisyonunun karşılaştırılması (Hussain & Samad, 2016) | 2 |
| Tablo 2.1 Dizel ve biyodizel karşılaştırma (Zahan & Kano, 2018)..... | 7 |
| Tablo 2.2 Biyodizel üretim yöntemleri kıyaslama (Zahan & Kano, 2018) | 9 |
| Tablo 2.3 Alkali katalizli ve lipaz katalizli transesterifikasyonların karşılaştırılması (Aksoy, 2010) | 13 |
| Tablo 2.4 Uluslararası standartlarda dizel ve biyodizel yakıtları için kinematik viskozite sınır değerleri (Çelebi, 2017) | 24 |
| Tablo 2.5 Uluslararası standartlarda dizel ve biyodizel yakıtları için yoğunluğun sınır değerleri (Çelebi, 2017) | 24 |
| Tablo 2.6 Uluslararası standartlarda dizel yakıtları için parlama noktası sınır değerleri (Çelebi, 2017) | 25 |
| Tablo 2.7 Avrupa Birliği EN 14214 ve Amerika ASTM D-6751 biyodizel standartları (Yılancılar, 2020)..... | 26 |
| Tablo 3.1 Taguchi ve tam faktöriyel tasarım için kombinasyonlar | 44 |
| Tablo 3.2 Proses optimizasyon hedefine göre S/N hesaplamaları..... | 44 |
| Tablo 3.3 Atık yağların GC-MS analiz sonuçları | 50 |
| Tablo 3.4 Atık yağlardan geleneksel yöntemle elde edilen biyodizelin GC-MS analiz sonuçları..... | 51 |
| Tablo 3.5 Biyodizel dönüşüm verimi için varyans analizi | 55 |
| Tablo 3.6 Biyodizel yoğunluğu için varyans analizi | 56 |
| Tablo 3.7 Biyodizelin viskozite değeri için varyans analizi | 57 |
| Tablo 3.8 Deney değişkenlerinin kodlanmış gösterimleri | 70 |
| Tablo 3.9 Yakıt analizi sonuçları | 73 |

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

| | |
|--|----|
| Şekil 2.1 Piroлиз için kullanılan sabit yataklı bir reaktörün şematik görünümü (Wang & Shang, 2019) | 11 |
| Şekil 2.2 Bitkisel yağların transesterikasyonu (Jabbari, 2018)..... | 12 |
| Şekil 2.3 Ön iyileştirme (Türk, 2018)..... | 14 |
| Şekil 2.4 Biyodizel verimine sıcaklığın etkisi (Yaşar, 2016) | 14 |
| Şekil 2.5 Geleneksel yöntemle biyodizel üretim diyagramı (Pugazhendhi, Alagumalai, Mathimani, & Atabani, 2020)..... | 16 |
| Şekil 2.6 Yağın yağ asidi metil esterlerine ayrıştırılması için kullanılan süperkritik metanol otoklav reaktörü (Srivastavaa, Paul, & Goud, 2018) | 17 |
| Şekil 2.7 Mikrodalga fırından biyodizel üretmek için düzenlenen bir sistem (Hsiao, Liao, & Lan, 2021) | 18 |
| Şekil 2.8 Elektrokimyasal biyodizel üretim düzeneği ve tepkimeler | 19 |
| Şekil 2.9 Biyodizel üretiminde kullanılan elektro-katalitik reaktör | 20 |
| Şekil 2.10 Kavitasyon Olayı (Bussemaker & Zhang, 2013)..... | 21 |
| Şekil 2.11 Üretim esnasında ultrasonik etki (Boonyubol & Kodama, 2020) | 22 |
| Şekil 2.12 Ultrasonik yöntemle biyodizel üretiminin şematik diyagramı (Hsiao & Chang, 2019)..... | 22 |
| Şekil 2.13 Yıllara göre tahmini dünya biyodizel üretimi (Çakmak & Özcan, 2020) | 27 |
| Şekil 3.1 Biyodizel eldesinde kullanılan araçlar 1)Termometre 2)Isıtıcılı manyetik karıştırıcı 3)Dansimetre 4)Ubbelohde tipi viskozimetre 5)Dijital hassas terazi 6)Kondenser 7)Ultrasonik homojenizatör | 37 |
| Şekil 3.2 Serbest yağ asidi belirlenecek numunenin titrasyon öncesi (a) ve sonrası (b) | 38 |
| Şekil 3.3 Geleneksel yöntemle biyodizel üretiminde kullanılan düzenek | 38 |
| Şekil 3.4 Biyodizel ile gliserinin faz ayrışımı..... | 39 |
| Şekil 3.5 Ultrasonik cihazla biyodizel üretimi..... | 40 |
| Şekil 3.6 Üretilen biyodizellerin ayırma hunisinde faz ayrımlarının gerçekleşmesi | 40 |
| Şekil 3.7 Magnezyum silikat ile yıkama işlemi | 41 |
| Şekil 3.8 Ubbelohde viskozimetre | 42 |
| Şekil 3.9 Dansimetre ile yoğunluk ölçümü..... | 43 |
| Şekil 3.10 Atık yağların GC-MS Kromatogramı..... | 52 |
| Şekil 3.11 Geleneksel yöntemle elde edilen biyodizelin GC-MS Kromatogramı..... | 52 |
| Şekil 3.12 Biyodizel dönüşüm verimi için deney değişkenlerinin S/N oranları..... | 53 |
| Şekil 3.13 Biyodizel yoğunluğu için deney değişkenlerinin S/N oranları..... | 54 |
| Şekil 3.14 Biyodizelin viskozite değeri için deney değişkenlerinin S/N oranları | 54 |
| Şekil 3.15 Biyodizel dönüşüm verimi üzerine “a. Prob yüksekliği-KOH, b. Prob yüksekliği-Metanol, c. Prob yüksekliği-Yağ sıcaklığı ve d. Prob yüksekliği-Görev döngüsü” gibi değişkenlerin etkisi..... | 57 |

| | |
|--|----|
| Şekil 3.16 Biyodizel dönüşüm verimi üzerine “a. Prob yüksekliği-Reaksiyon süresi, b. KOH-Metanol, c. KOH-Görev döngüsü ve d. KOH-Yağ sıcaklığı” gibi değişkenlerin etkisi..... | 59 |
| Şekil 3.17 Biyodizel dönüşüm verimi üzerine “a. KOH-Reaksiyon süresi, b. Metanol-Görev döngüsü, c. Metanol-Yağ sıcaklığı ve d. Metanol-Reaksiyon süresi” gibi değişkenlerin etkisi | 60 |
| Şekil 3.18 Biyodizel dönüşüm verimi üzerine “a. Görev döngüsü-Yağ sıcaklığı, b. Görev döngüsü-reaksiyon süresi ve c. Yağ sıcaklığı-Reaksiyon süresi” gibi değişkenlerin etkisi | 61 |
| Şekil 3.19 Yoğunluk üzerine “a. Prob yüksekliği-KOH, b. Prob yüksekliği-Metanol, c. Prob yüksekliği-Görev döngüsü ve d. Prob yüksekliği-Yağ sıcaklığı” gibi değişkenlerin etkisi..... | 62 |
| Şekil 3.20 Yoğunluk üzerine “a. Prob yüksekliği-Reaksiyon süresi, b. KOH-Metanol, c. KOH-Görev döngüsü ve d. KOH-Yağ sıcaklığı” gibi değişkenlerin etkisi..... | 63 |
| Şekil 3.21 Yoğunluk üzerine “a. KOH-Reaksiyon süresi, b. Metanol-Görev döngüsü, c. Metanol-Yağ sıcaklığı ve d. Metanol-Reaksiyon süresi” gibi değişkenlerin etkisi..... | 64 |
| Şekil 3.22 Yoğunluk üzerine “a. Görev döngüsü-Yağ sıcaklığı, b. Görev döngüsü-reaksiyon süresi ve c. Yağ sıcaklığı-Reaksiyon süresi” gibi değişkenlerin etkisi | 65 |
| Şekil 3.23 Viskozite üzerine “a. Prob yüksekliği-KOH, b. Prob yüksekliği-Metanol, c. Prob yüksekliği-Görev döngüsü ve d. Prob yüksekliği-Yağ sıcaklığı” gibi değişkenlerin etkisi..... | 66 |
| Şekil 3.24 Viskozite üzerine “a. Prob yüksekliği-Reaksiyon süresi, b. KOH-Metanol, c. KOH-Görev döngüsü ve d. KOH-Yağ sıcaklığı” gibi değişkenlerin etkisi..... | 67 |
| Şekil 3.25 Viskozite üzerine “a. KOH-Reaksiyon süresi, b. Metanol-Görev döngüsü, c. Metanol-Yağ sıcaklığı ve d. Metanol-Reaksiyon süresi” gibi değişkenlerin etkisi..... | 68 |
| Şekil 3.26 Viskozite üzerine “a. Görev döngüsü-Yağ sıcaklığı, b. Görev döngüsü-reaksiyon süresi ve c. Yağ sıcaklığı-Reaksiyon süresi” gibi değişkenlerin etkisi | 69 |
| Şekil 3.27 Optimizasyon grafikleri | 71 |
| Şekil 3.28 Modelin tahmin edilen ve gerçek dönüşüm verimlerinin karşılaştırılması ... | 72 |
| Şekil 3.29 Modelin tahmin edilen ve gerçek yoğunluk değerlerinin karşılaştırılması ... | 72 |
| Şekil 3.30 Modelin tahmin edilen ve gerçek viskozite değerlerinin karşılaştırılması | 72 |

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

| | |
|--------------------------|--------------------------------------|
| atm | : Atmosfer basıncı |
| CaO | : Kalsiyum oksit |
| CaDG | : Kalsiyum digliseroksit |
| CO | : Karbonmonoksit |
| CO₂ | : Karbondioksit |
| H₂O | : Su |
| HC | : Hidrokarbon |
| KOH | : Potasyum hidroksit |
| kHz | : Kiloherz (frekans) |
| km | : Kilometre |
| kg | : Kilogram |
| kg/L | : Yoğunluk |
| kg/m³ | : Yoğunluk |
| kJ | : Kilojoule |
| L | : Litre |
| MeOH | : Metoksit |
| MgO | : Magnezyum oksit |
| MJ | : Megajoule |
| mg | : Miligram |
| ml | : Mililitre |
| mm | : Milimetre |
| mPts/GJ | : Birim ekserji başına çevresel etki |
| mm/s² | : İvme |
| N | : Normalite |
| NaOH | : Sodyum hidroksit |
| NaCl | : Sodyum klorür |
| N₂ | : Azot |
| NO_x | : Azot oksitler |
| P | : Fosfor |
| rpm | : Dakikada devir sayısı |
| S-ZrO₂ | : Sülfatlanmış zirkonya |
| SO₂ | : Kükürt dioksit |
| V | : Volt (potansiyel fark) |
| V/V | : Hacimce yüzde |
| W | : Watt |

Kısaltmalar

| | |
|--------------|--|
| AB | : Avrupa Birliği |
| ABD | : Amerika Birleşik Devletleri |
| ASTM | : The American Society for Testing and Materials |
| AYY | : Atık yemeklik yağ |
| EPDK | : Enerji Piyasası Denetleme Kurumu |
| GC-MS | : Gaz kromatografisi-Kütle spektrometresi |
| ÖTV | : Özel tüketim vergisi |
| ÖYS | : Özgöl yakıt sarfiyatı |
| RSM | : Cevap yüzey yöntemi (Response surface methodology) |
| SYA | : Serbest yağ asidi |
| TD | : Tepkime damıtmalı |
| USD | : Amerikan doları (United States Dollar) |
| YAME | : Yağ asidi metil esterleri |



1. GİRİŞ

İnsanın varoluşundan itibaren başlayıp nüfusun artışı ve teknolojinin gelişimi gibi etkenlerle hızla artış gösteren enerjiye olan ihtiyaç, dünyada farklı kaynaklardan karşılanmaktadır. Bu ihtiyacın karşılanmasında kullanılan kaynakların başında fosil kökenli enerji kaynakları yer almaktadır. Ancak fosil kökenli kaynakların sınırlı oluşu ve beraberinde getirdiği olumsuz etkiler nedeniyle gelişen çevre bilinci; alternatif enerji kaynaklarına olan ilginin ve arayışın artmasına neden olmuştur.

Günümüzde ulaşım ve taşımacılık sektörlerinin hammaddesi olarak bilinen petrol, enerji piyasasında önemli bir yere sahiptir. Bunun yanında petrol türevli yakıt kullanımının yaygınlaşması; çevre ve ekosistem üzerinde olumsuz etkiler göstermekte ve etkilerin oluşturduğu sorunlar küresel ısınma gibi inanılmaz boyutlara ulaşabilmektedir. Ayrıca petrol fiyatlarındaki dalgalanma ve kaynak dağılımının orantısız oluşu dikkate alındığında yerli kaynaklara öncelik gösterilmesi kaçınılmazdır. Bu bağlamda petrol türevli kaynakları ikame edebilecek olan biyodizelin kullanımı büyük önem taşımaktadır. Geleneksel dizel yakıt ile benzer özellik gösteren biyodizel motorlarda saf halde ya da karışım oluşturularak kullanılabilir (Şimşek, 2019). Hammaddesi yenilenebilir kaynaklar ve atıklardan oluşan biyodizel, biyoçözünür olup toksik etki göstermez (Koçer & Durmuş, 2019)

Petrol esaslı dizel ile biyodizel kullanımıyla ortaya çıkan emisyonlar kıyaslandığında, biyodizel kullanımının zararlı emisyonları önemli oranda azalttığı gözlemlenmiştir. Bunun yanında kanserojen etki gösteren birçok bileşiğin atmosfere yayılımını %75 oranda engellemektedir. Örnek olarak birçok yakıt içerisinde bulunan sülfür biyodizel içeriğinde bulunmamaktadır. Böylece atmosfere kükürt dioksit gazı salınmaz ve asit yağmurlarına sebep olmaz (Yürür & Abalı, 2021).

Fosil yakıt kullanımının artışı sera gazı tehlikesine zemin hazırlayan önemli bir etkidir. %28'i ulaşım araçlarından yayıldığı bilinen sera gazları (CO₂, N₂O, NO_x) insan sağlığını olumsuz etkiler ve küresel çevre sorunlarını beraberinde getirir (Durmaz, 2008). Tablo 1.1'de dizel ve biyodizel yakıtlarının yol açtığı karbondioksit (CO₂) emisyonları kıyaslanmıştır.

Tablo 1.1 Dizel ve biyodizel kaynaklı karbondioksit (CO₂) emisyonunun karşılaştırılması (Hussain & Samad, 2016)

| Yakıt | Karbon (%) | Yoğunluk(kg/L) | Karbon İçeriği (kg/L) | C-O oranı | Kilometre (1/100 km) | CO ₂ Emisyonu (kg/100 km) |
|-----------|------------|----------------|-----------------------|-----------|----------------------|--------------------------------------|
| Dizel | 86 | 0,823 | 0,709426 | 3,67 | 5 | 13,0 |
| Biyodizel | 62 | 0,88 | 0,5456 | 3,67 | 5 | 10,0 |

Enerji alanında yüksek ithalat bağımlılığımız dikkate alındığında ülkemizde yeni ve yenilenebilir kaynaklara yönelerek kaynak çeşitliliğinin artmasını sağlamak büyük önem taşımaktadır. Bu amaçla 16.6.2017 tarihli ve 30098 sayılı Resmi Gazetede Enerji Piyasası Düzenleme Kurumu (EPDK) tarafından yayımlanan tebliğe göre 01.07.2022 tarihinden itibaren kara tankeri dolun üniteleri ile ikmal edilen motorinin toplamına en az %0,5'lik (V/V) bir oranda biyodizel harmanlanması zorunlu kılınmıştır. Ayrıca, biyodizelin üretiminde kullanılan hammaddenin, yalnızca yerli kaynakları kapsamaması zorunludur (Çelik, Aksoy, Acar, & Gizlenci, 2019).

1.1 Çalışmanın Amacı

Atık yağlar değerlendirilmediği takdirde çevreye verdiği zararlar inanılmaz boyutlara ulaşabilir. Yasal mevzuatlar gereği atık yağların biyodizel üretiminde kullanımı haricinde hiçbir geri kazanımına yönelik uygulama henüz bulunmamaktadır. Bu atıkların biyodizele dönüştürülmesinde yaygın olarak kullanılan geleneksel yöntemlerin yüksek enerji tüketimi ve uzun reaksiyon süresi gibi olumsuz durumları minimuma indirecek yeni metotların geliştirilmesine yönelik çalışmalar devam etmektedir. Bu olumsuz etkileri en aza indirmek için bu çalışmada atık kızartma yağlarından biyodizel elde edilmesinde ultrasonik yöntem tercih edilmiştir. Biyodizel üretimi süreci olan transesterifikasyon reaksiyonu için bu metotta en uygun biyodizel üretim koşulları belirlemek ve standartlara uygun biyodizel üretmek amaçlanmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

Biyokütle enerjisi temelde canlı organizmalardan üretilen enerji olarak tanımlanabilir. Zamanla artan nüfus ve sanayi nedeniyle temiz, güvenli ve sürdürülebilir kaynak olan biyokütle önemli bir yere sahip olmaya başlamıştır. İklimsel şartlara bağlı olmaksızın, yerli ve her coğrafyada elde edilebilirliği gibi birçok avantajıyla ekonomik kalkınmaya büyük oranda katkı sağlayabilecek bir kaynaktır. Biyokütle enerji kaynakları genel olarak heterojen yapıya sahiptir. Yüksek su ve oksijen içeriği, yoğunluk ve ısı değeri düşük olması gibi özellikleri nedeniyle elde edilen yakıt kalitesini olumsuz etkiler. Uygulanan farklı dönüşüm süreçleri ile biyokütlenin bu olumsuz etkileri giderilmektedir. Biyokütle enerjisi yararlanılacağı sektöre göre geleneksel ve modern biyokütle olarak iki ana gruba ayrılmaktadır. Geleneksel biyokütle; gelişmekte olan ülke ve kırsal alanlardaki evlerde, ısınma ve yemek pişirme amaçlı düşük verimlilikte üreten doğrudan yakma yöntemidir. Modern biyokütle de ise, ileri kimyasal dönüşüm teknikleri aracılığı ile elde edilen elektrik üretimi ve yakıt amaçlı kullanılan biyoetanol, biyodizel, çöp gazı, sentetik yağ ve biyogaz gibi biyoyakıtları kapsar (Bayraç, 2018).

Son yıllarda gelecek vadeden yenilenebilir yakıtlardan biri olan biyodizel; toksik etki göstermeyen ve biyolojik olarak kolay bozunabilen bir yakıt olup motorlarda saf ya da fosil kökenli yakıtlarla karıştırılarak kullanılabilir. Biyodizel kullanımının yaygınlaşmasıyla hava kalitesi iyileşir, enerjide dışa bağımlılık azalır ve sınırlı enerji kaynaklarına alternatif seçenek olarak karşımıza çıkar. Bunların yanında karbonmonoksit (CO), yanmamış hidrokarbonlar, partikül madde ve kükürt dioksit (SO₂) gibi zararlı emisyonlarını azaltmaktadır (Dursun, 2020).

Yapılan araştırmalar sonucunda bir litre atık yağın yaklaşık olarak bir milyon litre içme suyunu kirlettiği ortaya çıkmıştır. Biyodizel üretiminde hammadde olarak bu atık yemeklik yağların kullanılması hem atıkların geri dönüşümü ile vereceği zararın önlenmesi hem de hammadde maliyetini ortadan kaldırması açısından büyük önem taşımaktadır. Ülkemizde bu atık yağlar hazır yemek tesislerinden, lokantalardan, otellerden ve hastane mutfaklarından toplanabilmektedir. Otellerin mutfaklarından elde edilebilecek atık kızartma yağlarının aylık olarak bir ile dört ton arasındaki bir değerde olacağı tahmin edilmektedir (Durmaz, 2008). Bu veriler bize atık yağların biyodizel olarak geri dönüşümünün ekonomik olarak önemini anlatmaktadır.

2.1 Biyodizel Üretiminde Kullanılan Kaynaklar

Günümüzde enerji tarımı olarak bilinen tarım türünde C4 olarak adlandırılan enerji bitkileri; hızlı büyüeyebilen, kuraklıklara dayanıklı ve yüksek verimlidir. Şeker kamışı, şeker pancarı, mısır, kolza vb. bitkiler bunlara örnek olarak gösterilebilir. Biyokütle enerjisinde teşvik politikaları uygulayan Finlandiya, İsveç, Fransa, Almanya, Avusturya, Çin, Hindistan, Brezilya ve ABD'nin içinde bulunduğu ülkeler, ormansal ve tarımsal kaynaklara dayalı biyokütle enerjisi sektörüne sahiptir. Bahsi geçen bu ülkelerin uyguladığı politikalar, küresel biyokütle piyasalarının işleyişinde önemi büyüktür.

Geleneksel ya da birinci nesil biyoyakıtlar genellikle gıda tarımında kullanılan buğday, mısır, patates, pancar, şeker kamışı, soya, ayçiçeği, kolza, palm gibi bitkilerin biyoetanol veya biyodizel üretmek amacıyla enerji tarımı için kullanılmasıyla elde edilir. Gıda ürünlerinden biyoetanol ve biyodizel eldesi farklı süreçlerden geçer. Biyoetanolda, nişasta ya da şeker kökenli bir ürünün fermantasyonuyla elde edilen yakıt türüdür. Diğer bir deyişle hammadde olarak; içeriğinde nişasta, şeker veya selüloz bulunan bitkilerin kullanılarak üretildiği biyoetanol taşıtlarda yakıt olarak kullanılabilen bir biyoyakıttır. Biyoetanolin en yaygın kaynağı şeker kamışı ve mısırdır. Biyodizel, bitkisel veya hayvansal yağların bir katalizör ile kısa zincirli bir alkol eşliğinde (metanol ya da etanol) reaksiyonu sonucunda dizel motorlarda yakıt olarak kullanılan bir alternatif enerji kaynağıdır. Biyodizel üretiminde bitkisel ve hayvansal ham yağların yanı sıra evsel atık yağlar da kullanılabilir. Gıda maddelerinin hammadde olarak kullanılmasına dayalı birinci nesil biyoyakıt üretimine yöneltilen olumsuz eleştiriler üzerine araştırmalar gıda temelli olmayan biyoyakıt üretimine yoğunlaştırılmıştır (Özütemiz, 2017). İkinci ve üçüncü nesil biyoyakıtların net ve uzlaşma sağlanan tanımlarının olduğunu söylemek güçtür. Genel olarak yenmeyen yağ bitkileri ve evsel atık yağların hammadde olarak kullanıldığı ikinci nesil biyoyakıtlar üretim için geniş ekim arazisi varlığına ihtiyaç duymaktadır. Bunun aksine mikro ve makro alglerin hammadde olarak kullanıldığı üçüncü nesil biyoyakıtlar bu arazi ihtiyacını ortadan kaldırmış ve yüksek verim sağlamış olsa da üretimi için ileri teknolojiye gereksinim vardır (Gumba & Saallah, 2016).

Son yıllarda petrol fiyatlarının hızla yükselmesiyle gelecek vadeden, sürdürülebilir enerji arayış çalışmaları biyokütle enerji kaynaklarından alglerin üzerine yönelmesine sebep olmuştur. Doğada bulunan alglerin birçoğunun enerji kaynağı olarak

değerlendirilmesini amaçlayan üçüncü nesil biyoyakıt teknolojisi olarak bilinen çalışmaların, günümüzde küçük ölçekli üretimleri yer alırken büyük ölçekli üretimlerde uygun proseslerin oluşturulamamasından dolayı halen istenilen verime ulaşılmış değil.

Birinci nesil biyoyakıtların üretiminin çevresel sorunlar oluşturması, ikinci nesil biyoyakıtların üretimi ise yüksek maliyet ve gelişmiş teknoloji gerektirmesi nedeniyle araştırmacılar üçüncü nesil biyoyakıtları tercih etmektedir. Bu biyoyakıtların temel bileşeni mikroalglerdir. Bu biyoyakıt teknolojisinde mikroalglerden; biyodizel ve hidrojen üretimi gerçekleştirilir. Hasat süreçlerinin kısa olup (yaklaşık 1-10 gün) büyümeleri uzun süreli olsa da yetişmeleri için kaliteli ve geniş alanlara ihtiyaç yoktur. Karbon negatif biyoyakıtlar olarak da adlandırılan dördüncü kuşak biyoyakıtlar genetiği değiştirilmiş maddelerden üretimi gerçekleştirilip biyoyakıtın egzoz gazındaki karbondioksit, karbon tutma ve depolama teknolojisi ile atmosfere salınımı önlenecektir (Göçer & Zaimoğlu, 2018). Bunun yanında karbondioksitin mikroorganizmalar aracılığıyla şeker gibi maddelere ve sonrasında da etanol ve hidrojen gibi yakıtlara dönüşümü hedeflenmektedir.

2.1.1 Atık kızartma yağlarının biyodizel üretiminde kullanımı

Biyodizel üretiminde hammadde olarak atık yağ kullanılacaksa bu atık yağın kalitesi ve cinsi yakıtın kalitesini etkilediğinden oldukça önemlidir. Yağın özelliklerini içeriğindeki asit sayısı ve cinsi belirlemektedir. Hammaddenin tipine göre yağ asitlerinin yapıları da farklı özellikler göstermektedir.

Eski zamanlardan bu yana yaygın olarak uygulanan gıda ürünlerinin kızartılmasındaki ana amaç; renk, tat ve doku oluşturarak daha hızlı pişmesini sağlamaktır. Kızartma esnasında gıda maddesiyle kızartma yağı arasında ısı ve kütle alışverişinin gerçekleşmesiyle gıda ürünü ve kızartma yağında fiziksel ve kimyasal değişimler meydana gelmektedir. Yağın sıcaklığı kızartma anında yükselerek hidroliz, polimerizasyon ve oksidasyon reaksiyonlara neden olmaktadır (Koçer & Durmuş, 2019). Bu reaksiyonlar sonucunda da yağın özelliklerinde değişimler meydana gelmektedir.

Evsel atık yağların ısıya maruz kalması ve içine su karışması, trigliseritlerin hidroliz hızını, serbest yağ asidi miktarını, yoğunluğunu, viskozitesini, sabunlaşma değerini artırmakla beraber iyot miktarını düşürmektedir. Kızartma esnasında gerçekleşen reaksiyonlar sonucunda polar karaktere sahip farklı yapıda bozunma ürünleri

oluşmaktadır. Kızartma anında gıda içerisinde bulunan su yol açığı yağ hidrolizi sonucunda monogliseridler, digliseridler, serbest yağ asitleri elde edilirken gıda içeriğindeki oksijen de doymamış yağ asitlerinden önce hidroperoksitlerin oluşmasına neden olmaktadır. Elde edilen bu ara ürünleri bozularak, çeşitli ikincil oksidasyon ürünleri ile polimerizasyon ürünlerini meydana getirmektedir (Koçer & Durmuş, 2019).

Evsel atık kızartma yağları, restoran atık yağları ve yağ fabrikalarından elde edilen yağlar ucuz olmaları nedeniyle biyodizel üretiminde hammadde olarak kullanımı yaygındır. Su içeriği oldukça yüksek olan bu yağlardan elde edilen biyodizelin; ham yağlardan elde edilen biyodizele göre viskozitesi, karbon içeriği ve soğuk akış özellikleri daha yüksektir (Gemici, 2019).

Biyodizel üretiminin toplam maliyetinin %60-70'inin sadece hammadde maliyetini oluşturduğu göz önüne alındığında atık kızartma yağlarının kullanıldığı üretimlerde maliyet büyük ölçüde düşecektir (Singh & Sharma, 2021). Yağlı tohum bitkilerinden elde edilen yağlar, bitkisel ve hayvansal yağlar ve evsel atık yağlardan üretilen biyodizel, kısa zincirli bir alkol ve katalizör eşliğinde transesterifikasyon olarak adlandırılan kimyasal reaksiyona sokularak elde edilmektedir (Kökdemir, 2019). En yaygın kullanılan katalizörler potasyum hidroksit (KOH) ve sodyum hidroksit (NaOH) olup yüksek aktivite ve düşük maliyet nedeniyle tercih edilmektedir.

2.1.2 Atık kızartma yağlarından biyodizel üretiminin ekonomik etkileri

Biyodizel üretiminde hammadde olarak kullanılan atık kızartma yağları; yüksek enerji yoğunluğu ve kolay bulunabilirlik sayesinde önemli bir potansiyele sahiptir. Kızartma esnasında viskozite ve özgül ısıda artış, renkte koyulaşma, yüzey geriliminde değişimler ve köpürme meydana gelir. Bu atık yağlar lavabolara döküldüğünde mıknatıs gibi başka atıkların da yapışmasına neden olarak borularının daralmasına ve böylece kanalizasyon sisteminin kullanılmaz hale gelmesine neden olur (Alptekin, 2013). Bu durum su arıtma tesisindeki ekipmanların zarar görmesiyle beraber işletim maliyetinde artışa neden olmaktadır. Ayrıca yüzey sularına ulaşan atık yağlar su yüzeyinde tabaka oluşturarak güneş ışığı ve oksijen girişini engellemesiyle ortama zarar vermekte ve sudaki oksijenin tükenmesine sebep olarak kuş, balık ve diğer canlı türlerine zarar vermektedir. Su kirliliğinin %25'inin bu atık yağların sebebiyet verdiğini tahmin edilmektedir. (Yılmaz, 2008)

Atık yağlar yakıldığı zaman içerisindeki ağır metaller atmosfere karışarak hava kirliliğine neden olmaktadır. Toprağa döküldüklerinde ise; toprak yapısını bozar ve verim kaybına dolayısıyla bitkilerde tahribe yol açarlar. Yer altındaki sulara sızdıkları zaman yine kirliliğe sebep olacaktırlar.

Atık yağların çöp içerisine atılması katı atık depolama alanlarında meydana getirdiği yangınlar nedeniyle yasaktır. Ayrıca, bu yağlar içerisindeki ağır metal ve klor bileşimleri hava ile karışıp atmosfere yayılacağından yakılması insan sağlığını olumsuz etkiler (Ağca, 2019). Tablo 2.1’de petrol türevli bir dizel ile atık yağlardan elde edilen biyodizelin özellikleri kıyaslanmıştır.

Tablo 2.1 Dizel ve biyodizel karşılaştırma (Zahan & Kano, 2018)

| Özellikleri | Dizel | Atık Kızartma Yağından Biyodizel |
|--|---------------|-------------------------------------|
| Parlama Noktası, min (°C) | 67-85 | 196 |
| Akma Noktası, min (°C) | (-19) – (-13) | -11 |
| 40°C’de Kinematik Viskozite(mm ² /s) | 1,9-4,1 | 5,3 |
| 15°C’de Yoğunluğu (kg/m ³) | 75-840 | 897 |
| Setan Sayısı,min | 40-46 | 54 |
| Kül İçeriği (%) | 0,008-0,010 | 0,004 |
| Karbon Kalıntısı (%) | 0,35-0,40 | 0,33 |
| Kükürt İçeriği(%) | 0,035-0,55 | 0,06 |
| Su içeriği (%) | 0,02-0,05 | 0,04 |
| Daha Yüksek Isıtma Değeri (MJ/kg) | 45,62-46,48 | 42,65 |

Dünyadaki atık yağ durumu incelendiğinde Avrupa Birliği’nde yılda yaklaşık 0,7 milyon ton kadar evsel atık yağın ortaya çıktığı tahmin edilmektedir (Torun, 2021).

Japonya’da yılda 0,1 ile 0,5 milyon ton civarlarında atık kızartma yağı elde edilmektedir. Çin’de ise bu rakam 5 milyon ton gibi çok daha büyük boyutlarda olup göz ardı edildiği takdirde ciddi problemlere yol açabilir (Goh & Chong, 2020)

Ülkemizde atık yağ tehlikesi 1998 yılında fark edilmiş ve 2005 yılına kadar bu yağları toplama girişiminde bulunulmamıştır. 2008 yılından itibaren belediyelerin evsel atık kızırtma yağlarını toplama girişiminde bulunmasıyla daha önce yalnızca işyerlerinden temin edilen yağ miktarlarında artış görülmüştür (Metin, 2018).

Ülkemizde bitkisel atık yağ geri kazanımda Çevre ve Şehircilik Bakanlığında izin ve lisans belgesine sahip 8 adet firma bulunmaktadır. Bitkisel atık yağ ara depolama için Çevre ve Şehircilik Bakanlığında izin alan lisanslı İstanbul'da 9, Ankara'da 7, Eskişehir'de 3, Balıkesir ve Diyarbakır'da 1 adet firma bulunmaktadır (URL-1, 2022).

Ülkemizdeki belediyelerin 1390 tanesi geri kazanılabilir atık hizmeti (cam, yağ, plastik vb.) vermektedir. Gıda amaçlı kullanılmak üzere satışa sunulan yıllık 1,5 milyon ton bitkisel yağın 350 000 tonu atık yağ olarak karşımıza çıkmaktadır. Kişi başına düşen bitkisel yağ tüketimi ise 20 kg gibi bir rakama denk gelmektedir (Torun, 2021). Gelişmiş ülkeler atık kızırtma yağlarının bilinçsizce yüzeysel sulara dökülmesini yasaklayarak geri dönüşüm bilinci oluşturmaktadır. Almanya'da kişi yaşadığı hanenin çöpünü/atığını ayrıştırmakla mükelleftir (URL-2, 2020). Yani atık yönetimi tüketiciden itibaren başlamaktadır.

Fosil yakıtların sebep olduğu çevre kirliliğindeki artış, küresel ısınma, enerji ihtiyacının artışı gibi etkenler nedeniyle geri dönüşüme olan ilgi artmaya başlamıştır. Geri dönüşüm aracılığıyla atıklar ve atık suların çevreye herhangi bir olumsuz etkisi olmaksızın yararlı ham maddelere dönüşümü sağlanabilir. Bu kapsama, atık bitkisel yağlar da dahildir. Bitkisel yağların kullanım sonrasında oluşan atık yağlar geri dönüşüme kazandırılmazsa ciddi çevre sorunları oluşturabilir.

2.2 Biyodizel Üretim Yöntemleri

Biyodizel en genel üretim tanımı, kısa zincirli bir alkol ile katalizör varlığında trigliseridlerin reaksiyona sokulması işlemidir. Elde edilen yakıtın kalitesini, üretiminde kullanılan yağın cinsi, içeriğindeki asit türü ve oranı direkt olarak etkilemektedir. (Ağca, 2019).

Atık kızırtma yağları yüksek viskoziteye sahiptir. Bu şekilde yakıt olarak kullanılabilmesi mümkün olmadığından viskozitelerinin düşürülmesi için farklı işlemlerden geçirilir. Bunlar ısıl ve kimyasal yöntemler olarak iki çeşittir. Kimyasal yöntemler seyreltme, inceltme, mikroemülsiyon oluşturma, piroliz ve

transesterifikasyondur (İnal, 2017). Tablo 2.2’de biyodizel üretim yöntemleri avantajları ve dezavantajlarıyla beraber verilmiştir.

Tablo 2.2 Biyodizel üretim yöntemleri kıyaslama (Zahan & Kano, 2018)

| Yöntemler | Ana İşlem | Avantajlar | Dezavantajlar |
|---------------------|--|---|--|
| Seyreltme | Önceden ısıtılan bitkisel/hayvansal yağ petro-dizel ile % 10-40 oranında karıştırılıp elde edilen karışım dizel motora uygulanır. | Herhangi kimyasal bir işlem gerektirmez. Kolay uygulama | Yüksek viskozite, düşük uçuculuk, eksik yakıt yanması ve geleneksel motorlardaki kullanımında zorluklar |
| Mikroemülsiyon | Bitkisel/hayvansal yağlar, istenilen viskozite elde edilene kadar bir çözücü (alkol) ve yüzey aktif madde içinde çözündürülür. | Basit süreç ve kirlilik içermez. | Yüksek viskozite Düşük stabilite Yapışma, eksik yanma ve karbon birikmesine yol açabilir. |
| Piroliz | Bitkisel / hayvansal yağlar önceden ısıtılmış ve katalizör eşliğinde veya yokluğunda yüksek sıcaklıkta (350°C’den fazla) ayrıştırılır. | Etkili ve basit işlem (yıkama,kurutma veya filtreleme gerektirmez). İsrafsız ve kirlilik içermez. | Yüksek sıcaklık ve pahalı ekipman gerekliliği Düşük saflıkta biyodizel eldesi(Kül ve karbon atıkları dahil heterojen molekül içerir.) |
| Transesterifikasyon | Bitkisel / hayvansal sıvı ya da katı yağlar alkol(etanol/metanol) ve katalizör ile reaksiyona sokulur. Sonra metil/etil esterler(biyodizel) ve gliserol(yan ürün) ayırma ve saflaştırma işlemlerinden geçirilir. | Nispeten düşük maliyet Yüksek dönüşüm Ürün özellikleri petro-dizele daha yakın Hafif reaksiyon koşulları Endüstriyel ölçekli üretim için uygunluk | Kapsamlı ayırma ve saflaştırma adımları Oluşabilecek yan reaksiyon olasılıkları Büyük miktarda atık su oluşumu |

2.2.1 Seyreltme (İnceltme)

Yöntem; bitkisel yağ veya atık kızartma yağlarının belirli miktarda dizel yakıtı karıştırılmasıyla gerçekleşir. Böylece hem yağın viskozitesi azalır hem de daha az miktarda dizel yakıtı kullanılmış olur (Özdemir & Mutlubaş, 2016).

Seyreltme yönteminde ayçiçeği, soya, kolza ve aspir yağlarının yanında kızartma yağları da kullanılmaktadır. Bu yöntem ile elde edilen yakıt; daha düşük maliyetli olup dizel yakıtı kıyaslandığında yakıt özellikleri bakımından benzerlik göstermektedir. Ancak yanma sonu oluşan emisyonlar bozulmakta ve motorun yanma odasında kurum oluşumuna neden olabilmektedir.

2.2.2 Mikro-Emülsiyon

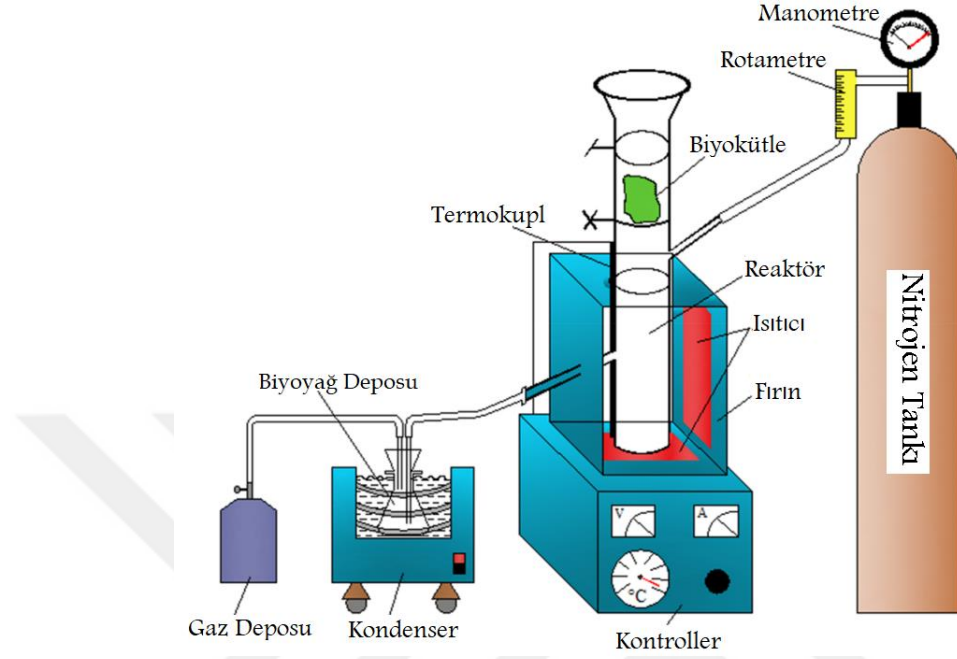
Mikroemülsiyon; birbiri içerisine karışmayan iki sıvı ile yüzey aktif bir maddenin 0,01–0,1 mikron çapında damlacıklar oluşturmasıdır (Sağır, 2018). Bu sayede alternatif yakıtların eldesi mümkündür. Bitkisel yağın viskozitesini düşürebilmek amacıyla kullanılan organik maddeler; metanol, etanol gibi kısa zincirli alifatik alkollerdir (Aksoy, 2010). Yağın viskozitesi bu uygulama ile düşürülmesine rağmen alkollerin sahip oldukları düşük setan sayısı elde edilen emülsiyonunkiyle benzer özellik göstermesi nedeniyle karışım düşük sıcaklıkta ayrışma eğiliminde olacaktır. Bu durum yakıt deposunda tam bir karışım yakıtı oluşumuna engel teşkil eder.

2.2.3 Piroliz

Yüzyıldan fazla bir süredir özellikle fosil kökenli rezervlerinin az olduğu bölgelerde, yağların termal parçalanmaları üzerine araştırmalar yapılmaktadır. Hava-sız ortamda bir katalizör varlığında organik maddelerin ayrışması piroliz olarak bilinmektedir. Pirolizin maliyeti yüksek olup üretimi zordur. Bitkisel yağlarda piroliz iki farklı şekilde gerçekleşir. Birinde kapalı bir kap içerisindeki bitkisel yağların ısı ile parçalanırken diğer yöntemde ise standart malzemelerin kullanıldığı damıtma ile bitkisel yağların ısıl olarak parçalanması şeklindedir. İkinci işlemden elde edilen yakıt özellikleri bakımından dizel'e daha yakındır. Trigliseridlerin termal ayrışma sonrasında elde edilen ürünler; alkanlar, alkenler, alkadienler, aromatikler ve karboksilik asitlerini içeren bileşik sınıflarını kapsamaktadır (Aksoy, 2010). Uygulamada kullanılan farklı bitkisel yağlar farklı termal ayrışma ürünlerini oluşturur. Bu nedenle termal ayrışma mekanizmaları da kompleks yapıdadır.

Şekil 2.1 de bir piroliz uygulaması için kullanılan sabit yataklı paslanmaz reaktörün şematik şekli verilmiştir.

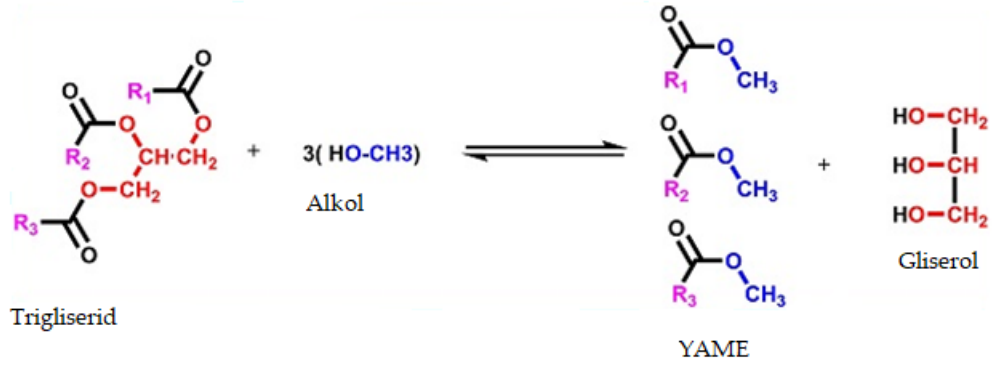
Wang ve arkadaşları çalışmalarında piroliz işleminde taşıyıcı gaz olarak nitrojeni kullanmış ve yüksek sıcaklıkta (500°C) gerçekleştirilen bu işlemi yaklaşık 60 dk gibi bir sürede tamamlamışlardır.



Şekil 2.1 Piroliz için kullanılan sabit yataklı bir reaktörün şematik görünümü (Wang & Shang, 2019)

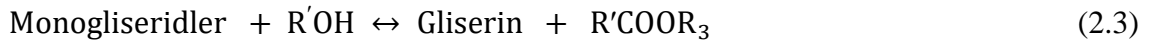
2.2.4 Transesterifikasyon

Bitkisel veya hayvansal yağların dizel yakıtına dönüşümünde en çok tercih edilen yöntem transesterifikasyon (alkoliz) reaksiyonudur. Transesterifikasyon, yağ asitlerinin bir katalizör (NaOH, KOH) eşliğinde kısa zincirli alkol (etanol veya metanol) ile esterleşme tepkimesidir. Bu işlemde kullanılan alkole oluşan ürüne farklı isimler vermektedir. Örneğin işlemde etanol kullanıldığında elde edilen ürün yağ asidi etil esteri olarak isimlendirilirken, metanol ile yapılan çalışmada ise yağ asidi metil esteri olarak adlandırılmaktadır. Bu iki metil ester genellikle biyodizel olarak ifade edilmektedir. Literatürde alkol olarak metanol kullanılırsa işleme metanoliz denir. Eğer etanol kullanılırsa işlem etanoliz olarak isimlendirilir (Kesgin, 2011). Günümüzde biyodizelin ticari olarak üretiminde daha çok metanoliz işlemi tercih edilmektedir. İşlem temelde yağ, alkol ve katalizörün kimyasal reaksiyona girerek yağ asidi esterlerine ayrışması, yan ürün olarak da gliserin elde etmesine dayanır ve süreç Şekil 2.2’de verilmiştir.



Şekil 2.2 Bitkisel yağların transesterikasyonu (Jabbari, 2018)

Transesterifikasyon işleminde genel süreç (2.1), (2.2) ve (2.3) eşitliklerinde verildiği gibi üç tersinir reaksiyonun art arda gerçekleşmesiyle meydana gelir. İlk basamakta trigliseridlerden digliserid elde edilir, sonra digliseridlerden monogliserid, son basamakta da monogliseridlerden gliserin üretilir. Gerçekleşen tüm basamaklarda esterler elde edilmektedir. Alkol ve yağ arasındaki stokiyometrik mol oranı 3:1 dir. (Tüttüncü, 2013)



Transesterifikasyon reaksiyonlarının daha hızlı gerçekleşmesi ve ürün veriminin artması nedeniyle katalizör kullanılması önemlidir. Enzimler, algler ve mikrobiyal bakteriler günümüzde kullanılan yaygın olarak kullanılan biyolojik maddelerdir (Akgül, Sözer, & Culfa, 2017). Enzim katalizörlü reaksiyonlarda yağları yağ asitlerine dönüştürmek için katalizör olarak lipaz kullanılmaktadır. Bu transesterifikasyon reaksiyonları, enzim yapısının bozulmaması için düşük sıcaklıklarda (30 -40 °C) gerçekleşmektedir (Aksoy, 2010). Biyokatalizörler hem homojen hem heterojen olabilir. Alkali katalizör kullanılan transesterifikasyon reaksiyonlarında gliserit ve alkolün su içeriği oldukça düşük olmalıdır. Çünkü suyun varlığı reaksiyonu kısmen sabunlaşmaya çevirir. Bu da istenmeyen sabun oluşumuna yol açar. Bu nedenle, yağın serbest yağ asidi miktarı %1'in üzerinde ise reaksiyon sonrasında sabun oluşumu nedeniyle ester ve gliserinin ayrılması güç olacağından alkali katalizörler yerine asit katalizörler tercih edilmelidir. Asit katalizörü olarak en çok sülfürik asit ve hidrolik asit kullanılır. Ön işlem dediğimiz uygulamada serbest yağ asitleri monoesterlere dönüştürülür ve işlem sonrasında serbest

yağ asidi miktarı azaltılmış olur. Bu metot için, alkol ve katalizörün miktarı yağda bulunan serbest yağ asidi miktarına göre belirlenir.

Ancak asit katalizörlerin kullanımı reaksiyonun hem daha yavaş gerçekleşmesine hem de daha fazla alkol kullanımına neden olur. Serbest yağ asidi miktarı fazla olan bir yağ bazik katalizörlerle tepkimeye girdiğinde sabun oluşumu olasıdır.

Tablo 2.3 Alkali katalizli ve lipaz katalizli transesterifikasyonların karşılaştırılması (Aksoy, 2010)

| Özellikler | Alkali Katalizli Metot | Lipaz Katalizli Metot |
|-------------------------------|------------------------|---------------------------|
| Reaksiyon Sıcaklığı | 60-70 °C | 30-40 °C |
| Serbest Yağ Asidi Varlığı | Sabunlaşma ürünleri | Metil ester |
| Su varlığı | Reaksiyonu bozar | Su varlığından etkilenmez |
| Metil ester verimi | Normal | Yüksek |
| Gliserinin ayrılması | Zor | Kolay |
| Metil esterin saflaştırılması | Tekrarlı yıkama | Saflaştırma işlemi yok |
| Üretim maliyeti | Ucuz | Pahalı |

Tablo 2.3'te alkali ve lipaz katalizli transesterifikasyonlar karşılaştırılmıştır. Tablo incelendiğinde lipaz katalizli reaksiyonların düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesi, ek işlem gerektirmemesi ve ortam neminden etkilenmemesi gibi avantajları bulunmaktadır. Bunun yanında alkali katalizör kullanılan reaksiyonlarda ortaya çıkabilecek çok sayıda olumsuz durum olmasına rağmen lipaz katalizli metotlara kıyasla daha ekonomiktir.

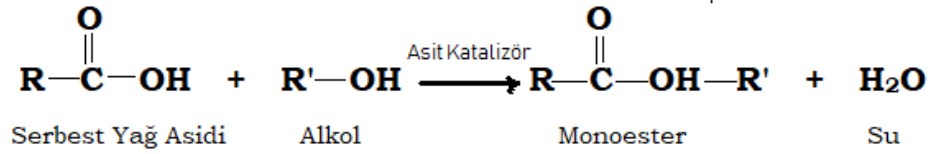
Geleneksel yöntem, süper kritik yöntem, mikrodalga yöntemi, elektrokimyasal ve ultrasonik yöntem transesterifikasyon işlemi için uygulanan farklı teknolojilerdir.

2.2.4.1 Geleneksel yöntem

Bir katalizör varlığında bitkisel ve hayvansal yağların reaksiyona girmesiyle oluşan biyodizel son zamanlarda ilgi gören bir akaryakıt haline gelmiştir.

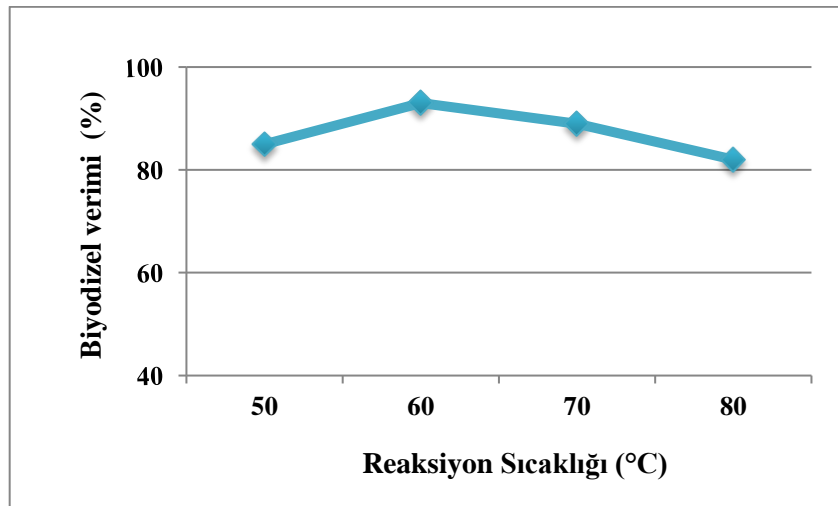
Üretim için kullanılacak yağın çeşidi içerdiği yağ asidi türünün ve oranının direkt olarak yakıtın kalitesini etkileyeceği için oldukça önemli bir parametredir.

Yağların transesterleşmesinde alkali, asidik veya enzimatik katalizörler kullanılabilir (Demir, 2018). Ancak asit ve enzim katalizörler alkali katalizörlere oranla reaksiyonun daha yavaş gerçekleşmesine neden olurlar. Ayrıca korozif yapısı nedeniyle asit katalizörü genelde tercih edilmez. Hammadde olarak kullanılacak yağ eğer yüksek miktarda serbest yağ asidi içeriyorsa o zaman bir asit katalizörü kullanımı daha uygundur (Gürsu, 2021). Çünkü serbest yağ asitleri ile baz katalizörü tepkime esnasında çok hızlı bir şekilde sabunlaşma reaksiyonu gerçekleştirirler. Sabun oluşumu ester dönüşüm verimini düşürür, viskoziteyi artırır ve gliserin ile yıkama suyunun ayrışımını zorlaştırır (Demir, 2018). Bu nedenle bu yağlar Şekil 2.3'te sunulduğu gibi ön iyileştirme işlemine tabii tutulur.



Şekil 2.3 Ön iyileştirme (Türk, 2018)

Transesterifikasyon reaksiyonunu etkileyen bir faktörde sıcaklıktır. Yüksek sıcaklık reaksiyonu hızlandırarak daha kısa sürede dönüşümü gerçekleştirir. Oda sıcaklığında da gerçekleşebilen bu tepkime normalde alkolün kaynama noktasına eş bir sıcaklık değerine getirilir. Kızartma işleminden geçen atık yemeklik yağlar yüksek yağ asidi miktarı ve yüksek molekül ağırlığına sahiptirler. Bu durumda reaksiyon sırasında viskozitenin düşmesi ve daha kısa sürede gerçekleşmesinde yüksek sıcaklık olumlu etkide bulunur. Şekil 2.4'te biyodizel üretiminde sıcaklığın etkisi gösterilmiştir.



Şekil 2.4 Biyodizel verimine sıcaklığın etkisi (Yaşar, 2016)

Transesterifikasyon reaksiyonunda izlenen adımlar Şu Şekilde sıralanabilir;

Alkol ve katalizörün karıŐtırılması

Genelde katalizör olarak sodyum hidroksit (NaOH) ve potasyum hidroksit (KOH) tercih edilir. Katı katalizör alkol içerisinde eritilerek çözelti elde edilir.

Reaksiyon

Elde edilen çözelti karışımı kapalı bir kaba doldurulup üzerine bitkisel veya hayvansal yağ ilave edilir. Sistemin atmosfer ile temasını engellemek amaçlı üzeri kapatılır. Böylece alkol kaybı önlenir. Reaksiyonun hızlı gerçekleşmesi için 55-65°C gibi bir sıcaklıkta tutulur ve süreç en az 1 saat sonra tamamlanır (Kafadar, 2010). Günümüzde kullanılan modern sistemlerde turbo mikserler ve sonik aygıtların reaktörde kullanılmasıyla reaksiyon çok daha kısa zamanda gerçekleşebilmektedir.

Dinlendirme ile Biyodizel-Ham Gliserin Ayrışması

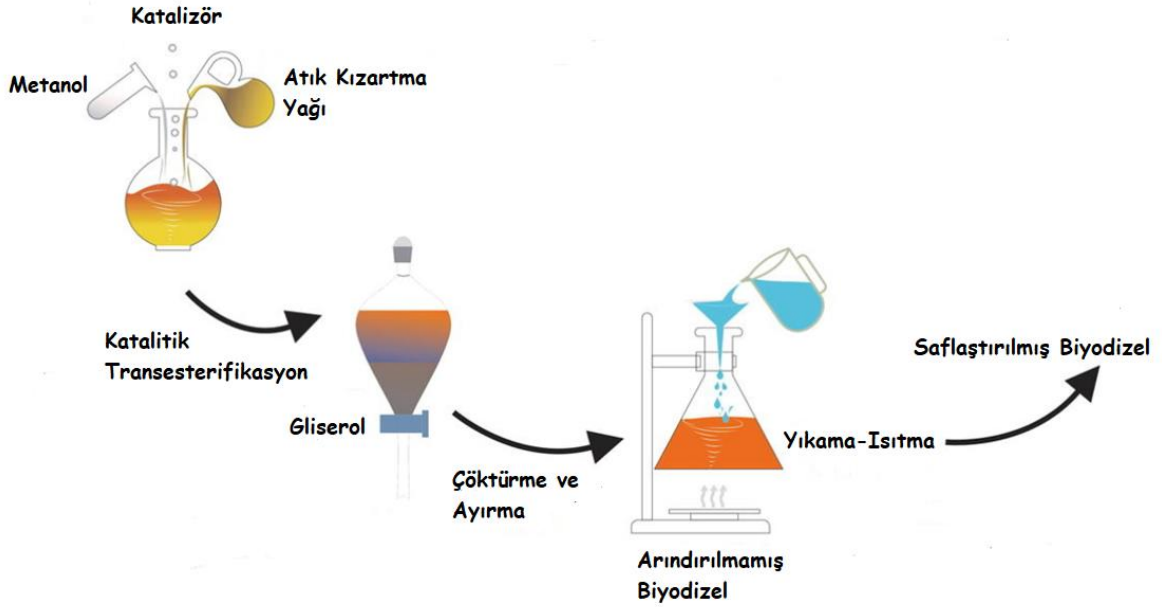
Reaksiyon sonucunda ana ürün biyodizel olup yan ürün olarak da gliserin elde edilir. Her iki ürün reaksiyon sırasında kullanılan alkol (genelde metanol) içerir. Eğer gerek görülürse bu aşamada karışım nötralize edilir. Gliserinin yoğunluğu biyodizelden fazla olduğu için gliserin fazı çöktürme kabında kolayca çekilebilir. Bu heterojen karıŐımda ayrıca iki fazı birbirinden ayırmak için bazı durumlarda santrifüj kullanılır.

Alkol Bertarafı ve Nötralizasyon

Birbirinden ayrılan fazlara içerdikleri alkolün uzaklaştırmak için vakum evaporasyon işleminin veya yüksek sıcaklık uygulanmalıdır.

Yıkama ve Kurutma işleminin

Biyodizel gliserinden ayrıldıktan sonra içeriğindeki katalizör ve sabun kalıntılarında temizlenmesi için ılık suyla veya kuru yıkama yöntemi ile yıkanır. Şekil 2.5'te geleneksel yöntemle üretilen biyodizelin işleminin basamakları verilmiştir.



Şekil 2.5 Geleneksel yöntemle biyodizel üretim diyagramı (Pugazhendhi, Alagumalai, Mathimani, & Atabani, 2020)

2.2.4.2 Süper kritik yöntem

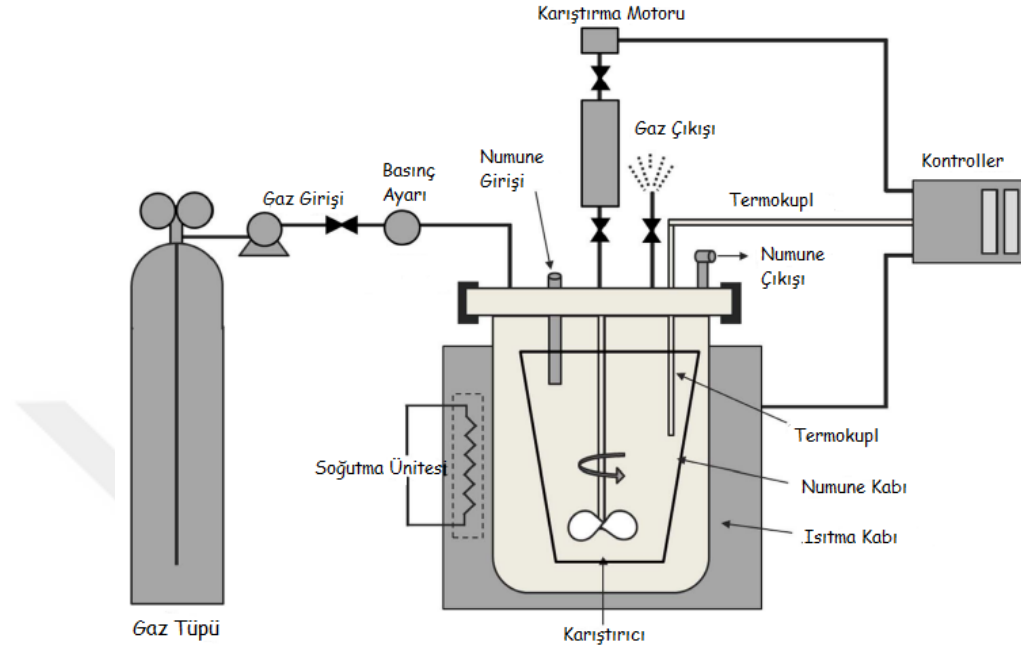
Bir madde için kritik sıcaklık; basınç önemli olmaksızın o sıcaklık değerinin yukarısında maddenin sıvı fazda olamayacağı sıcaklıktır (Büyükkiz, 2007). Katalizör kullanmadan yapılan bu yöntem, çok yüksek sıcaklıklarda hızlı bir şekilde (240 saniye) gerçekleşmektedir. (Kaya, 2007)

Sıvı ve gazlardan farklı olarak süper kritik akışkanların fizikokimyasal özellikleri bu iki fazın özellikleri arasındadır. Bu durumda onların daha etkili bir çözücü özellik göstermesini sağlamaktadır. Süper kritik bir akışkanın çözme yetisi yoğunluklarıyla doğru orantılı değişmektedir. Yüksek yoğunluk süper kritik akışkanın çözme gücünü artırır ve gazlara kıyasla daha fazla madde çözebilmelerini sağlar (Arslan M. , 2015).

Geleneksel yöntemde reaksiyon boyunca yapılan karıştırma işlemi süperkritik metanol yönteminde tüm reaktanlar tek faz durumunda olması nedeniyle gerekli değildir.

Süper kritik metanol transesterifikasyonu yapılan bir çalışmada ham alg yağı kullanılmış olup Şekil 2.6'da sistem şeması verilmiştir. Ham alg yağı ile metoksit (MeOH) önceden karıştırılıp reaktöre konulmuştur. Reaktör içerisindeki basınç azot (N₂) gazının arıtılmasıyla korunmaktadır. Çalışma için reaksiyon süresi, sıcaklık ve MeOH:yağ molar oranı parametreleri belirlenmiştir. Alt ve üst sıcaklık sınırı 240-300°C olarak belirlenmiştir.

Ayrıca süper kritik reaksiyon yöntemi hızlı sonuçlanan bir eylem olmasından dolayı 60 dakikalık reaksiyon süresi düşük verimlilikle sonuçlanmıştır. Bu nedenle deney süreçleri 15-45 dakika arasında tutulmuştur.



Şekil 2.6 Yağın yağ asidi metil esterlerine ayrıştırılması için kullanılan süperkritik metanol otoklav reaktörü (Srivastavaa, Paul, & Goud, 2018)

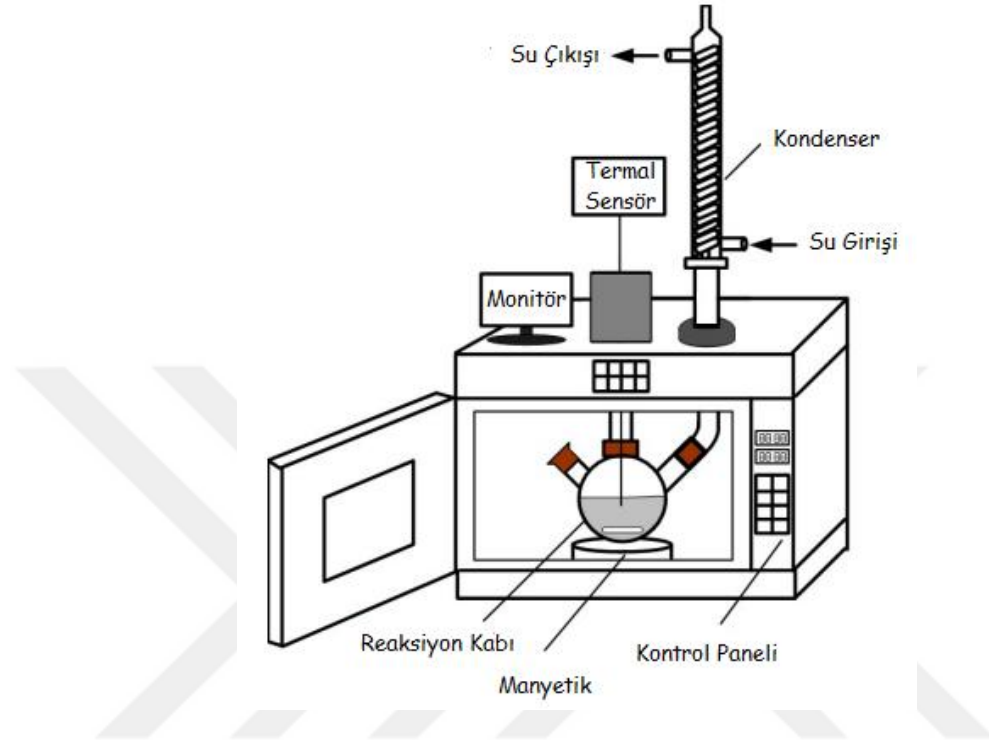
Yüksek MeOH:yağ oranı çoğunlukla tavsiye edilmesine rağmen maliyet üzerindeki olumsuz etkisi göz önüne alınarak MeOH:yağ için en uygun oran minimum 15:1 ve maksimum 45:1 olarak belirlenmiştir (Srivastavaa, Paul, & Goud, 2018).

Yöntemde karşılaşılan en büyük sorun, reaksiyonun yüksek basınç ve yüksek sıcaklıkta gerçekleşmesi nedeniyle yüksek maliyetli sistem ve cihazlara ihtiyaç duyulmasıdır. Bu durum endüstride kullanımına büyük bir engel oluşturur.

2.2.4.3 Mikrodalga yöntemi

Biyodizel üretiminde daha verimli ve yenilikçi teknolojilerin geliştirilmesi güncel araştırma ve çalışma konularındandır. Yapılan incelemeler ışığında biyodizel üretiminde mikrodalga teknolojisinin kullanımı hem reaksiyonun daha hızlı gerçekleştiğinin hem de elde edilen ürün veriminde olumlu etkiler gösterdiği sonucuna varılmıştır. Alışagelmiş ısıtma yöntemlerin dışında günümüzde kimyasal tepkimelerde mikrodalga ısıtma yönteminden de yararlanılmaktadır.

Yapılan çalışmalar incelendiğinde, mikrodalga teknolojisi kullanılarak gerçekleştirilen biyodizel üretimlerinde reaksiyonlar genelde laboratuvar sentez üniteleri veya ev tipi modifiye edilmiş mikrodalga fırınlarda gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Şekil 2.7’de bunun için bir modifiye mikrodalga fırın örneği verilmiştir.



Şekil 2.7 Mikrodalga fırından biyodizel üretmek için düzenlenen bir sistem (Hsiao, Liao, & Lan, 2021)

Mikrodalga yöntemi ile ısıtma işlemi mikrodalga enerjisinin madde içerisine nüfuz etmesiyle mümkündür. Burada dikkat edilecek nokta, ısıtılarak elde edilen bu enerjinin büyüklüğüyle beraber maddeye içerirse nüfuz edebilmesi için gerekli penetrasyon derinliğidir (Demir, 2018). Literatürde bu teknolojinin yalnızca laboratuvar ölçekli uygulamalarla sınırlı kalmış olmasının en önemli sebebi penetrasyon derinliğinin küçük olması ve metal gibi yansıtıcı yüzeylerde ark oluşturma ihtimali nedeniyle tehlikeli görülmesidir. Endüstride kullanılmamasının en büyük etkeni de emniyet açısından uygun görülmemesidir (Kahraman, Hacı, & Soyhan, 2018).

Yapılan bir çalışmada heterojen bir katalizör sülfatlanmış zirkonya (S-ZrO₂) kullanılarak transesterifikasyon işlemi mikrodalga yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Molar olarak 20:1 metanol ile gerçekleştirilen bu reaksiyon mikrodalga ile 20 dakikada %90'dan fazla dönüşüm elde edilirken, aynı reaksiyon geleneksel yöntem ile 130 dakikada gerçekleştirilmiştir. Araştırmacılar ayrıca kullanılan

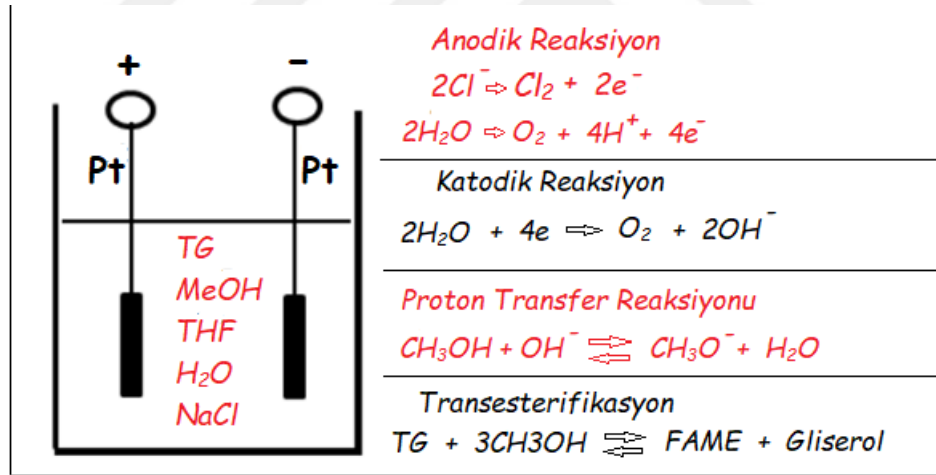
mikrodalga ısıtmadan harcanan elektrik enerjisinin, geleneksel ısıtmada kullanılan ısı enerjisinin yalnızca %67'si kadar olduğu sonucuna varmışlardır (Hoang & Bensaid, 2013).

2.2.4.4 Elektrokimyasal yöntem

Anot ve katot uçlarından uygulanan düşük gerilimle yapılan bu uygulamanın diğer yöntemlere kıyasla avantajları şu şekilde sıralanabilir:

- Ilımlı deneysel koşullar (Oda koşulları)
- Toksik, kuvvetli korozif ve çevreye zararlı madde kullanılmaz
- Daha az atık yan ürün oluşur

Yapılan çalışmalarda elektrokimyasal deneyler platin levhalar kullanılmış olup 5-20 voltluk gerilimler uygulandığı görülmüştür. Çalışmalarda ayrıca %97'lik gibi yüksek verimlere ulaşıldığı da dikkat çekmiştir (Kökdemir, 2019).



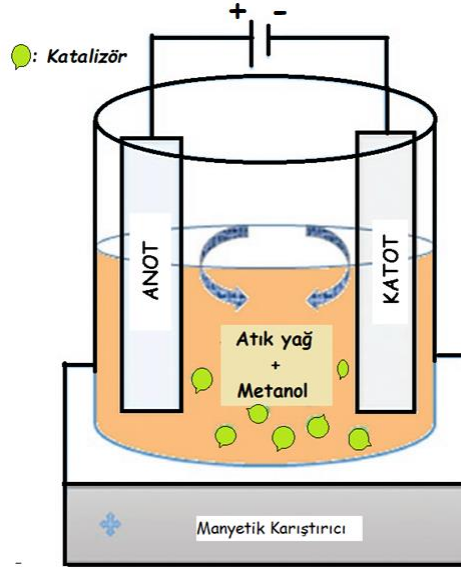
Şekil 2.8 Elektrokimyasal biyodizel üretim düzeneği ve tepkimeler

Şekil 2.8'de görüldüğü gibi reaksiyona su ve NaCl ilave edildiğinde anot tarafında klor ve oksijen birikir. Katot kısmında ise hidroksil iyonları ve hidrojen yer alır. Metanol, hidroksil iyonları ile birleşerek metoksit iyonlarını meydana getirir.

Metoksit iyonları güçlü nükleofilik yapıda olması nedeniyle trigliseritteki karbonil grubuna katılıp metil esterleri oluştururlar (Kökdemir, 2019).

Bu avantajların yanında elektrokimyasal yöntemi uygulanmasında özel cihazlara gereksinim vardır. Bu cihazlarla deneyde kullanılan elektrotlar yüksek maliyetli olup

bu da yöntemin uygulanmasında büyük bir engel oluşturmaktadır. Bunlara ek olarak çözeltiliye uygulanan gerilimin yağ asitleriyle beraber diğer kimyasalları da etkileme durumu da vardır. Suyun normal şartlardaki ayrışma gerilimi 1.23 V iken elektrotlar arasına 1.23 V'tan daha yüksek bir gerilim uygulanması gereksiz ara ürün oluşumuna ve gaz birikmesine sebep olabilir. Bu olumsuzluklar istenilen verime ulaşmayı engeller ve yaralanmalara neden olabilir (Kökdemir, 2019).



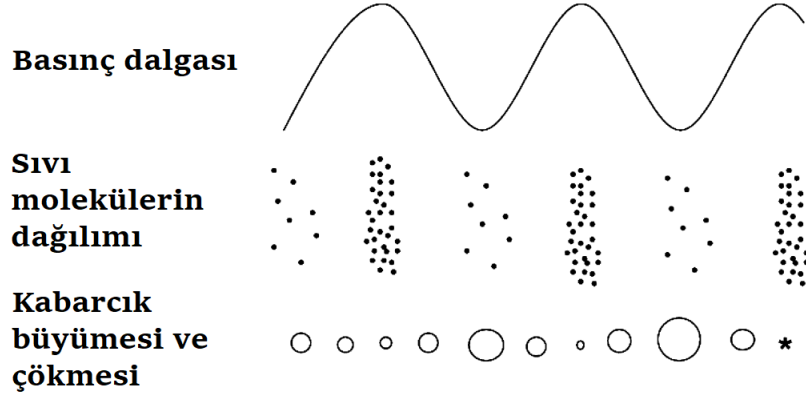
Şekil 2.9 Biyodizel üretiminde kullanılan elektro-katalitik reaktör

Şekil 2.9'da biyodizel üretiminde kullanılan bir elektro-katalitik reaktör figürü verilmiştir. Çalışmada kullanılan bu reaktör için araştırmacılar atık yağ kullanmışlardır. Yüksek tolerans (su içeriği, serbest asit değeri) gösteren bu işlem, oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş olup sonuçta %90,3 dönüşüm verimine ulaşılmıştır (Thangaraj, Solomon, & Muniyandi, 2018).

2.2.4.5 Ultrasonik yöntem

Ultrasonik cihazlar sıvı içerisine gönderdikleri ses dalgaları ortam basıncını değiştirir ve sıvı molekülleri arasında sıkışma ve gerilmeler gerçekleşir. Sıvıda yüksek ve düşük basınç bölgelerinin oluşmasına neden olan bu durum sonrasında sıvıda kabarcıklar oluşturur. Bu kabarcıkların içlerine ses dalgalarından aldıkları enerjiyi depolarlar. Kabarcıkların rezonans frekansları uygulanan ses dalgasının frekansıyla dengeleninceye kadar içlerine buhar ve gaz absorbe ederek büyümeye devam ederler.

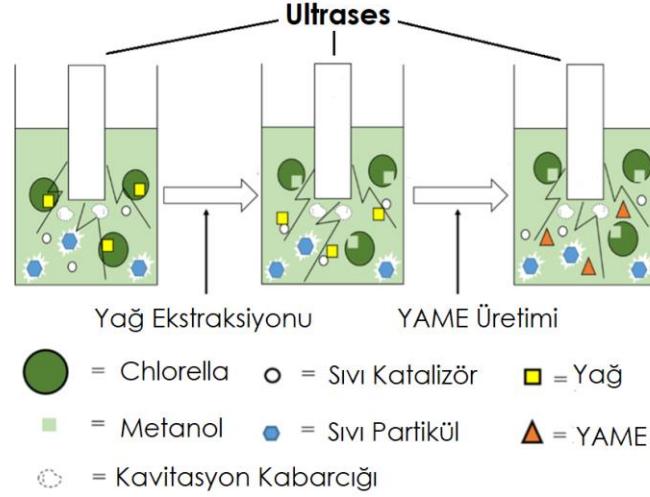
Kararsız yapıdaki bu kabarcıkların aniden büyüyüp patlamasına kavitasyon olayı denir ve olay Şekil 2.10'da sunulmuştur. Gerçekleşen bu büyük patlama sonrasında yüksek sıcaklık ve şok dalgalarıyla güçlü bir enerji açığa çıkar (Keskin, 2015).



Şekil 2.10 Kavitasyon Olayı (Bussemaker & Zhang, 2013)

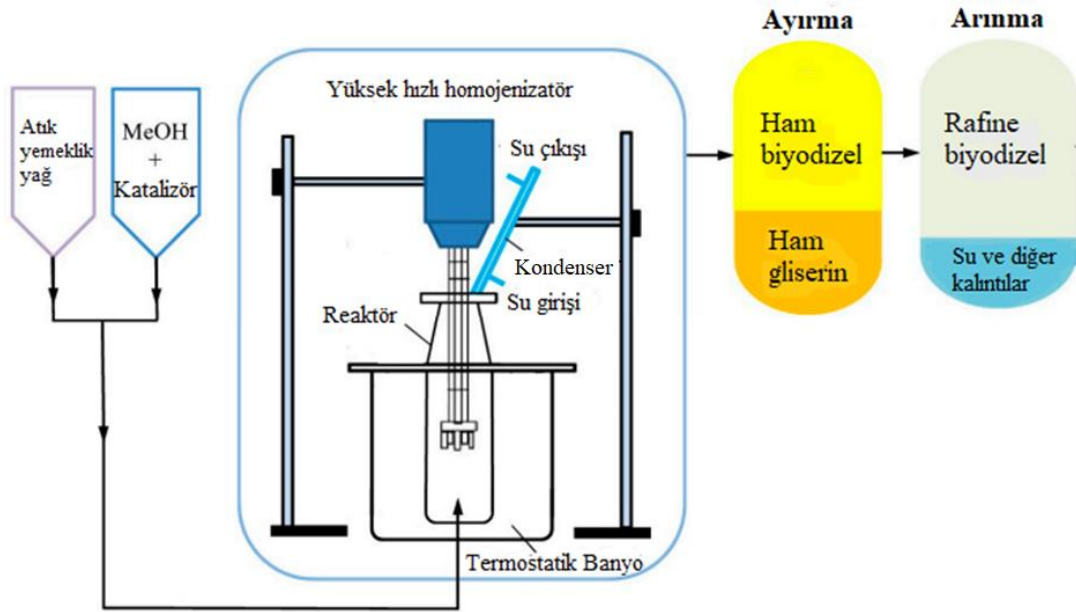
Ultrasonik yoğunluk, ultrasonikasyon periyodu, frekans, sıvının viskozitesi ve sıcaklığı gibi değişkenler kavitasyonu etkileyen unsurlardır (Alper, 2019). Sistemde oluşan kabarcıklar anlık 1000 atm basınç ve binlerce derecelik sıcaklık meydana getiren küçük reaktörler olarak görülebilir. Kısa ömürlü olan bu ısı açığa çıkar çıkmaz etrafındaki soğuk sıvı tarafından soğurular ve sıcaklıkta ani değişimler gerçekleşmez. Ultrasonik cihazların yüksek frekanslı(20-400 kHz) sinyaller göndermesiyle ortamda bulunan dönüştürücüler bu etkiyi mekanik titreşime çevirerek ultrasonik dalgaların oluşumunu sağlar (Keskin, 2015). Bu etki reaksiyonun başlangıcı için gerekli aktivasyon enerjisini karşılamaktadır. Şekil 2.11'de bir Chlorella yeşil mikroalgden ultrasonik yöntemle biyodizel üretim süreci verilmiştir.

Biyodizel eldesi için hazırlanan bir deney düzeneği Şekil 2.12'de verilmiştir. Ultrasonik yöntem uygulanarak yapılan bu çalışmada yüksek hızlı homojenizatör (100-12000 rpm) kullanılmış ve atık yemeklik yağdan biyodizel üretimi gerçekleştirilmiştir. Katalizör olarak da kalsiyum oksit (CaO) ve kalsiyum digliseroksit (CaDG) tercih edilmiştir. CaO reaksiyonlarda düşük maliyetli ve metanolde daha az çözünür olması nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak bunların yanında karbondioksit ve neme (CO₂ ve H₂O) karşı olan duyarlılığı nedeniyle atık yan ürün oluşumu kaçınılmazdır.



Şekil 2.11 Üretim esnasında ultrasonik etki (Boonyubol & Kodama, 2020)

Sonuçta metanol/yağ molar oranı 7 noktasında kalsiyum digliseroksit ile yapılan reaksiyonda dönüşüm oranı% 51,49 iken, kalsiyum oksit ile sadece% 33,72'ye ulaştığı görülmüştür. Reaksiyon farklı devir sayıları ile tekrarlanmış ve devir sayısının artışı dönüşümü olumlu etkilediği sonucuna varılmıştır. Ancak yapılan deneylerde cihazın aşırı ısınması ve yüksek enerji tüketimi gibi durumlarla karşılaşılmış ve en uygun dönüş hızının 7000 rpm olduğu sonucuna varmışlardır. (Hsiao & Chang, 2019).



Şekil 2.12 Ultrasonik yöntemle biyodizel üretiminin şematik diyagramı (Hsiao & Chang, 2019)

2.3 Biyodizel Genel Özellikleri

Modern dizel motorlarının büyük bir kısmında bulunan direkt püskürtmeli yakıt sistemleri endirekt sistemlere göre yakıt kalitesine daha duyarlıdır. Bu nedenle kullanılacak biyodizelin yakıt özellikleri bakımından motorin ile benzerlik göstermesi beklenir. Biyodizelin yakıt olarak dizel motorlarında sorunsuz bir şekilde kullanılabilmesi için farklı uluslararası kalite standartları oluşturulmuştur.

Dizel yakıtı için önemli özellikler; setan sayısı, viskozite, parlama noktası, soğuk akış özellikleri, kararlılık ve yağlayıcılık olarak sıralanabilir (Önem & Sekmen, 2009). Biyodizel yakıtı için de geçerli olan bu parametrelerden yağlayıcılığın diğerlerine kıyasla tanımlanması zordur. Sürtünmeden kaynaklanan motor parçalarının aşınmasında yakıtın yağlayıcılık özelliği rol oynamaktadır. Petrol esaslı dizel ile kıyaslandığında biyodizelin yağlayıcılık özelliği daha iyidir (Yaqoob & Teoh, 2021).

Biyodizel genel olarak yapısında 16 ve 18 karbon atomu içeren yağ asit esterlerinin bir karışımıdır. Biyodizel içeriğindeki yağ asidi sayısı, çeşidi (doymuş yağ asidi, tekli veya çoklu doymamış yağ asidi vb.) ve zincir uzunluğu; viskozite, yoğunluk, setan sayısı, bulutlanma noktası, iyot değeri, üst ısıl değer gibi birçok biyodizel özellikleri üzerinde etkili olduğu saptanmıştır. Biyodizel yakıtının setan sayısı, viskozitesi ve bulutlanma noktası gibi özellikleri içeriğindeki doymamış yağ asitleri miktarının artmasıyla ve zincir uzunluğunun azalmasıyla azalır. Buna ek olarak yoğunluk, üst ısıl değer ve iyot değeri gibi özellikler de yakıt içeriğindeki doymamış yağ asidi miktarının artmasıyla artmaktadır (Andeden, 2021).

Setan sayısı, yakıtın tutuşma kabiliyetini temsil etmekte olup içeriğinde yüksek oranda doymuş yağ asitleri bulunan biyodizelerde yüksektir. Doymuş yağ asidinin sağladığı yüksek setan sayısı ve oksidasyona karşı gösterdiği yüksek direnç özelliklerinin yanında düşük sıcaklıklarda jelleşmeye daha yatkındır. Ayrıca doymuş yağ asitlerinin doymamış yağ asitlerine oranıyla biyodizel yakıtının soğukta akış özelliği belirlenebilmektedir (Bedir, 2020). Biyodizel eğer yüksek miktarda çoklu doymamış yağ asidi içeriyorsa yakıtın oksidasyon direnci düşük olur ancak daha iyi soğuk akış özelliğine sahip olur (Çakan, 2016). Biyodizel içeriğindeki karbon zincir uzunluğunun artması daha fazla CO, yanmamış hidrokarbon ve egzoz emisyonuna sebep olduğu bilinmektedir (Dalkıran, 2019).

Viskozite akışkanlar için akmaya karşı gösterdikleri iç direnç olarak ifade edilebilir. Yakıtlar sıcaklıkla inceler ve daha kolay akarlar. Sıcaklığın viskoziteyi doğrudan etkilemesi sebebiyle bir viskozite değeri sıcaklıkla beraber verilmelidir. Büyük viskozite enjektörden geçen yakıtın yeterince küçük taneler halinde geçmemesine ve buna bağlı olarak düzgün yanmama, tıkanmalar, düşük verim gibi olumsuz etkiler sergileyecektir. Bir sıvının belli bir hacimdeki akış hızı kinematik viskozite ile doğru orantılı olarak değişmektedir (Çelebi, 2017). Tablo 2.4 'te uluslararası dizel ve biyodizel için bu özelliğin sınır değerleri beraber verilmiştir

Tablo 2.4 Uluslararası standartlarda dizel ve biyodizel yakıtları için kinematik viskozite sınır değerleri (Çelebi, 2017)

| Standart adı | Standart no | Birim | Dizel değer aralığı | Biyodizel değer aralığı |
|--------------|-------------|--------------------|---------------------|-------------------------|
| ASTM | D6751 | mm ² /s | 1,9–6,0 | 1,9–6,0 |
| DIN | E51606 | mm ² /s | 3,5–5,0 | 3,5–5,0 |
| EN | 14214 | mm ² /s | 3,5–5,0 | 3,5–5,0 |

En önemli parametrelerden biri olan yoğunluğun yüksek olması üretilen biyodizelde gliserinin tam ayrılmadığını göstermektedir (Nişancı, 2007). Motorine göre yoğunluğu daha yüksek olan biyodizelin uluslararası sınır değerleri Tablo 2.5'te verilmiştir.

Tablo 2.5 Uluslararası standartlarda dizel ve biyodizel yakıtları için yoğunluğun sınır değerleri (Çelebi, 2017)

| Standart adı | Standart no | Birim | Dizel değer aralığı | Biyodizel değer aralığı |
|--------------|-------------|-------------------|---------------------|-------------------------|
| ASTM | D6751 | kg/m ³ | 820–845 | 860-900 |
| DIN | E51606 | kg/m ³ | 860–900 | 875-900 |
| EN | 14214 | kg/m ³ | 820–845 | 860-900 |

Doğrudan performansa etkileyen bir özellik olmamasına rağmen parlama noktası depolama ve emniyet açısından önemli bir faktördür.

Parlama noktası yakıtın alev ile teması durumunda tutuşmaya başladığı en düşük sıcaklık değerini ifade eder (Solak, 2013). Motor yakıtları için bu değer 65-150°C arasında olmalıdır (Nişancı, 2007). Tablo 2.6’da dizel yakıtları için parlama noktası sınır değerleri verilmiştir.

Tablo 2.6 Uluslararası standartlarda dizel yakıtları için parlama noktası sınır değerleri (Çelebi, 2017)

| Standart adı | Standart no | Birim (en az) |
|--------------|-------------|---------------|
| ASTM | D6751 | 130°C |
| DIN | E51606 | 100°C |
| EN | 14214 | 120°C |

Soğuk akış karakteristiği, yakıtın soğuk havalardaki akış özelliğini değerlendirmek amacıyla kullanılan bir parametredir. Yakıtın tıkanma olmadan örnek bir filtreden geçebileceği minimum sıcaklık değeri olarak belirlenen bir ölçüttür (Yılancılar, 2020). Biyodizel dizel yakıtına göre soğuk akış karakteristiği daha kötüdür. Üretildiği hammaddeye göre biyodizelin bu özelliği değişiklik gösterebilmektedir. Örnek olarak soya yağından elde edilen biyodizelin 0°C’de kristalleşebildiği gözlemlenirken, kızartma veya hayvansal yağlardan üretilen biyodizelde bu sıcaklık değeri 12-13°C olarak saptanmıştır. Bu kristalleşme ölçümü bulutlanma noktası olarak bilinen yöntem ile değerlendirilmesi sağlanmaktadır (Öner, 2011).

Biyodizel içeriğindeki su ve tortu yakıtın saflığını belirleyen unsurlardır. Su biyodizel bünyesinde çözülmüş olarak veya zerrecik şeklinde bulunabilir. Su / yakıt emülsiyon oranının makul değerde olması halinde yanma sıcaklığını ve azot oksitlerin (NO_x) emisyonlarını azaltabileceği durumundan dolayı yakıtın belirli miktarda su içermesi dezavantaj sayılmaz (Koç, 2011). Bunun dışındaki durumlarda yakıt içeriğinde su bulunması düşük ısı değerine ve motorda aşınmalara yol açabilmektedir. Ayrıca tortunun varlığı hatlarda tıkanmalara sebep olabilir.

Dünyada en yaygın kullanılan biyodizel standartları EN 14214 (AB) ve ASTM D6751 (ABD)’dir. Ülkemizde 2005’te kabul görülen AB biyodizel standartları 2014’te

yenilenerek bu standart; TS EN 14214+A1, Dizel Motorlarda ve Isıtma Uygulamalarında Kullanılan Yağ Asidi Metil Esterleri (YAME/Biyodizel) şeklinde tanımlanmıştır. Tablo 2.7’de Avrupa (AB) ve Amerika (ABD) standartlarının karşılaştırılması verilmiştir.

Tablo 2.7 Avrupa Birliği EN 14214 ve Amerika ASTM D-6751 biyodizel standartları (Yılancılar, 2020)

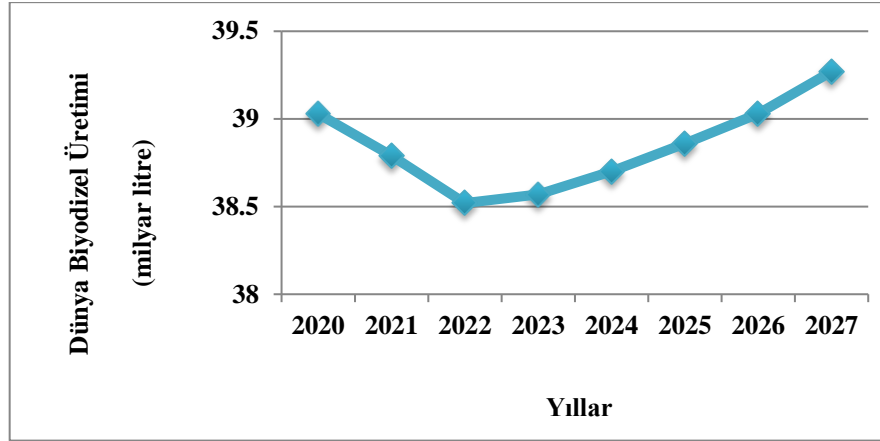
| Özellikler | ASTM D6751 | EN 14214 |
|------------------------------|---------------|------------------|
| | Limit | Limit |
| Soğuk filtre tıkanma noktası | -8 | - |
| İyot sayısı | - | 120 max |
| Su ve tortu | 0,50 max. (%) | 500 max. (mg/kg) |
| Akma noktası | -35 ile -15 | |
| Bulutlanma Noktası | -15 ile -5 | - |
| Setan Sayısı | 47 min | 57 min |

Biyodizelin Avrupa ve Amerika standartları arasında bir iki özellik dışında çok fazla fark yoktur. Örnek olarak biyodizelin setan sayısı Amerika standartlarına göre minimum 47 iken Avrupa standartlarında minimum 57 olarak belirlenmiştir. Ek olarak Avrupa standartlarında biyodizel içeriğindeki kükürt miktarı maksimum 10 ppm olarak belirlenmişken Amerikan standartlarında bu değer 15 ve 500 ppm değerindedir.

2.4 Dünya ve Türkiye’de Biyodizel

Dünya üzerinde harcanan enerjinin büyük bir kısmı yenilenemez enerji kaynakları tarafından karşılanmaktadır. Fosil yakıtlar olarak bilinen bu kaynaklar, giderek azalan rezervler ve yanma sırasında açığa çıkardıkları zararlı gazlar ile bilinirler (Karakoç, Ayvaz, Kuşakçı, & Öztürk, 2018). Enerjiye olan talebin her geçen gün artmasıyla beraber insanlığın alternatif enerji kaynakları yaratma çabası da buna bağlı olarak artış göstermektedir. Bahsi geçen kaynaklardan farklı olarak biyokütle hem yakıt hem de elektrik elde edilen istikrarlı üretimi sağlanan ve bulunduğu bölgenin ekonomisinin

büyümesinde rol oynayan tek kaynak denilebilir. Şekil 2.13'te dünya biyodizel üretim miktarları tahmini olarak sunulmuştur.



Şekil 2.13 Yıllara göre tahmini dünya biyodizel üretimi (Çakmak & Özcan, 2020)

Biyokütle enerjisi, modern yöntemler aracılığıyla genel olarak biyoyakıt şeklinde ele alınmaktadır. Biyoyakıtlar grubunda en yaygın kullanılanlar; biyodizel ve biyoetanoldür. (Kurtuldu, 2019). Biyodizel yeni iş sahaları sağlayan, çevreyle uyumlu bir yakıt olup 2000'lerde görülen petrol fiyatlarındaki yükselişler nedeniyle kullanımı zamanla ivme kazanmıştır. Biyodizelin yakıt olarak kullanımının yaygınlaştırmak amacıyla dünyada çeşitli uygulamalar yapılmaktadır. Örnek olarak 2008'de %2 biyodizel kullanım zorunluluğu olan Brezilya'da bu oran 2013'te %5 olmuştur. Aynı şekilde Arjantin'de zorunlu biyodizel kullanım %5'den %7'ye çıkarılmıştır. (Gedikaslan, 2020). Fransa dizel yakıtları %5 oranda biyodizel içermekte ve satışa sunulmaktadır. Almanya'da dizelden daha ucuz olan biyodizelin 1500'den fazla istasyonda satışı mevcuttur (Gemici, 2019). Bunlara ek olarak biyodizel Avusturya, Fransa, Almanya, İtalya, İrlanda, Norveç, İsveç, Polonya, Slovakya ve Çek Cumhuriyeti gibi birçok yerde yasal olarak vergiden muaftır. (Yaşar, 2016) Avrupa Birliği Komisyonu da bu durumu destekleyerek biyodizel kullanımının yaygınlaştırılmasını önermektedir.

Biyodizel ulaşımda ihtiyaç duyulan gibi farklı sektörlerde kullanımı ve uygulamaları devam etmiştir. Bunun en önemli örneklerinden Mısır, Japonya, Meksika, Hollanda ve Amerika'nın yakın gelecekte biyodizelin havacılık sektöründe de için çalışmalarını başladığını duyurmuşlardır. ABD'de buna ilk adım United Airlines olan havayolu şirketinden gelmiştir (Azi, 2017).

Biyodizel için yapılan çalışmalar ülkemizde 1982 yılı itibariyle başladığı bilinse de ancak 2000'den sonra önemli gelişmelerden bahsedilebilir. Türkiye'de yerli hammadde ve teknolojinin kullanılarak biyodizel üretimini desteklemek amaçlı 2001 yılında, Sanayi Bakanlığı 'Biyodizel Çalışma Grubu' oluşturmuş ve 2003 yılında da ilk kez biyodizel, '5015 Sayılı Petrol Piyasası Kanunu' nda yer verilmiştir (Aslantaş, 2018). Ancak biyodizel eldesinde görülen ilk engel maliyet olup üretim için yapılan harcamaların %84'ü hammadde, %7 kimyasallar, %4'ü su-elektrik ve % 5'i de diğer sabit giderler olarak ayrılmıştır. (Kesgin, 2011)

Çevre ve Şehircilik Bakanlığı 2016 yılındaki verilere göre, Türkiye'de oluşturulan 30 bin atık yağ toplama noktasından yaklaşık 28 bin ton yağ toplandığine ulaşılmıştır. Bunun yanında yıllık olarak ülkemizde 1,5 milyon ton bitkisel yağ tüketilip 350 bin ton kadar da atık yağın ortaya çıktığı bildirilmiştir. Bu atıklardan da yılda yaklaşık 350 milyon kg biyodizel elde edilebilir (Aslantaş, 2018). Ülkemiz, biyodizel üretiminde kullanılacak gerekli hammaddeler olan ayçiçeği, soya, yerfıstığı, kolza, aspir ve susam gibi yağlı tohum bitkilerin eldesi için elverişli arazilere sahiptir. Bunun yanında bu kaynaklara kıyasla daha ucuz olan bitkisel atık yağların hammadde olarak kullanımı, atıkların değerlendirilip ekonomiye katkıda bulunması ve çevreye verecekleri zararlarında bertaraf edilmesi sağlanır.

Dünyada biyodizel üretimi ve kullanımın son yıllarda artmasına rağmen ülkemizde bu konudaki yapılan çalışma ve uygulamalar sınırlıdır. Yerli kaynaklardan elde edilen biyoetanolün benzine, biyodizelin ise %2 oranında motorin ile harmanlaması durumunda ÖTV'den muaf tutulmuştur. (Şahin & Sural, 2020). Yapılan bu düzenlemelerle biyodizelin zorunlu kullanımı dışa bağımlılığı azaltmada etkili olacaktır.

2.5 Literatür Özetleri

Bu bölümde biyodizel üretim teknikleri üzerinde yapılan önceki çalışmalar incelenmiş ve kilit noktalar (verim, katalizör ihtiyacı, reaksiyon süresi vb.) vurgulanmıştır. Özellikle ultrasonik yöntemin uygulandığı ve hammadde olarak atık kızartma yağlarının kullanıldığı farklı çalışmalar özetlenip sunulmuştur.

Hsiao ve arkadaşları yaptıkları çalışmada yüksek hızlı homojenizatör kullanarak atık kızartma yağlarından biyodizel üretiminde daha verimli ve hızlı yöntemi belirlemeyi amaçlamışlardır. Reaksiyonda kullanılması için uygun heterojen katalizörü belirlemek amacıyla kalsiyum oksit CaO ve kalsiyum digliseroksit (CaDG) uygulanıp kıyaslanmıştır. CaDG ile dönüşüm oranı %51,49'a ulaşırken bu oran CaO ile yalnızca % 33,72'ye ulaşabildiği görülmüştür. Ayrıca katalizör için en uygun miktarı belirlemek amacıyla çeşitli miktarlarda (0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5) CaDG kullanarak deneyler tekrarlanmıştır. Tekrar edilen deneylerde; dönüş hızı 7000 rpm ve sıcaklık ise 65°C olarak belirlenen 30 dk'lık reaksiyon süreçleri sonucunda katalizör miktarı 0,5 g kullanıldığında dönüşüm oranı %32,06, 2 g katalizör kullanılan reaksiyonda bu oran %59,46'ya kadar ulaşmış olup sonraki miktar artışlarında dönüşüm oranı gerilemeye başlamıştır. Metanol-yağ molar oranının 7'den daha yüksek tutulduğu reaksiyonlarda dönüşüm oranı düşmesi sebebiyle sonraki deneylerde molar oranı 7 olarak sabit tutulmuştur (Hsiao & Chang, 2019).

Yasvanthrajan ve arkadaşları ultrasonik destekli biyodizel üretimini lipaz katalizör kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Ortam sıcaklığının 45°C olduğu reaksiyonda dönüşüm oranının maksimum seviyede (%86,5) olduğunu ve bunun üzerindeki sıcaklıklarda enzimlerin ısıya karşı duyarlı olması nedeniyle reaksiyon sürecinde dönüşümde azalmalar gözlemlenmiştir. Bunun yanında işlem için tüketilen katalizör miktarının direkt olarak maliyeti etkilemesi sebebiyle ağırlıkça uygun miktarı belirlemek amaçlı diğer parametreler sabit tutularak katalizör oranı ağırlıkça %2 ile %6 arasında değiştirilerek tepkimeler tekrarlanmıştır. Elde edilen verilere en düşük dönüşüm oranı (%48,6) ağırlıkça %2 enzim yüklemesiyle yapılan deneylerde görülmüştür. Bu miktar ağırlıkça %4,5'e çıkartıldığında hem ultrasonik destekli hem de geleneksel yöntemdeki tepkimelerde dönüşüm oranını arttırmış olup sırasıyla %90,2 ve %68,2 oranları elde edilmiştir. Enzim yüklemesi ağırlıkça %5'in üzerine çıkıldığında dönüşümde fazla fark göstermediği belirlenmiştir (Yasvanthrajan, 2020).

Aghbashlo ile arkadaşları atık kızartmadan biyodizel sentezlemek için düşük enerji tüketimli yüksek frekanslı bir piezoelektrik ultrasonik reaktörün performansını değerlendirme amaçlı çalışmalar yürütmüştür. Metanol/yağ molar oranı, transesterifikasyon sıcaklığı ve süre gibi birçok parametrelerin etkilerini dış çevre değişkenleri üzerinde kapsamlı olarak araştırılmıştır. Çalışmadaki amaç ultrasonik destekli biyodizel üretimi sürecini termodinamik, ekonomik ve çevresel açıdan değerlendirmektir. Ekonomik ve dış çevre açısından en uygun koşullar 60°C reaksiyon sıcaklığında 7,4 alkol-yağ molar oranı ve 10 dk tepkime süresi olarak belirlenmiş olup proses verimi ASTM koşullarına uyduğu görülmüştür. Bu koşullar altında maliyet 2,23 USD/GJ olarak bulunurken çevresel etkinin göstergesi olarak kullanılan mPts değeri 1,32 mPts/GJ olarak belirlenmiştir. Bu koşullar altında atık yağdan biyodizel sentezinin endüstriyel boyuttaki uygulamaları tavsiye edilebilir (Aghbashlo, 2018).

Widayat ile arkadaşları 900°C'de kalsinasyon işlemiyle hazırlanan CaO'in katalizör olarak kullanıldığı bir reaksiyon ile biyodizel üretimi gerçekleştirmişlerdir. Kullanılacak yemeklik yağlar serbest yağ asidi miktarı 0,5'in altına inene kadar sülfürik asit ile ön işleme tabii tutulmuştur. Reaksiyonlar ağırlıkça %2,6 katalizör ilavesi, metanol- yağ mol oranı 9:1 sabit tutularak 28 kHz ve 42 kHz frekansta gerçekleştirilmiş olup metil ester dönüşümü 28 kHz'de %64,68 iken 42 kHz ise %89,98 oranına ulaşmıştır. Dolayısıyla frekansın artması reaksiyon veriminin artmasına sebep olduğu görülmüştür (Widayat, 2017).

Arslan çalışmasında heterojen katalizörlerden CaO ve grafen oksidi tercih ederek soya yağından biyodizel üretmiştir. Bu iki katalizör varlığında gerçekleştirdiği üretimde en yüksek verimi CaO katalizörlüğünde elde etmiştir. CaO'in aktifleştirme sıcaklığı, katalizör miktarı ve reaksiyon süresinin dönüşüm üzerindeki etkisi gözlemlenmiştir. Sentez sürecinde biyodizel verimi katalizör miktarı ve reaksiyon süresinin artmasıyla artış göstermiştir. 6 saatlik reaksiyon süresinde ve 900°C de aktifleştirilmiş CaO katalizörlüğünde %99,4 dönüşümle en yüksek verim elde edilmiştir. Reaksiyon sonrasında CaO ortamdan alınıp tekrar kullanılabilirliği test edilmiştir (Arslan U. , 2018).

Medeiros ve arkadaşları balık işleme atıklarından elde ettikleri yağı işleyerek ultrasonik ve geleneksel yöntemle metil esterlere dönüşümü üzerine çalışmışlardır. Başta yağ için zank giderme ve asitliği nedeniyle nötralizasyonu gerçekleştirilmiştir. Metanol-yağ molar oranı 9:1 iken biyodizel sentezi 20 kHz ve 40 kHz ultrasonik frekanslarla 1, 2 ve

3 dk'lık reaksiyon sürelerindeki verimleri kıyaslanmıştır. Her iki işlemde de tepkime süresinin sıcaklığı arttırması ve farklı fazların daha homojen duruma getirmesiyle verimin arttığı belirlenmiştir. Üretimden sonra karışım fazları ayırımında geleneksel yöntemle üretilen biyodizelin faz ayırımının daha zor olduğunu açıklamışlardır (Medeiros E. F., 2019).

Chipurici ile arkadaşları biyodizel üretiminde farklı uygulamaları kıyaslamak amaçlı akustik kavitasyon (ultrasonik ya da hidrodinamik uygulamalar) ve mikrodalgalar tarafından desteklenen sistemlerden sentez süreçlerini ele almışlardır. Üretim için ayçiçeği yağı ve katalizör olarak da NaOH kullanılmış olup test edilen sistemlerde ortam sıcaklığı ve bekleme süreleri eşit tutulmuştur. Sonuçlar mikrodalga sisteminin diğer sistemlere oranla daha fazla enerji harcadığı gözlemlenmiştir. Reaksiyonda prob sistemi ve çok modlu yüksek frekanslı MMM ultrason destekli cihazlar kullanılmış olup her iki tip içinde küçük ölçekli biyodizel üretimi için uygun olduğu saptanmıştır. Ancak penetrasyon derinliğinden dolayı hacimde sınırlamalar olabileceği de belirtilmiştir. Bunun yanında bu durum hidrokavitasyon reaktörü için geçerli olmayıp büyük ölçekli üretimler için umut verici oldukları bildirilmiştir (Chipurici, 2019).

Bhangu ve arkadaşları lipaz katalizli biyodizel üretimlerinde ultrasonik yöntemi kullanmışlardır. Enzim konsantrasyonu ağırlıkça %0,23'ten %0,68'e çıkarıldığında verim %35'ten %50'ye yükselmiş olup bu seviyenin üzerinde fazla etkisi görülmemiştir. Frekansın reaksiyon üzerindeki etkiyi incelemek amacıyla farklı frekans aralıklarında (22, 44 ve 98 kHz) tekrarlanmıştır. Sonuçta 44 kHz frekansta yapılan uygulamada en yüksek verim (~%35) elde edilmiş olup daha yüksek seviyelere çıkıldıkça daha düşük aktivite gözlemlenip verimde azalma olduğu belirlenmiştir (Bhangu, Gupta, & Ashokkumar, 2017).

Öner biyodizelin üretim sonrasında safsızlıklarından ayrılması için su ile yıkama yerine farklı absorban maddeler kullanarak bu safsızlıkları en uygun absorban madde ile gidermeyi hedeflemiştir. Magnezol, talk, tonsil, silikajel vb. malzemeleri biyodizel ile muamele sonrasında içeriğindeki sabun, su, Na, K, Ca, Mg ve P değerlerini incelemiştir. Çalışmalarında ulaştığı bulgular ışığında ekonomik ve üretiminin kolaylığı sebebiyle silikajel temelli adsorban madde kullanımının daha yararlı olduğu bildirilmiştir (Öner, 2011).

Goh ve arkadaşları ultrasonik cihaz kullanarak kahveden soxhlet ekstraksiyonu yöntemiyle elde ettikleri yağ kullanarak biyodizel elde etmişlerdir. Çözücü yardımıyla (hekzan, kloroform veya metanol) uygulanan optimum 30 dakikalık ekstraksiyon işlemi sonunda numune 60°C sıcaklıkta buharlaştırılmıştır. Önceki çalışmalarda tercih edilen etanol yerine, kahve yağı ile faz ayırımının daha kolay olması nedeniyle kahve yağının transesterifikasyonu için bu çalışmada metanol kullanılmıştır. Metanol, KOH ve yağ karışımında metanol-yağ molar oranları 10, 20, 30, 40, 50 ve 60 şeklinde, katalizör konsantrasyonunun ağırlıkça oranları 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0 şeklinde parametreleri değiştirilerek deneyler tekrarlanmıştır. Daha ekonomik ve çevre dostu yakıt eldesi için yapılan bu çalışmada elde edilen biyodizel, düşük viskoziteli ve yüksek kalorifik değere sahip olup biyodizel standartlarına çoğunlukla uyum sağladığı saptanmıştır. Ancak biyodizelin asit değeri ASTM standartlarının üzerinde olmasından dolayı motor parçalarında bozulmaya sebebiyet vermesi ihtimaline karşılık diğer biyodizel formlarıyla karışım halinde kullanılması tavsiye edilmiştir (Goh, 2020).

Sharma ile arkadaşları KOH ve CaO katalizli transesterifikasyon için atık pamuk tohumu yağını kullanarak kapsamlı bir deneysel çalışma gerçekleştirmişlerdir. KOH ve CaO katalizörü için çalışma koşulları olarak sırasıyla; metanol-yağ molar oranı 6,1:1 ve 10,9:1, reaksiyon sıcaklığı 53,2°C ve 48,3°C şeklinde olup alınan verimler %97,76 ve %96,16'dır. Transesterifikasyon işlemleri hem ultrasonik yöntemle ile hem de geleneksel yöntemle gerçekleştirilmiştir. Sonuçta KOH ve CaO için uygulanan koşullar sonrasında hesaplanan aktivasyon enerjisi 21,36 kJ/mol ve 33,83 kJ/mol olup geleneksel yöntemle kıyasla 1,5 ve 1,7 kat daha düşük olduğu belirlenmiştir. Üretilen biyodizelin yoğunluk değeri, kalorifik değeri ve viskozitesi biyodizel standartlarına uygun bulunmuştur. Parlama noktası dizele oranla yüksek olmasına rağmen oksidasyon, stabilite ve akma noktası parametreleri dahil ASTM standartlarının sınırlarında değerler elde edildiği açıklanmıştır (Sharma & Kodgire, 2020).

Chuah ile arkadaşları atık kızartma yağından biyodizel üretimini hidrodinamik kavitasyon yöntemiyle gerçekleştirmişlerdir. Toplanan kızartma yağını elekten geçirip süzdürdükten sonra içindeki suyu buharlaştırmak amacıyla 1 saatlik bir ısıtma gerçekleştirilmiştir. Alkol-yağ molar oranı 4:1 ve 7:1 olarak denemiştir ve ortam sıcaklığı 50-60°C sıcaklıklarında tutulmuştur. KOH katalizör molar oranı ağırlıkça %1,0 iken dönüşüm verimi maksimum seviyeye(%98,1) ulaşmıştır. Hidrodinamik kavitasyon yöntemiyle transesterifikasyon işleminde %98'lik verimiyle optimum sıcaklığın 60°C

sıcaklık olduğu saptanmıştır. Yan ürünlerden arınması nedeniyle tekrarlanan yıkamaların ardından ürünler ayırma hunisiyle fazlarından ayrılmıştır. Hidrodinamik kavitasyon yöntemiyle transesterifikasyon işlemi 15 dakika gibi kısa bir sürede gerçekleştirilmiştir. Geleneksel yöntemle kıyasla 6 kat daha hızlı ve yüksek dönüşüm verimiyle (%96,5) endüstriyel ölçekli üretimlerde gelecek vadeden bir yöntem olduğu açıklanmıştır (Chuah & Suzana, 2015).

Keskin yaptığı çalışmada kanola yağından ultrasonik yöntemle biyodizel üretip bu yakıtı bir dizel motorda farklı oranlarda karıştırarak motor performansına ve emisyonuna etkilerini araştırmıştır. Sonuçlara bakıldığında motorun farklı çalışma yüklerinde efektif verimin B5 yakıtında %1 ve B50 de %6 oranında azalma görüldüğü tespit edilmiştir. Efektif verimdeki bu düşüşün, biyodizelin ısı değeri düşük ve viskozitesi yüksek bir yakıt olması nedeniyle olabileceği tahmin edilmektedir. B5, B10, B20, B50 yakıtlarının üzerinde yapılan deneyler sonucunda CO ve HC emisyonlarında gözle görülür bir azalma gözlemlenirken NO_x emisyonlarında artış belirlenmiştir (Keskin, 2015).

Agustian ve arkadaşları yaptıkları deneysel çalışmada atık kızartma yağından biyodizel sentezinde ester dönüşümüne reaksiyon süresi, katalizör miktarı, ultrasonik frekans, giriş ve çıkış gücü gibi parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Ağırlıkça %1 NaOH katalizörü, reaksiyon süresi 5 dk, frekans 20 kHz olarak sabit tutulduğunda; 350 W çıkış gücünde dönüşüm verimi %75,19 iken çıkış gücü 650 W'a yükseltildiğinde verim %96,54'e yükseldiği gözlemlenmiştir. Sonuçlar atık yemeklik yağdan ultrasonik yöntemle elde ettikleri biyodizelin parlama noktası, kinematik viskozite, yoğunluk vb. özellikler bakımından Avrupa standartlarına uygun olduğu belirlenmiştir (Agustian, 2016).

Ramachandran ve arkadaşları ultrasonik enerji yardımıyla gerçekleştirdikleri transesterifikasyon işlemi için gerekli katalizör seçimi üzerine araştırmalar yapmışlardır. Katalizörler homojen, heterojen ve biyokatalizör olarak ayrımı yapılmaktadır. Biyokatalizör olarak bilinen enzimlerin katalizör olarak kullanıldığı durumlarda yan reaksiyonların gerçekleşmemesi önemli bir avantaj sağlamakla beraber endüstriyel ölçekli üretim için oldukça pahalı bir seçimdir. Bunun yanında homojen katalizör kullanımı heterojen katalizöre nazaran daha hızlı bir dönüşüm gerçekleştirirse de ayırma sorunu ve yüksek maliyet gibi olumsuz özelliklere sahiptir. Yapılan bu çalışmada uygun maliyette bir biyodizel üretiminde heterojen katalizörlerin son yıllardaki gelişimi

araştırılmıştır. Heterojen katalizörlerde metil ester dönüşümü yavaş gerçekleşir. Ancak katalizör ayrımı kolaydır ve yeniden kullanılabilirliği nedeniyle ekonomiktir. Bu nedenle biyodizel üretiminde asidik ve bazik heterojen katalizörlerin gelecekte daha iyi gelişme göstereceği öngörülmektedir (Ramachandran, 2013).

Çağatay yaptığı çalışmada atık yemeklik yağ (AYY) ile biyodizel sentezinde Taguchi metodundan faydalanmıştır. Laboratuvar ölçekli kesikli ve sürekli sistemde CaO katalizörlü Tepkime Damıtmalı (TD) kolonda yaptığı biyodizel sentezini incelemiş olup kesikli sistem ürünlerinin Avrupa Standardına EN 14214 uygun olduğu bildirilmiştir. Bunun yanında CaO katalizör dolgulu sürekli beslemeli sistemde TD kolonda Taguchi yöntemine uygun (L₉) olarak gerçekleştirilen denemelerde dönüşüm verileri sırayla %72,99–%99,52 ve 1,67–6,25 saat aralığında elde edilmiştir. ANOVA ve nümerik optimizasyonla maksimum verim (%99,48) 1,69 saat yatışkın hal süresinde elde edilmiş olup optimum koşullar; 2,90 ml/dak AYY akış hızı, 8,19 molar oran ve 419,74 W kazan ısı yükü olarak belirlenmiştir. Yaptığı araştırmalar neticesinde sonuç olarak Taguchi deneysel tasarımı biyodizel sentezi, ANOVA analizi ve nümerik optimizasyonuna başarılı bir şekilde uygulanabildiği ve gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen molar oran ve dönüşüm verilerinin literatürdeki kaynak verileriyle uygun olduğu tespit edilmiştir. Bu tasarım adı altında dolgulu tepkime damıtmalı kolonda başarılı bir şekilde metil ester sentezinin gerçekleştirilebileceği açıklanmıştır (Çağatay, 2020).

Çoban araştırmasında biyodizel ile çalışan bir dizel motorunun performans ve emisyonlarını etkileyen parametreleri Taguchi metodu kullanarak belirlemiştir. Farklı yük ve devirde çalışan dizel motorunda farklı oranlarda biyodizel kullanımının performan ve emisyon etkileri incelenmiştir. İncelemeler sonucunda en uygun faktör seviyeleri Taguchi metoduyla belirlenmiş olup bu faktörlerin etki dereceleri ANOVA analizi teyit edilmiştir. Sonuçta en iyi verim B20 yakıtında, %100 yük ve 2200 d/d'da iken elde edilmiştir. Aynı durum özgül yakıt sarfiyatı (ÖYS) için B20 yakıtında, %80 yük ve 1600 d/d'da, efektif verim %80 yük 1600 d/d'da ve NO_x emisyonları da %40 kısmi yük ve 2200 d/d'da en iyi sonuçların alındığı parametreler olmuştur. Taguchi deney tasarım metodunun kullanılmasıyla üçer kez tekrarlı yapılarak toplamda 16 deney ile zaman ve maliyette tasarruf edilmiştir (Çoban, 2021).

Encinar ile arkadaşları yaptıkları çalışmalarda kolza yağının transesterifikasyon işlemlerinde ultrasonik cihaz kullanımının uygunluğunu araştırmışlardır. Katalizör

olarak KOH kullandıkları bu deneylerin reaksiyon süreleri 15-20 dakika gibi kısa sürede gerçekleşmiştir. Ultrasonik etki reaksiyon sıcaklığını arttırdığından ek ısıtmaya ihtiyaç duyulmamıştır. 320 W ultrasonik güçte, %0,7 katalizör konsantrasyonunda ve 9:1 metanol:yağ molar oranında %95 verimle biyodizel elde edilmiştir. Aktivasyon enerjisi Arrhenius denklemiyle bulunmuştur. Elde edilen biyodizellerin yoğunlukları 861,9 ile 888,5 kg/m³ aralığında değerler almış ve belirtilen standart sınırları içerisinde kalmıştır. Ayrıca viskozite değerleri de istenilen aralıkta belirlenmiş olup genel olarak üretilen biyodizeller EN 14214 standartına uygun bulunmuştur (Encinar, Pardal, & Sánchez, 2018).

Medeiros ve arkadaşları pamuk yağının transesterifikasyon işlemlerinde ultrasonik yöntemi kullanmışlardır. Farklı parametre koşullarında tekrarladıkları deneylerde en iyi sonuca ulaşmak için istatistiksel yöntemlerle beraber yanıt yüzey yöntemini kullanmışlardır. Katalizör olarak potasyum hidroksit tercih ettikleri bu deneyleri 1:8 ve 1:24 arasında değişen molar oranlarla gerçekleştirmişlerdir. Deneyler görev döngüsü %50 ile %90 arasında ve 30°C, 40°C ve 50°C sıcaklık değerlerinde tekrarlanmıştır. En yüksek reaksiyon hızı 50°C'de gerçekleşmiş ve %67,3 görev döngüsü değerinde trigliseritlerin ortalama dönüşüm değeri %98,12 olarak hesaplanmıştır. Geleneksel yöntem ile karşılaştırdıkları bu çalışmada ultrasonik yönteminin trigliserit dönüşümünü %14 arttırdığı sonucuna varılmıştır (Medeiros, Santos, & Azevedo, 2017).

Esmaili ve arkadaşları soxhlet cihazı kullanarak moringa oleifera tohumlarını yağ ekstraksiyonu için kullanmışlardır. Ekstrakte edilen yağı sonrasında damıtılıp saflaştırılarak biyodizel üretiminde hammadde olarak kullanmışlardır. Magnezyum oksit (MgO) katalizörlüğünde ürettikleri biyodizelin viskozitesi 4,7 mm²/s olup ASTM D6751 standartlarına uygundur. Taguchi yöntemiyle en uygun koşulları belirledikleri çalışmada sonuç olarak 12:1 metanol-yağ molar oran, ağırlıkça %1 katalizör, 45°C sıcaklık ve 4 saatlik reaksiyon süresinde %93,69 dönüşüm verimliliğinde biyodizel elde etmişlerdir (Esmaili & Yeganeh, 2019).

3. MATERYAL VE METOT

3.1 Materyal

Bu çalışma atık kızartma yağlarından geleneksel ve ultrasonik metotların uygulandığı biyodizel üretiminde gerçekleşen işlem basamaklarını kapsamaktadır. Üretim esnasında yararlanılan hammaddeler(yağ, alkol, katalizör vb.), ölçüm araçları ve diğer materyaller bu bölümde sunulmuştur.

Çalışmada hammadde olarak kullanılan atık kızartma yağları Sinop Belediyesinden temin edilmiştir.

Geleneksel ve ultrasonik yöntemlerle yapılan biyodizel üretimlerinde alkol olarak metanol ve katalizör olarak ise potasyum hidroksit kullanılmıştır. Geleneksel yöntemde yoğunlaştırıcı olarak cam Graham kondenserden yararlanılmıştır. Isıtma ve karıştırma için Dlab marka ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

Ultrasonik yöntemle yapılan üretimler için Bandelin (HD 2200) marka ultrasonik homojenizatör kullanılmıştır.

Üretim sonrasında biyodizel yıkama için magnezyum silikat (magnezol) ve sonrasında filtreleme işlemi için filtre kâğıdı kullanılmıştır. Çalışma sırasında yapılan tartımlar Swock marka bir hassas terazi ve sıcaklık ölçümleri dijital bir termometre ile gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen biyodizelin viskozitesini ölçmek amacıyla da bir Ubbelohde tipi viskozimetre kullanılmıştır. Biyodizelin yoğunluk ölçümleri ise dansimetre ile yapılmış olup Şekil 3.1’de yapılan deneylerde yararlanılan materyaller verilmiştir.

Üretim aşamasından sonra elde edilen yakıt özellikleri incelenmiş ve standartlara uygunluğu değerlendirilmiştir. Deneylerde uygulanan yöntemler ve yapılan ölçümler metot başlığı altında verilmiştir.



Şekil 3.1 Biyodizel elde edilmesinde kullanılan araçlar 1)Termometre 2)Isıtıcılı manyetik karıştırıcı 3)Dansimetre 4)Ubbelohde tipi viskozimetre 5)Dijital hassas terazi 6)Kondenser 7)Ultrasonik homojenizatör

3.2 Metot

3.2.1 Deneysel çalışmalarda kullanılan yöntemler

Serbest yağ asidi (FFA) içeriği

Çalışmaya hammadde olarak kullanılacak olan atık yağların serbest yağ asidi içeriği hesaplanarak başlanılmıştır. Analiz için beherde 5 gram yağ örneği tartılmış ve içerisine 50 ml etanol-dietileter ilave edilmiştir. Tam çözünme için yaklaşık 1 dakika boyunca çalkalanmıştır. İndikatör olarak karışıma birkaç damla fenolftaleyn damlatılmıştır. Hazırlanan 0,1 N etanollü KOH çözeltisi ile kalıcı pembe renk elde edene kadar titrasyon işlemi gerçekleştirilir.Şekil 3.2’de yağ asidi belirlenen numunenin titrasyon işleminin öncesi ve sonrası sunulmuştur.Bu işlemler için kullanılan formül;

$$SYA (\% \text{ oleik asit}) = \frac{VxNx28.2}{m} \quad (3.1)$$

SYA =Serbest Yağ Asidi

N:Titrasyonda kullanılan KOH çözeltisinin normalitesi

V:Safriyat

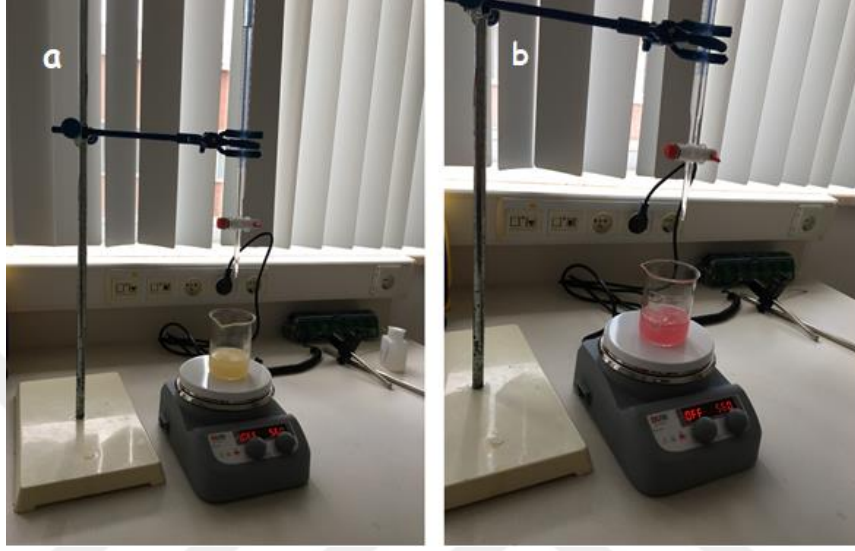
m=Örnek Ağırlığı (g)

Yapılan işlem sonucunda sarfiyat 6,2 ml olarak belirlenmiş olup formülde yerine yazdığımızda;

$$m=5 \text{ g } V=6.2 \text{ ml}$$

$$SYA (\% \text{ oleik asit}) = \frac{6,2 \times 0,1 \times 28,2}{5}$$

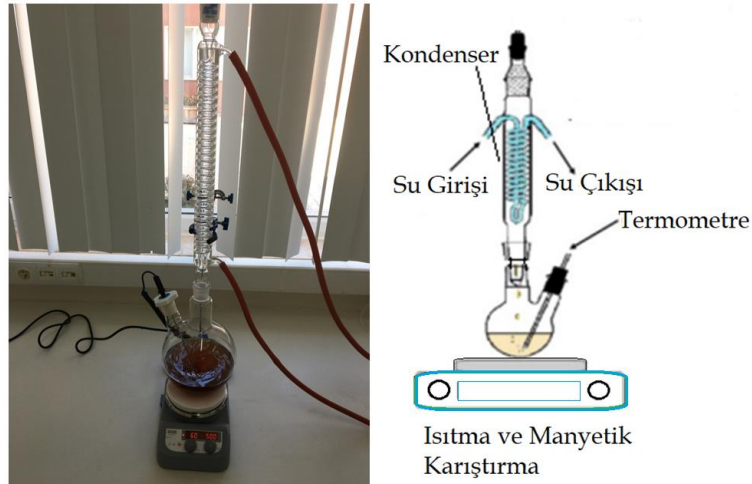
Serbet yağ asidi % 3,4968 olarak bulunmuştur.



Şekil 3.2 Serbest yağ asidi belirlenecek numunenin titrasyon öncesi (a) ve sonrası (b)

Geleneksel yöntemle biyodizel üretimi

Geleneksel yöntemle biyodizel eldesi için önce bir behere 500 g yağ eklenip tartılmıştır. Ağırlıkça %20 metanol (100 g) ve %1 potasyum hidroksit (KOH) (5 g) alınıp birbiri içinde çözümleri için karıştırılmıştır.



Şekil 3.3 Geleneksel yöntemle biyodizel üretiminde kullanılan düzenek

Elde edilen karışım 500 g yağa ilave edilerek 60°C’de Şekil 3.3’te verilen düzenekte reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyon süreci boyunca (yaklaşık 1 saat) düzenek manyetik karıştırıcı ile 500 rpm devirde sabit tutulmuştur. Biten reaksiyon sonrasında ürün ayırma hunisine konularak faz ayrımı için dinlendirilmiştir. Şekil 3.4’te biyodizel ile gliserinin fiziksel olarak ayrıştığı görülmektedir.



Şekil 3.4 Biyodizel ile gliserinin faz ayrışımı

Geri kalan biyodizelin sabun ve katalizör atıklarından ayrışabilmesi için kuru yıkama yapılmıştır. Bu işlemde ağırlıkça %1 magnezyum silikat biyodizel içerisine eklenerek 50°C sıcaklıkta sabit tutulup bir süre karıştırılmıştır. Yıkama sonrası biyodizel filtre kâğıdından geçirilerek filtrasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Sonrasında biyodizel mikrodalga fırında ısıtılarak içindeki su vb. kalıntılarından ayrışması sağlanmıştır. Geleneksel yöntemle yapılan deney sonucuna göre üretimde yaklaşık % 96,2 verimlilik elde edilmiştir.

Ultrasonik yöntemle biyodizel üretimi

Biyodizel üretimi için geleneksel yöntemde olduğu gibi için alkol olarak metanol ve katalizör olarak da potasyum hidroksit kullanılmıştır. Şekil 3.5’te yöntem için hazırlanan düzenek verilmiştir. Bu yöntemle yapılan üretimde belirlenen parametreler prob yükseliği, yağ sıcaklığı, görev döngüsü reaksiyon süresi, ağırlıkça KOH ve metanol miktarıdır. Bu parametrelerin optimum değerini belirlemek amacıyla Taquchi metodu uygulanmıştır. Deneyler farklı parametre şartlarında yinelenip üretilen biyodizellerin dönüşüm verimi hesaplanmış, viskozite ve yoğunluk değerleri ölçülüp optimize edilmiştir.



Şekil 3.5 Ultrasonik cihazla biyodizel üretimi.

Deneyin ilk aşamasında, atık kızartma yağının metoksite içerisinde çözünme işlemi gerçekleştirilmiştir. İkinci aşamada hazırlanan numunenin ultrasonik homojenizatör aracılığıyla reaksiyona girmesi sağlanmıştır.

Reaksiyon süresi tamamlanan numune ayırma hunisine alınarak faz ayrımının gerçekleşmesi için Şekil 3.6'da gösterildiği gibi bekletilmiştir. Biyodizel ile gliserinin fiziksel olarak ayrıştırılmasının ardından biyodizel magnezol ile kuru yıkama yapılmıştır. Devamında filtreleme ve kurutma işlemlerine tabii tutulmuştur.

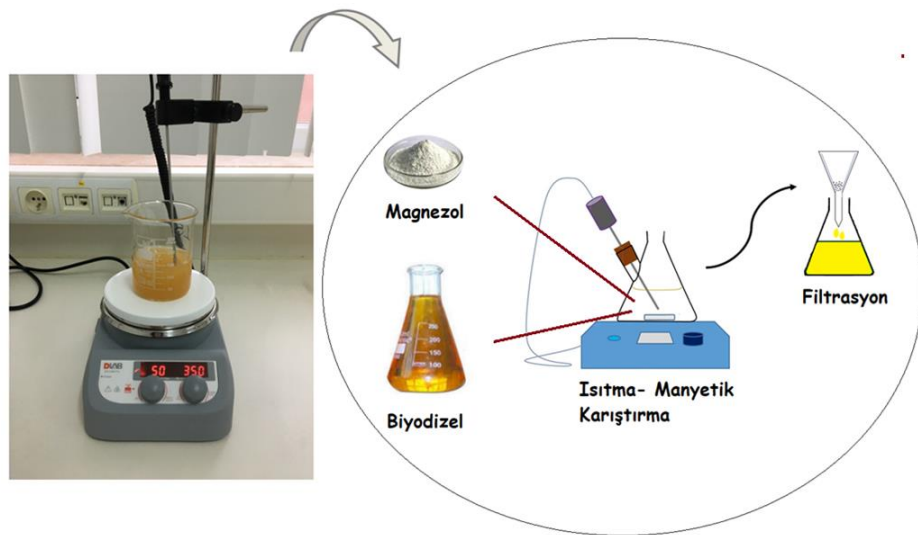


Şekil 3.6 Üretilen biyodizellerin ayırma hunisinde faz ayrımlarının gerçekleşmesi

Magnezol ile kuru yıkama

Biyodizel üretimi sırasında içeriğindeki safsızlıklardan ayrılması amacıyla genellikle su ile yıkama yapılmaktadır. Bu yöntem ile iyi bir verim alınsa dahi kullanılan suyun, çevre kirliliğine neden olan atık su ve sulu atık madde olarak karşımıza çıkması kaçınılmazdır (Bilgili, Sevilmiş, Seydoşoğlu, & Kahraman, 2019). Bunun yanında yapılan çalışmalar biyodizelden safsızlıkları uzaklaştırmak amacıyla su ile yıkama işleminin yalnızca suda çözünen safsızlıkların giderebildiği belirtilmiştir. Karşılaşılan bu tür olumsuzluklardan dolayı biyodizel üretiminde gliserinin ayrılması sonrasında ürün içeriğindeki su, metanol, sabun vb. safsızlıkların uzaklaştırılması için adsorban maddeler kullanılması gerekmektedir.

Biyodizel içeriğindeki kirleticilerin su yerine sentetik bir adsorban madde ile giderilmesi işlemine kuru yıkama denir (Yıldız, 2008). Kuru yıkamada özellikle magnezol ismi ile bilinen magnezyum silikat kullanılmaktadır. Magnezyum silikatın sabun, serbest gliserin ve yağ asitleri, digliseridler, monogliseridler, renk veren maddeler, fosfor ve kükürt gibi kirleticileri de adsorplayabilmesi ve su ile yıkamaya kıyasla daha kaliteli bir biyodizel eldesinin mümkün olduğu açıklanmıştır (Ataç, 2005). Bu çalışmada kuru yıkama işlemleri için magnezol ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$) kullanılmıştır. İşlem, biyodizel kütlelerinin %1'i kadarı alınan beyaz toz halindeki magnezolün belli bir süre (ortam sıcaklığının 70-80°C olması önerilmektedir) karıştırılmasıyla gerçekleştirilir (Yıldız, 2008).

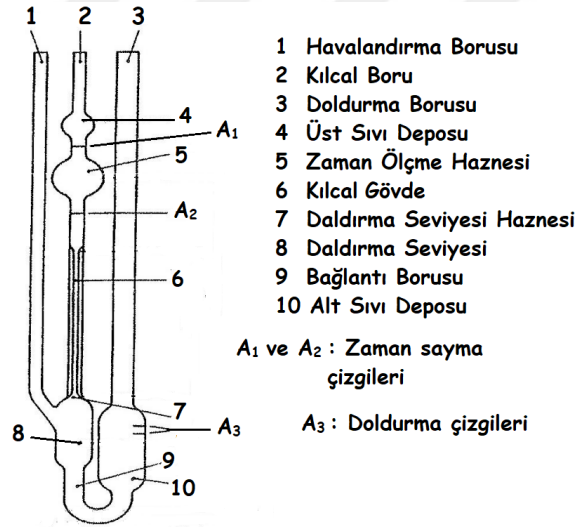


Şekil 3.7 Magnezyum silikat ile yıkama işlemi

İşlem sonrasında biyodizel filtreden geçirilerek içeriğindeki magnezolden ayrılır ve kullanıma hazır hale gelmiş olur. Ağırlıkça %1 kadar eklenerek yapılan kuru yıkama işlemleri Şekil 3.7’de verilmiştir.

Viskozite Ölçümü

Sabit sıcaklıkta (40°C) tutulan bir su banyosu içerisinde bir Şekil 3.8’de verilen bir ubbelohde viskozimetre yerleştirilmiştir. Viskozimetre içerisinde 3 numaralı borudan hazneye biyodizel doldurularak işleme başlanmıştır. Sonrasında 1 numaralı boru parmakla kapatılıp 3 numaralı borudan bir puar yardımıyla biyodizel üst sıvı deposuna ulaşmaya kadar basınç uygulanmıştır. İşlem bitince 1 ve 3 numaralı borular açılmış, biyodizelin A₁ ve A₂ kısımlarından akışı sağlanmıştır. Bir kronometre yardımıyla da ölçülen akış süresi kaydedilmiştir.

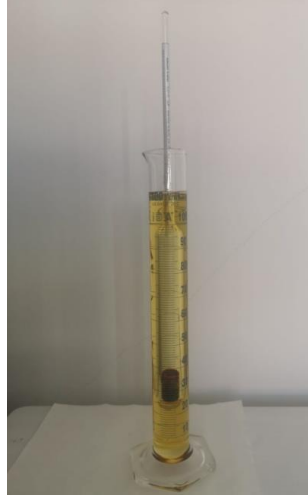


Şekil 3.8 Ubbelohde viskozimetre

Yoğunluk Ölçümü

Yoğunluk ölçmek için kullanılan dansimetrenin alt kısmında kurşun veya cıva bulunmaktadır. Yoğunluğu gösteren üst kısım derecelendirilmiştir. Şekil 3.9 da dansimetre ile yoğunluk ölçümü verilmiştir.

İlk olarak ölçüm için mezür içerisine sabit sıcaklıkta (15°) biyodizel eklenmiştir. Dansimetre mezür içerisine konulmuş ve sabitleninceye kadar beklenmiştir. Dansimetre sabitlenince sıvı yüzeyine denk gelen kısımdaki değer yoğunluk olarak kaydedilmiştir.



Şekil 3.9 Dansimetre ile yoğunluk ölçümü

3.2.2 Optimizasyon

3.2.2.1 Taguchi metodu

Deney tasarımı metotlarından biri olan Taguchi yöntemi Genuchi Taguchi tarafından geliştirilmiş kalitede devamlılığın sağlanabilmesi için sistemi etkileyen parametrelerin iyileştirilmesi için uygulanan bir yöntemdir. Ürün veya prosese ait parametreler arttıkça yapılacak olan deney sayısı artışıyla maliyet de yükselmektedir. Böyle durumlarda taguchi yaklaşımının uygulanması daha verimli ve yararlı olacaktır. Yöntemde uygulanacak deney sayısı (3.1)'deki eşitlik ile hesaplanmaktadır (Çağatay, 2020).

$$N = (L - 1) * P + 1 \quad (3.2)$$

Burada N deney sayısını, L seviye sayısını ve P parametre sayısını ifade eder. Parametrelerin ürün veya prosesi ne denli etkilediği ortalama ve varyans bilgileri kullanılarak minimum deney sayısı ile tespiti yapılabilir.

Taguchi yaklaşımında kullanılan ortogonal dizinler daha önceden keşfedilmesine rağmen onları basitleştirme ve tablolaştırarak standart hale getirme Taguchi tarafından gerçekleştirilmiştir. Örnek olarak bir ortogonal dizin Tablo 3.1'de verilmiştir.

Her parametrede eşit miktarda farklı kademe mevcuttur. Burada verilen 4 adet parametre 3 seviyeli olarak karşımıza çıkmaktadır. L_9 olarak adlandırılan bu tasarımda L ortogonal diziyi ifade ederken 9 ise ön görülen deney sayısını gösterir. Genellikle bu dizinler 2 ya da 3 kademeli olmasına rağmen daha yüksek seviyeli dizinlerde karşımıza çıkabilmektedir. Örneğin 13 parametreye sahip 3 dereceli bir uygulamada 3^{13} adet

konfigürasyon gerekli iken L_{27} dizininin kullanımı sayesinde 27 deney bu uygulama için yeterli olacaktır.

Tablo 3.1 Taguchi ve tam faktöriyel tasarım için kombinasyonlar

| Deney Sayıları | | | |
|----------------|--------|---------------------------|----------------|
| Faktör | Seviye | Tam Faktöriyel Tasarım | Taguchi Metodu |
| 2 | 2 | (2 ²) | 4 |
| 3 | 2 | (2 ³) | 4 |
| 4 | 2 | (2 ⁴) | 8 |
| 7 | 2 | (2 ⁷) | 8 |
| 15 | 2 | (2 ¹⁵) | 16 |
| 4 | 3 | (3 ⁴) | 9 |

Signal/Noise Oranı (S/N)

Taguchi yönteminin uygulanmasındaki temel amaç hedeflenen kalite değerine mümkün olduğunca yaklaşmak ve hedef değerden sapmayı (varyansı) minimum değere düşürmektir.

Tablo 3.2 Proses optimizasyon hedefine göre S/N hesaplamaları

| Seçim | Amaç | Sonuç |
|---|--|--|
| En büyük en iyi: $\frac{S}{N} = -10(\log(\sum \frac{1}{\bar{Y}^2}/n))$ | Sonucu maksimize etmek | Pozitif |
| Her değer en iyi: $\frac{S}{N} = -10(\log(s^2))$ | Yalnızca standart sapmayı azaltmak | Pozitif, sıfır veya negatif |
| Hedef değer en iyi: $\frac{S}{N} = -10(\log(\bar{Y}^2)/s^2)$ | Standart sapma ile ortalamanın belli bir hedef değerinde olması | Ortalama sıfır olduğu zaman standart sapma da sıfır |
| En küçük en iyi : $\frac{S}{N} = -10 \log(\sum Y^2/n)$ | Sonucu minimize etmek | Pozitif |

Deney verileriyle hedeflenen değer arasındaki sapma kayıp fonksiyonuyla hesaplanarak S/N oranına çevrilir.. Bu oran en büyük en iyi, en küçük en iyi ve hedef değer en iyi olarak üç farklı hedef değere tanımlanmıştır. Bu oranların hesaplamaları Tablo 3.2’de sunulmuştur.

3.2.2.2 Varyans Analizi (ANOVA)

İstenen hedefe ulaşma amacıyla hangi faktörlerin etkili olduğunun tespit edilmesi için uygulanan metotlardan en yaygın olanı ANOVA’dır. S/N analizi kullanılarak parametrelerin optimum değeri ile bu değeri sağlayan optimum koşullar belirlense de bu parametrelerden hangisinin ne oranda katkı sağladığı belirlenemez. Bu durumda ANOVA uygulanarak her bir parametrenin katkı oranının hesaplanabilmektedir. Bu analize F testi de denmektedir (Taylan, 2009).Bu analize ait formüller;

Genel kareler toplamı:

$$GKT = KT_A + KT_B + KT_{AB} + KT_e \quad (3.3)$$

Tüm verilerin kareleri toplamı

$$GKT = [\sum_{i=1}^n y_i^2] - \frac{T^2}{N} \quad (3.4)$$

A faktörünün kareleri toplamı :

$$KT_A = \left[\sum_{i=1}^{k_A} \left(\frac{A_i^2}{n_{A_i}} \right) \right] - \frac{T^2}{N} \quad (3.5)$$

A ve B etkileşiminin kareler toplamı:

$$KT_{AXB} = \left[\sum_{i=1}^c \frac{(AXB)_i^2}{n_{AXB_i}} \right] - \frac{T^2}{N} - KT_A - KT_B \quad (3.6)$$

$$KT_e = KT_T - KT_A - KT_B - KT_{AXB} \quad (3.7)$$

Burada GKT genel kareler toplamını

KT_A = A faktörüne ait kareler toplamı,

KT_{AXB} = A ve B faktörlerinin etkileşim faktörüne ait kareler toplamı

KT_e = hata kareler toplamını,

N = toplam gözlem sayısı

Y_i = gözlem değeri,

T = tüm gözlemlerin toplamı,

k_A = A faktörünün kademe sayısı,

A_i = A_i seviyesindeki gözlemlerin toplamı,

nA_i = A_i seviyesi altındaki gözlem sayısı

c = etkileşim faktörlerinin kombinasyon sayısını

$(AXB)_i$ = A ve B faktörlerinin i. koşulundaki verilerin toplamını ifade etmektedir.

Varyans analizini gerçekleştirmek için serbestlik derecesine ihtiyaç vardır.

$$Sd_T = Sd_A + Sd_B + Sd_{AxB} + Sd_e \quad (3.8)$$

Burada;

Sd_T = Toplam serbestlik derecesini

Sd_A = A faktörünün serbestlik derecesini

Sd_{AxB} = AxB faktörünün serbestlik derecesini

Sd_e = Hata serbestlik derecesini gösterir.

$$Sd_T = N - 1 \quad (3.9)$$

$$Sd_A = k_A - 1 \quad (3.10)$$

$$Sd_{AxB} = (Sd_A)(Sd_B) \quad (3.11)$$

Toplam serbestlik derecesinden çıkartılan tüm faktörlerin serbestlik derecesi hata serbestlik derecesini verir.

$$Sd_e = Sd_T - Sd_A - Sd_B - Sd_{AxB} \quad (3.12)$$

Denemeler tekrarlandığında serbestlik derecesi

$$Sd_T = (\text{Deneme sayısı})(\text{Tekrar Sayısı}) - 1 \text{ ile bulunur.} \quad (3.13)$$

Varyans değeri, faktörlerin kareler toplamının serbestlik derecesine oranıdır. Aynı şekilde hata kareler toplamının serbestlik derecesine bölümü bize hata varyansını verir.

$$V_A = \frac{KT_A}{Sd_A}, \text{ A faktörü için örnek varyans} \quad (3.14)$$

$$V_e = \frac{KT_e}{Sd_e} \quad (3.15)$$

Bu şekilde oluşturulan varyans analiz (ANOVA) tablosundan elde edilen F değeri, faktör varyansının hata varyansına oranı olarak bulunur.

$$F_A = \frac{V_A}{V_e} \text{ A faktörüne ait F değeri} \quad (3.16)$$

$$F_{tablo} = f_{\alpha, v_1, v_e} \quad (3.17)$$

α = anlamlılık düzeyi

v_1 = Faktörün serbestlik derecesi

v_e = Hata serbestlik derecesidir.

Bulunan F değerleri F_{tablo} değerleriyle kıyaslanır ve F değeri $> F_{tablo}$ durumunda $1 - \alpha$ kabul edilir. Test sonucunda hangi faktörün ne kadar önemli olduğu belirlenmiş olur. Tamamlanan varyans analizi sonrası faktörler ve etkileşimlerden önemli olanları tespit edilip sonuçlar yorumlanır. Sonrasında ortalamanın tahmin edilmesi, tahmin edilen ortalamanın etrafında güven aralığının belirlenmesi gerekir.

Kombinasyondaki faktör seviyelerinin ortalama değerleri;

$$\mu_{A_1 B_1} = A_1 + B_1 - (n - 1)\bar{T} \quad (3.18)$$

n = Belirlenen faktör-seviye kombinasyondaki faktör sayısı

T = Seçilen faktör-seviye kombinasyonundaki faktörlerin tüm seviyelerinin ortalamasıdır.

$$G.A. = \sqrt{F_{\alpha, sd_T, sd_e} \cdot V_e \left[\left(\frac{1}{n_{eff}} \right) + \left(\frac{1}{r} \right) \right]} \quad (3.19)$$

$$n_{eff} = \frac{N}{1+c} \quad (3.20)$$

$c = \mu$ bulunurken kullanılan tüm faktörlerin toplam serbestlik derecesi

r = Yapılan doğrulama deneyi sayısı

sd_T = Ortalama ait serbestlik derecesi olup daima 1 dir.

sd_e = Hata serbestlik derecesi

V_e = Hata varyansı

N = Deney sayısı

$G.A.$ = Güven aralığı

3.2.2.3 Yanıt yüzey yöntemi

Optimizasyon işlemi, üzerinde çalışılan bir proseste belirlenen parametrelerin birbiriyle etkileşimleri ve hedef üzerindeki etkileri araştırılır. Bir araya getirilen veriler göz önüne alınarak istenilen hedefler doğrultusunda en iyi sonuca varılır (Tunç & Çalışkan, 2014).

Geleneksel optimizasyon yöntemlerinin çoğu prosesi etkileyen bir parametrenin değişiminin incelenmesi diğer parametreler sabit tutularak gerçekleştirilmektedir. Bu durum doğru ve hassas proses optimizasyonuna imkan tanımamaktadır. Ayrıca, bu tür optimizasyon işlemlerinde parametrelerin en uygun değerlerinin saptanması için çok sayıda deney yapılması gerekir. Bu nedenle gerçekleştirilen optimizasyonlar ekonomik olmamakla beraber sürecin tamamlanması için çok daha uzun çalışma sürelerine ihtiyaç duyulmaktadır (Akın, 2009).

Birçok bilim dalında başarılı bir şekilde uygulanan optimizasyon metotlarından yanıt yüzey yöntemi ilk kez 1951 yılında G.E.P.Box ve K.B.Wilson tarafından ortaya atılmış ve geliştirilmiştir (Turan & Altundoğan, 2011). Proses performansına etki eden faktörler bağımsız değişkenler olarak adlandırılırken yanıtlar da bağımlı değişkenler olarak adlandırılır. Yanıt yüzey metodu bağımsız değişkenler ile yanıtlar olarak bilinen bağımlı değişkenler arasındaki ilişkiyi inceleyen matematiksel ve istatistiksel tekniklerin toplandığı faydalı bir yöntemdir (Yoğurtçu, 2019).

Yanıt yüzey metodunda amaç yapılan deneysel çalışmalarda sonucu etkileyen parametrelerden oluşan bir tasarım düzleminde belirli özellikleri gösteren bölgeyle o bölgeye ait optimum noktayı tahmin etmektir. Bu amaçla gerçekleştirilen çalışmalarda;

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_n) + \varepsilon \text{ denkleminde } \varepsilon \text{ denkleminde gözle alınır.} \quad (3.21)$$

Burada Y bağımlı yanıt değişkeni, X_1 , X_2 ve X_n bağımsız değişkenleri, f bağımsız değişkenlerin fonksiyonu ve ε rastlantısal hata terimi olarak karşımıza çıkar (Turan & Altundoğan, 2011).

Yanıt yüzey metodunda ilk aşama belirlenen bağımsız değişkenler için sınır değerlerinin belirlenmesidir. Maksimum ve minimum sınır değerlerinin belirlenmesi zaman ve maliyetten tasarruf edilmesine imkân tanımaktadır. Sınır değerlerine göre yapılan deneyler sonunda elde edilen veriler ile en iyi uyumu yakalayacak modelin bulunmasıyla ikinci aşama tamamlanır.

Son olarak en iyi cevap değerini veren en iyi bağımsız değişkenler belirlenir ve bu değişkenlerin farklı seviyelerinde doğrulama deneyleri yapılır. Sonuçlar yanıt yüzey grafikleri oluşturularak verilir. Bu grafiklerle çok sayıda parametrenin farklı seviyelerinin cevap değişkeni üzerindeki etkileri üç boyutlu olarak verilir. Eğer parametreler ile cevap değişkenleri için oluşturulan model doğrusal ise grafik doğrusal biçimde, model ikinci dereceden terimler içeriyorsa eğrisel biçimde bir grafik elde edilir (orbacıoğlu, 2020).



3.3 Bulgular ve Tartışma

3.3.1 GC-MS analizi bulguları

Biyodizel içeriğinde yalnız tek tür yağ asidi yüzdesinin büyük olması kaliteli bir yakıt için uygun değildir. Yakıtın arzu edilen formda olması için yağ asidi çeşitlerinin (uzun zincirli doymuş yağ asitleri, tekli veya çoklu doymamış yağ asitleri) ideal bir karışımı olmalıdır.

Biyodizel içeriğindeki yağ asidinin zincir uzunluğu, doymamışlık derecesi gibi özellikleri elde edilen yakıtın setan sayısını, yanma ısısını, viskozitesini ve duman emisyonunu doğrudan etkileyen parametrelerdir. Bu nedenle toplanan atık yağlar ile bu atık yağlardan geleneksel yöntemle elde edilen biyodizel numunelerinin yağ asidi profillerini belirlemek amacıyla GC-MS analizi yapıp sonuçları bu bölümde verilmiştir. Analiz iki defa tekrarlanmış ve ortalamaları alınarak tablolaştırılmıştır. Tablo 3.3'te yer alan asit türleri Cx:y olarak tanımlanmıştır. Burada x karbon atom sayısını y ise yapısındaki çift bağ sayısını temsil etmektedir.

Tablo 3.3 Atık yağların GC-MS analiz sonuçları

| Yağ asitleri | Alan% | RT |
|--------------------------------|-------|-------|
| Linoleik asit (C18:2n6c) | 29,62 | 29,81 |
| Oleik asit (C18:1n9c) | 32,81 | 28,80 |
| Arasidik asit (C20:0) | 1,38 | 31,20 |
| Behenik asit (C22:0) | 1,90 | 34,17 |
| Stearik asit (C18:0) | 7,74 | 28,30 |
| Miristik asit (C14:0) | 1,31 | 20,40 |
| Palmitik asit (C16:0) | 20,25 | 24,57 |
| Lignoserik asit (C24:0) | 0,91 | 36,90 |
| Cis_11 eikosenoik asit (C20:1) | 0,83 | 31,80 |
| Laurik asit (C12:0) | 0,71 | 16,18 |

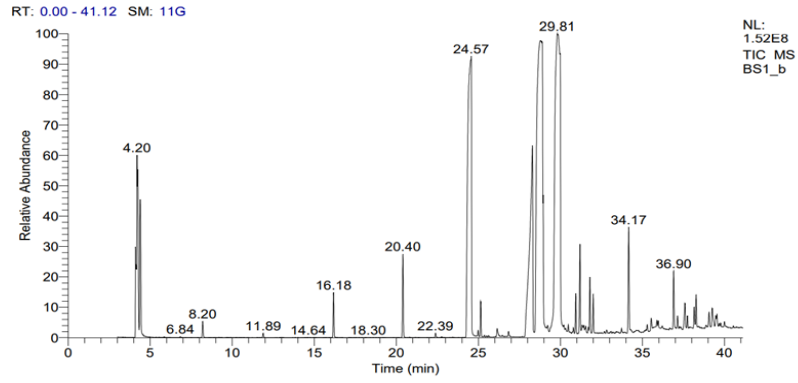
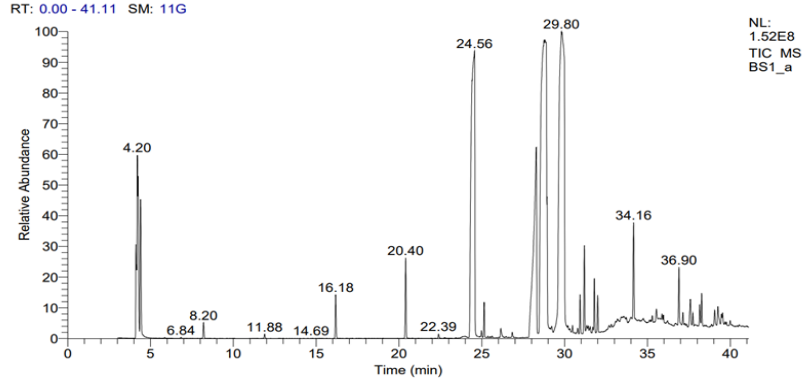
Yapısındaki karbonlar arasında bir ya da daha fazla çift bağ bulunan yağ asitleri doymamış olarak isimlendirilmektedir. Eğer tek çift bağ içeriyorsa tekli doymamış yağ asidi, birden fazla çift bağ içeriyorsa çoklu doymamış yağ asidi olarak bilinirler (Uzun, 2018). Doymuş yağ asitleri ise yapılarında çift sayıda karbon bulundurup karboksil grubu haricinde çift bağ içermeyen organik asitlerdir (Kurusakız, 2020).

Analiz sonucuna göre toplanan atık yağların yaklaşık olarak %65,03 oranında doymamış ve %34,97 oranında doymuş yağ asidi içerdiği belirlenmiştir. Tablo 3.4'te verilen bilgiler ışığında doymamış yağ asitleri içerisinde en yüksek oranda bulunanlar oleik asit (%32,81) ve linoleik asit (%29,62) olmuştur ve bu asitler tekli doymamış yağ asitleridir. Tekli doymamış yağ asidinin artması yakıtın kalitesini arttıran bir parametre olduğu bilinmektedir (Andeden, 2021).Tabloda yer alan doymuş yağ asitleri incelendiğinde palmitik asit %20,25 oranıyla başta gelmiş ve bunu sırasıyla stearik asit, behenik asit ve arasidik asit izlemiştir.

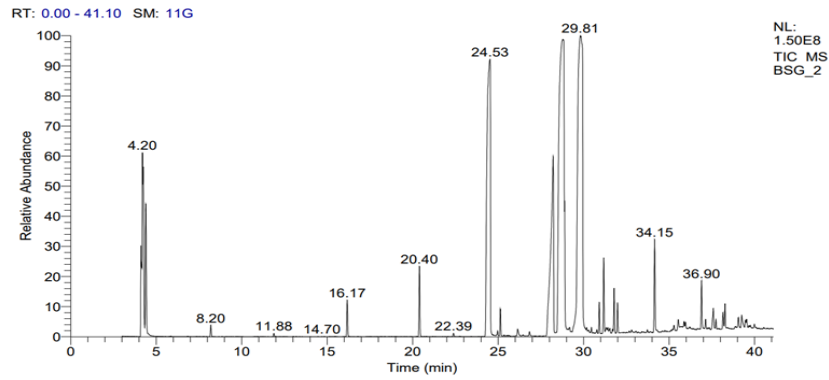
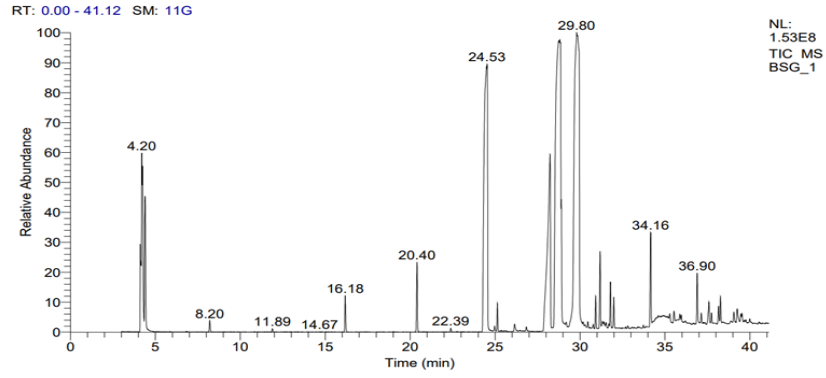
Tablo 3.4 Atık yağlardan geleneksel yöntemle elde edilen biyodizelin GC-MS analiz sonuçları

| Yağ asitleri | Alan% | RT |
|--------------------------------|-------|-------|
| Linoleik asit (C18:2n6c) | 30,62 | 29,81 |
| Oleik asit (C18:1n9c) | 29,47 | 28,80 |
| Arasidik asit (C20:0) | 1,33 | 31,18 |
| Behenik asit (C22:0) | 1,87 | 34,16 |
| Stearik asit (C18:0) | 10,55 | 28,23 |
| Miristik asit (C14:0) | 1,26 | 20,40 |
| Palmitik asit (C16:0) | 20,45 | 24,54 |
| Lignoserik asit (C24:0) | 0,88 | 36,90 |
| Cis_11 eikosenoik asit (C20:1) | 0,77 | 31,79 |
| Laurik asit (C12:0) | 0,66 | 16,17 |

Geleneksel yöntemle elde edilen biyodizelin yağ asidi analizi Tablo 3.4'te verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde biyodizel içeriğinde yaklaşık olarak % 62,33 oranda doymamış yağ asidi ve %37,67 oranında da doymuş yağ asidi içerdiği belirlenmiştir. Diğer taraftan doymamış yağ asitlerinden linoleik ve oleik asidin en yüksek oranı oluşturdukları gözlemlenmektedir. Devamında palmitik asit ve stearik asidin doymuş yağ asitleri arasında en büyük payda yer aldıkları görülmektedir. Şekil 3.10 ve Şekil 3.11'de atık yağların ve atık yağlardan geleneksel yöntemle elde edilen biyodizelin içeriğindeki yağ asitlerinin GC-MS kromatogramları verilmiştir.



Şekil 3.10 Atık yağların GC-MS Kromatogramı



Şekil 3.11 Geleneksel yöntemle elde edilen biyodizelin GC-MS Kromatogramı

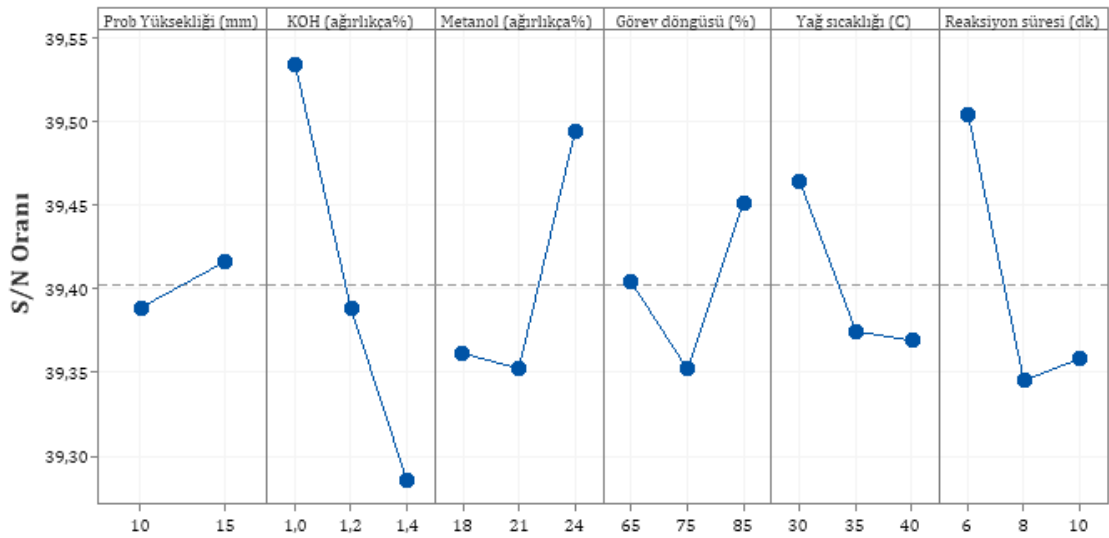
3.3.2 İstatiksel analiz ve yanıt yüzey yöntemi

Deney tasarımında kullanılan Taguchi metodu için uygun ortogonal dizi seçilerek deney sayısında azalma sağlanmıştır. Ayrıca bu metod, çok sayıdaki faktörü daha az sayıda kullanarak seviyelerini eş zamanlı olarak değiştirmeye olanak sağlayan bir optimizasyon tekniğidir. Sonuçta elde edilen veriler sinyal/gürültü (S/N) oranına dönüştürülür ve üç tip şekilde karşımıza çıkar. Bunlar en büyük en iyi, en küçük en iyi ve nominal en iyi şeklindedir.

Reaksiyon, %75'lik Sonikorator genliğini ve ultrasonik homojenleştiricinin % 70'inin görev döngüsünü ayarlayarak çevre sıcaklığında başlatılmıştır. Her deney bu ayarlar kapsamında on dakikalık bir reaksiyon süresi ile yapıldı. Reaksiyon sıcaklığının, on dakikalık reaksiyon süresinin sonunda 45-60 °C aralığında değiştiği görülmüştür. Görev döngüsü, bir saniye içinde darbe tekrarını belirtir. Görev döngüsü, (3.22)'deki gibi hesaplanmaktadır. % 70 görev döngüsü, cihazın bir saniyelik işlemde 0,7 saniye darbeleri yaptığı anlamına gelir, ancak kalan 0,3 saniye boyunca hareketsiz kalır.

$$\text{Görev Döngüsü (\%)} = \frac{t_{ON}}{t_{ON}+t_{OFF}} \times 100 \quad (3.22)$$

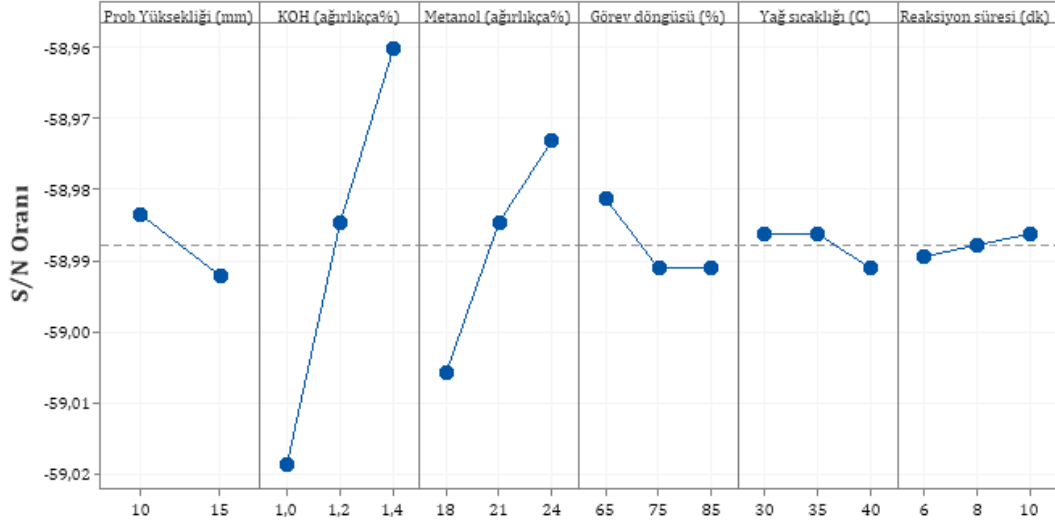
Atık kızırtma yağlarından ultrasonik yöntemle biyodizel üretiminde Taguchi metodu kullanılmış olup bu bölümde belirlenen parametrelerin optimum değerleri saptanmış ve değerlendirilmiştir.



Signal-to-noise: Larger is better

Şekil 3.12 Biyodizel dönüşüm verimi için deney değişkenlerinin S/N oranları

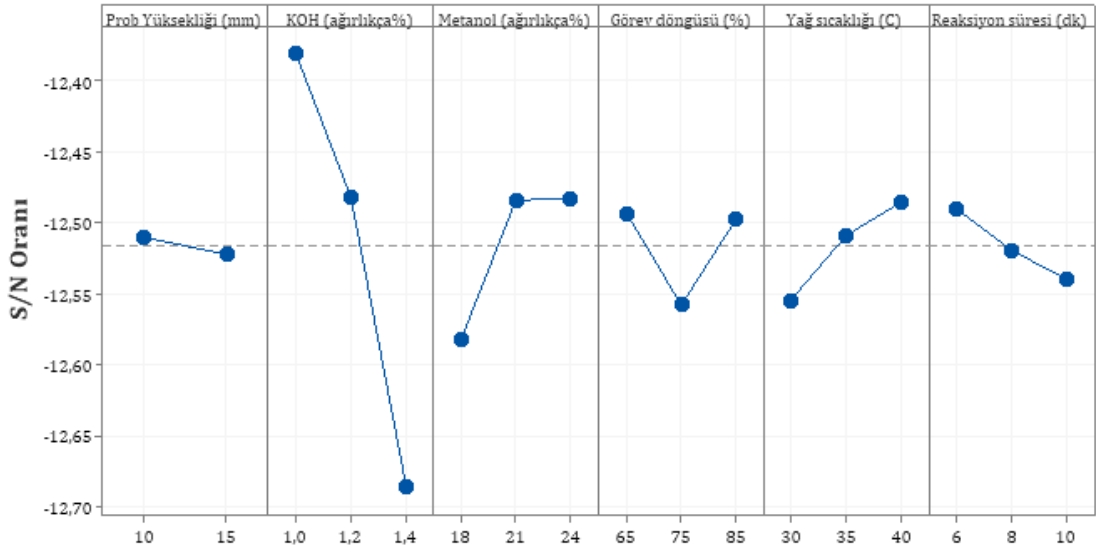
Değişen parametrelerin elde edilen yakıtın verimine olan etkileri Şekil 3.12’de sunulmuştur. Verim için en iyi koşullar; 15 mm prob yüksekliği, 30°C yağ sıcaklığı, ağırlıkça %1 KOH ve %24 metanol, görev döngüsü %85 ve 6 dakikalık reaksiyon süresi olarak belirlenmiştir.



Signal-to-noise: Smaller is better

Şekil 3.13 Biodizel yoğunluğu için deney değişkenlerinin S/N oranları

Deney için belirlenen parametrelerin farklı değerlerdeki yakıt yoğunluğuna etkileri Şekil 3.13’te gösterilmiştir.



Signal-to-noise: Smaller is better

Şekil 3.14 Biodizelin viskozite değeri için deney değişkenlerinin S/N oranları

Yakıt yoğunluğunu minimum yapan parametreler 15 mm prob yüksekliği, ağırlıkça %1 KOH ve %18 metanol, 40°C yağ sıcaklığı ve 6 dakikalık reaksiyon süresidir.

Bunun yanında görev döngüsü değeri iki seviyede de aynı etkiyi göstermiş olup bunlar %75 ile %85 olarak gözlemlenmiştir.

Üretimde elde edilen biyodizelin farklı şartlarda viskozite değerindeki değişimleri Şekil 3.14'teki grafikte verilmiştir. Viskoziteyi minimum yapan değerlerin 15 mm prob yüksekliği, ağırlıkça %1,4 KOH, %18 metanol, %75 görev döngüsü, 30°C yağ sıcaklığı ve 10 dakikalık reaksiyon süresi olduğu saptanmıştır.

Taguchi analizi sonrasında ham veriler kullanılarak varyans (ANOVA) analizi yapılmıştır. Burada amaç belirlenen parametrelerin sonuç üzerindeki etkinliklerinin derecesini ve en çok etki eden parametreyi belirlemektir.

Elde edilen modelin deneysel verilerle uyumluluğuna karar vermek için bakılan diğer bir önemli nokta Adeq Precision (yeterli hassasiyet) değeridir. Modeldeki uyumluluğu gösteren bu orana göre, yüksek f değerine karşılık p değerinin de düşük olması beklenir. Yine bu oranın 4'ten büyük olması beklenen diğer bir özelliktir. (Kumari & Gupta, 2019). Yine değişkenin anlamlılığını değerlendirmede dikkat edilmesi gereken değer kareler toplamıdır. Bu değer artması değişkenin anlamlılığının arttığının belirtisidir (Sabuncu, 2014).

Biyodizel dönüşüm verimine, prob yüksekliği, görev döngüsü, yağ sıcaklığı, reaksiyon süresi, KOH ve metanol miktarı olarak belirlenen faktörlerin etkileri varyans analizi ile incelenmiş olup Tablo 3.5'te dönüşüm verimi için ANOVA tablosu verilmiştir.

Tablo 3.5 Biyodizel dönüşüm verimi için varyans analizi

| Faktörler | Serbestlik derecesi | Kareler Toplamı (SS) | Kareler Ortalaması (MS) | F-Değeri | P-Değeri |
|--------------------------|---------------------|----------------------|-------------------------|----------|----------|
| A-Prob Yüksekliği (mm) | 1 | 0,3641 | 0,3641 | 1,11 | 0,332 |
| B- KOH (ağırlıkça%) | 2 | 21,4574 | 10,7287 | 32,74 | 0,001 |
| C-Metanol (ağırlıkça%) | 2 | 8,8155 | 4,4077 | 13,45 | 0,006 |
| D-Görev döngüsü (%) | 2 | 3,4255 | 1,7127 | 5,23 | 0,049 |
| E-Yağ sıcaklığı (C) | 2 | 3,9867 | 1,9934 | 6,08 | 0,036 |
| F- Reaksiyon süresi (dk) | 2 | 10,9736 | 5,4868 | 16,74 | 0,004 |
| Hata | 6 | 1,9664 | 0,3277 | | |
| Toplam | 17 | 50,9892 | | | |

Tablo incelendiğinde sözü geçen bu parametrelerin hepsinin p değerleri istenilen değer aralığındadır ($p < 0,05$). Bu durumda prob yüksekliği, görev döngüsü, yağ sıcaklığı, reaksiyon süresi, KOH ve metanol miktarının biyodizel dönüşüm verimine istatistiksel anlamda önemli ölçüde etkilediği kanısına varılabilir. F değerinin yüksek olması ilgili faktörün etkisinin önemli olduğunu işaret etmektedir.

Eğer bu değer yeterli derecede yüksek değil ise p değeri ile birlikte değerlendirmeye alınır. P değeri yeteri kadar küçük ise değişkenin anlamlılığını doğrular (Sabuncu, 2014).

Değişkenlerin f değerleri incelendiğinde en yüksek değer KOH miktarına ait olduğu görülmektedir. Ayrıca, değişkenlerden en düşük p değerine sahip KOH miktarının kareler toplamı değeri diğer değişkenlere kıyasla çok daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu veriler ışığında biyodizel dönüşüm verimine en çok etki eden KOH miktarı olduğunu söylenebilir.

Tablo 3.6 Biyodizel yoğunluğu için varyans analizi

| Faktörler | Serbestlik derecesi | Kareler Toplamı (SS) | Kareler Ortalaması (MS) | F-Değeri | P-Değeri |
|--------------------------|---------------------|----------------------|-------------------------|----------|----------|
| A-Prob Yüksekliği (mm) | 1 | 3,556 | 3,556 | 5,65 | 0,05504 |
| B- KOH (ağırlıkça%) | 2 | 109,000 | 109,000 | 86,56 | 0,00004 |
| C-Metanol (ağırlıkça%) | 2 | 34,333 | 34,333 | 27,26 | 0,00097 |
| D-Görev döngüsü (%) | 2 | 4,000 | 4,000 | 3,18 | 0,11459 |
| E-Yağ sıcaklığı (C) | 2 | 1,000 | 1,000 | 0,79 | 0,49435 |
| F- Reaksiyon süresi (dk) | 2 | 0,333 | 0,333 | 0,26 | 0,77595 |
| Hata | 6 | 3,778 | 3,778 | | |
| Toplam | 17 | 156,000 | | | |

Tablo 3.6’da verilen varyans analizi sonuçlarına göre faktörlerin biyodizel yoğunluğuna etkileri görülmektedir. Prob yüksekliği, görev döngüsü, yağ sıcaklığı ve reaksiyon süresi faktörlerinin p değerinin yüksek olması nedeniyle yoğunluk üzerindeki etkilerinin anlamsız olduğu ifadesi çıkarılabilir. KOH ve metanol miktarının yoğunluk üzerindeki etkileri incelendiğinde ise p değerleri 0,05’ten düşük olduğu görülmektedir. Bu da onlara istatistiksel olarak anlam kazandırmaktadır. Bununla beraber KOH miktarının f değerinin yüksek olması yine yoğunluk üzerindeki etkisinin önemli ölçüde olduğunu göstermektedir.

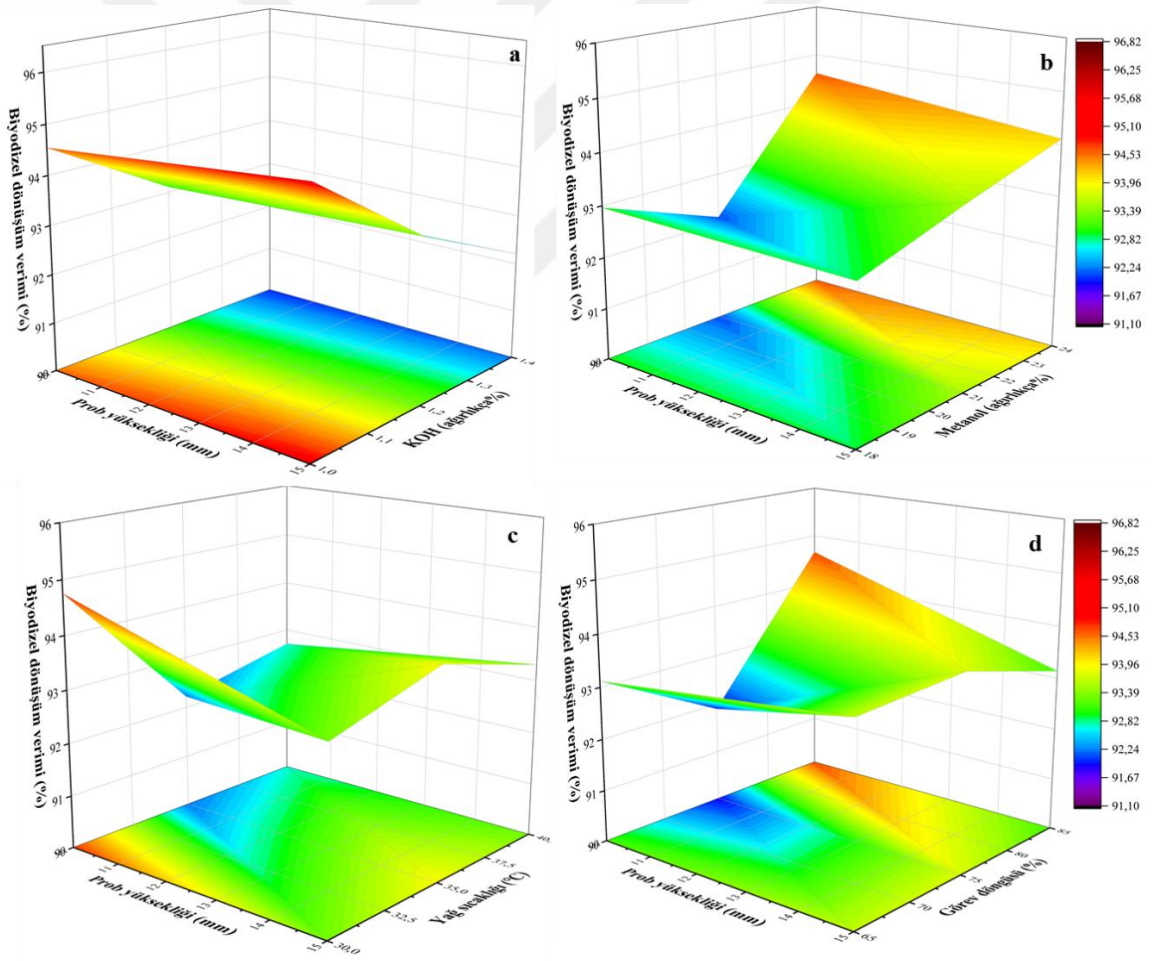
Viskozite değeri için varyans analizinin sonuçları Tablo 3.7’de verilmiştir. Buradaki değerler incelendiğinde 0,05’ten büyük p değerine sahip parametrelerin etkilerinin göz ardı edilebileceği söylenebilir. KOH ve metanol miktarının viskozite üzerindeki etkileri incelendiğinde; f değeri, p değeri ve yüksek kareler toplamı değeri ile birlikte göz önüne alındığında etkilerinin istatistiksel açıdan anlamlı olduğu sonucu çıkarılmaktadır.

Tablo 3.7 Biyodizelin viskozite değeri için varyans analizi

| Faktörler | Serbestlik derecesi | Kareler Toplamı (SS) | Kareler Ortalaması (MS) | F-Değeri | P-Değeri |
|--------------------------|---------------------|----------------------|-------------------------|----------|----------|
| A-Prob Yüksekliği (mm) | 1 | 0,000139 | 0,000139 | 0,20 | 0,6672 |
| B- KOH (ağırlıkça%) | 2 | 0,069116 | 0,034558 | 50,82 | 0,0002 |
| C-Metanol (ağırlıkça%) | 2 | 0,009453 | 0,004727 | 6,95 | 0,0274 |
| D-Görev döngüsü (%) | 2 | 0,003886 | 0,001943 | 2,86 | 0,1343 |
| E-Yağ sıcaklığı (C) | 2 | 0,003683 | 0,001841 | 2,71 | 0,1452 |
| F- Reaksiyon süresi (dk) | 2 | 0,001890 | 0,000945 | 1,39 | 0,3192 |
| Hata | 6 | 0,004080 | 0,000680 | | |
| Toplam | 17 | 0,092248 | | | |

Deney parametrelerin dönüşüm verimi, yoğunluk ve viskozite üzerindeki etkilerini görsel olarak belirlenebilmesi için yanıt yüzey yönteminden (RSM) yararlanılmıştır.

Prob yüksekliği, KOH ve metanol miktarı, yağ sıcaklığı ve görev döngüsünün biyodizel dönüşüm verimine ortak etkilerini veren yanıt yüzey grafikleri Şekil 3.15'te verilmiştir.



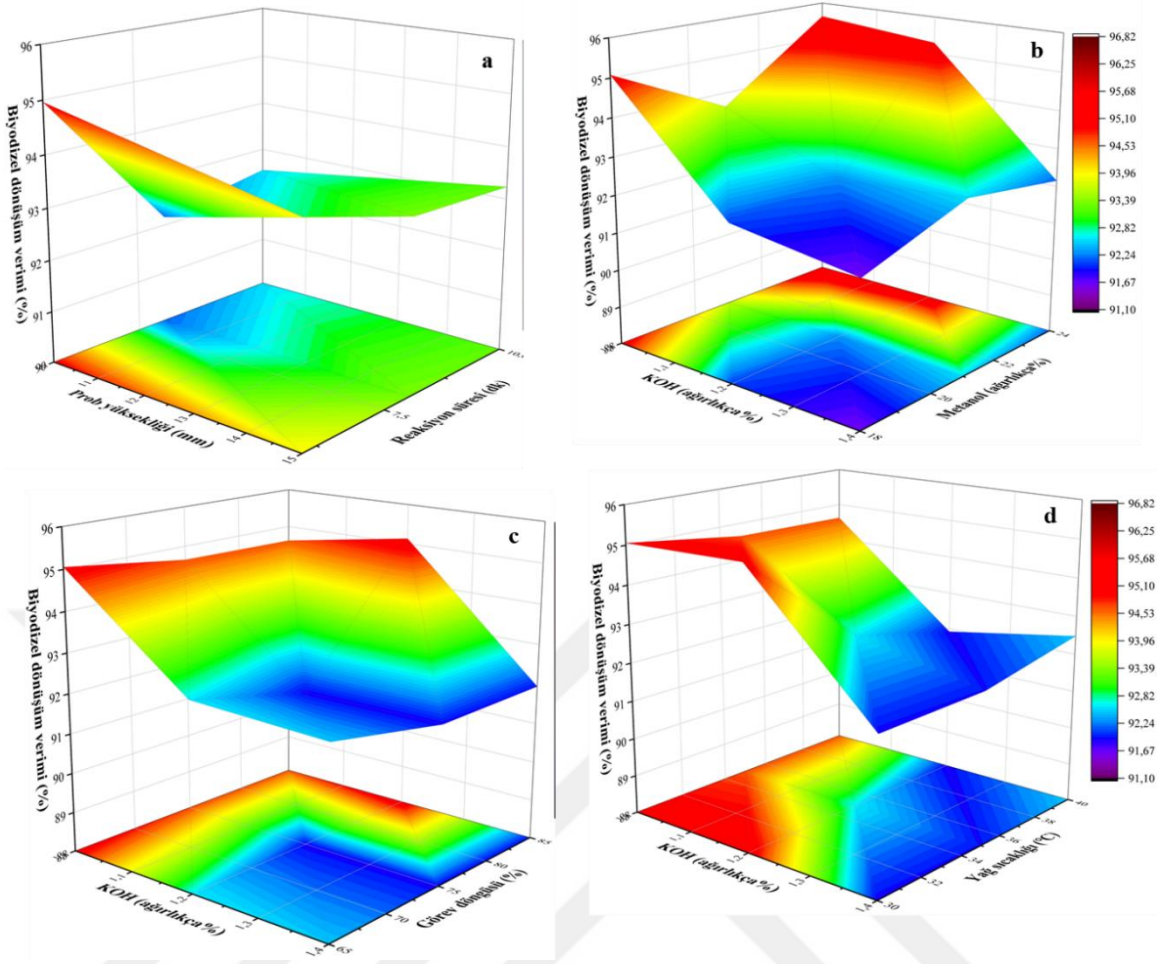
Şekil 3.15 Biyodizel dönüşüm verimi üzerine “a. Prob yüksekliği-KOH, b. Prob yüksekliği-Metanol, c. Prob yüksekliği-Yağ sıcaklığı ve d. Prob yüksekliği-Görev döngüsü” gibi değişkenlerin etkisi

Grafikler incelendiğinde Şekil 3.15(a)'da ağırlıkça KOH değeri %1'in üzerindeyken prob yüksekliğinin artması verimde negatif yönde etki gösterdiği ve verimi gözle görülür bir şekilde düşürdüğü görülmektedir. Bunun yanında KOH değeri %1 oranında sabit tutulduğunda artan prob yüksekliği verimi küçük bir miktar arttırdığı gözlemlenmiştir. Ağırlıkça %18 metanol miktarında artan prob yüksekliği verime herhangi bir etki göstermemiştir. Sabit prob yüksekliğinde metanol miktarındaki artışın verim üzerindeki etkileri incelendiğinde artan metanol olumlu bir etki yaratmış ve dönüşüm verimini arttırmıştır. Yağ sıcaklığı ile prob yüksekliğinin dönüşüm verimine olan etkilerine bakıldığında yağ sıcaklığının sabit olduğu durumda prob yüksekliğinin arttırılması dönüşüm verimini düşürmüştür. Prob yüksekliğinin 10 mm sabit tutulduğu diğer bir koşulda yağ sıcaklığının artışı verimde yine düşüşe sebep olmuş ve minimum değere ulaştığında sıcaklıktaki her artışın verimde kayda değer bir etkisi olmadığı belirlenmiştir.

Şekil 3.15(d)'deki grafikte de görüldüğü gibi sabit %65 görev döngüsü değerinde prob yüksekliğinin artması verimde olumlu ya da olumsuz bir etki göstermemiştir. Ayrıca en düşük verim değerlerinin görev döngüsünün %75'ten az olduğu yerlerde olduğu saptanmıştır. Bu bağlamda sabit prob yüksekliğinde artan görev döngüsü genel anlamda verimin artmasını sağladığı söylenebilir.

Şekil 3.16(a)'da reaksiyon süresi ile prob yüksekliğinin dönüşüm verimine etkileri sunulmuştur. Sabit tutulan reaksiyon süresince arttırılan prob yüksekliği verimde düşüşe sebep olmuştur. Aynı şekilde prob yüksekliğinin 10 mm de sabit tutulduğu durumda reaksiyon süresinin arttırılması verimde büyük bir düşüşe neden olmuş ve minimum değere ulaşmasından sonra arttırılan her süre sonrasında verimde önemli miktarda bir etki göstermemiştir. Ağırlıkça KOH ve metanolün dönüşüm verime etkileri Şekil 3.16(b)'de verilmiştir. Ağırlıkça %18 metanol içeriği olan durumlarda KOH miktarındaki artış verimi büyük oranda düşürdüğü görülmektedir. KOH değeri %1'de sabit iken arttırılan metanol önce verimin düşmesine neden olurken %21'lik metanol değerinden sonra verimde olumlu bir etki göstermiş ve dönüşüm veriminde maksimum değerlere ulaşmıştır.

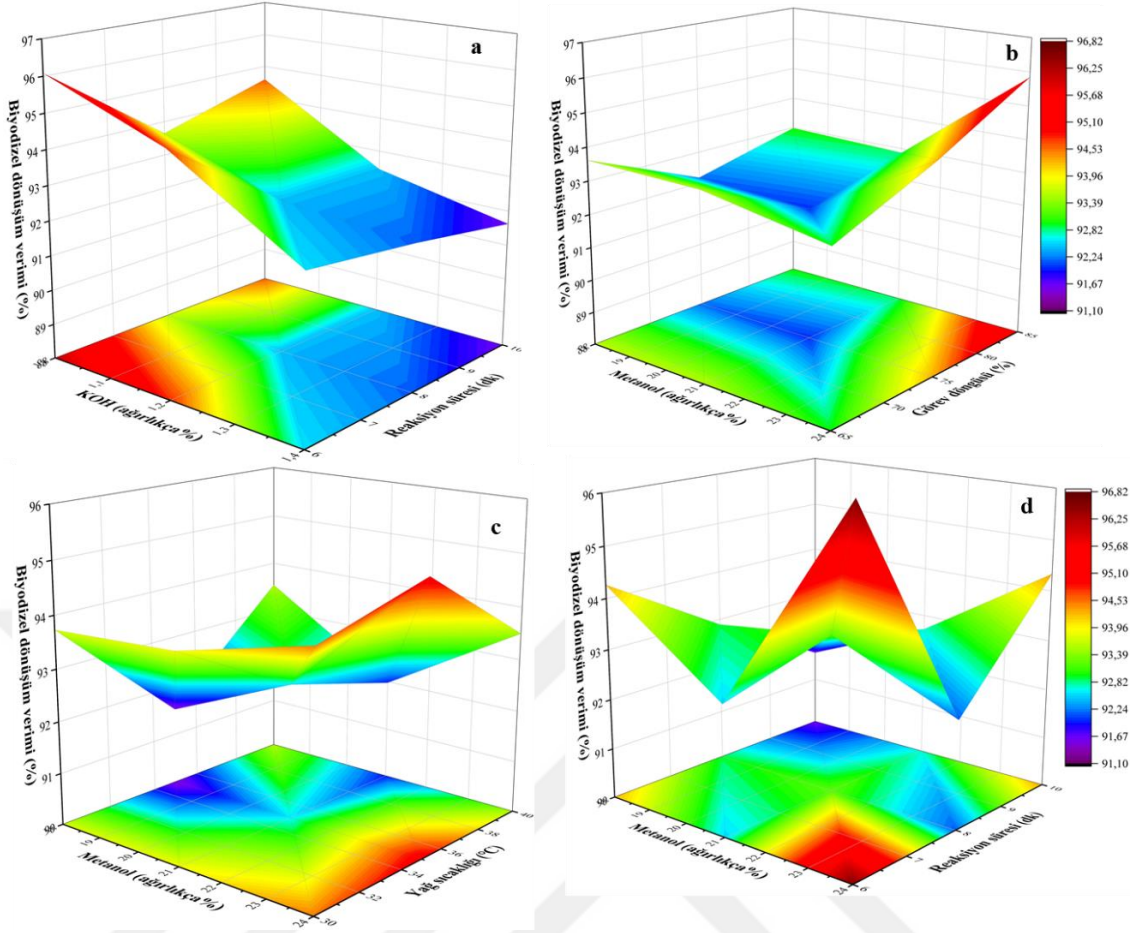
Şekil 3.16(c)'deki grafik incelendiğinde sabit %1,4'lük KOH değerinde arttırılan görev döngüsü verimde değişiklik göstermemiştir. Görev döngüsünün %65 değerinde KOH miktarının arttırılması verimi düşürdüğü ve ağırlıkça %1,2 değerinden itibaren verimi etkilemediği gözlemlenmiştir.



Şekil 3.16 Biyodizel dönüşüm verimi üzerine “**a.** Prob yüksekliği-Reaksiyon süresi, **b.** KOH-Metanol, **c.** KOH-Görev döngüsü ve **d.** KOH-Yağ sıcaklığı” gibi değişkenlerin etkisi

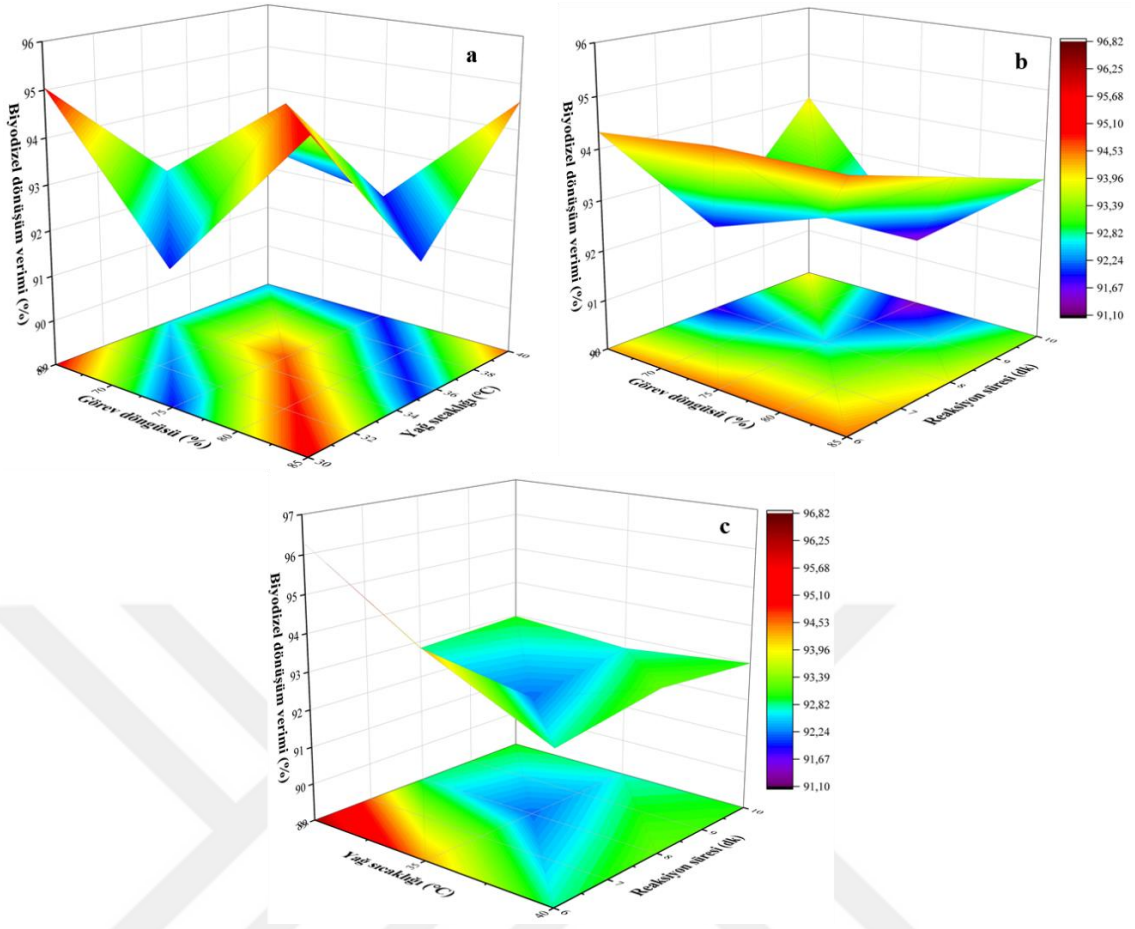
Son grafikte de sabit değerde tutulan yağ sıcaklığında KOH miktarının artırılması verimi düşürdüğü ve sabit KOH değerinde de arttırılan yağ sıcaklığının verimi etkilemediği anlaşılmaktadır.

KOH değeri ile reaksiyon süresinin dönüşüm verimine ortak etkileri Şekil 3.17(a)'da verilmiştir. Grafiğe göre reaksiyon süresinin 6 dakika olduğu koşulda KOH değerindeki artış verimi düşürmüştür. Bunun yanında ağırlıkça KOH miktarı %1'de sabit iken reaksiyon süresinin uzatılması dönüşüm verimini önce negatif yönde etkilemiş ve verim 8. dakikada minimum değere ulaşmıştır. Bu dakikadan itibaren arttırılan süre verimi olumlu yönde etkilediği görülmektedir. Görev döngüsünün %65'te iken artan metanol miktarı verimi etkilememiştir (Şekil 3.17b).



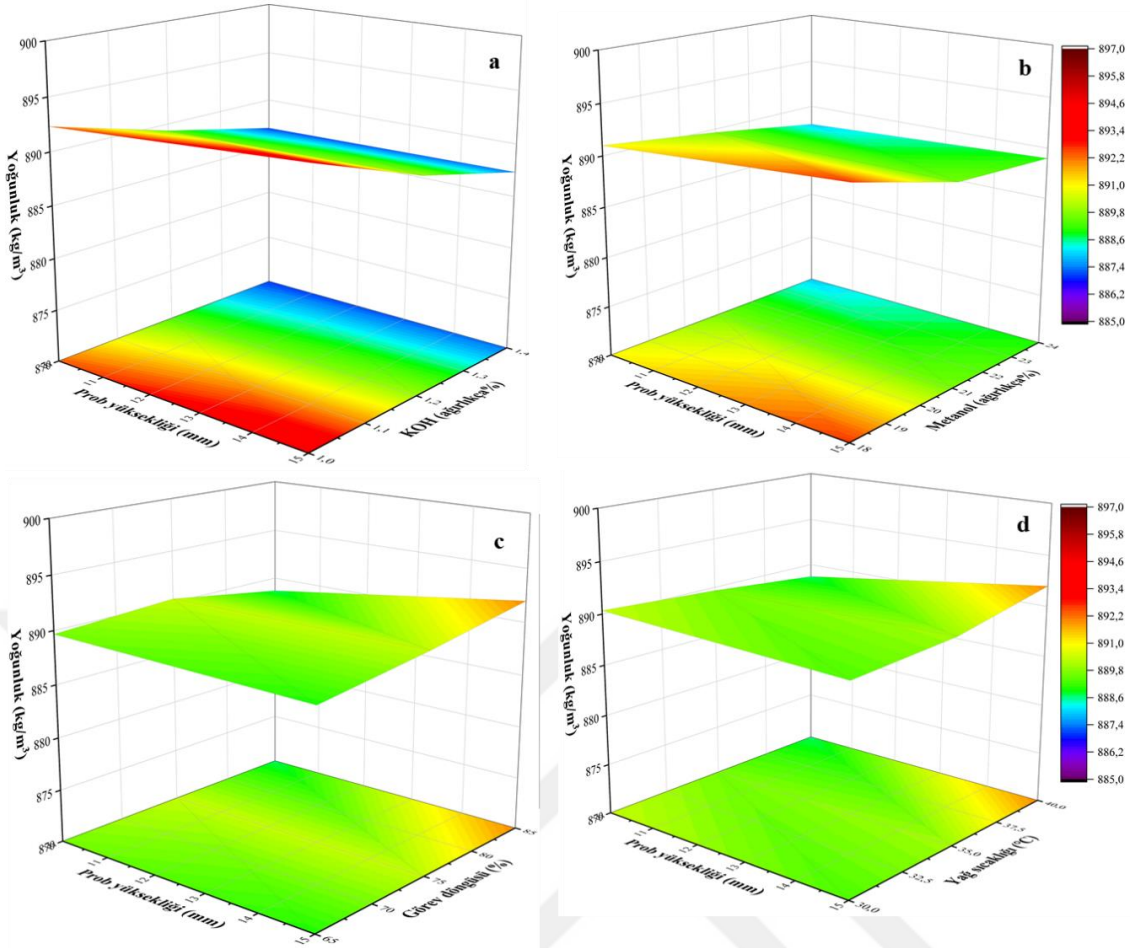
Şekil 3.17 Biyodizel dönüşüm verimi üzerine “**a.** KOH-Reaksiyon süresi, **b.** Metanol-Görev döngüsü, **c.** Metanol-Yağ sıcaklığı ve **d.** Metanol-Reaksiyon süresi” gibi değişkenlerin etkisi

Buna karşı sabit %24 metanol miktarında artırılan görev döngüsü ise verimi arttırarak maksimum değere ulaşmasını sağlamıştır. Metanol ile yağ sıcaklığının verime etkileri incelendiğinde yağ sıcaklığı 30°C olduğu durumda artırılan metanolün etkisi olumlu yönde olsa da bu etkinin çok düşük seviyede olduğu görülmektedir (Şekil 3.17c). Metanol miktarının sabit (%24) olduğu diğer bir koşulda artırılan yağ sıcaklığı verimi belli bir noktaya kadar arttırmış ancak daha sonra etkisini negatif yönde göstermiş ve artan sıcaklık verimde düşüşe neden olmuştur. Diğer grafikte de metanol ile reaksiyon süresinin verim üzerindeki etkileri verilmiştir. Bu grafikte verimde maksimum değere 6 dakika reaksiyon süresi ve %24 metanol miktarı şartlarında ulaşılmıştır.



Şekil 3.18 Biyodizel dönüşüm verimi üzerine “**a.** Görev döngüsü-Yağ sıcaklığı, **b.** Görev döngüsü-reaksiyon süresi ve **c.** Yağ sıcaklığı-Reaksiyon süresi” gibi değişkenlerin etkisi

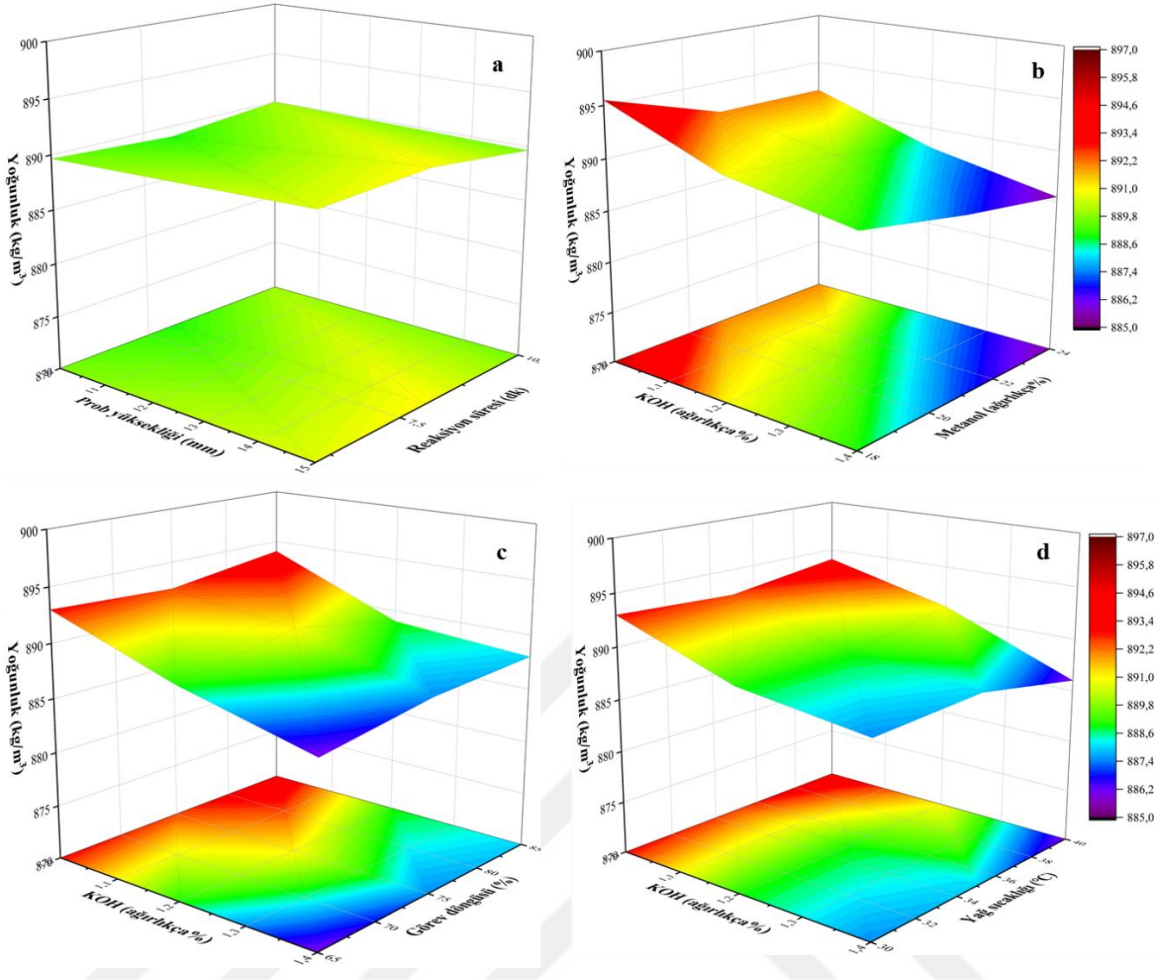
Şekil 3.18(a)'da görev döngüsü ile yağ sıcaklığının dönüşüm verimine ortak etkisi verilmiştir. Yağ sıcaklığı sabit değerdeyken (30°C) görev döngüsü değerindeki artış verimi önce düşürmüştü ve görev döngüsü %75'te minimum değere ulaştıktan sonra tekrar verimin artmasına neden olmuştur. Aynı şekilde görev döngüsü %85 değerindeyken artan yağ sıcaklığı verimi önce düşürüp belli bir noktadan sonra tekrar yükselmesini sağlamıştır. Şekil 3.18(b)'de sabit 6 dakika reaksiyon süresince arttırılan görev döngüsünün dönüşüm verimine bir etkisi olmamıştır. Bunun yanında sabit görev döngüsü değerinde (%85) reaksiyon süresinin artışı yine dikkate değer bir etki göstermediği görülmektedir. Son olarak yağ sıcaklığı ile reaksiyon süresi değişkenlerinin verim üzerindeki etkilerine bakıldığında yağ sıcaklığı 40°C değerindeyken artan süre verimi etkilememiştir. Diğer taraftan sabit değerdeki reaksiyon süresince arttırılan sıcaklık verimde düşüşe sebep olmuştur.



Şekil 3.19 Yoğunluk üzerine “**a.** Prob yüksekliği-KOH, **b.** Prob yüksekliği-Metanol, **c.** Prob yüksekliği-Görev döngüsü ve **d.** Prob yüksekliği-Yağ sıcaklığı” gibi değişkenlerin etkisi

Farklı parametrelerin yoğunluk üzerindeki etkilerini gösteren yanıt yüzey grafikleri Şekil 3.19’da verilmiştir. İlk grafikte sabit 15 mm prob yüksekliğinde KOH miktarının artması yoğunluğun düşmesine sebep olmuştur. Öte yandan sabit KOH değerinde artan prob yüksekliği ise yoğunluğu etkilememiştir. Sabit metanol miktarında artan prob yüksekliği yoğunluk üzerine belirgin bir etki göstermemiştir. Aynı şekilde sabit değerde tutulan prob yüksekliğinde artan metanol miktarı yine yoğunluğa etki etmemiştir (Şekil 3.19b).

Prob yüksekliği-görev döngüsü ve prob yüksekliği-yağ sıcaklığı parametrelerinin yoğunluk üzerine etkilerini incelenen yanıt yüzey grafiklerinde, değişkenlerin değerlerindeki değişimlerin yoğunluk üzerine önemli ölçüde etki göstermediği söz konusu grafiklerde açıkça görülmektedir(Şekil 3.19c-d).

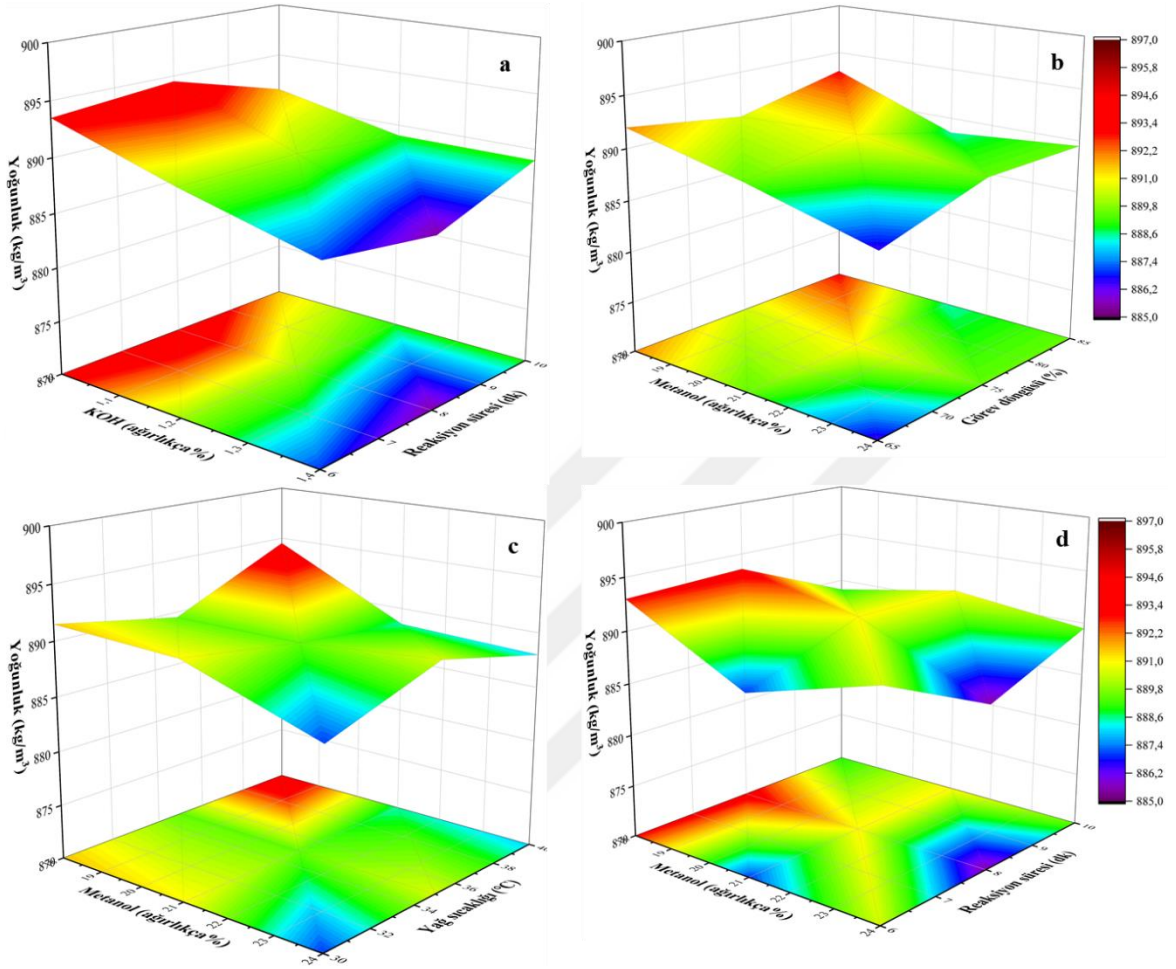


Şekil 3.20 Yoğunluk üzerine “**a.** Prob yüksekliği-Reaksiyon süresi, **b.** KOH-Metanol, **c.** KOH-Görev döngüsü ve **d.** KOH-Yağ sıcaklığı” gibi değişkenlerin etkisi

Prob yüksekliği ve reaksiyon süresinin yoğunluk üzerindeki etkileri birlikte incelendiğinde değişken değerlerinin artması veya azalması yoğunluğa belirgin bir etkisinin olmadığı Şekil 3.20(a)’daki grafikten anlaşılmaktadır. Sabit metanol miktarında KOH değerindeki artışın yoğunluğu düşürmüştür. Ayrıca sabit KOH değerinde de arttırılan metanol, yoğunluğun çok küçük değerlerde düşüşüne sebep olmuştur diyebiliriz(Şekil 3.20b). KOH ve görev döngüsünün yoğunluk üzerindeki etkilerine baktığımızda söz konusu grafikte de görüldüğü gibi sabit KOH değerinde görev döngüsünün arttırılması yoğunluğa etki göstermemiştir. Ancak KOH miktarındaki artış ise yoğunluğu düşürecek şekilde etki etmiştir(Şekil 3.20c).

KOH değeri ile yağ sıcaklığındaki değişimlerin yoğunluğa etkilerini gösteren yanıt yüzey grafiği incelendiğinde sabit tutulan KOH değerlerinde yağ sıcaklığın arttırılması sonucu yoğunlukta önemli ölçüde bir değişim gözlenmemiştir.

Buna ilaveten sıcaklık sabit iken arttırılan KOH deęerinin de yoęunluęu dūřurdūęunū Őekil 3.20(d)'deki grafikten yola çıkararak sūyleyebiliriz. Yoęunluk ūzerine etkileri incelenen dięer parametrelerin yanıt yūzey grafikleri Őekil 3.21 'de verilmiřtir.

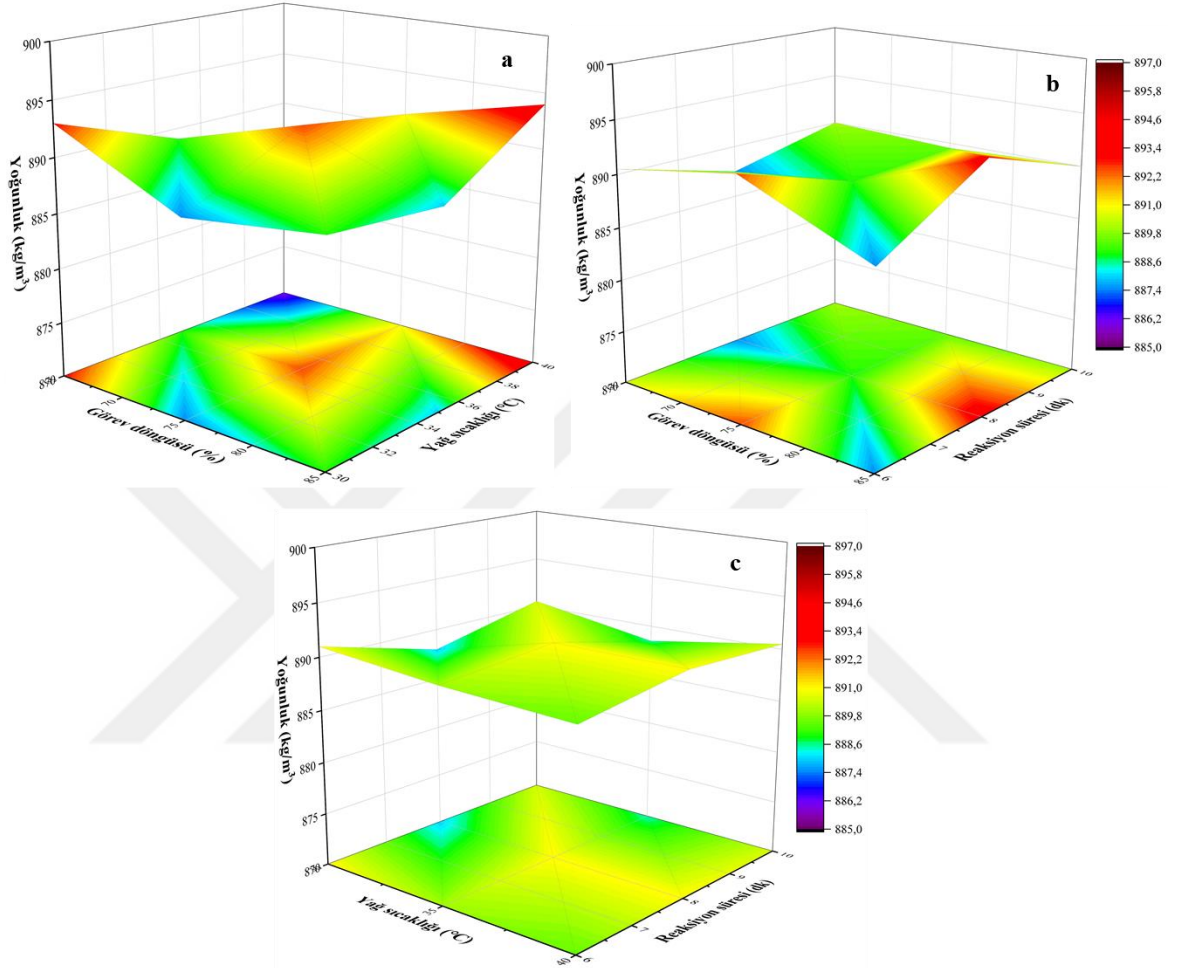


Őekil 3.21 Yoęunluk ūzerine “**a.** KOH-Reaksiyon sūresi, **b.** Metanol-Gōrev dōngüsü, **c.** Metanol-Yaę sıcaklıęı ve **d.** Metanol-Reaksiyon sūresi” gibi deęiřkenlerin etkisi

Őekildeki ilk grafikte gōrūldūęu gibi sabit 6 dakikada tutulan reaksiyon sūresince arttırılan KOH miktarının yoęunluęu dūřurcū etki gōsterdięi saptanmıřtır. Ek olarak sabit KOH miktarında reaksiyon sūresindeki artıř yoęunlukta farklılık yaratmamıřtır. Metanol ve gōrev dōngüsü ikilisinin yoęunluk ūzerine ortak etkilerine bakıldıęında deęerlerdeki deęiřikler yine yoęunluk ūzerinde būyūk ūlde deęiřiklik gōstermemiřtir(Őekil 3.21b).

Őekil 3.21(c)'deki verilen grafikte ağırlıkça %18 metanol ile 40°C yaę sıcaklığında yoğunluğun maksimum değerlere ve ağırlıkça %24 metanol ile 30°C yaę sıcaklığı durumunda yoğunluğun minimum değerlere ulaştığı okunmaktadır. Metanol ile reaksiyon sūresi ikilisinin etkilerine bakıldığında; metanol miktarının artması

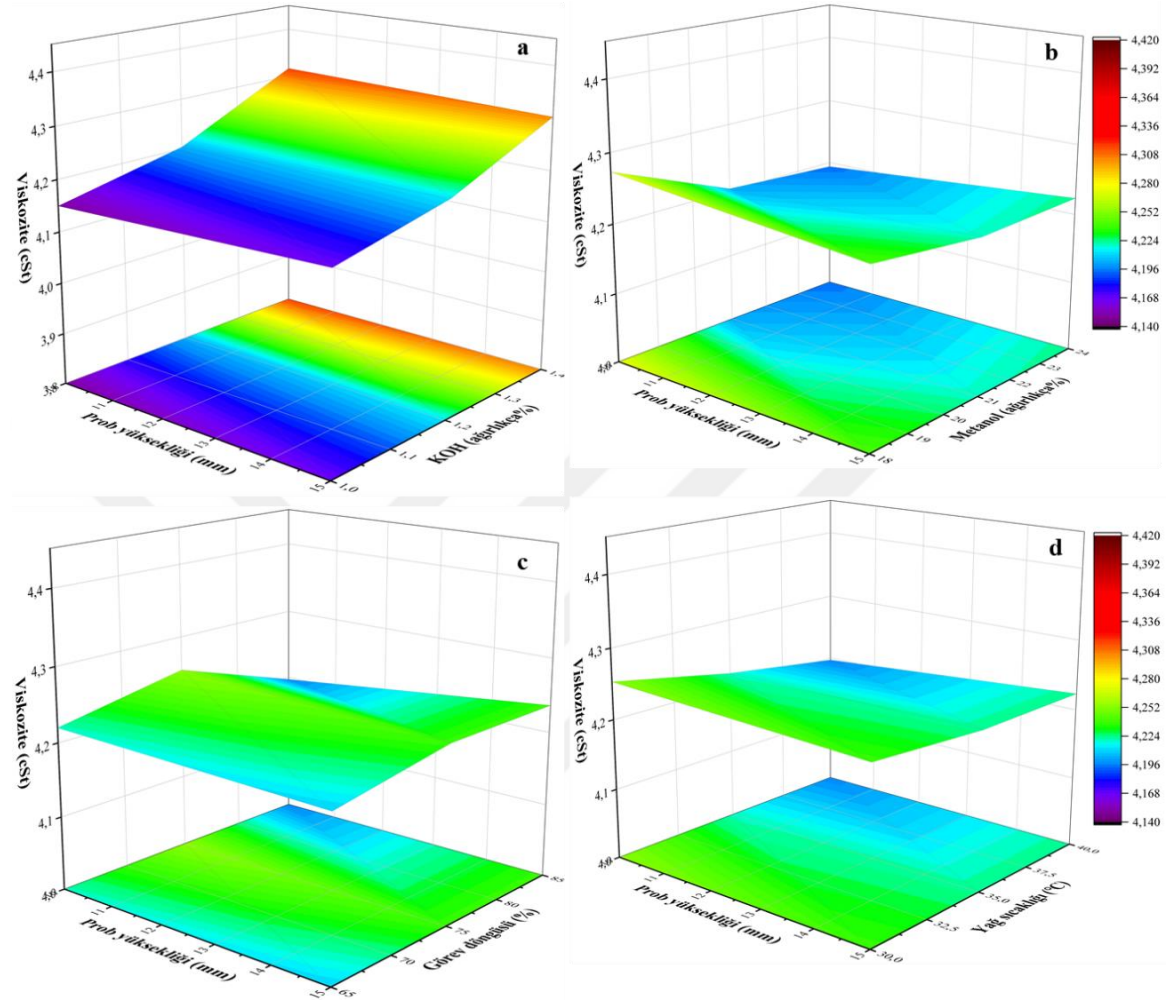
yoğunluğu düşürdüğü görülmektedir. Öte yandan ağırlıkça %24 metanol değerinde sabit tutulan durumda reaksiyon süresinin artırılması yoğunluğu belli bir noktaya kadar düşürmüş daha sonra bu noktadan itibaren arttırılan süre yoğunluğu da arttırıcı yönde etki göstermiştir.



Şekil 3.22 Yoğunluk üzerine “a. Görev döngüsü-Yağ sıcaklığı, b. Görev döngüsü-reaksiyon süresi ve c. Yağ sıcaklığı-Reaksiyon süresi” gibi değişkenlerin etkisi

Yoğunluğa etki eden parametrelerden görev döngüsü ve yağ sıcaklığı değişkenlerinin etkileri Şekil 3.22(a)’da verilmiştir. Yoğunluk 40°C yağ sıcaklığında ve %85 görev döngüsü değerlerinde maksimum değerlere ulaşmıştır. Bunun dışındaki konumlarda genel olarak yoğunluk değerleri dengeli bir izlenim vermiştir. Diğer grafikteki görev döngüsü ile reaksiyon süresinin etkileri incelendiğinde bu parametrelerdeki değişikliklerin yoğunluğu önemli ölçüde etkilemediği söylenebilir. Bunun yanında yoğunluk maksimum değerlerine %80 görev döngüsü ve yaklaşık 8 dakikalık reaksiyon süresi koşullarında ulaştığı söylenebilir. Bu dakikadan itibaren yoğunluğun artmadığı ve küçük çapta bir düşüş gösterse de değerinde kararlı bir izlenim sunduğu söylenebilir.

Son olarak yağ sıcaklığı ile reaksiyon süresinin etkileri ele alındığında bu değişkenlerin ölçülerinde yapılan değişikliklerin yoğunluğa etkileri göz ardı edilebilecek düzeyde belirlenmiştir.

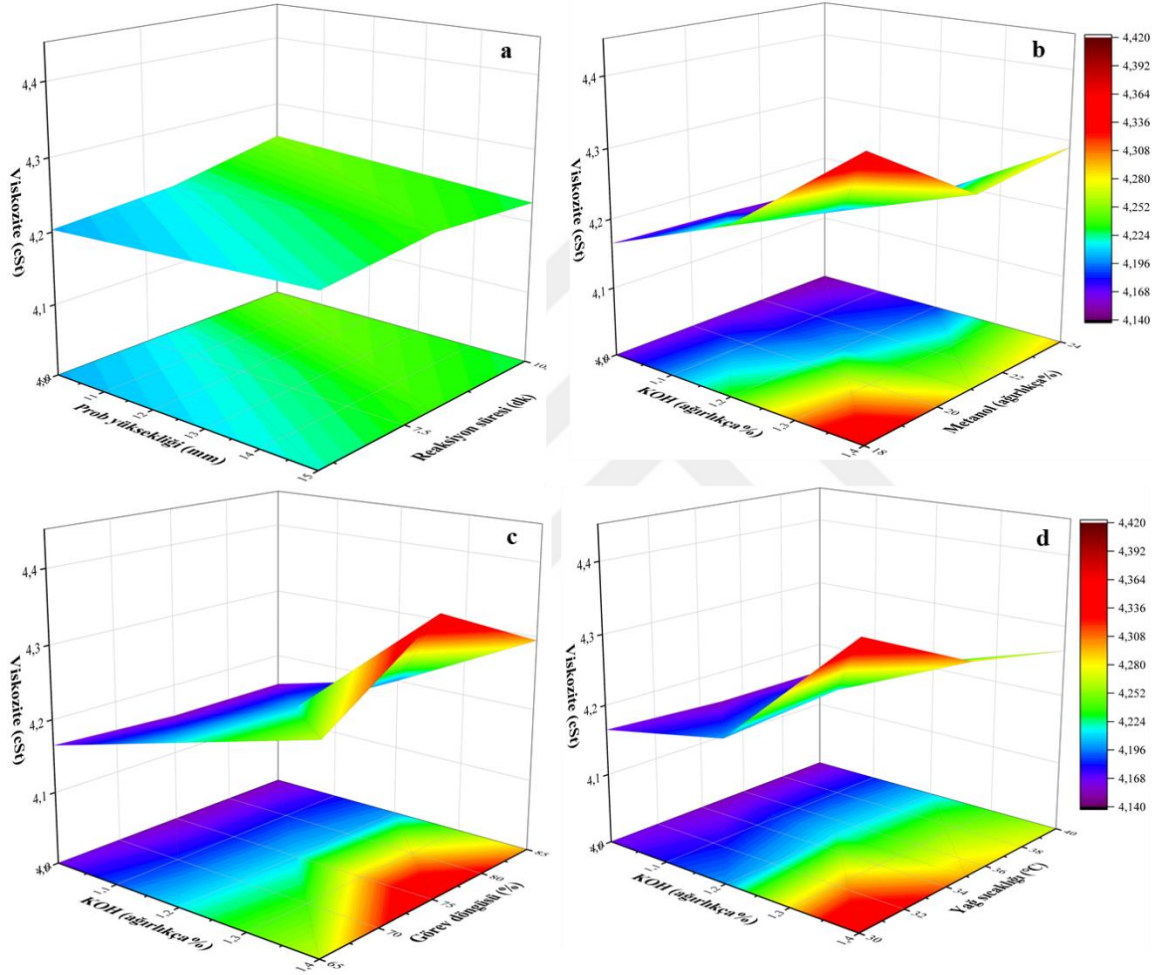


Şekil 3.23 Viskozite üzerine “**a.** Prob yüksekliği-KOH, **b.** Prob yüksekliği-Metanol, **c.** Prob yüksekliği-Görev döngüsü ve **d.** Prob yüksekliği-Yağ sıcaklığı” gibi değişkenlerin etkisi

Viskozite üzerindeki etkileri incelenen değişkenlerin yanıt yüzey grafikleri Şekil 3.23’te sunulmuştur. Prob yüksekliği ile KOH miktarının viskozite üzerindeki etkilerine bakıldığında; sabit KOH değerlerinde prob yüksekliğinin artması veya azalması viskoziteyi etkilemediği gözlemlenmiştir. Ancak sabit değerde tutulan prob yüksekliğinde KOH miktarının artırılması viskoziteyi arttırmıştır.

Prob yüksekliği ve metanol değişkenlerinin viskozite üzerindeki etkileri Şekil 3.23(b)’de verilmiştir. Grafikten yola çıkarak sabit metanol değerlerinde prob yüksekliğinin artırılması viskozitede değişiklik göstermemiştir.

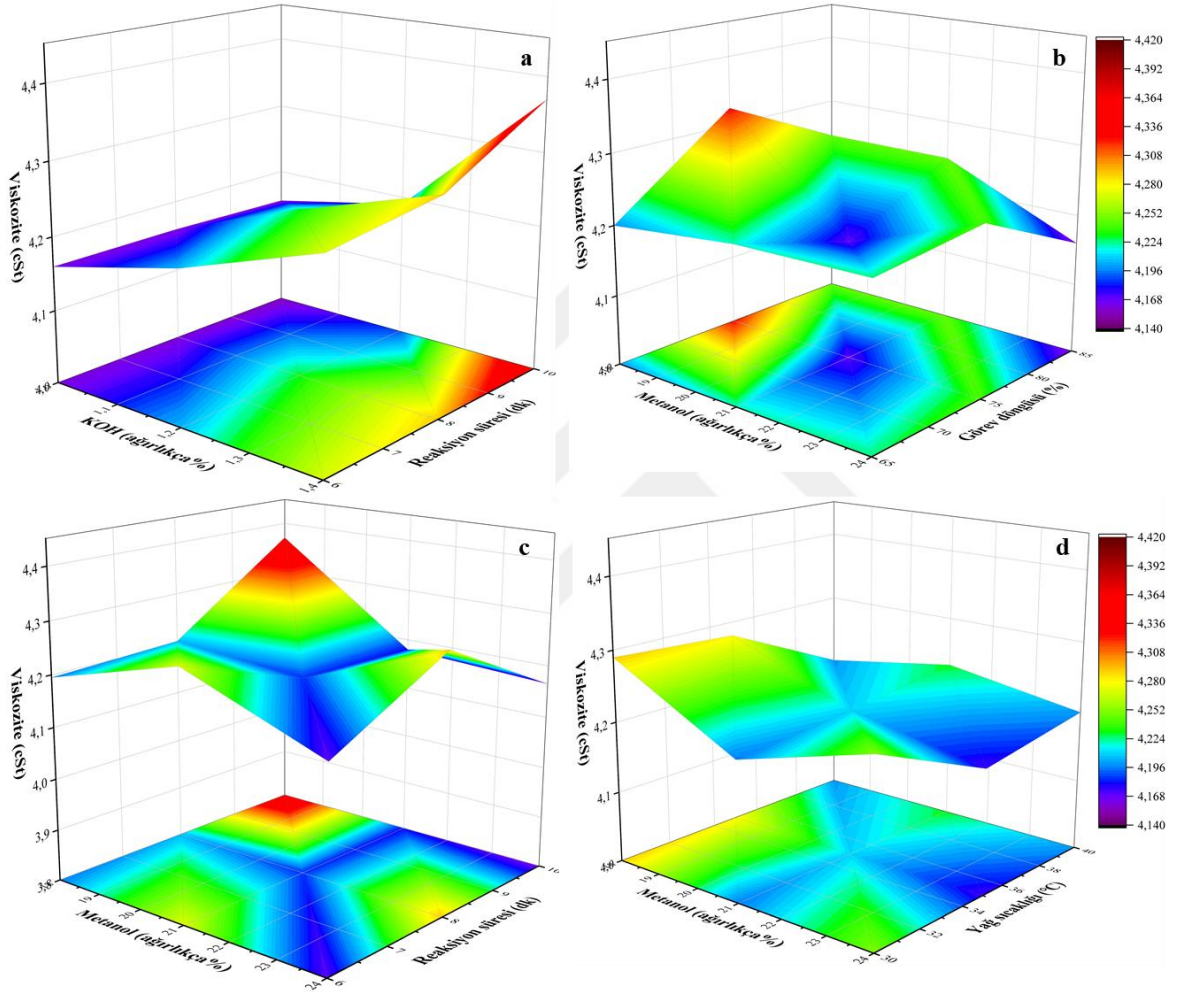
Prob yüksekliği değerinin sabit tutulduğu koşulda metanol değerinin artışı ise viskozitede küçük bir düşürüşe sebep olsa da belli bir noktadan itibaren değerde herhangi bir değişikliğe yol açmamıştır. Bunun yanında prob yüksekliği ile görev döngüsü birlikte incelendiğinde bu parametrelerin farklı ölçülerindeki viskozite değeri genel olarak stabil durumdadır. Bir diğer değişken ikilisi olan prob yüksekliği ve yağ sıcaklığının ortak etkilerine bakıldığında bu parametrelerin artması ya da azalmasının viskozite değerine etki etmediği saptanmıştır.



Şekil 3.24 Viskozite üzerine “**a.** Prob yüksekliği-Reaksiyon süresi, **b.** KOH-Metanol, **c.** KOH-Görev döngüsü ve **d.** KOH-Yağ sıcaklığı” gibi değişkenlerin etkisi

Viskozite üzerindeki etkileri incelenen prob yüksekliği ve reaksiyon süresinin viskozite üzerinde herhangi bir değişiklik göstermediğini Şekil 3.24(a)’da ki grafikten yola çıkarak söyleyebiliriz. Şekildeki ikinci grafik ele alındığında sabit metanol değerinde KOH miktarındaki artış viskoziteyi arttırıcı yönde etkilemiştir. KOH değerinin %1,4 değerinde sabit tutulan durumda arttırılan metanol ise viskoziteyi düşürmüştür. KOH ile görev döngüsünün yanıt yüzey grafiğinden görev döngüsü değeri sabit iken artan KOH

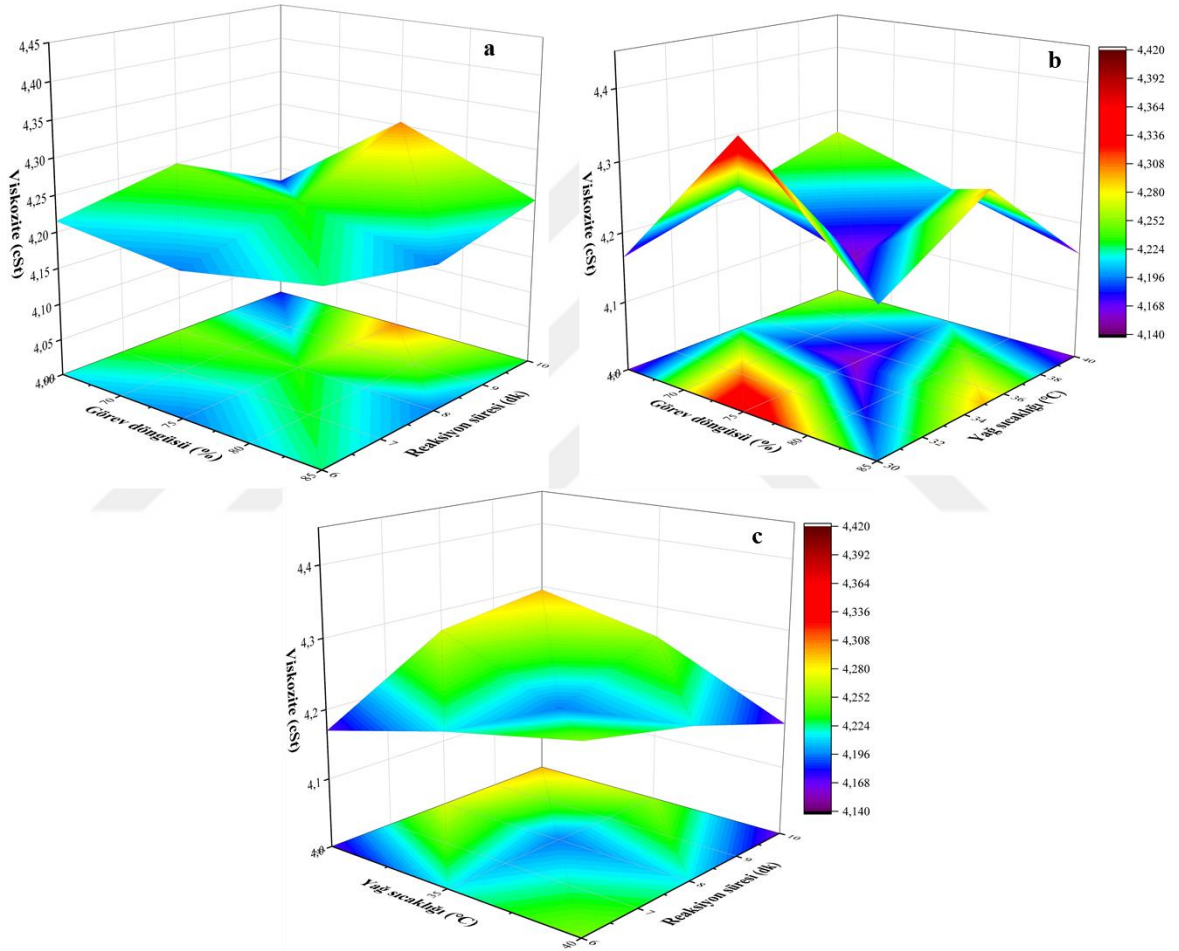
miktarı ile viskozitenin de arttığı gözlemlenmektedir. Ayrıca %1,4'lük KOH değerinde görev döngüsünün artışı yine viskoziteyi arttırmıştır. Ancak %75 görev döngüsü değerinden itibaren viskozite tekrar aynı değerine düşme eğilimi göstermiştir. Şekil 3.24(d) incelendiğinde sabit %1 KOH değerinde artan yağ sıcaklığının viskoziteye etki etmediği söylenebilir. Sabit 30°C yağ sıcaklığında artan KOH değeri ise viskozitenin artmasına neden olmuştur.



Şekil 3.25 Viskozite üzerine “a. KOH-Reaksiyon süresi, b. Metanol-Görev döngüsü, c. Metanol-Yağ sıcaklığı ve d. Metanol-Reaksiyon süresi” gibi değişkenlerin etkisi

Şekil 3.25(a)'da sabit değerde (%1) tutulan KOH miktarında reaksiyon süresinin arttırılması viskozitenin değerinde değişiklik göstermemiştir. Ancak sabit reaksiyon süresince arttırılan KOH viskoziteyi de arttırmıştır. Metanol ve görev döngüsü ikilisinin viskozite üzerindeki etkileri Şekil 3.25(b)'de verilmiş olup, söz konusu grafik incelendiğinde sabit %65'lik görev döngüsünde metanol değerinin arttırılmasına rağmen viskozitenin sabit kaldığı görülmektedir. İlaveten metanol değerlerinin sabit

tutulduğu durumlarda görev döngüsünün artışı viskozitenin önce bir miktar artmasına neden olmuş daha sonra görev döngüsünün artışı viskoziteyi düşürecek şekilde etki göstermiştir. Metanol ile reaksiyon süresinin viskoziteye ortak etkileri verilen grafikten ise viskozite minimum değerlere 6 dakika reaksiyon süresi ve %24 metanol koşullarında düştüğü kanısına varılabilir. Ayrıca %18 metanol ve 10 dakika reaksiyon süresi koşullarında da viskozitenin maksimum olduğu görülmektedir. Metanol ile yağ sıcaklığının etkileri de Şekil 3.25(d)'de verilmiştir. Grafikten yola çıkarak bu parametrelerde yapılan değişiklikler viskozite değerine önemli derecede yansımamıştır.



Şekil 3.26 Viskozite üzerine “**a.** Görev döngüsü-Yağ sıcaklığı, **b.** Görev döngüsü-reaksiyon süresi ve **c.** Yağ sıcaklığı-Reaksiyon süresi” gibi değişkenlerin etkisi

Şekil 3.26’da verilen ilk grafikte görev döngüsü ile reaksiyon süresinin viskoziteye ortak etkileri yer almaktadır. Burada değişkenlerin etkileri viskozite üzerinde büyük farklılıklar göstermemekle beraber, %75 görev döngüsü ve 10 dakika reaksiyon süresi durumunda viskozitenin maksimum miktara ulaştığı belirlenmiştir. Grafik (b)’de görev döngüsü sabit %85 iken yağ sıcaklığının artışı viskoziteyi önce arttırmış daha sonra eski

değerine düşürmüştür. Yağ sıcaklığı 30°C’de sabit iken görev döngüsünün %75’e çıkarılması viskozitenin maksimum değere ulaşmasına neden olmuştur. Görev döngüsünün bu noktadan sonraki her değer atışı ise viskoziteyi düşürücü yönde etki etmiştir. Son olarak yağ sıcaklığı ve reaksiyon süresinin viskozite üzerindeki ortak etkilerine bakıldığında bu iki değişkenin etkileri önemli boyutlarda olmadığı grafikten anlaşılmaktadır. Burada maksimum viskozite değerine 30°C yağ sıcaklığında ve 10 dakika reaksiyon süresinde ulaştığı belirlenmiştir.

3.3.3 Regresyon Modeli

Biyodizel dönüşüm verimi, yoğun ve kinematik viskozite sonuçlarına göre yapılan ANOVA analizinde her bir sonuç için deney değişkenlerinin p değerine bakılmıştır. Bu değer 0,05’ten büyük olan deney değişkenleri modeli iyileştirmek için çıkarılmıştır. Daha sonra tekrar RSM analizi yapılarak regresyon eşitlikleri elde edilmiş ve bu eşitliklere göre dönüşüm verimi, yoğunluk ve viskozite için modelin tahmini sonuçları hesaplanmıştır.

(3.23), (3.24) ve (3.25)’te kodlanmış değişkenlerin yer aldığı regresyon eşitlikleri verilmiştir. Verilen denklemler yardımıyla hesaplanan teorik değerler elde edilip deneysel sonuçlar ile karşılaştırma yapılmıştır. Tablo 3.8’de parametrelerin kodlanmış gösterimleri verilmiştir.

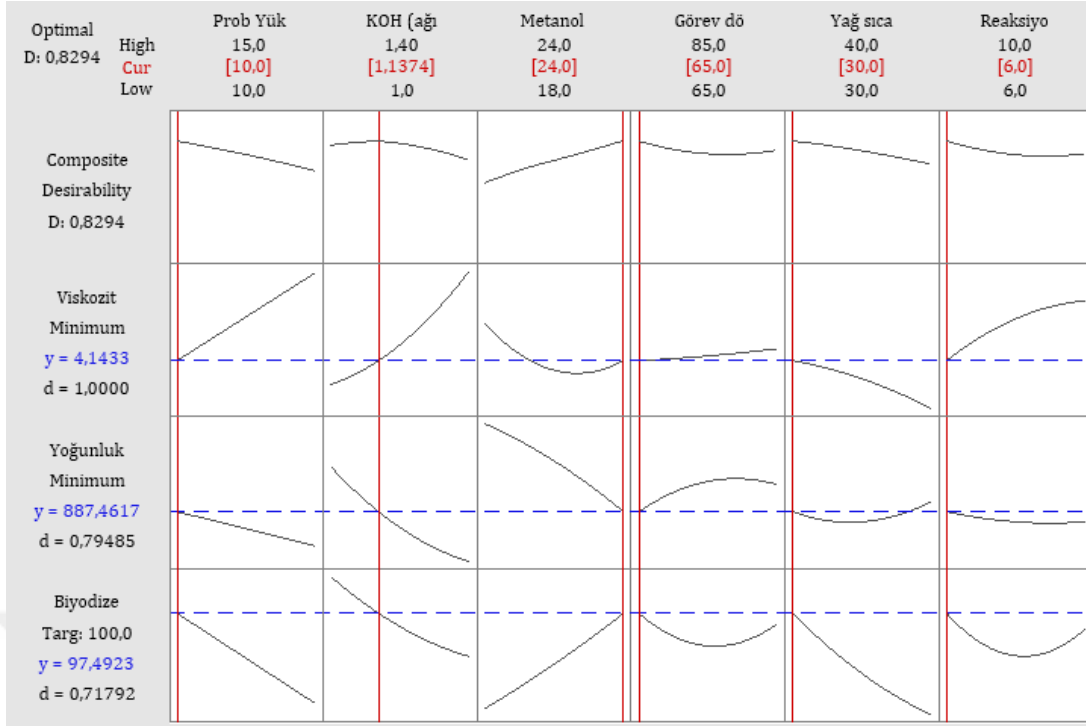
Tablo 3.8 Deney değişkenlerinin kodlanmış gösterimleri

| Deney değişkenleri | |
|--------------------|-----------------------|
| Kod | |
| A | Prob Yüksekliği (mm) |
| B | KOH (ağırlıkça%) |
| C | Metanol (ağırlıkça%) |
| D | Görev döngüsü (%) |
| E | Yağ sıcaklığı (C) |
| F | Reaksiyon süresi (dk) |

$$\begin{aligned} \text{Dönüşüm verimi} = & 163,1 - 7,083 \cdot B - 2,123 \cdot C - 0,153 \cdot D - 0,3023 \cdot E - \\ & 7,126 \cdot F + 6,417 \cdot B^2 + 0,07204 \cdot C^2 + 0,0068 \cdot D^2 - 0,002867 \cdot E^2 + 0,3987 \cdot \\ & F^2 + 0,2778 \cdot B \cdot C - 0,5467 \cdot B \cdot D + 0,4667 \cdot B \cdot E + 0,4417 \cdot B \cdot F - 0,007778 \cdot \\ & C \cdot D - 0,01289 \cdot C \cdot E - 0,005 \cdot C \cdot F \end{aligned} \quad (3.23)$$

$$\begin{aligned} \text{Yoğunluk} = & 906,2 + 0,41 \cdot A - 29,5 \cdot B - 3,09 \cdot C + 1,147 \cdot D + 11,38 \cdot B^2 + \\ & 0,0483 \cdot C^2 - 0,00452 \cdot D^2 - 0,577 \cdot A \cdot B + 0,0305 \cdot A \cdot C - 0,0028 \cdot A \cdot D + \\ & 0,442 \cdot B \cdot C - 0,201 \cdot B \cdot D - 0,006 \cdot C \cdot D \end{aligned} \quad (3.24)$$

$$\begin{aligned} \text{Viskozite} = & 5,31 - 0,58 \cdot B - 0,0863 \cdot C + 0,639 \cdot B^2 + 0,00265 \cdot C^2 - 0,0278 \cdot \\ & B \cdot C \end{aligned} \quad (3.25)$$

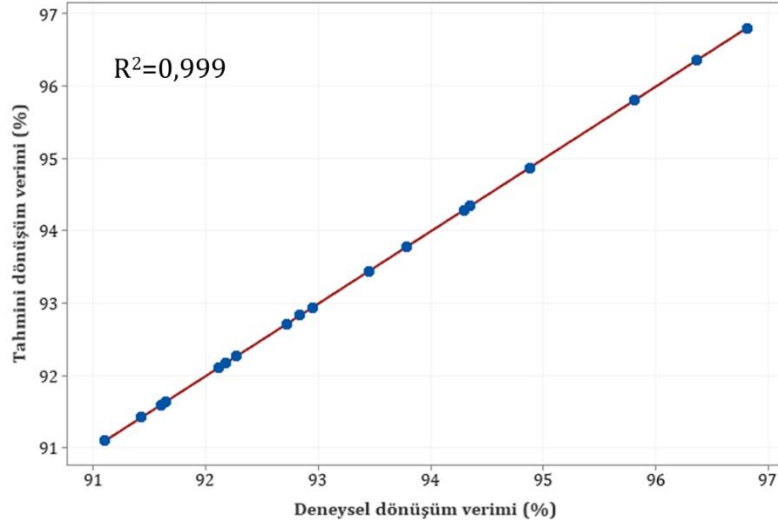


Şekil 3.27 Optimizasyon grafikleri

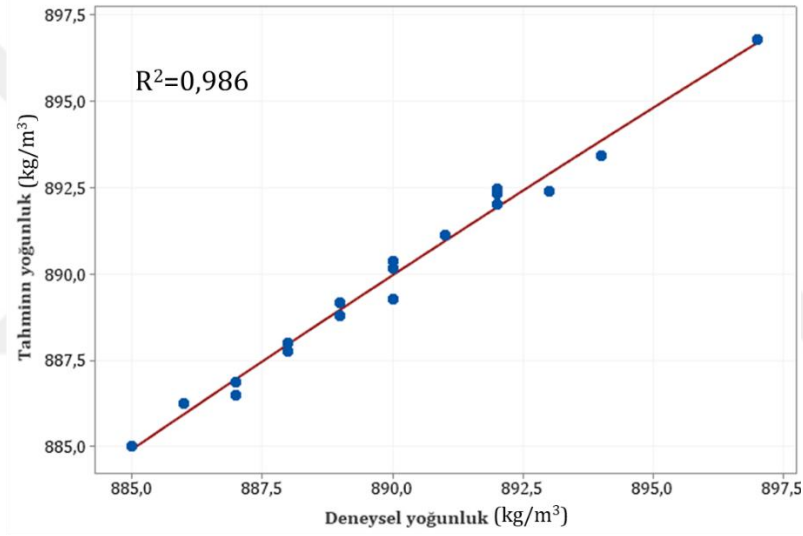
Şekil 3.27’de verilen grafiklerden yola çıkarak biyodizel verimi için optimum parametreler 10 mm prob yüksekliği, ağırlıkça %1,14 KOH, ağırlıkça %24 metanol, %65 görev döngüsü 30°C yağ sıcaklığı ve 6 dakikalık reaksiyon olarak belirlenmiş olup bu koşullarda beklenen verim değeri %97,49’dur.

Belirleme katsayı olarak bilinen R^2 0-1 arasında bir değerde olup 1’e yakın olması modelin uygunluğunu belirtir (Özgür, 2021). Regresyon doğrusunun üzerinde olmayan her nokta atık olarak kabul edilmektedir. Eğer tüm noktalar doğru üzerinde olursa atık kareler toplamı sıfır olup R^2 de alabileceği maksimum değeri alır (Şirin, 2020). Bir modelin iyi uyumu yakalayabilmesi için R^2 değerinin minimum 0,80 olması gerekir (Batur, 2021).

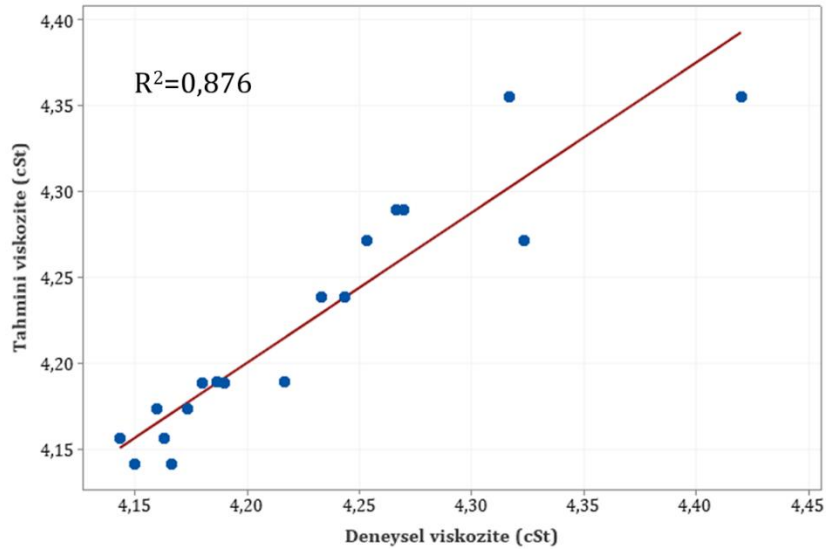
Hesaplama sonucunda tahmini ve gerçek değer arasındaki ilişkiyi gösteren grafikler Şekil 3.28, Şekil 3.29 ve Şekil 3.30’da verilmiştir. Dönüşüm verimi, yoğunluk ve viskozite için model korelasyon katsayı değerleri sırasıyla 0,99; 0,99 ve 0,88 olarak belirlenmiştir. Elde edilen R^2 değerleri 0,80’den büyüktür ve bu da modelin deneysel verilerle uyumunun yeterli düzeyde olduğu anlamı taşımaktadır.



Şekil 3.28 Modelin tahmin edilen ve gerçek dönüşüm verimlerinin karşılaştırılması



Şekil 3.29 Modelin tahmin edilen ve gerçek yoğunluk değerlerinin karşılaştırılması



Şekil 3.30 Modelin tahmin edilen ve gerçek viskozite değerlerinin karşılaştırılması

Optimizasyon sonrası prob yüksekliği 10 mm, ağırlıkça KOH %1, %24 metanol, görev döngüsü %65, yağ sıcaklığı 30 °C ve reaksiyon süresi 6 dakika olarak belirlenen şartlarda üretilen biyodizelin yakıt özellikleri analiz edilip sonuçlar Tablo 3.9’da verilmiştir.

Tablo 3.9 Yakıt analizi sonuçları

| Analiz | Birim | Analiz Sonucu | TSE EN 14214 sınırları | | Analiz Metodu |
|----------------------------|--------------------|---------------|------------------------|-----------|-----------------|
| | | | Alt değer | Üst Değer | |
| Net Yanma Isısı | kJ/kg | 37900 | - | - | ASTM D 240 |
| Parlama Noktası | °C | 178 | 120 | - | TS EN ISO 2719 |
| Kinematik Viskozite, 40 °C | mm ² /s | 4,28 | 3,5 | 5,0 | |
| Yoğunluk, 15°C | kg/m ³ | 890,4 | 860 | 900 | TS EN ISO 12185 |
| İyot Sayısı | g.İyot/100g | 93 | - | 120 | TS EN 14111 |

Sonuçlar incelendiğinde elde edilen biyodizelin TSE EN 14214 standardının belirttiği değerler içerisinde bulunduğu saptanmıştır.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Günümüzde biyodizel üretimi petrol bazlı yakıtlara bağımlılığın azalmasında önemli rol oynaması nedeniyle dikkat çeken bir uygulamadır. Yapılan çalışmalarda biyodizel üretiminde pek çok metot ve kaynak kullanılmaktadır. Uygulanan geleneksel metotların yüksek hammadde maliyeti, uzun reaksiyon süresi ve yoğun enerjiye ihtiyaç duyulan proses adımları gibi sorunlar neticesinde mevcut yöntem ve tekniklerin geliştirilmesi için araştırmalar yoğunlaştırılmıştır. Bu çalışmada hammadde olarak atık kızartma yağlarının kullanıldığı ultrasonik yöntemle biyodizel üretilmiştir.

İlk aşamada atık yağlar ile bu yağlardan geleneksel yöntemle elde edilen biyodizelin yağ asidi analizi yapılmış ve numunelerin hangi asidi ne oranda içerdiği saptanmıştır. Her iki numunede de en yüksek oranda doymamış yağ asitlerinde oleik ve linoleik asit içerdiği belirlenmiştir.

Geleneksel yöntemle 1 saat süren reaksiyon sürecinin sonunda % 96,2 verimlilik elde edilirken ultrasonik yöntemle %97,49 dönüşüm verimi 6 dakika gibi çok daha kısa reaksiyon sürecinde elde edilmiştir. Reaksiyon hızı ve üretim sürecinin verimliliği göz önüne alındığında farklı ölçekli (küçük, orta vs) reaktör sistemlerinde ultrasonik metodun uygulanabileceği sonucu çıkarılmaktadır.

Deney tasarımında Taquchi metodundan yararlanılmıştır. Yapılan deneylerde prob yüksekliği, yağ sıcaklığı, metanol miktarı, KOH miktarı, görev döngüsü ve reaksiyon süresi olmak üzere altı faktör seçilmiş ve bu faktörlere ait seviyeler belirlenmiştir. L₁₈ ortogonal dizisinin seçimiyle yapılan deneyler sonucunda verim, yoğunluk ve viskozite üzerindeki değişimler MINITAB programı aracılığıyla sunulmuştur. Varyans analizi yapıp sonuçlar tablo halinde verilmiştir. Yapılan hesaplamalarla KOH ve metanol miktarının yoğunluk ve viskozite üzerinde önemli etkisinin olduğu, diğer tüm faktörlerinde dönüşüm verimini etkilediği sonucuna varılmıştır. Biyodizel dönüşüm verimi, yoğunluk ve viskozite özelliklerinin belirlenen parametrelerin etkileri üç boyutlu görünümüleri için yanıt yüzey yönteminden faydalanılarak sunulmuştur.

Çalışmada uygulanan yanıt yüzey metoduyla çok sayıda bağımsız değişkenin bir arada ve eş zamanlı olarak incelenebilmesine imkân tanınmıştır. Ayrıca bağımsız değişkenlerin sonuca etkileri minimum sayıda deneme yapılarak saptanması ve farklı proseslere başarıyla uygulanmasından dolayı yanıt yüzey metodu diğer optimizasyon metotları arasında öne çıkmaktadır.

Verilen regresyon eşitlikleriyle hesaplanan değerler ile deneysel değerler karşılaştırılması oluşturulan regresyon grafikleriyle verilmiştir. Verim, viskozite ve yoğunluk için elde edilen kolerasyon katsayı değerleri 0,80'den büyüktür.



KAYNAKÇA

- Aghbashlo, M. (2018). On The Exergoeconomic and Exergoenvironmental Evaluation and Optimization of Biodiesel Synthesis From Waste Cooking Oil (WCO) Using A Low Power, High Frequency Ultrasonic Reactor. *Energy Conversion and Management*, 385-398.
- Agustian, E. (2016). Biodiesel Production From Waste Cooking Oil by Using Ultrasonic Tubular Reactor. *Innovation in Mechanical Engineering & Advanced Materials (IJIMEAM)*, 31-38.
- Ağca, T. (2019). *Atık Yağlardan Biyodizel Üretimi ve Oluşan Atıkların Minimizasyonu-Örnek Tesis İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Kayseri.
- Akgül, G., Sözer, S., & Culfa, M. (2017). Atık Yağlardan Biyodizel Üretiminde Yenilikçi Biyokömür Katalizörü. *TÜBAV Bilim*, 10(4), 29-39.
- Akın, A. (2009). *Bir Tekstil Yüzey Aktif Maddesinin H2O2/UV-C Prosesiyle Arıtılabilirliğinin Yanıt Yüzey Yöntemiyle Modellenmesi ve Optimizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği, İstanbul.
- Aksoy, L. (2010). Alternatif Enerji Kaynağı Olarak Biyodizel ve Üretim Prosesleri. *Taşıt Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 45-50.
- Alper, D. A. (2019). *Biodiesel Production From Municipal Wastewater Treatment Plant Sludge by Direct Liquid-Liquid Lipid Extraction Method*. Yüksek Lisans Tezi, Boğaziçi Üniversitesi Çevre Bilimleri Enstitüsü, Çevre Teknolojileri Ana Bilim Dalı, İstanbul.
- Alptekin, E. (2013). *Hayvansal Atık Yağlardan Biyodizel Üretimi ve Bir Dizel Motorda Kullanımının İncelenmesi*. Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Anabilim Dalı, Kocaeli.
- Andeden, E. E. (2021). *Stres Koşullarının Bazı Mikroalg Türlerinde Lipit Verimine ve Triaçilgliserol (TAG) İçeriğine Etkisinin Gen Ekspresyon Düzeyinde Ortaya Konulması ve Yağ Asidi Profili İle İlişkili Biyodizel Kalitesinin Araştırılması*. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Anabilim Dalı, Ankara.
- Arslan, M. (2015). *Laboratuvar Ölçekli Biyodizel Üretim Tesisinin Projelendirilerek İmal Edilmesi ve Yabani Zeytinden (Oleaoleaster) Üretilecek Biyodizelin Yakıt Özelliklerinin Belirlenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tarım Makinaları Anabilim Dalı, Bursa.
- Arslan, U. (2018). *Heterojen Katalizör Varlığında Soya Yağından Biyodizel Üretimi*. Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Mersin.
- Aslantaş, A. (2018). *Dünya'da ve Türkiye'de Biyokütle Enerjisinin Kullanımı ve Potansiyeli*. Yüksek Lisans Tezi, KTO Karatay Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, İşletme Anabilim Dalı, Konya.
- Ataç, Ö. (2005). *Kızartma Yağının ve Biyodizelin Adsorpsiyon Yöntemi İle Saflaştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul.

- Azi, H. (2017). *Bir Dizel Motorda Hint Yağı Biyodizeli ve Dietileter Kullanımının Motor Performansına Emisyonlarına Etkisinin Araştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, Batman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, Batman.
- Batur, E. (2021). *Rsm Optimizasyonu İle Çörekotu (Nigella Sativa L.) Atık Biyokütlesi-Esash Üretilen Aktif Karbon Kullanılarak Uçucu Organik Bileşilerin Giderilmesi ve Fotovoltaik Uygulamalarının İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Siirt Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Siirt.
- Bayraç, H. N. (2018). Biyokütle Enerjisi ve Ekonomik Büyüme Arasındaki İlişkinin Ampirik Bir Analizi: Türkiye Örneği. *Yalova Sosyal Bilimler Dergisi*, 3.
- Bedir, Ö. (2020). *Kalsiyum İçerikli Farklı Atıklardan Üretilen Heterojen Katalizörlerin Biyodizel Üretiminde Kullanımı*. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Erzurum.
- Bhangu, S. K., Gupta, S., & Ashokkumar, M. (2017). Ultrasonic Enhancement of Lipase-Catalysed Transesterification for Biodiesel Synthesis. *Ultrasonics Sonochemistry*, 305-309.
- Bilgili, M. E., Sevilmiş, U., Seydoşoğlu, S., & Kahraman, Ş. (2019). Ketencik Biyodizelinin Eldesi İle Özellikleri ve Kullanım Alanları. *Ziraat Mühendisliği*, 36-53.
- Boonyubol, S., & Kodama, S. (2020). Effect of Alumina Particles on Simultaneous Lipid Extraction and Biodiesel Production from Microalgae Under Ultrasonic Irradiation. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 153-159.
- Bussemaker, M. J., & Zhang, D. (2013). Effect of Ultrasound on Lignocellulosic Biomass as a Pretreatment for Biorefinery and Biofuel Applications. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 3563-3580.
- Büyükkız, C. (2007). *Süperkritik Karbondioksit ile Zeytinyağı Eldesi ve Biyofenolik İle Trigliserid Bileşimleri Açısından Konvansiyonel Teknolojilerle Elde Edilen Zeytinyağlar İle Kıyaslanması*. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Adana.
- Chipurici, P. (2019). Ultrasonic, Hydrodynamic and Microwave Biodiesel Synthesis – A Comparative Study For Continuous Process. *Ultrasonics - Sonochemistry*, 38-47.
- Chuah, L. F., & S. Y. (2015). Intensification of Biodiesel Synthesis From Waste Cooking Oil (Palm Olein) in a Hydrodynamic Cavitation Reactor: Effect of Operating parameters on Methyl Ester Conversion. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 235-240.
- Çağatay, M. T. (2020). *Atık Yemelik Yağ İle Biyodizel Üretiminde Bir Tepkimeli Damıtma Kolonunun Genelleştirilmiş Öngörmeli Denetimi*. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.
- Çakan, M. S. (2016). *Mikroalgal Yağ Üretiminin Optimizasyonu, Laboratuvaradan Dış Alana Panel Fotobiyoreaktörlerde Üretim ve Ölçek Büyütme Süreçlerinin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyomühendislik Anabilim Dalı, İzmir.
- Çakmak, A., & Özcan, H. (2020). Biofuel Additive Production From Glycerol and Determination of Its Effect on Some Fuel Properties. *SN Applied Sciences*.

- Çelebi, Y. (2017). *Bütanol Katkısının Bir Dizel Motorda Yakıt Olarak Biyodizel Kullanımına Etkilerinin Deneysel Araştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, Batman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, Batman.
- Çelik, A. E., Aksoy, M., Acar, M., & Gizlenci, Ş. (2019). *Transesterifikasyon ile Aspir Yağı Metil Esteri Sentezinin Optimizasyonu ve Önemli Özelliklerinin Belirlenmesi*. Samsun: Karadeniz Bölgesi Kolza Islah Araştırmaları.
- Çoban, A. (2021). Biyodizel Karışımları ile Çalışan Bir Dizel Motorunda Performans, NO ve İS Emisyonlarını Etkileyen Faktör Seviyelerinin Taguchi Yöntemi ile Belirlenmesi. *Academic Platform Journal of Engineering and Science*, 229-237.
- Çorbacıoğlu, C. (2020). *Sera Atıklarından Hızlı Piroлиз İle Elde Edilen Biyoyağın Cevap Yüzey Yöntemiyle Optimizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Akdeniz Üniversite Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği, Antalya.
- Dalkıran, T. G. (2019). *Biyodizel Üretimi İçin Chlorella sp. Biyokütle ve Yağ İçeriğinin Nanopartikül (Nano-Fe₀) Katılmış Ototrofik Heterotrofik ve Miksotrofik Koşullar Altında İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Ordu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü , Yenilenebilir Enerji Anabilim Dalı, Ordu.
- Demir, V. G. (2018). *Mikrodalga Isıtmalı Bir Biyodizel Reaktör Tasarımı ve Pilot Ölçekli Prototip Geliştirilmesi*. Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, Balıkesir.
- Durmaz, B. (2008). *Örnek Dizel Motorda Motorin ve Atık Kızartma Yağından Elde Edilmiş Biyodizel İçin EGR Stratejilerinin Karşılaştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı, İstanbul.
- Dursun, N. (2020). Atık Bitkisel Yağların Çevreye Etkileri ve Geri Dönüşümü Hususunda Halkın Farkındalığının Belirlenmesi: Malatya İli Örneği. *Doğal Afetler ve Çevre Dergisi*, 228-229.
- Encinar, J. M., Pardal, A., & Sánchez, N. (2018). Biodiesel by Transesterification of Rapeseed Oil Using Ultrasound: A Kinetic Study of Base-Catalysed Reactions. *Energies*.
- Esmaili, H., & Yeganeh, G. (2019). Optimization of Biodiesel Production From Moringa Oleifera Seeds Oil in The Presence of Nano-MgO Using Taguchi Method. *International Nano Letters*, 257-263.
- Gedikaslan, B. (2020). *Atık Yemelik Yağdan Biyodizel Üretiminde Bir Tepkimeli Damıtma Kolonunun Yapay Sinir Ağları İle Benzetimi*. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.
- Gemici, B. (2019). *Kalsiyum Oksit-Manyetit Katalizörlüğünde Atık Yağlardan Biyodizel Üretimi*. Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Afyonkarahisar.
- Goh, B. H. (2020). Ultrasonic Assisted Oil Extraction and Biodiesel Synthesis of Spent Coffee Ground. *Fuel*, 1-9.
- Goh, B. H., & Chong, C. T. (2020). Progress in Utilisation of Waste Cooking Oil for Sustainable Biodiesel and Biojet Fuel Production . *Energy Conversion and Management* .

- Göçer, S., & Zaimoğlu, Z. (2018). Üçüncü ve Dördüncü Nesil Biyoyakıtların Araştırılması . *Uluslararası GAP Yenilenebilir Enerji Ve Enerji Verimliliği Kongresi*, 66-68.
- Gumba, R. E., & Saallah, S. (2016). Green Biodiesel Production: A Review on Feedstock, Catalyst, Monolithic Reactor and Supercritical Fluid Technology. *Biofuel Research Journal*, 433.
- Gürsu, E. (2021). *Chlamydomonas SP. Arktik Mikroalg'inden Biyodizel ve Biyoetanol Üretimi Prosesinin Chemcad Tasarımı ve Teknoekonomik Tasarımı*. Bitirme Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya-Metalürji Bölümü, Biyomühendislik Bölümü, İstanbul.
- Hoang, D., & Bensaid, S. (2013). Supercritical fluid technology in biodiesel production. *Green Process Synth* , 414.
- Hsiao, M.-C., & Chang, L.-W. (2019). *Study of Solid Calcium Diglyceroxide for Biodiesel Production from Waste Cooking Oil Using a High Speed Homogenizer*. Kun Shan University, Department of Environmental Engineering, Tayvan.
- Hsiao, M.-C., Liao, P.-H., & Lan, N. V. (2021). Enhancement of Biodiesel Production from High-Acid-Value Waste Cooking Oil via a Microwave Reactor Using a Homogeneous Alkaline Catalyst. *Energies 2021*, 14, 437.
- Hussain, M. N., & Samad, T. A. (2016). Economic Feasibility of Biodiesel Production From Waste Cooking Oil in The UAE. *Sustainable Cities and Society*, 217-226.
- İnal, A. (2017). *Haşhaş Yağından Üretilen Biyodizelin Motor Performansına Etkisi*. Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, Afyonkarahisar.
- Jabbari, H. (2018). Production of Methyl Ester Biofuel From Sunflower Oil Via Transesterification Reaction. *Asian Journal of Nanosciences and Materials*, 52-55.
- Kafadar, A. B. (2010). *Yağlardan Biyodizel Eldesine Etki Eden Faktörlerin Araştırılması*. Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Diyarbakır.
- Kahraman, Z., Hacı, M., & Soyhan, H. S. (2018). Mikrodalga Destekli Biyodizel Reaktör Kullanımı ile Endüstriyel Mutfak Kaynaklı Atık Yağlardan Metil Ester Üretilebilirliği. *ISITES2018 Alanya – Antalya - Turkey*, (s. 508). İstanbul.
- Karakoç, E. B., Ayvaz, B., Kuşakçı, A. O., & Öztürk, F. (2018). Biyodizel Yakıtlar için Çok Önemli Tedarik Zinciri Ağ Tasarımı: Türkiye Örneği. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 862-864.
- Kaya, A. (2007). *Kızartma Atığı Yağlarından Süperkritik Alkol Transesterifikasyon Yöntemi İle Biyodizel Elde Edilmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Konya.
- Kesgin, C. (2011). *Fındık Yağından Ultrasonik Yöntemle Biyodizel Üretimi*. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyomühendislik Anabilim Dalı, İstanbul.
- Keskin, F. (2015). *Kanola Yağından Ultrasonik Yöntemle Biyodizel Üretimi ve Dizel Motorda Kullanılması*. Yüksek Lisans Tezi, Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, Karabük .

- Koç, M. (2011). *Biyodizel Üretimine Uygun Türkiye'de Yetişen ve Yetiştirilecek Bitkilerin ve Biyodizel Teknolojilerinin Belirlenmesi*. Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul.
- Koçer, N. N., & Durmuş, B. (2019). Atık Yağlardan Elde Edilen Biyodizel Potansiyeli ve Gliserol Miktarının Belirlenmesi. *Batman Üniversitesi Yaşam Bilimleri Dergisi*, 70-77.
- Kökdemir, M. G. (2019). *Atık Kızartma Yağlarından Farklı Yöntemlerle Biyodizel Elde Edilmesi ve Yakıt Özelliklerinin İncelenmesi*. Sinop Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Disiplinlerarası Nükleer Enerji ve Enerji Sistemleri Anabilim Dalı, Sinop.
- Kumari, M., & Gupta, S. K. (2019). Response surface methodological (RSM) approach for optimizing the removal of trihalomethanes (THMs) and its precursor's by surfactant modified magnetic nanoadsorbents (sMNP) - An endeavor to diminish probable cancer risk. *Scientific Reports*.
- Kurtuldu, E. (2019). *Türkiye Ekonomisinde Enerji Bağımlılığı ve Etkisi*. Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, İktisat Anabilim Dalı, Balıkesir.
- Kurusakız, M. (2020). *Scenedesmus intermedius ve Scenedesmus planctonicus Alg Türlerinde Azota Bağlı Lipit İçeriğindeki Değişimlerin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Anabilim Dalı, Kırıkkale.
- Medeiros, A. M., Santos, Ê. R., & Azevedo, S. H. (2017). Chemical Interesterification of Cotton Oil With Methyl Acetate Assisted by Ultrasound For Biodiesel Production. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 1005-1015.
- Medeiros, E. F. (2019). Production of Biodiesel Using Oil Obtained From Fish Processing Residue by Conventional Methods Assisted by Ultrasonic Waves: Heating and Stirring. *Renewable Energy*, 1357-1365.
- Metin, B. (2018). *Atık Kızartma-Nötralize Atık Kızartma Yağından Biyodizel Üretiminin Optimizasyonu ve Yakıt Özelliklerinin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Yozgat Bozok Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyosistem Mühendisliği Anabilim Dalı, Yozgat.
- Nişancı, S. (2007). *Biyodizel Yakıt Karışımlarının Performans ve Emisyon Üzerine Etkilerinin Deneysel Olarak Araştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul.
- Önem, E., & Sekmen, P. (2009). Dizel Yakıtların Yağlayıcılık Özelliklerinin Belirlenme Yöntemleri. *Taşıt Teknolojileri Elektronik Dergisi (TATED)*, 2.
- Öner, Z. (2011). *Biyodizel Üretiminde Absorban Maddelerin Rolünün İncelenmesi*. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Adana.
- Özdemir, Z. Ö., & Mutlubaş, H. (2016). Biyodizel Üretim Yöntemleri ve Çevresel Etkileri. *Kirklareli University Journal of Engineering and Science*, 134-137.
- Özgür, C. (2021). Soya ve Mısır Yağından Biyodizel Üretiminin Yanıt Yüzey Metodu Kullanılarak Optimizasyonu. *Çukurova Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi*, 197-206.
- Özütemiz, E. (2017). *Avrupa Birliği Enerji İhtiyacının Karşılansında Biyoyakıtların Rolü*. Yüksek Lisans Tezi, Beykent Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, Uluslararası İlişkiler Anabilim Dalı, İstanbul.

- Pugazhendhi, A., Alagumalai, A., Mathimani, T., & Atabani, A. (2020, March). Optimization, Kinetic and Thermodynamic Studies on Sustainable Biodiesel Production From Waste Cooking Oil: An Indian Perspective. *Fuel*, s. 1.
- Ramachandran, K. (2013). Recent Developments For Biodiesel Production by Ultrasonic Assist Transesterification Using Different Heterogeneous Catalyst: A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 410-418.
- Sabuncu, M. E. (2014). *Süt ve Süt Ürünleri Endüstrisi Atıksularının Elektrokoagülasyon Yöntemi İle Arıtımında Rsm Kullanılarak Proses Optimizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul.
- Sağır, O. (2018). *Trabzon İlinde Atık Yağların Biyodizel Eldesinde Kullanılabilirliğinin Araştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Trabzon.
- Sharma, A., & Kodgire, P. (2020). Investigation of Ultrasound-Assisted KOH and CaO Catalyzed Transesterification for Biodiesel Production From Waste Cotton-Seed Cooking Oil: Process optimization and Conversion Rate Evaluation. *Journal of Cleaner Production*.
- Singh, D., & Sharma, D. (2021). A Comprehensive Review of Biodiesel Production From Waste Cooking Oil And Its Use as Fuel in Compression Ignition Engines: 3rd Generation Cleaner Feedstock. *Journal of Cleaner Production*.
- Solak, S. (2013). *Biyodizel/LPG Çift Yakıtlı Bir Motorda Püskürtme Zamanının Performans ve Emisyonlara Etkisi*. Yüksek Lisans Tezi, Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Eğitimi Anabilim Dalı, Karabük.
- Srivastavaa, G., Paul, A. K., & Goud, V. V. (2018). Optimization of non-catalytic transesterification of microalgae oil to biodiesel under supercritical methanol condition. *Energy Conversion and Management*, 269-278.
- Şahin, T., & Sural, T. (2020). Biyodizel Yan Ürünlerinin Hayvan Beslemede Kullanımı. *Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 199-206.
- Şimşek, D. (2019). Biyodizel/Propanol Yakıt Karışımlarının Dizel Motor Emisyonlarına. *El-Cezerî Fen ve Mühendislik Dergisi*, 167.
- Şirin, E. (2020). *R Kare ve Düzeltilmiş R Kare*. Nisan 12, 2022 tarihinde veribilimiokulu.com: <https://www.veribilimiokulu.com/r-kare-ve-duzeltilmis-r-kare/> adresinden alındı
- Taylan, D. (2009). *Taguchi Deney Tasarımı Uygulaması*. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı, Isparta.
- Thangaraj, B., Solomon, P. R., & Muniyandi, B. (2018). Catalysis in biodiesel production—a review. *Clean Energy*, 13-16.
- Torun, S. B. (2021). Bazı Çevresel Atıkların ve Doğal Liflerin Kompozitlerde Kullanılabilirliği. *Artvin Çoruh Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, 126-133.
- Tunç, İ., & Çalışkan, F. (2014). Mikrodalga Destekli Soxhlet Cihazı ile Fındık Yağı Ekstraksiyonunun Yanıt Yüzey Yöntemi ile Optimizasyonu. *Akademik Gıda*, 20-28.

- Turan, M. D., & Altundoğan, H. S. (2011). Hidrometalurjik Araştırmalarda Yanıt Yüzey Yöntemlerinin (YYY) Kullanımı. *Madencilik*, 11-23.
- Türk, Ő. (2018). *Hindi Kesimhanesi Rendering Yağından Biyodizel Üretimi ve Dizel Motoru Performans, Emisyon ve Yanma Karakteristikleri Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Abant İzzet Baysal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü , Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, Bolu .
- Tütüncü, H. (2013). *Transesterifikasyonla Balık Yağı Metil Esteri Sentezinin Optimizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Afyonkarahisar.
- URL-1. (2022, Haziran 18). *Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı*. csb.gov.tr: <https://eizin.cevre.gov.tr/Rapor/BelgeArama.aspx> adresinden alınmıştır
- URL-2. (2020, Haziran 30). *Almanya'da Çöp Ayırıtırma*. <https://www.youtube.com/watch?v=7UvOy-sX7Ro> adresinden alınmıştır
- Uzun, G. (2018). *Yağ Asidi Katkılı Kolza Yağından Biyodizel Üretimi ve Üretilen Biyodizellerin Karakteristik Özelliklerinin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul.
- Wang, S., & Shang, H. (2019). One-step Conversion of Microalgae to Alcohols and Esters Through Co-pyrolysis With Biodiesel-derived Glycerol. *Energy Conversion and Management*.
- Widayat, W. (2017). Biodiesel Production by Using CaO Catalyst and Ultrasonic Assisted. *International Conference on Energy Sciences (ICES 2016)*. Semarang: Journal of Physics: Conference Series.
- Yaqoob, H., & Teoh, Y. H. (2021). Potential of Waste Cooking Oil Biodiesel as Renewable Fuel in Combustion Engines: A Review. *Energies*, 14-15.
- Yasvanthrajan, N. (2020). Production of Biodiesel From Waste Bio-oil Through Ultrasound Assisted Transesterification using Immobilized Lipase. *Environmental Technology & Innovation*.
- Yaşar, F. (2016). *Yosun yağından Biyodizel Üretimi ve Bir Dizel Motorunda Alternatif Yakıt Olarak Kullanılması*. Doktora Tezi, Batman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, Batman.
- Yılandıcılar, M. S. (2020). *Ketencik Yağı Metil Esterine Pentanol İlavesinin Dizel Motor Performans Parametrelerine Etkisinin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi , Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Otomotiv Mühendisliği, Sakarya.
- Yıldız, M. (2008). *Atık Yağlardan Biyodizel Üretimi*. Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Tekirdağ.
- Yılmaz, S. (2008). *Süperkritik Metanol Kullanarak Yağlardan Biyodizel Elde Edilmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü , Kimya Anabilim Dalı, Denizli.
- Yoğurtçu, H. (2019). Yanıt Yüzey Metodu Kullanarak Mikrodalga İle Elma Kurutmanın Optimizasyonu . *Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 1365-1376.

Yürür, E. E., & Abalı, Y. (2021). Denizel Ekosistem Üzerine Olumsuz Etkisi Olan Bitkisel Atık Yağların Biyodizel Olarak Geri Kazanımı. *Soma Meslek Yüksekokulu Teknik Bilimler Dergisi*, 5.

Zahan, K. A., & Kano, M. (2018). Biodiesel Production from Palm Oil, Its By-Products and Mill Effluent: A Review. *Energies* 2018, 2-12.



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Büşra Karakurt

Yabancı Dili :

Eğitim Durumu

Lise : Sinop Anadolu Lisesi, 2013

Lisans : Sinop Üniversitesi Enerji Sistemleri Mühendisliği, 2019

Mesleki Deneyim

İş Yeri : Akmercan Batıkargaz Doğalgaz, Stajyer, 2018