

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KANOLA YAĞI ETİL ESTERİ VE E-DİZEL

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kim. Müh. Aslı İŞLER**

Anabilim Dalı : KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

Programı : KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

HAZİRAN 2007

KANOLA YAĞI ETİL ESTERİ VE E-DİZEL

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kim. Müh. Aslı İŞLER
506051002

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 7 Mayıs 2007
Tezin Savunulduğu Tarih : 11 Haziran 2007

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Filiz KARAOSMANOĞLU
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Melek TÜTER
Prof.Dr. Metin ERGENEMAN

HAZİRAN 2007

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim boyunca, benden bilgi ve deneyimlerini esirgemeyen, bilimsel çalışma disiplin ve mutluluğunu öğrendiğim, manevi desteğini her an hissettiğim ve en önemlisi, hayata farklı bir bakış açısı kazanmamı sağlayan, çok değerli hocam Prof. Dr. Filiz KARAOSMANOĞLU'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Endüstri ile iç içe gerçekleştirilmiş tez çalışmam süresince yardımlarını esirgemeyen VİTSAN Gözetim Mümessillik ve Ticaret A.Ş. Laboratuvar Müdürü Kim. Müh. Sayın Serhan YÖRÜK'e ve deneysel çalışmalarımda pek çok yardım ve destekte bulunmuş olan Kimyager Sayın Selim SANDALCI'ya, TÜPRAŞ Kırıkkale Rafineri Teknik Servis Müdürü Sayın Murat ÖZKAL'a, Sayın Nezih SUYARAN nezdinde Tekirdağ Önder Çiftçi Danışmanlık Derneği'ne, POAŞ Ürün Kalitesi ve Teknik Destek Müdürü Sayın İbrahim HANİ'ye ve TARKİM'e teşekkürü borç bilirim.

Tez çalışmamda, bilgi ve yardımlarıyla desteğini sunan Prof. Dr. Sayın Melek TÜTER'e teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca, aynı laboratuvarı paylaşmış olduğum Kim. Yük. Müh. Serap SUNDU'ya, tezimin her aşamasında daima yanımda olup, hiçbir zaman desteğini esirgemeyen Kim. Müh. Tamer ALYAKUT'a ve tezim süresince yanımda bulunan tüm dostlarıma çok teşekkür ederim.

Son olarak, beni bugünlere getiren, sınırsız özverileri ile her türlü olanağı sağlayan ve bana daima destek olan aileme, tezimde çok büyük emeği geçen meslektaşım canım babama, bana verdiği destek ile hayatta herşeyi başarmamı sağlayan canım anneme en derin duygularıyla teşekkür ederim.

İstanbul, Mayıs 2007

Kim. Müh. Aslı İŞLER

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
TABLO LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
KISALTMALAR ve SEMBOLLER	vii
ÖZET	ix
SUMMARY	x
1. GİRİŞ ve AMAÇ	1
2. TEORİK ÇALIŞMA	3
2.1. Dünya ve Türkiye İçin Fosil Enerji Profili	3
2.2. Dünya ve Türkiye İçin Yenilenebilir Enerji Profili	6
2.3. Biyokökenli Endüstriyel Ürünler	8
2.4. Biyoyakıt Teknolojisi	12
2.5. Motor Biyoyakıtları	15
2.5.1. Biyoetanol	16
2.5.1.1. Yakıt Alkolü ve Türkiye	19
2.5.2. Biyodizel	20
2.5.2.1. Biyodizel Üretimi	20
2.5.2.2. Biyodizelin Özellikleri	24
2.5.2.3. Biyodizel Standartları	25
2.5.2.4. Dünya ve Türkiye İçin Biyodizel Üretimi	25
2.5.3. Alternatif Yakıt Olarak Yağ Asidi Etil Esterleri	30
2.6. Kanola Yağı	31
2.6.1. Kanola ve Türkiye	35
2.6.2. Dünya'da ve Türkiye'de Kanola Yağı Pazarı	35
2.7. Kaynak Tarama Çalışması	37
3. DENEYSEL ÇALIŞMA	50
3.1. Kanola Yağının Karakterizasyonu	50
3.2. Laboratuvar Ölçeğinde Kanola Etil Esteri Üretimi	50
3.2.1. Kimyasal Maddeler ve Yöntemler	50
3.2.2. Transesterifikasyon Reaksiyonu Koşullarının Belirlenmesi	53
3.2.3. Kanola Etil Esteri Üretimi	53
3.3. Alternatif Motorinlerin Yakıt Özelliklerinin Belirlenmesi	54
3.4. Kanola Yağı Etil Esteri ve Alternatif Motorinler İçin Yağlayıcılık Özelliğinin Belirlenmesi	54
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	56
4.1. Laboratuvar Ölçeğinde Kanola Etil Esteri Üretimi	56
4.2. Alternatif Motorinlerin Yakıt Özelliklerinin Belirlenmesi	60

4.3. Kanola Etil Esteri ve Alternatif Motorinler İçin Yağlayıcılık Özelliğinin Belirlenmesi	68
5. VARGILAR ve ÖNERİLER	69
KAYNAKLAR	71
ÖZGEÇMİŞ	77

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1 : 2004-2005 yılları için fosil enerji kaynak türlerinin tüketim artışları.....	4
Tablo 2.2 : 2004 yılı için Türkiye birincil enerji üretiminde kaynak türlerinin payları.....	5
Tablo 2.3 : 2004 yılı için Dünya yenilenebilir enerji arzı dağılımı.....	7
Tablo 2.4 : 2005 yılı için Dünya yenilenebilir enerji kullanımı.....	7
Tablo 2.5 : Biyodizel Türk Standartları.....	26
Tablo 2.6 : Motorin Türk Standardı.....	27
Tablo 2.7 : AB-25 biyodizel istatistikleri.....	28
Tablo 2.8 : Kanola ve kolzanın önemli özelliklerinin karşılaştırılması.....	33
Tablo 2.9 : Dünya kolza yağı istatistikleri.....	36
Tablo 2.10 : Türkiye kanola yağı istatistikleri.....	37
Tablo 2.11 : Çeşitli yağ asidi etil esterlerinin bazı yakıt özellikleri.....	49
Tablo 3.1 : Gaz kromatografi analiz koşulları.....	51
Tablo 3.2 : Kanola yağının özellikleri.....	51
Tablo 3.3 : Gaz kromatografi analiz koşulları.....	52
Tablo 3.4 : Motorin ve alternatif motorin olarak seçilen yakıtlar ve adlandırmaları.....	54
Tablo 4.1 : Kanola yağı etil ester bileşimi.....	60
Tablo 4.2 : Kanola yağı etil esterinin yakıt özellikleri.....	62
Tablo 4.3 : Yakıt alkolü için yakıt özellikleri.....	63
Tablo 4.4 : Motorin için yakıt özellikleri.....	64
Tablo 4.5 : KEE2,KEE5 ve M için yakıt özellikleri.....	66
Tablo 4.6 : ET2, ET5 ve M için yakıt özellikleri.....	67
Tablo 4.7 : M, KEE, KEE2, KEE5, ET2, ET5 için yağlayıcılık özelliği...	68

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 : 2004 yılı için Dünya birincil enerji arzındaki kaynak payları	4
Şekil 2.2 : 2004 yılı için Dünya genelinde yenilenebilir yakıtların sektörlerdeki kullanımı.....	8
Şekil 2.3 : Biyorafineri teknolojisi.....	10
Şekil 2.4 : Biyokökenli ürünlerin sınıflandırılması.....	11
Şekil 2.5 : Biyokütle dönüşüm teknolojileri.....	13
Şekil 2.6 : Dünya enerji talebi ve enerji kaynakları.....	15
Şekil 2.7 : Dünya biyoetanol üretimi.....	18
Şekil 2.8 : Trigliseritin metanol ile transesterifikasyon reaksiyonu.....	20
Şekil 2.9 : Biyodizel yağ kaynakları.....	21
Şekil 2.10 : Biyodizel üretimi.....	23
Şekil 2.11 : Dünya biyodizel üretimi.....	28
Şekil 2.12 : DB Tarımsal Enerji San. ve Tic. A.Ş.....	30
Şekil 3.1 : Yüksek frekanslı ileri-geri hareket düzeneği.....	55
Şekil 4.1 : Katalizör miktarı değişiminin zamana bağlı olarak reaksiyon ürünü ester içeriğine etkisi.....	57
Şekil 4.2 : Sıcaklığın değişiminin zamana bağlı olarak reaksiyon ürünü ester içeriğine etkisi.....	59

KISALTMALAR ve SEMBOLLER

AB	: Avrupa Birliği
ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
Ar-Ge	: Araştırma-Geliştirme
ASTM	: American Society for Testing and Materials
BTG	: Biyokütleden Gaz Yakıt Üretimi
BTL	: Biyokütleden Sıvı Yakıt Üretimi
B5	: %5 Biyodizel + %95 Motorin Karışımı
B20	: %20 Biyodizel + %80 Motorin Karışımı
B50	: % 50 Biyodizel + %50 Motorin Karışımı
B100	: %100 Biyodizel
Ca	: Kalsiyum
da	: dekar
ET	: Etanol
ET2	: Hacmen %2 Oranında Etanol Katkılı Motorin
ET5	: Hacmen %5 Oranında Etanol Katkılı Motorin
E25	: %25 alkol + %75 Benzin Karışımı
E85	: %85 alkol + %15 Benzin Karışımı
FT	: Fischer-Tropsch
GW	: Gigawatt
HCl	: Hidroklorik Asit
He	: Helyum
H₂SO₄	: Sülfürik Asit
K	: Potasyum
KEE	: Kanola Yağı Etil Esteri
KEE2	: Hacmen %2 Oranında Kanola Yağı Etil Esteri Katkılı Motorin
KEE5	: Hacmen %5 Oranında Kanola Yağı Etil Esteri Katkılı Motorin
KOH	: Potasyum Hidroksit
M	: Motorin
Mg	: Magnezyum
MTBE	: Metil Tersiyer Bütil Eter
Mtep	: Milyon ton eşdeğer petrol
Na	: Sodyum
NaOH	: Sodyum Hidroksit
Na₂SO₄	: Sodyum Sülfat
N₂	: Azot
ÖTV	: Özel Tüketim Vergisi
POAŞ	: Petrol Ofisi Anonim Şirketi
TAPDK	: Tütün, Tütün Mamülleri ve Alkollü İçecekler Piyasası Düzenleme Kurumu
TARKİM	: Tarımsal Kimya Teknolojileri San. ve Tic. A.Ş.
TSE	: Türk Standartları Enstitüsü
TÜPRAŞ	: Türkiye Petrol Rafinerileri Anonim Şirketi

°C	: Celsius
cSt	: Centistoke
μ	: mikro

KANOLA YAĞI ETİL ESTERİ VE E-DİZEL

ÖZET

Yüzyılımızda, biyokökenli endüstriyel ürünler giderek artan oranlarda günlük yaşamımıza ve endüstriye girmekte; biyomalzemeler, biyoyakıtlar ve biyokimyasallar olmak üzere çok sayıda “Yeşil Ürün” karşımıza çıkmaktadır. Taşıtlarda yeşil ürün olarak kullanılan en önemli biyoyakıtlar, biyodizel ve biyoetanoldür. 1. Nesil Biyoyakıtlar olarak da bilinen biyodizel ve biyoetanol pek çok ülkede uygulamadadır. Mevcut standartlara göre, yağ asidi metil esterleri olarak tanımlanan biyodizel gibi, yağ asidi etil esterlerinin de alternatif yakıt olarak kullanımı mümkündür ve 2010 sonrasında esnek yakıtlı taşıt uygulamaları paralelinde, etil esterlerin de biyomotor yakıtı olarak yer bulması beklenmektedir. Biyodizel, yağ asidi etil esterleri ve biyoetanol doğrudan kullanılabileceği gibi, motorin ile harmanlanarak da akaryakıt sektöründe değerlendirilebilmektedir. Bu çalışmada, Türkiye kökenli kanola yağı-yerli üretim biyoetanol transesterifikasyon reaksiyonu için üretim koşulları belirlenerek, elde edilen ester ürünün yakıt özellikleri TS EN 14214 standardına göre saptanmıştır. Ayrıca alternatif motorin eldesi amaçlı olarak, motorine hacmen %2 ve %5 oranlarında kanola yağı etil ester ve biyoetanol katılarak TS 3082 (EN 590) standardına göre biyoyakıt katkı motorinlerin yakıt özellikleri saptanmıştır. Kanola yağı etil ester üretilmesi için yapılan deneysel çalışmalarda, sıcaklığın değişiminin ester içeriğine etkisini incelemek için 70°C, 60°C ve 50°C, katalizör değişiminin ester içeriğine etkisini incelemek için ise, yağın ağırlıkça %0.1, %0.2, %0.5 ve %1’i oranlarında NaOH denenmiş ve transesterifikasyon reaksiyonu için uygun koşullar:

- Yağ/alkol mol oranı : 1:6
- Reaksiyon süresi : 1 saat
- Katalizör miktarı : Yağın ağırlıkça %1’i oranında NaOH
- Sıcaklık : 70 °C şeklinde belirlenmiştir.

Bu koşullarda üretilip, rafine edilen kanola yağı etil ester ve biyoyakıt katkı motorinler için yapılan yakıt özellikleri testleri sonucunda, incelenen tüm yakıtlar alternatif motorin adayı olarak sunulmuştur.

CANOLA OIL ETHYL ESTER AND E-DIZEL

SUMMARY

In our century, biobased industrial products are introducing with increasing rate into our daily life and industry and these occur as “Environmentally Friendly Products” in the forms of biomaterials, biochemicals and biofuels. The most important biofuels for vehicles as environmentally friendly products are biodiesel and bioethanol. Biodiesel and bioethanol which are known as the first generation biofuels have applications in many countries. According to the existing standards, fatty acid ethyl esters can be used as alternative fuels like biodiesel which is defined as fatty acid methyl esters. After 2010 in parallel with the application of vehicles with flexible fuels, it is thought that ethyl esters will take part as biomotor fuels, too. Biodiesel, fatty acid ethyl esters and bioethanol can be used directly or they can be appreciated as blends with diesel fuel in the fuel sector. In this study, the reaction conditions for Turkey originated canola oil-domestic bioethanol transesterification reaction are defined and fuel properties for the ester product are determined according to the standard TS EN 14214. Furthermore, 2% and 5% v/v canola oil ethyl ester and bioethanol are blended with diesel fuel in order to obtain alternative diesel fuels and fuel properties of these biofuels are determined according to the standard TS 3082 (EN 590). In the laboratory studies for the production of the canola oil ethyl ester, 70°C, 60°C ve 50°C are experienced in order to investigate the effect of the temperature change on the ester content and 0.1%, 0.2%, 0.5%, 1% weight of oil NaOH amounts are experienced to investigate the effect of the change in the catalyst amounts on the ester content and the appropriate reaction conditions are determined as:

- Oil/alcohol molar ratio : 1:6
- Reaction time : 1 hour
- Catalyst amount : 1% NaOH of weight of oil
- Reaction temperature : 70 °C

The fuel properties of the canola ethyl ester, which is produced with these reaction conditions and then refined, and diesel with biofuels blends are determined and presented as alternative diesel fuels.

1. GİRİŞ ve AMAÇ

Enerji, günlük yaşamın olduğu kadar endüstri ve ekonomi dünyası ile ülkelerin stratejik konumlarının da bel kemiğini oluşturmaktadır. Kimyasal enerji, ısı enerjisi, mekanik enerji ve elektrik enerjisi olmak üzere dört temel şekilde kullanılabilen enerji, ilk çağlardan itibaren insanoğlunun yaşamında yer almaktadır. Beslenme ile kazanılan kimyasal enerjiyi ısı ve mekanik enerjiye çeviren insanoğlu daha sonraları ısınma, pişirme ve aydınlatma amaçlı olarak odunu, değirmenlerden yararlanarak ise rüzgar ve su gücünü enerji üretimi için kullanmıştır. Kimyasal üretiminde odun ve odun kömürünün yoğun olarak kullanılmasından sonra Kraliçe I. Elizabeth zamanında kömürün keşfiyle odunun yerini kömür almıştır. Amerika’da 1800’lerde petrolün keşfi ve ardından petrol rafinasyon teknolojisinin gelişimi ile endüstri çağında kömür ve petrol rekabet içinde kullanılmaya başlanmıştır. İçten yanmalı motorların ortaya çıkışı petrol kullanımını arttırırken doğalgaz da giderek önem kazanmaya başlamıştır. Kısacası çok kesin ayrımlar olmamakla beraber enerji devirleri odun, kömür, petrol ve gaz devirleri olmak üzere gelişmiş, 1950’lerde nükleer enerji gündeme gelmiş, 1990’lardan sonra ise, yeni enerji kaynakları arayışları başlamıştır. “Biyoteknoloji Yüzyılı” olarak tanımlanan 21. yüzyılda ise, yenilenebilir enerji kaynaklarının etkin olacağı fikri ön plana çıkmaktadır [1].

Yenilenebilir enerji teknolojileri içinde ise biyoyakıtlar giderek artan oranlarda yer bulmaktadır. Biyoyakıtlar, biyokökenli ürün teknolojisi ile bitkisel yağ sektörünün yeni biyorafineri ürünü olarak ortaya çıkmıştır. Biyoyakıt endüstrisi, yüzyılımızın en önemli iş alanlarından biri haline gelmeye başlamıştır. Değişik “Yeşil Ürünler” olarak çok sayıda kullanım alanıyla günlük yaşama girmeye başlayan, biyoyakıtlar, biyokimyasallar ve biyomalzemeler başlıkları altında sınıflandırılabilen biyokökenli ürünlerin bir alt başlığı olan biyoyakıtlar arasında birinci nesil biyoyakıtlardan biyodizel yoğun uygulamadadır.

Günümüzde biyodizel mevcut standartlarına göre yağ asidi metil esterleri olarak tanımlanmaktadır. Metil esterler gibi, yağ asidi etil esterleri de alternatif yakıt olarak kullanılabilmekte ve etil esterlerin 2010 sonrasında esnek yakıtlı taşıt uygulamaları ile önem kazanması beklenmektedir. Biyodizel ve yağ asidi etil esterleri doğrudan ve/veya motorin ile karıştırılarak değerlendirilebilmektedir.

Bu çalışmada, Türkiye kökenli kanola yağı-yerli üretim biyoetanol transesterifikasyon reaksiyonu koşullarının belirlenmesi, kanola yağı etil esterinin, kanola yağı etil esteri ve biyoetanol katkılı motorinlerin yakıt özelliklerinin saptanması amaçlanmış ve alternatif motorin adayları sunulmuştur.

2. TEORİK ÇALIŞMA

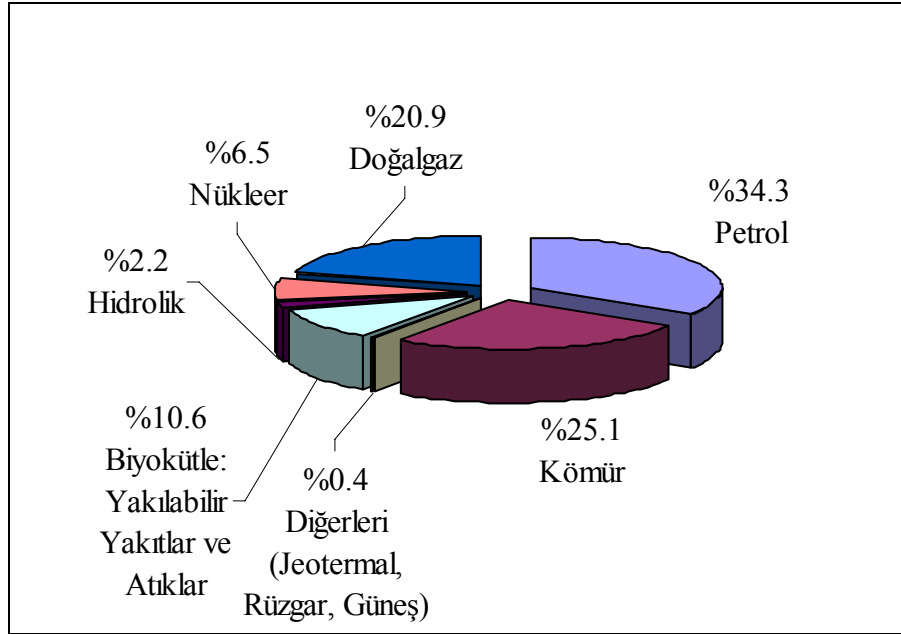
Bu bölümde, aşağıda sıralanan başlıklar altında teorik çalışma sonuçları genel hatlarıyla sunulmaktadır:

- Dünya ve Türkiye için fosil enerji profili
- Dünya ve Türkiye için yenilenebilir enerji profili
- Biyokökenli endüstriyel ürünler
- Biyoyakıt teknolojisi
- Motor biyoyakıtları
- Kanola yağı
- Kaynak tarama çalışması

2.1 Dünya ve Türkiye İçin Fosil Enerji Profili

Uluslararası Enerji Ajansı 2006 yılı raporuna göre, 2004 yılı için Dünya birincil enerji arzındaki kaynakların payları Şekil 2.1’de gösterilmektedir. Buna göre, tüm enerji kaynakları değerlendirildiğinde petrol %34.3 pay ile birinci sırada yer alırken, ikinci sırada %25.1 ile kömür, üçüncü sırada %20.9 ile doğalgaz gelmektedir [2].

Dünya fosil enerji tüketiminde ise en büyük pay petrole ait olup, bunu kömür ve doğalgaz izlemektedir. Dünya birincil enerji tüketiminin 2004-2005 yıllarındaki artış oranı %2.7’dir. 2003-2004 yıllarındaki artışın %4.4 olması düşünülecek olursa, 2004-2005 yılları artış oranı enerji tüketimindeki büyümenin yavaşlama dönemine girdiğini göstermektedir. Ancak yine de son 10 yıllık dönem incelendiğinde %2.7 oranındaki artış ortalamasının çok üstünde kalmaktadır. 2004-2005 yılları için enerji kaynaklarının tüketim oranlarındaki artışlar Tablo 2.1’de sunulmaktadır. Buna göre, kömür yine tüketiminde en hızlı artış gösteren yakıt olmuştur [3].



Şekil 2.1: 2004 Yılı İçin Dünya Birincil Enerji Arzındaki Kaynak Payları [2].

Tablo 2.1: 2004-2005 Yılları İçin Fosil Enerji Kaynak Türlerinin Tüketim Artışları [3].

Fosil Enerji Kaynakları	Tüketimdeki Artış (%)
Petrol	1.3
Kömür	5.0
Doğalgaz	2.3

Fosil yakıt üretiminin ağırlıklı olduğu ülkeler ABD, Rusya, Çin, Suudi Arabistan ve Kanada olarak sayılabilmektedir. Yüksek enerji tüketimi ise daha çok ABD, Rusya, Çin, Japonya ve Almanya gibi ülkelerde gerçekleşmektedir. Petrol rezervlerinin büyük kısmı Ortadoğu Ülkelerinde, doğalgaz rezervlerinin büyük kısmı Rusya’da, kömür rezervlerinin büyük kısmı ise ABD ve Rusya’da bulunmaktadır.

Fosil yakıtlardan petrolün 41, doğalgazın 62, kömürün ise 230 yıl rezerv ömrü kalmıştır. Rezervlerin kısıtlı olması yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmenin başlıca nedenlerinden birini oluşturmaktadır [3].

Türkiye fosil yakıt rezervleri açısından değerlendirildiğinde, çok zengin bir ülke değildir. Petrol ve doğalgaz üretimi açısından Dünya genelinde çok küçük bir paya sahip olan Türkiye’nin ana enerji kaynağı başta linyit olmak üzere kömürdür. Linyitin başlıca

havzaları, Afşin-Elbistan, Muğla, Soma, Tunçbilek, Seyitömer, Konya, Beypazarı ve Sivas olarak sayılabilmektedir. Taşkömürü ve asfaltit de rezervleri bol olan, üretilip tüketilen kaynaklar arasında yer almaktadır. Türkiye kömür rezervi ile jeotermal ve hidrolik enerji potansiyeli Dünya kaynak varlığının %1'ini oluşturmaktadır. Toryum rezervleri ise Dünya rezervinin %54'ünü oluşturmaktadır. Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi 2006 yılı raporuna göre, 2004 yılında Türkiye birincil enerji kaynakları üretiminde kaynak türlerinin payları Tablo 2.2'de verilmektedir [1, 4].

Tablo 2.2: 2004 Yılı İçin Türkiye Birincil Enerji Kaynakları Üretiminde Kaynak Türlerinin Payları [4].

Kaynak Türü	Pay (%)
Kömür	43.4
Petrol ve Doğalgaz	12.4
Hidrolik ve Jeotermal Enerji	16.6
Yenilenebilir Yakıtlar	4.8
Ticari Olmayan Yakıtlar	22.8

Türkiye için 2004 yılı genel enerji tüketimi payları değerlendirilecek olursa, %38 pay ile petrolün ilk sırayı aldığı, bunu %27 ile kömür, %23 ile doğalgaz ve %12 ile yenilenebilir enerjinin takip ettiği görülmektedir [4].

Teorik hesaplara göre, Türkiye'de 954 milyon ton petrol rezervi bulunmakla beraber, bu rezervlerin 156 milyon tonu üretilebilir durumdadır. 2002 yılı sonuna kadar 157 milyon ton petrol üretilebilmiş olup, geri kalan üretilebilir 39 milyon ton ile bugünkü üretim seviyesine göre yaklaşık 16 yıllık bir ömre sahip olarak belirlenmiştir. Doğalgaz rezervi 22.1 milyar m³, üretilebilir toplam gaz ise 15.8 milyar m³'tür.

Türkiye enerji talebinin büyük bir bölümünü dışalım ile karşılayan bir ülkedir. Dışalıma olan bağılılığın giderek artması ile, enerji talebinin yerli üretim tarafından karşılanma oranı da giderek azalmaktadır. 1990 yılında yerli üretim, enerji talebinin %47.7'sini karşılamaktayken 2000 yılında bu değer %33'e düşmüştür. 2004 yılında genel enerji tüketimi 87.8 Mtep (milyon ton eşdeğer petrol) iken yerli birincil enerji kaynakları üretimi 25.2 Mtep değerinde olmuştur, yani enerji talebinin %72'si ithalat ile sağlanmıştır. Tedbir alınmadığı takdirde, enerji talep artışının yerli üretimle

karşılabilme oranı 2020'lerde %22'ye kadar düşecek ve talep üretim açığı 278.92 Mtep olacaktır [1, 4, 5].

2.2 Dünya ve Türkiye İçin Yenilenebilir Enerji Profili

Günümüzde ülkeler yeni enerji teknolojileri kapsamında kendi iklim koşulları, doğal kaynakları ve gelişmişlik düzeylerine uygun olacak şekilde yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelik pek çok çalışma gerçekleştirmekte ve bunları uygulamaya geçirmektedirler. Yenilenebilir enerjinin önemi ve gerekliliği hem “Kyoto Sözleşmesi” hem de “Birleşmiş Milletler İklim Değişikliği Çerçeve Sözleşmesi” nezdinde vurgulanmıştır. Yeni enerji teknolojileri kapsamında yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımına yönelten başlıca sebepler şu şekilde sıralanabilir:

- Birincil enerji kaynaklarının rezervlerinin kısıtlı olması
- Fosil yakıtların sera etkisi, asit yağmurları, iklim değişiklikleri gibi çevre üzerindeki olumsuz etkileri
- Yakıt fiyat artışları
- Ülkelerin ulusal kaynaklarını değerlendirme, kaynak çeşitliliğini sağlama, enerji arz güvenliğine ulaşma, sürdürülebilir kalkınmayı yürütme hedefleri
- Nüfus artışı ve endüstrileşme [6].

Yenilenebilir enerji kaynakları; güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, su gücü (hidrolik enerji, jeotermal enerji, deniz enerjisi) ve biyokütle enerjisi başlıkları altında incelenebilmektedir.

Yenilenebilir enerji kaynaklarının içinde en büyük teknik potansiyel biyokütle olarak belirlenmiştir ve biyokütle biyoyakıt teknolojisi kapsamında değerlendirilmeye açıktır. Günümüzde biyokütleden elde edilen enerjinin önemi özellikle gelişmekte olan ülkeler tarafından değerlendirilmekte olup güneş, rüzgar ve dalga enerjileri de giderek önem kazanmaktadır [2, 7].

Uluslararası Enerji Ajansı 2006 yılı raporuna göre, 2004 yılı Dünya birincil enerji arzının %13.3'ü yenilenebilir enerji kaynaklarından sağlanmıştır. Yenilenebilir enerjinin

2004 yılı için Dünya enerji arzındaki payları Tablo 2.3’de gösterilmektedir [8]. Buna göre, biyokütle enerjisi Dünya yenilenebilir enerji arzında en büyük paya sahiptir. Dünya Yenilenebilir Enerji 2006 yılı raporuna göre, 2005 yılı Dünya güç üretimi için yenilenebilir enerji kullanımı oranları ise Tablo 2.4’de sunulmaktadır. Yenilenebilir enerji toplam 182.1 GW ile Dünya güç üretiminin %4.4’ünü sağlamaktadır ve bu üretimin 44 GW’ı biyokütle kaynaklarından elde edilmektedir [9].

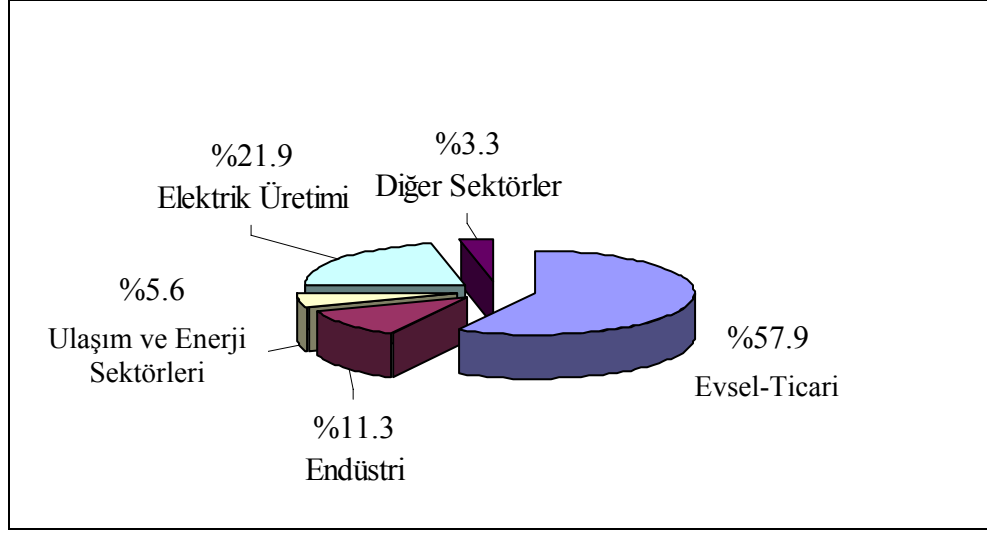
Tablo 2.3: 2004 Yılı İçin Dünya Yenilenebilir Enerji Arzı Dağılımı [8].

Yenilenebilir Enerji Kaynak Türleri	Pay (%)
Jeotermal Enerji	0.40
Güneş-Dalga Enerjisi	0.04
Hidrolik Enerji	2.20
Rüzgar Enerjisi	0.06
Biyokütle : Yakılabilir Yakıtlar ve Atıklar	10.60

Tablo 2.4: 2005 Yılı İçin Dünya Yenilenebilir Enerji Kullanımı [9].

Yenilenebilir Enerji Kullanımı	Güç Üretimi, GW
Küçük Hidroelektrik Santral	66.0
Rüzgar Türbünü	59.0
Biyokütle Enerjisi	44.0
Jeotermal Enerji	9.3
Şebekeye Bağlı Güneş Kollektörleri	3.1
Güneşten Isı Eldesi	0.4
Okyanus Gel-git Enerjisi	0.3
Toplam	182.1

2004 yılında Dünya yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilmiş yakıtların % 57.9’u evsel-ticari hizmet sektörlerinde, %21.9’u elektrik üretiminde, %11.3’ü endüstriyel tüketim ve geri kalan kısmı da ulaşım ve enerji sektörleri ile diğer sektörlerde kullanılmıştır. Kaynakların sektörlere göre kullanım miktarları Şekil 2.2’de gösterilmektedir [8].



Şekil 2.2: 2004 Yılı İçin Dünya Geneline Yenilenebilir Yakıtların Sektörlerdeki Kullanımı [8].

2004 yılında Türkiye birincil enerji kaynakları üretiminde kaynak türlerinin payları incelendiğinde yenilenebilir yakıtların payı %4.8, hidrolik ve jeotermal enerjinin payı ise %16.6 olarak karşımıza çıkmaktadır. 2004 yılı genel enerji tüketimi payları değerlendirilecek olursa, yenilenebilir enerjinin %12 pay ile petrol, kömür ve doğalgazı takip ettiği görülmektedir. Yenilenebilir enerji kaynaklarının %57.2'si biyokütle, %30.2'si hidrolik ve %12'si diğer yenilenebilir enerji kaynaklarından oluşmaktadır [1, 4, 5].

2.3 Biyokökenli Endüstriyel Ürünler

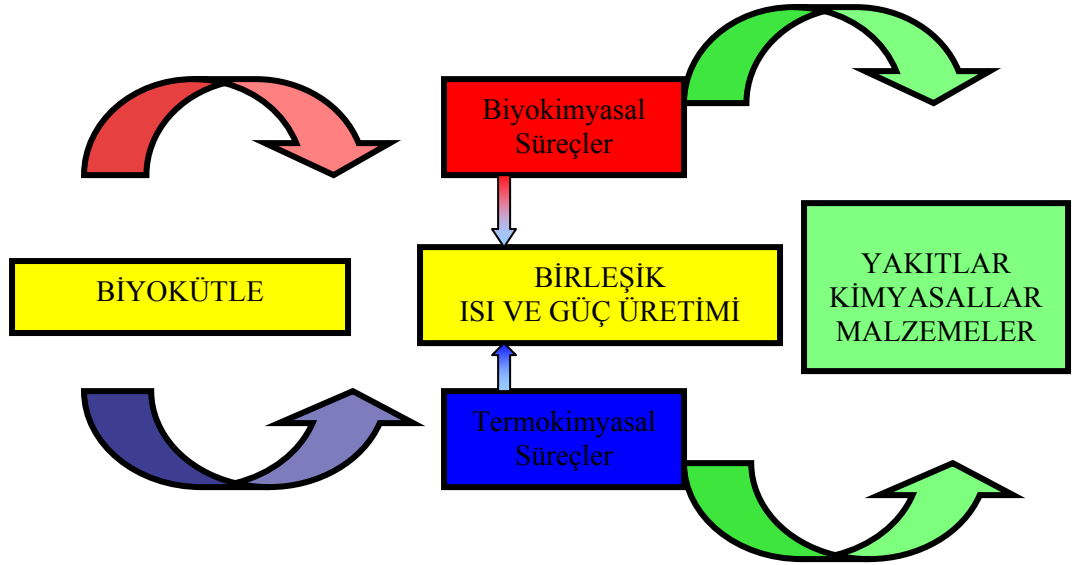
Hayvansal veya bitkisel kökenli, gıda ve yem dışı, yenilenebilir alanlarda kullanım ürünlerine sahip ve bazı istisnalar dışında sentetik, toksik veya çevreye zarar verecek herhangi bir madde içermeyen ürünler biyokökenli ürünler olarak tanımlanmaktadır. Biyokökenli ürünler fotosentez kaynaklı olup, bitkilerin depoladığı biyolojik karbondan, biyoteknoloji ile yeşil ürün eldesinde kullanılabilir. İnsanoğlunun kullandığı en eski biyokökenli ürün, Mısırlıların lambalarda aydınlatma yakıtı olarak kullanmış olduğu hint tohumu yağıdır [5, 10].

Biyokökenli ürünler, içerdikleri biyokökenli madde yüzdesine göre şu şekilde sınıflandırılmaktadır:

- *Biyokökenli Ürünler* : %90'dan daha fazla oranda biyokökenli madde içeren ürünler
- *Yüksek Biyokökenli Ürün İçeriğine Sahip Ürünler* : %51 ile %90 arasında biyokökenli madde içeren ürünler
- *Orta Derecede Biyokökenli Ürün İçeriğine Sahip Ürünler* : %21 ile %50 arasında biyokökenli madde içeren ürünler
- *Düşük Derecede Biyokökenli Ürün İçeriğine Sahip Ürünler* : %20'den daha az oranda biyokökenli madde içeren ürünler [10].

Biyokökenli endüstriyel ürün teknolojisi 60'lı yıllarda “Yeşil Devrim” tanımlaması ile etkisini göstermeye başlamıştır. “Biyoteknoloji Yüzyılı” olarak tanımlanan 21. yüzyılda ise biyorafineri uygulamaları ile biyoürünlerin artan oranlarda endüstride kullanım alanı bulacağı öngörülmektedir. Biyorafineriler temelde petrol rafinerilerine benzemekle beraber, hammadde olarak petrol yerine biyokütle kaynaklarını kullanmakta ve farklı dönüşüm süreçleri ile yakıt, ısı, elektrik, kimyasal ve malzemelerden oluşan esnek bir ürün karışımı oluşturabilmektedir. Biyorafinerilerin ekonomik açıdan uygulanabilirliğinin anahtarı olarak hammadde esnekliğine sahip olması gösterilmektedir. Petrol rafinerilerinde de olduğu gibi, biyorafinerilerin değişik hammaddelerle çalışabilme özelliğine sahip olması gerekmektedir. Böylece hem esnek hem de karlı ürün çıktısı ile toplam kar kolaylıkla optimize edilebilmektedir [11].

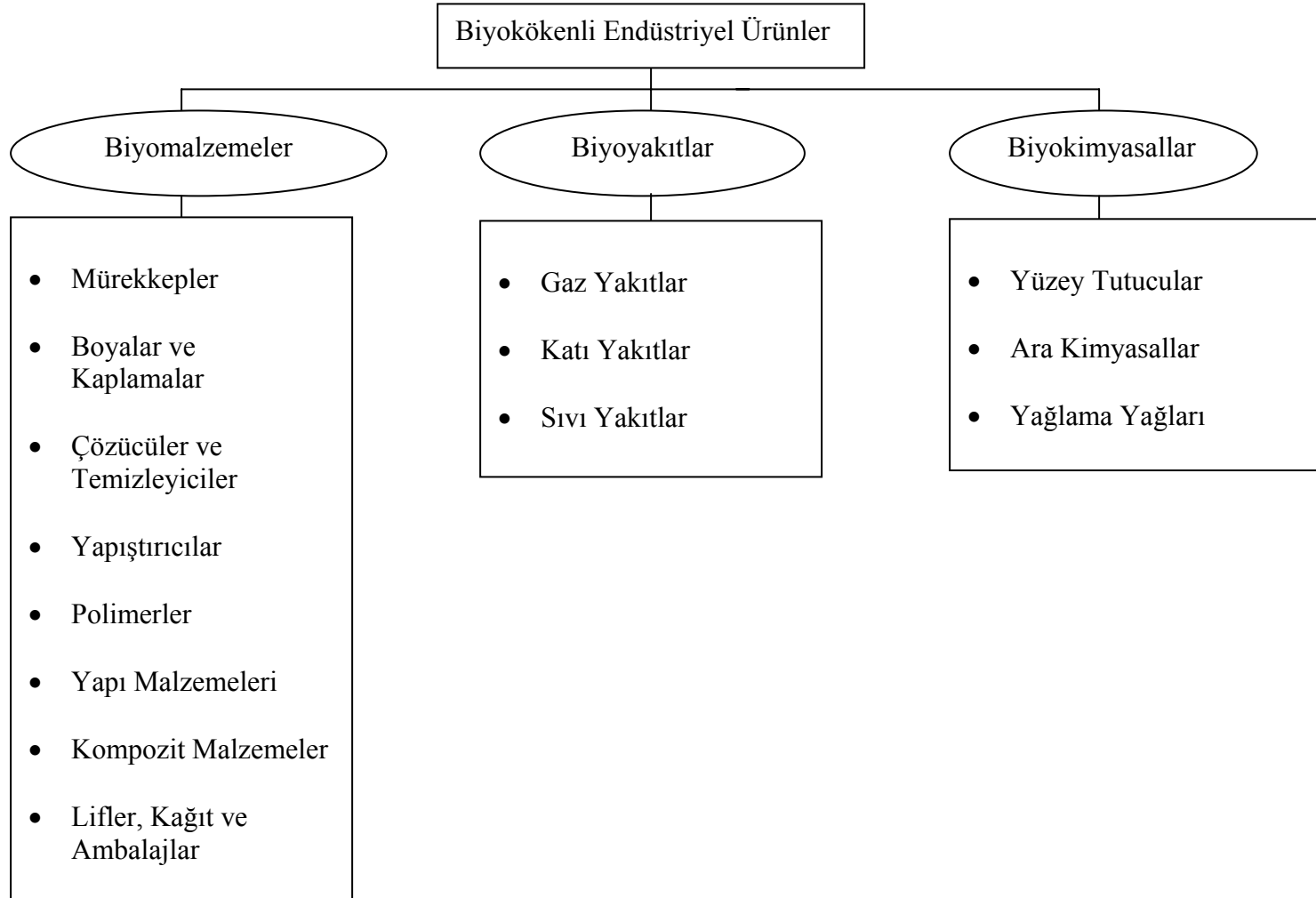
Biyorafineri teknolojisi kapsamında hammadde kaynağı olan biyokütle, dönüşüm süreçleri ve elde edilen ürünler Şekil 2.3'de gösterilmektedir. Şekilde de gösterildiği gibi kullanım alanlarına göre farklı endüstriyel ürünler elde edilebileceği gibi, yan ürünler, artıklar ve biyokütleden, elektrik üretimi veya kojenerasyon ile trijenerasyon uygulamaları mümkündür [11, 12]. Dönüşüm süreçleri ile ısı ve elektrik eldesi hakkında ayrıntılı bilgi Bölüm 2.4'de verilecektir.



Şekil 2.3: Biyorafineri Teknolojisi

Biyokökenli ürünlerin kullanım alanlarına göre sınıflandırılması Şekil 2.4’de gösterilmektedir. Görüldüğü gibi, biyokökenli ürünler endüstrinin pek çok alanında alternatifler sunmaktadır. Bu alternatif ürünler arasında mürekkepler, boya ve kaplamalar, çözücü ve temizleyiciler, yapıştırıcılar, plastikler ve polimerler, yapı malzemeleri ve kompozitler, kağıt ve ambalaj malzemeleri, yağlayıcılar ve fonksiyonel akışkanlar, sorbentler, yüzey koruyucu maddeler ile yakıt ve yakıt katkı malzemelerini sayabilmek mümkündür [8, 13]. Soya mürekkebi ile basılan gazeteler, korozyonu, suyun içeri sızmasını, güneşten ve rüzgardan korunmayı sağlayan boya ve kaplamalar, odunları birbirine yapıştırmak amacıyla kullanılan soya kökenli yapıştırıcılar, tek kullanıma yönelik biyoplastikler, biyokökenli poliüretanlar, biyokökenli lif, halat ve tekstil ürünleri günümüzde kullanım alanına sahip örneklerdendir [5, 14].

Endüstrinin her alanına alternatifler sunan biyoürünler, yakıt ve otomotiv, yağlama yağı gibi ilgili sektörlere girdi sağlayabilecek nitelikte olup, biyorafineri teknolojileri kapsamında biyoürünlerin ve böylece özellikle biyoyakıtların artan oranlarda yaşamımızda yer bulması beklenmektedir.



Şekil 2.4: Biyokökenli Ürünlerin Sınıflandırılması [8, 13].

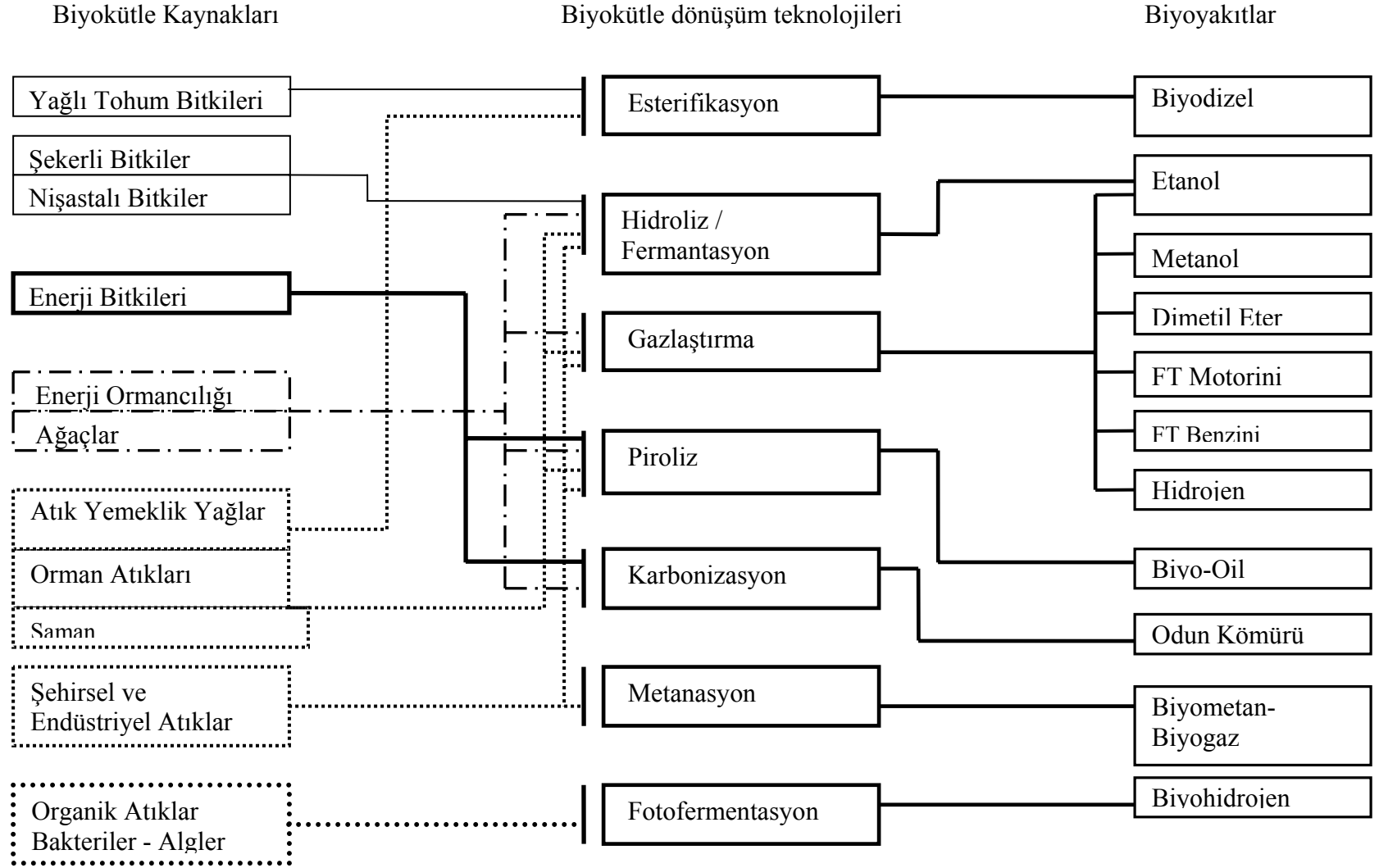
2.4 Biyoyakıt Teknolojisi

Biyoyakıtların kaynağını oluşturan biyokütle, yenilenebilir enerji kaynakları arasında en önemli teknik potansiyele sahip olan stratejik enerji kaynaklarından biridir. Odun, yağlı tohum bitkileri, karbo-hidrat bitkileri, elyaf bitkileri, bitkisel artıklar, hayvansal atıklar ile şehirselle ve endüstriyel atıklar biyokütle enerjisinin hammaddelerini oluşturmaktadır. Bu kaynaklar, biyorafineri teknolojisi ile taşıtlar için yakıt üretimi ve yeşil elektrik üretiminde kullanılabileceği gibi kojenerasyon ve trijenerasyon sistemlerinde de değerlendirilebilmektedir.

Biyokütleden ısı ve elektrik, yakma ve dolaylı yakma yöntemleriyle elde edilmektedir. Tek başına veya kömür ile birlikte yakılabilen biyokütle için en çok tercih edilen yakma teknolojisi düşük maliyeti nedeniyle “Biyokütle-Kömür Birlikte Doğrudan Yakma Teknolojisi”dir. Biyokütlenin önce gazlaştırılarak (BTG : Biyokütleden Gaz Yakıt Üretimi) gaz ürünün temizlendiği ve bu ürünün yakılarak biyoelektrik üretildiği teknoloji ise, “Dolaylı Biyokütle-Kömür Yakma Teknolojisi” olarak isimlendirilmektedir.

Biyokütlenin mevcut yakıtlara eşdeğer alternatif katı, sıvı ve gaz biyoyakıt üretilerek enerji teknolojisinde kullanımı ise doğrudan yakma ile veya fiziksel ve kimyasal süreçlerle sağlanmaktadır. Başlıca fiziksel süreçler, boyut küçültme-kırma ve öğütme, kurutma, filtrasyon, ekstraksiyon ve briketlemedir. Dönüşüm süreçleri ise biyokimyasal ve termokimyasal süreçler olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Biyokütle kaynakları, dönüşüm süreçleri ve dönüşüm süreçleri sonucunda elde edilen biyoyakıtlar Şekil 2.5’te ayrıntılı olarak gösterilmektedir.

Bu teknolojilerden elde edilen yakıtlar arasında en yaygın ve ticari biyoyakıtlar; motor biyoyakıtlarından olan biyodizel ve biyoetanol ile biyogaz ve odun kömürüdür [5, 12, 15].



Şekil 2.5: Biyokütle Dönüşüm Teknolojileri [5].

Motor biyoyakıtları iki sınıfta incelenmektedir:

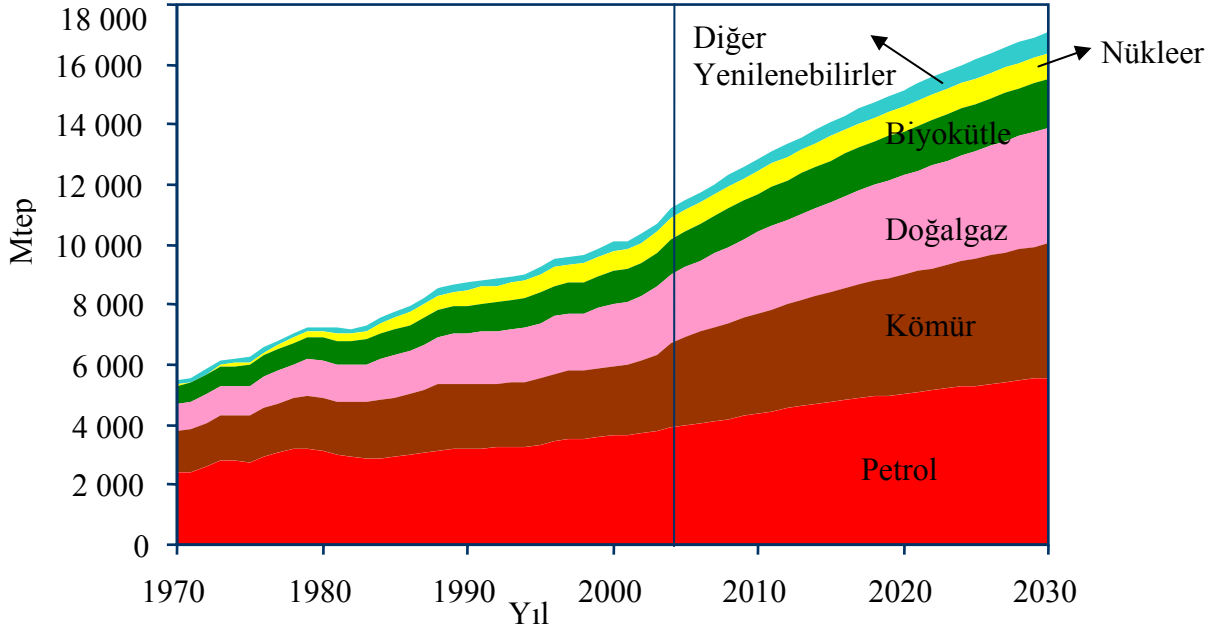
- *Birinci Nesil Biyoyakıtlar:* İçten yanmalı motorlarda tasarımda değişikliğe gerek duyulmadan kullanılabilecek 2005-2010 döneminde uygulamada olacak yakıtlardır. Bu yakıtlar, biyodizel ve biyoetanol olarak belirlenmiştir.
- *İkinci Nesil Biyoyakıtlar:* 2010 sonrasında esnek yakıtlı taşıtlarda kullanılabilecek yakıtlardır. Bu yakıtlar arasında, bitkisel yağ ve biyokütleden dönüşüm teknolojileri ile elde edilen biyometanol, biyoetanol, biyobutanol, biyodimetileter, biyometan, biyohidrojen ve biyokütleden sıvı yakıt teknolojisi ürünleri (BTL Ürünleri : Fischer-Tropsch Motorini ve Fischer Tropsch Benzini) bulunmaktadır [5].

Biyoyakıtların öne çıkan yararları:

- İthal edilen petrol miktarının azalması ve daha gelişmiş enerji güvenliği
- Hava kirliliğinin azalması
- Emisyonların azalması
- Araç performansının artması
- Tarımsal ve kırsal alanlardan kazanç ve iş
- Katı atıkların azalması (biyokütle, hayvansal yağ, v.s.) şeklindedir [16].

Avrupa Birliği 2005 yılı sonunda ulaşımda kullanılan enerjinin %2'sinin, 2010 yılı sonunda ise %5.75'inin biyoyakıtlardan sağlanması hedefini koymuştur. Ancak 2005 yılı sonunda biyoyakıt kullanımının gerçek oranı %1.4 değerinde kalmıştır. Bu nedenle Avrupa Birliği yeni hedef olarak 2015 yılı için %8, 2030 yılı için %25 değerlerini belirlemiştir [17]. Dünyada ise birinci nesil biyoyakıtların 2004 yılındaki dünya üretimi 33.2 milyar litre olarak belirlenmiştir. Bu değer, Dünya benzin tüketiminin yaklaşık olarak %3'üne karşılık gelmektedir [12].

İstatistiklerin yanı sıra gelecekteki Dünya birincil enerji talebi ve biyokütle enerjisinin yeri üzerine çalışmalar da söz konusu olmaktadır. Uluslararası Enerji Ajansı'nın yaptığı çalışmalar sonucunda 2000-2030 yılları arası için alternatif ve referans olmak üzere iki senaryo geliştirilmiştir. Referans senaryonun gösterimi Şekil 2.6'da sunulmaktadır.



Şekil 2.6: Dünya Enerji Talebi ve Enerji Kaynakları [7].

Referans senaryoya göre, Dünya birincil enerji talebinde fosil enerji kaynaklarının payının %85, yenilenebilir enerji payının ise %15 civarında olacağı öngörülmüştür. Petrol, fosil yakıtlar içerisindeki payı düşmekle beraber temel enerji kaynağı olmaya devam edecektir. Temelde fosil enerji ağırlıklı olmak üzere, fosil ve yenilenebilir enerjinin beraber kullanımı gündeme gelecek, kaynakların zengin ve uygulamanın hızlı olduğu ülkelerde yenilenebilir enerjinin payı daha da artmaya açık olacaktır. Biyokütle ise en önemli yenilenebilir kaynak olacaktır. 2030 yılı için biyoyakıtların payı %4 olarak öngörülmektedir. Alternatif senaryoda da biyoyakıtların önemli bir katkı sağlaması beklenmektedir. 2030 yılında biyoyakıtlar ulaştırma sektörü yakıt gereksiniminin %7'sini karşılayacaktır. Biyoyakıt kullanımındaki artışın teknolojik gelişmelerle ve ülkelerin yaklaşımı ile hızlanacağı belirtilmektedir. Raporda yakıtların çeşitlendirilmesi ve emisyonların azaltılması vurgulanmıştır. Bu durum, yenilenebilir enerji kaynaklarını desteklediği gibi biyokütle teknolojileri ile biyoyakıtları da ön plana almaktadır [7].

2.5 Motor Biyoyakıtları

Yenilenebilir enerjinin giderek önem kazanması ve gelişen biyoyakıt teknolojileri ile biyoyakıtlar endüstride artan oranlarda kullanılmaya başlanmıştır. Birinci nesil

biyoyakıtlar olarak ise biyoetanol ve biyodizel uygulama başarıları ile karşımıza çıkmakta ve enerji sektöründeki payları gün geçtikçe artmaktadır. Bu bölümde, biyoetanol, biyodizel ve alternatif yakıt olarak yağ asidi etil esterleri genel hatları ile tanıtılacaktır.

2.5.1 Biyoetanol

Etanol renksiz, alevlenebilir, su ile karışabilen, kokulu bir sıvıdır. Kimyasal formülü C_2H_5OH şeklindedir. Etanolün ticari üretimi iki şekilde gerçekleştirilebilmektedir:

- Etilenin hidratlanması ile
- Biyokütle kaynaklarından fermentasyon veya asidik hidroliz ile

Fermentasyon ile üretimde hammadde olarak şekere ihtiyaç duyulmaktadır. Şekerli ve nişastalı bitkiler bünyelerinde şeker barındırdıklarından iyi birer hammaddedirler. Hangi bitkinin seçileceği iklim koşullarına göre belirlenmektedir. Şeker kamışı, melas, mısır, buğday, pirinç, patates, çavdar, arpa bunlara örneklerdendir. Selülozik kaynakların kullanılması durumunda ise asidik hidroliz uygulanmaktadır.

Etanolün kullanım alanlarından bazılarını şu şekilde sıralamak mümkündür:

- İçecek üretimi
- Solvent
- Antifriz
- Eczacılık
- Parfüm üretimi
- Boyalar
- Asetaldehit, asetik asit gibi kimyasalların üretimi
- Yakıt

Etanol yakıt olarak kullanımında, yakıt alkolü veya biyoetanol olarak isimlendirilmektedir. Yakıt alkolü, metil alkol ve etil alkolü kapsayan bir tanımlama

olmasına karşın, yaygın olarak bu isim biyokütle kaynaklarından elde edilen etanol için kullanılmaktadır.

Biyometanol alternatif bir yakıt olarak kullanılabileceği gibi, yakıt katkısı, yakıt hücresi yakıtı veya biyodizel üretiminde hammadde olarak değerlendirilebilmektedir.

Günümüzde biyometanolün yakıt olarak yaygın kullanımı benzin ve motorin alternatif yakıtı olarak dört şekilde olabilmektedir:

Gasohol	: %10 alkol + %90 benzin karışımı
E25	: %25 alkol + %75 benzin karışımı
E85	: %85 alkol + %15 benzin karışımı
E-Dizel (Diesohol, Oksi-Motorin)	: En fazla %15 oranında alkol içeren motorindir.

Benzin alternatifi olarak gasohol, motorin alternatifi olarak E-Dizel uygulamada önde gitmektedir [5, 17-22].

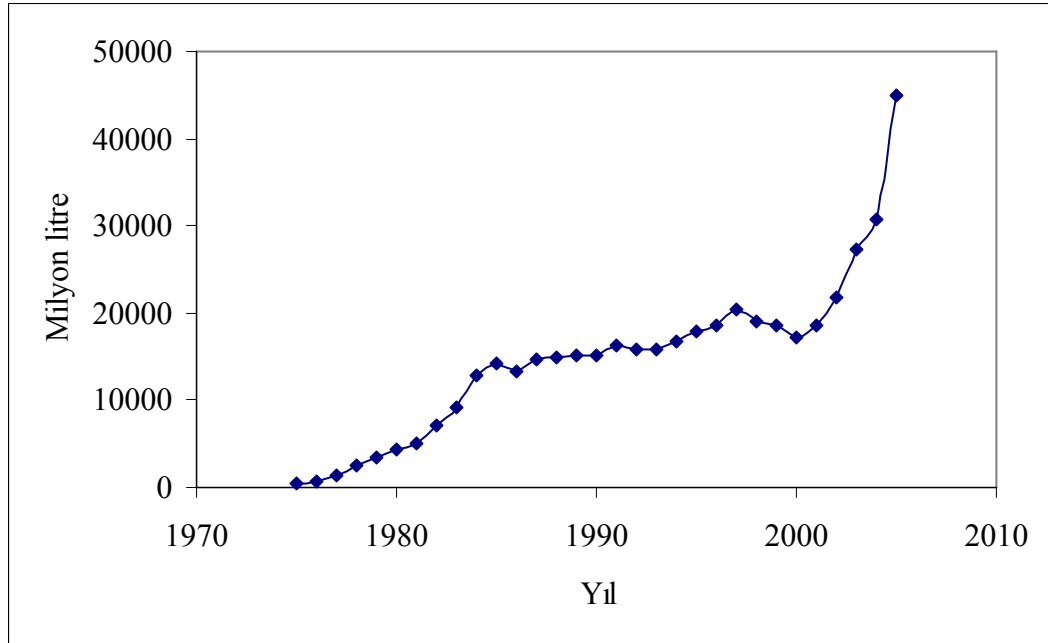
E-Dizelin avantajları şu şekilde sıralanabilir:

- Motorinin soğukta akış özelliğini iyileştirir
- Yakıt stabilitesini artırır
- Korozyon korunumunu artırır
- Termal stabilitesini artırır
- Yağlama özelliğini artırır
- Egzoz gazı emisyonları ve yaşam döngüsü emisyonları azaltır
- Yakıtın kükürt içeriğini azaltır.

E-Dizelin dezavantajları arasında ise, düşük setan sayısına sahip olması ve yakıt tüketimindeki çok az oranlardaki artış sayılabilir. Setan sayısını artırıcı katkı maddesi ilavesi ile, daha yüksek setan sayılı E-Dizel eldesi mümkündür.

E-Dizeldeki etanol miktarı arttıkça, tam karışma sağlanamayarak istenmeyen iki faz oluşmakta ve bu nedenle stabil ve homojen bir karışım elde edebilmek için emülgatörler veya kosolventler olmak üzere katkı maddelerinin kullanımı gerekmektedir. Etanol ve motorini emülsiyon haline getirebilen emülgatörler motorin içinde çözünen stiren-butadien gibi kopolimerler ile hidrate alkol içinde çözünen polietilenoksit-polistiren gibi kopolimerlerinden oluşmaktadır. Bu emülgatörlerde ilk kullanımlardan bugüne önemli ilerlemeler olmuş ve emülgatör içerikleri daha çevre dostu nitelik kazanmıştır. Stabil ve homojen bir karışım eldesi için katkı maddesi ilavesi gerektirmeyen düşük oranda etanol içeren (en çok %5) E-Dizel ise uygulamalarda ön planda yer almaktadır [22-26].

Dünyanın en büyük biyoetanol üreticileri Brezilya ve Amerika'dır. Yakıt alkolü olarak etanolün yaygın kullanımı konusunda ABD, Avustralya, Fransa, İsveç, Brezilya, Hindistan ve Tayland gösterilebilmektedir. 2005 yılı Dünya biyoetanol üretimi 44.8 milyar litre/yıl olarak belirlenmiştir. 1975 yılından 2005 yılına kadar olan Dünya biyoetanol üretimi ise Şekil 2.7'de gösterilmektedir [20].



Şekil 2.7: Dünya Biyoetanol Üretimi [20].

2.5.1.1 Yakıt Alkolü ve Türkiye

Yakıt alkolü Türkiye’de ilk kez 1931 yılında Ziraat Kongresi’nde gündeme gelmiştir. 1936 yılında M. K. Atatürk’ün hazırlattığı 2. Beş Yıllık Kalkınma Planında 23. bölüm sentetik benzin endüstrisine ayrılarak, bu yakıtların ithalat ile sağlanmaması ve ülke kaynaklarından yakıt üretimi gerekliliği ortaya konulmuştur. Ancak Atatürk’ün ölümü ve savaş, planın uygulamaya geçirilmesini engellemiştir. 1942 yılında orduda kullanılan benzine %20 oranında biyoetanol katılmıştır. Yakıt alkolü konusu petrol krizleri ardından dünya genelinde patlama göstererek Ar-Ge çalışmaları başlatılırken, Türkiye’de Türkiye Şeker Fabrikaları yakıt amaçlı alkol üretimini ele alarak, yakıt alkolü fabrikalarının kurulması ve mevcut fabrikaların kapasite arttırılması üzerine çalışmalar başlatılmıştır. Ancak bu konu sadece bilimsel çalışmalarla sınırlı kalarak günümüze kadar gelmiştir.

AB, Amerikan ve TSE standartlarına göre benzine hacimsel olarak en fazla %5 oranında oksijenli bileşik katılabilmesi kapsamında etil alkol TS EN 228 otomotiv benzini standardına göre benzin katkısı olarak kullanılabilmektedir. Ayrıca yakıt alkolü 5015 Sayılı Petrol Piyasası Kanunu gereğince akaryakıtla harmanlanabilir bir ürün olarak tanımlanmıştır. Yakıt alkolünün yerli kaynaklardan üretimi ve akaryakıt ile eşdeğer vergiye tabi olmaksızın tanımlanması kanunda belirtilen “Akaryakıtla Harmanlanan Ürünler: Metil tersiyer bütül eter (MTBE), Etanol v.b. (yerli tarım ürünlerinden denatüre üretilenler ile biyodizel hariç) akaryakıt ile eşdeğer vergiye tabi olan ve olacak ürünleri” şeklinde ifade edilmektedir. İlgili yasal düzenlemeler ile benzine hacmen en çok %2 oranında katılacak yerli kaynaklardan üretilen etil alkol için ÖTV değeri sıfırdır.

Ülkemizdeki alkol üretim, kullanım ve satışı T. C. Tütün, Tütün Mamülleri ve Alkollü İçecekler Piyasası Düzenleme Kurumu (TAPDK) tarafından düzenlenmekte ve denetlenmektedir. TARKİM (Tarımsal Kimya Teknolojileri San.ve Tic. A.Ş.) ilk yakıt alkolü üretim lisansına sahip, girdisi buğday ve mısır olan 40 milyon litre/yıl kapasiteye sahip üreticimizdir ve TARKİM yakıt alkolü, 2005 yılında POAŞ ürünü kurşunsuz benzine %2 oranında katılarak “BioBenzin” markası ile piyasaya arz edilmiştir. İkinci yakıt alkolü fabrikası olarak, Pankobirlik’in 84 milyon litre/yıl kapasite ile Çumra Alkol Fabrikası’nın Haziran 2007’de işletmeye alınması beklenmektedir. Tez kim ise Ağustos

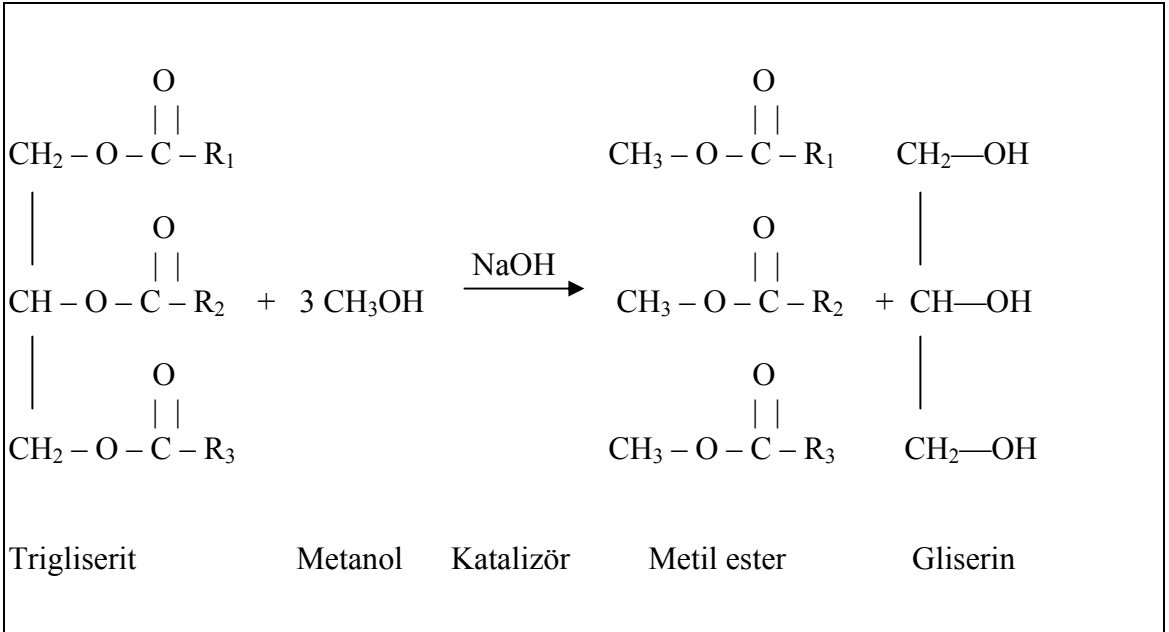
2007’de üretime geçecek olup, girdisi buğday ve mısır olan, 26 milyon litre/yıl kapasiteye sahip diğer üreticimizdir. 21 Kasım 2006’da da Biyoetanol Üreticileri Derneği kurulmuştur. TAPDK verilerine göre tesis kurma izni aşamasındaki olası yakıt alkol kapasitesi 102 milyon litre/yıl’dır [27,28].

2.5.2 Biyodizel

Biyodizel bitkisel ve hayvansal yağlardan, yağ atık ve artıklarından üretilen TS EN 14213 ve/veya TS EN 14214 standartlarına uygun yağ asidi metil ester karışımıdır. Bu bölümde biyodizel üretimi, özellikleri, standartları ile Dünya’da ve Türkiye’de biyodizel üretimi incelenecektir.

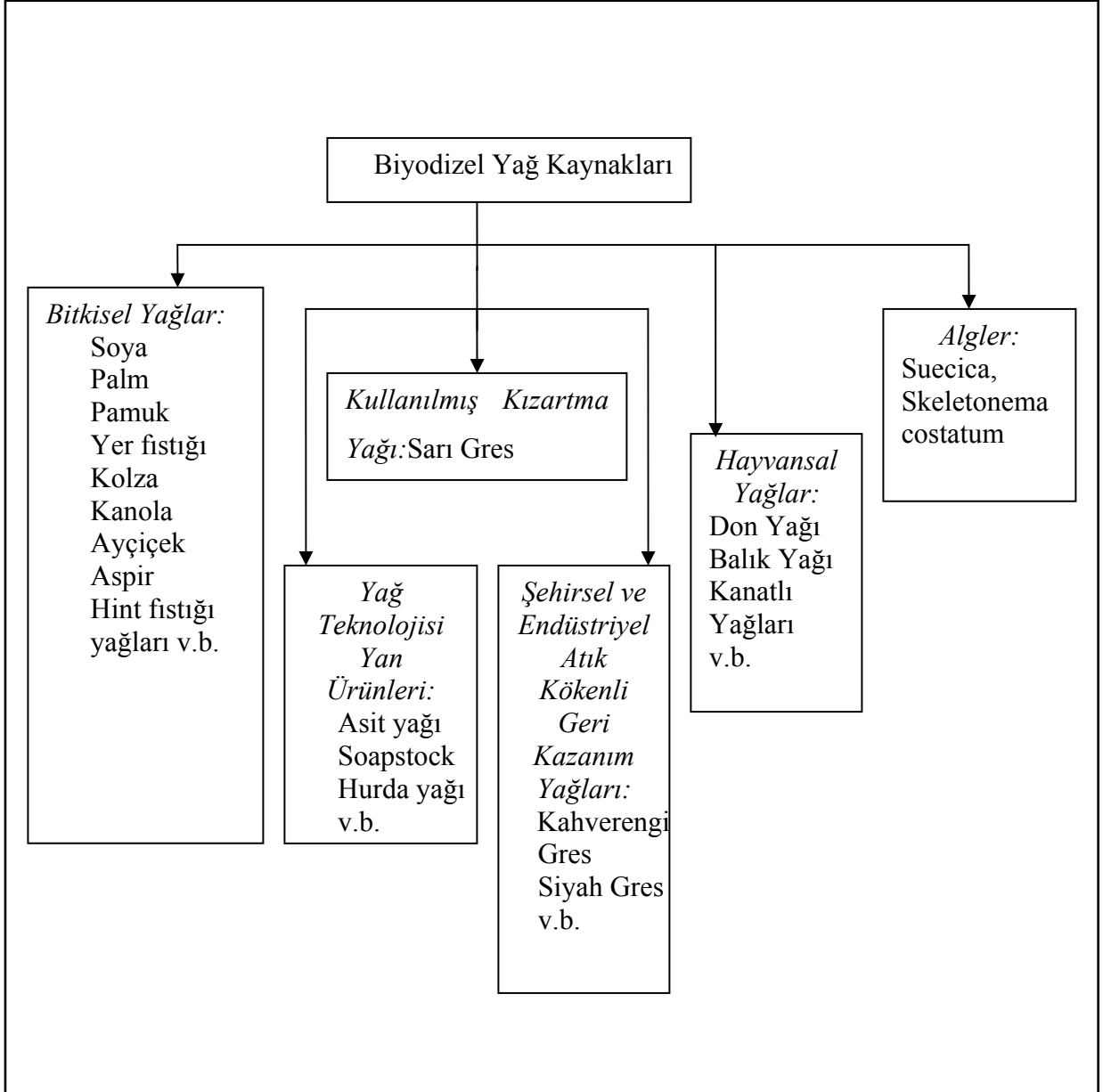
2.5.2.1 Biyodizel Üretimi

Biyodizel trigliseritlerin herhangi bir katalizör varlığında monohidrik bir alkol ile gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonu sonucunda elde edilmektedir. Şekil 2.8’de yağın metanol ile gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonu gösterilmektedir. Transesterifikasyon reaksiyonu sonucunda ana ürün olarak yağ asidi esterleri ve gliserin elde edilmektedir. Ayrıca esterleşme reaksiyonunda yan ürün olarak mono- ve digliseritler, reaktan fazlası ve serbest yağ asitleri de oluşmaktadır.



Şekil 2.8: Trigliseritin Metanol İle Transesterifikasyon Reaksiyonu

Biyodizelin yağ kaynakları ve bu kaynaklara ait örnekler Şekil 2.9’da şematik olarak gösterilmektedir . Biyodizel yağ kaynakları içinde en çok kullanılan hammadde kanola yağı olup bunu ayçiçek yağı takip etmektedir [29].



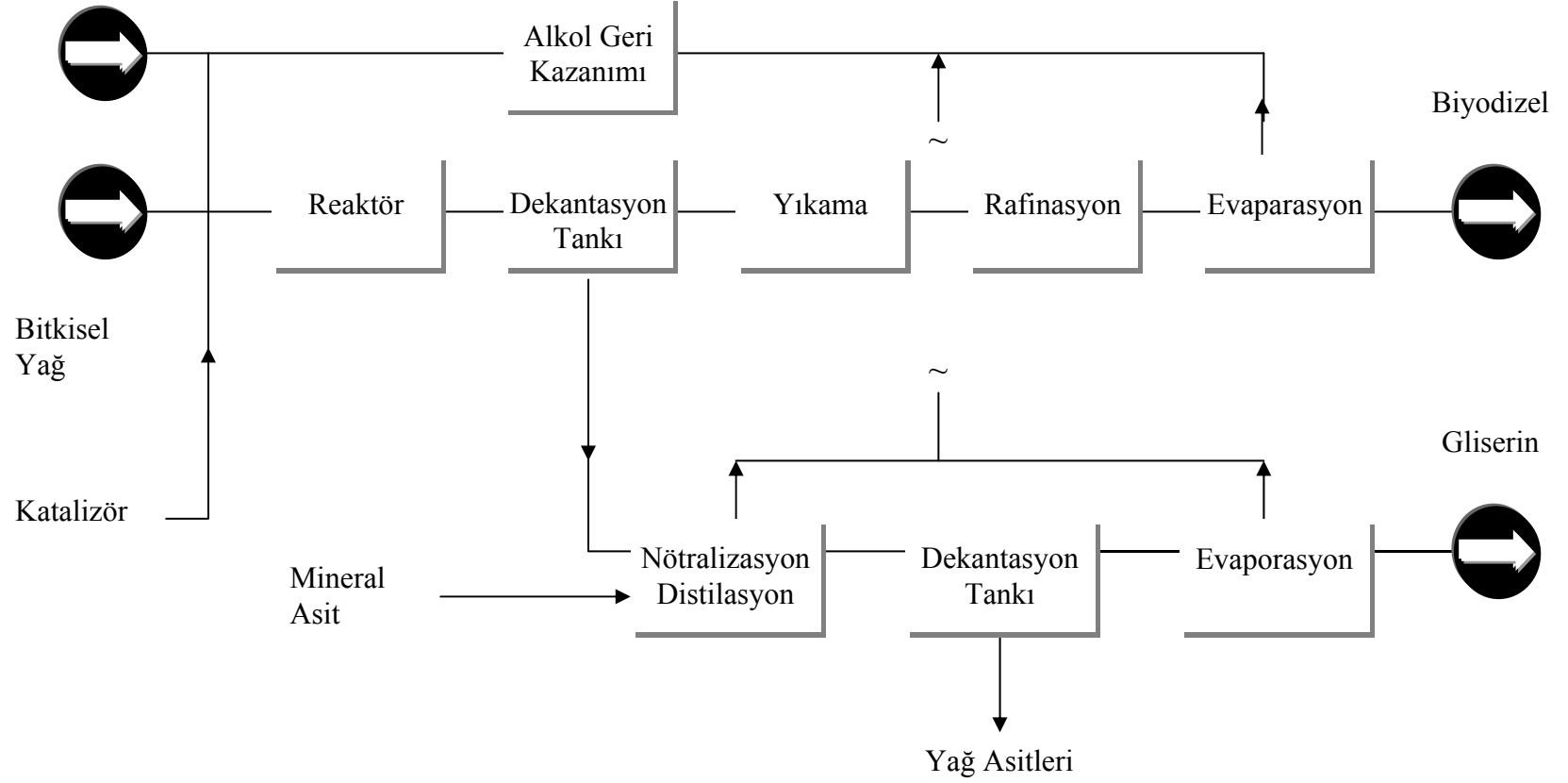
Şekil 2.9: Biyodizel Yağ Kaynakları

Biyodizel yağ kaynakları serbest yağ asidi içeriğine göre sınıflandırılarak üç başlık altında toplanabilir:

- *Rafine yağlar*: Soya yağı veya rafine kanola yağı gibi serbest yağ asidi içeriğinin %1.5'den küçük olduğu yağlar
- *Düşük derecede serbest yağ asidi içeren yağlar*: %15'den az oranlarda serbest yağ asidi içeren hayvansal yağlar ve gres yağları
- *Yüksek derecede serbest yağ asidi içeren yağlar*: %15'den daha fazla oranlarda serbest yağ asidi içeren hayvansal yağlar ve gres yağları [30].

Biyodizel üretiminde alkol olarak metanol kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra yağ asidi etil ve izopropil esterlerin kullanımı ile daha üstün yakıt özelliklerine sahip alternatif yakıt eldesi de mümkündür [29]. Katalizör olarak ise bazik ve asidik katalizör kullanımı mümkün olduğu gibi enzim kullanımı üzerine de çalışmalar gerçekleştirilmektedir. Bazik katalizörlerle gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonlarında verimin daha yüksek olması, daha az korozyon olması, reaksiyon süresinin çok daha kısa olması ve asidik katalizör kullanımında aside dayanıklı tank gereksinimin büyük ölçekli üretimlerde maliyeti arttırması gibi sebepler, transesterifikasyon reaksiyonunda bazik katalizörlerin tercih edilmesine neden olmaktadır. Ancak atık yağlar örneğinde olduğu gibi %10-15 oranlarında serbest yağ asidi içeren yağlarda asidik katalizör kullanılması zorunlu hale gelmektedir. Bunun nedenini bazik katalizörlerin serbest yağ asitleri ile reaksiyona girerek sabun oluşumuna neden olması ve aynı zamanda katalizörün aktivitesini kaybetmesi ile açıklamak mümkün olmaktadır [30, 31]. Bazik katalizör olarak genelde KOH (potasyum hidroksit) ve NaOH (sodyum hidroksit), asidik katalizör olarak H₂SO₄ (sülfürik asit) ve HCl (hidroklorik asit) tercih edilmektedir. Biyodizel üretiminin şematik olarak gösterimi Şekil 2.10'da verilmektedir [32].

Alkol



Şekil 2.10: Biyodizel Üretimi [32].

2.5.2.2 Biyodizelin Özellikleri

Biyodizel kara ve deniz taşımacılığında yakıt olarak kullanılabileceği gibi, ısıtma sistemleri ve jeneratörler gibi pek çok kullanım alanına da sahiptir. Mevcut dizel motorlarında yakıt olarak kullanımında tasarım değişikliği gerektirmeyen biyodizel aynı zamanda motorun ömrünü uzatarak motor karakteristik değerlerinde de iyileşme sağlar.

Biyodizeli önemli bir ticari yeşil yakıt haline getiren diğer özelliklerini şöyle sıralamak mümkündür:

- Yenilenebilir hammadde kaynaklarından elde edilmesi
- Petrol kökenli ürünlere olan bağımlılığı azaltması
- Yağlayıcılık özelliğinin iyi olmasının yanı sıra motorine katılması halinde motorinin yağlayıcılık özelliğini arttırması
- Kükürt içermeyen çevre dostu bir yakıt olması
- Yüksek alevlenme noktası ile taşıma, depolama ve kullanma kolaylığına sahip olması
- Karbon yapısına bağlı olarak doğada biyolojik olarak hızlı ve kolay parçalanarak bozunabilmesi ve antitoksik özelliğe sahip olması
- Isıl değerinin motorin ısıl değerine yakın olması ve motorine oranla daha yüksek setan sayısına sahip olması
- Emisyonları büyük ölçüde azaltması

Biyodizel gerek B100 (%100 biyodizel) olarak kullanımında gerekse motorin-biyodizel olarak kullanımında karbon monoksit, kükürt oksit, metan, hidroflorik asit ve partikül madde emisyonlarında azalma sağlamaktadır. Buna karşın, azot oksit, hidroklorik asit ve hidrokarbonlarda bir miktar artışa neden olmaktadır. Hidroklorik asit emisyonu çevre için asit tehlikesi oluşturmazken, biyodizelin hidrokarbon emisyonu motorine oranla daha fazladır. Egzoz gazı emisyonu açısından inceleme yapıldığında ise biyodizel için azot oksit emisyonu dışındaki diğer tüm egzoz emisyonları (karbon monoksit, hidrokarbon, kükürt oksit, partikül madde) motorine oranla daha azdır.

Biyodizelin bir dezavantajı ise motorine göre daha yüksek akma ve bulanma noktasına sahip olmasıdır, ancak uygun katkı maddeleri ile bu değer düşürülebilmektedir.

Biyodizel yakıt olarak kullanımında doğrudan motor biyoyakıtı (B100) veya katkı maddesi (B1, B2, B5) olarak kullanılabileceği gibi belirli oranlarda motorin ile harmanlanarak da (B20, B50 v.s.) kullanılabilir. Bu yakıtlar şu şekilde isimlendirilmektedir:

- B5 : % 5 Biyodizel + %95 Motorin
- B20 : % 20 Biyodizel + %80 Motorin
- B50 : % 50 Biyodizel + %50 Motorin
- B100 : %100 Biyodizel [29, 32, 33].

2.5.2.3 Biyodizel Standartları

Biyodizel için ASTM D 6751 Amerikan ile EN 14213 ve EN 14214 Avrupa Birliği standartları yürürlüktedir [34, 35]. Türkiye’de de Yakıtbiyodizel için TS EN 14213, Otobiyodizel için TS EN 14214 standartları geçerlidir. Yürürlükteki bu standartlar Tablo 2.5’te verilmektedir. TS EN 14214 standardına uygun biyodizel TS 3082 (EN 590) standardına uygun olarak hacmen en fazla %5 oranında motorinle harmanlama bileşeni olarak kullanılabilir (Bkz. Tablo 2.6) [36].

2.5.2.4 Dünya ve Türkiye İçin Biyodizel Üretimi

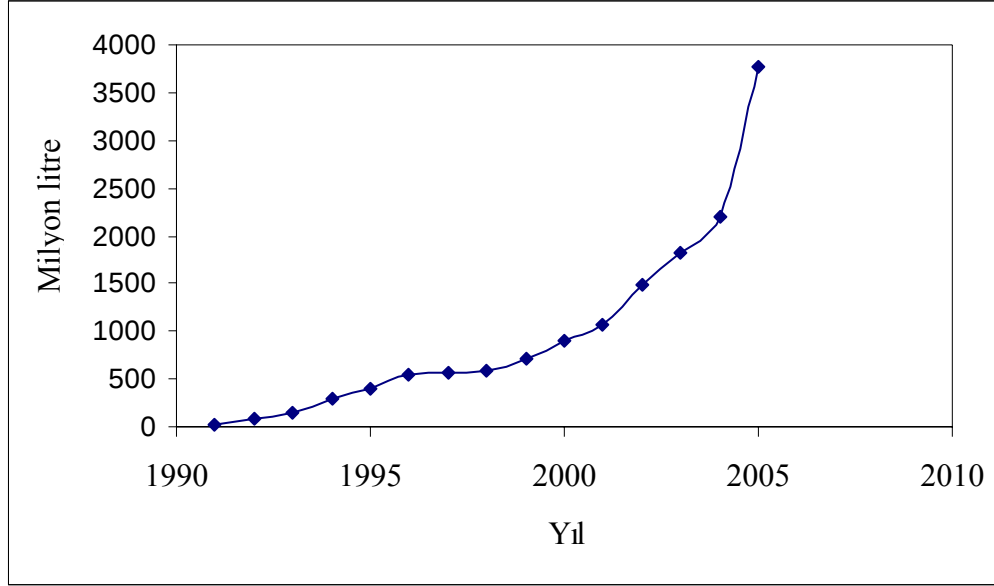
2005 yılı Dünya biyodizel üretimi 3762 milyon litre olup 1991 yılından 2005 yılına kadar olan biyodizel üretimindeki artış Şekil 2.11’de gösterilmektedir. Biyodizel üretiminde lider ülke Almanya olup bunu Fransa, Amerika ve İtalya izlemektedir. Brezilya ise üretimini hızla arttırmakta olan ülkeler arasındadır [20].

Tablo 2.5: Biyodizel Türk Standartları [34, 35].

ÖZELLİKLER	TS EN 14213 Yakıt Biyodizel	TS EN 14214 Oto Biyodizel
Yoğunluk, 15 °C, kg/m ³	860-900	860-900
Kinematik Viskozite, 40 °C, cSt	3.5-5.0	3.5-5.0
Alevlenme Noktası, °C, En Az	120	120
Soğukta Filtre Tıkanma Noktası, °C, En Çok Yaz : 1 Mart-14 Nisan; 15 Nisan-30 Eylül Kış : 1 Ekim-15 Kasım; 16 Kasım-28 Şubat	0	-10; 0 -10; -20
Akma Noktası, °C, En Çok	0	-
Karbon Bakiye, Ağır.%'si, En Çok	0.3	0.3
Bakır Korozyon Testi, En Az	No:1	No:1
Oksidasyon Stabilitesi, 110 °C, saat, En Az	4	6
Setan Sayısı, En Az	-	51
Asit İndisi, mg KOH/g, En Çok	0.5	0.5
İyod İndisi, En Çok	130	120
Ester İçeriği, Ağır.%'si, En Az	96.5	96.5
Kükürt İçeriği, mg/kg, En Çok	10	10
Su İçeriği, mg/kg, En Çok	500	500
Toplam Kirlilik, mg/kg, En Çok	24	24
Sülfate Kül İçeriği, Ağır.%'si, En Çok	0.02	0.02
Serbest Gliserin İçeriği, Ağır.%'si, En Çok	0.02	0.02
Toplam Gliserin İçeriği, Ağır.%'si, En Çok	-	0.25
Fosfor İçeriği, mg/kg, En Çok	-	10
Metanol İçeriği, Ağır.%'si, En Çok	-	0.2
Trigliserid İçeriği, Ağır.%'si, En Çok	0.02	0.2
Digliserid İçeriği, Ağır.%'si, En Çok	0.2	0.2
Monogliserid İçeriği, Ağır.%'si, En Çok	0.8	0.8
Grup I Metaller (Na+K), mg/kg, En Çok	-	5
Grup II Metaller (Ca+Mg), mg/kg, En Çok	-	5
Linolenik Asit Metil Esteri Miktarı, Ağır.%'si, En Çok	-	12
Poli Doymamış Metil Ester Miktarı, Ağır.%'si, En Çok	1	1
Net Yanma Isısı, Hesaplanmış, MJ/kg , En Az	35	-

Tablo 2.6: Motorin Türk Standardı [36].

ÖZELLİKLER	TS 3082 (EN 590)
Yoğunluk, 15 °C, kg/m ³	820-845
Kinematik Viskozite, 40 °C, cSt	2.0-4.50
Setan Sayısı, En Az	51.0
Setan İndisi, En Az	46.0
Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar, Ağır.%'si, En Çok	11
Kükürt İçeriği, mg/kg, En Çok	50
Alevlenme Noktası, °C, En Az	55
Karbon Bakiye, Ağır.%'si, En Çok	0.3
Kül İçeriği, Ağır.%'si, En Çok	0.01
Su İçeriği, mg/kg, En Çok	200
Toplam Kirlilik, mg/kg, En Çok	24
Bakır Korozyon Testi, En Az	No:1
Oksidasyon Stabilitesi, 110 °C, g/m ³ , En Az	25
Yağlama Özelliği, 60 °C, µm, En Çok	460
Yağ Asidi Metil Esteri, Hac. %'si, En Çok	5
Distilasyon Testi:	
250°C'de Elde Edilen Distilat, Hac. %'si, En Çok	65
350°C'de Elde Edilen Distilat, Hac. %'si, En Çok	85
%95'in (Hacmen) Elde Edildiği Sıcaklık, °C, En Çok	360
Soğukta Filtre Tıkanma Noktası, °C, En Çok	
Tip A	5
Tip B	0
Tip C	-5
Tip D	-10
Tip E	-15
Tip F	-20



Şekil 2.11: Dünya Biyodizel Üretimi [20].

Dünya'daki en büyük biyodizel üreticisi olarak karşımıza çıkmakta olan Avrupa Birliği'ndeki biyoyakıt tüketimi içindeki en önemli pay %80'lik bir oran ile biyodizele aittir. Geriye kalan %20'lik pay ise biyoetanol tarafından doldurulmaktadır. 2004 yılı biyodizel üretimi 1.9 milyon ton/yıl olup 2005 yılı üretimi 2.9 milyon tondur, bu da yıllık üretim artışının %65 olması demektir. Tablo 2.7'de AB biyodizel istatistikleri verilmektedir. 2007 yılı için beklenen üretim değeri 6.1 milyon tondur. Farklı AB üyeleri için farklı destek ve vergilendirme sistemleri uygulanmaktadır. Biyoyakıt kullanımını arttırmak için vergi konusundaki teşvik çalışmalarının öncüsü olarak Almanya karşımıza çıkmaktadır. Bu durum Almanya'daki biyodizel gelişimine neden olmuştur [17].

Tablo 2.7: AB-25 Biyodizel İstatistikleri (milyon ton) [17].

AB-25	2005	2006	2007	2010
Üretim	2879700	4385000	6111000	-
İthalat	22673	26400	25800	-
Tüketim	3033714	4210861	5560168	-
İhracat	67059	117060	387080	-
Üretim Kapasitesi	3889500	6165980	9598000	12672000

Türkiye’de de 2000 yılından itibaren gerek ticari girişimciler tarafından gerek medya ve devlet kurumları tarafından biyodizele ilgi artmıştır. Biyodizel 5015 Sayılı “Petrol Piyasası Kanunu” kapsamında 20 Aralık 2003’te tanımlanmış ve ardından yürütülen mevzuat çalışmaları ile 17 Ocak 2007’de son konumunu almıştır. Buna göre biyodizelin yasal konumu aşağıda özetlenmiştir:

- Biyodizel akaryakıt sektörünün üçüncü motor yakıtı olup benzin ve motorin için geçerli tüm yasal tanımlama, düzenleme ve denetlemelere tabidir.
- Biyodizel ısıtma yakıtı olarak fuel oil ve kalyak gibi mevcut yakıtlarla aynı yasal düzenlemelerde denetlenir. Yakıtbiodizelin piyasaya sunulurken kırmızı işaretlenmesi gerekmektedir ve taşıt yakıtı olarak kullanımı yasaktır.
- Biyodizel üreticileri Enerji Piyasası Düzenleme Kurumu’ndan işleme lisansı almalıdır.
- Otobiyodizel TS EN 14214, yakıtbiodizel TS EN 14213 standartlarına uygun olmalıdır. TS 3082 (EN 590) standardına uygun olarak, otobiyodizel hacmen en çok %5 oranında motorin ile harmanlanabilir ve bu biyodizel katkılı motorinler bütün taşıtlarda tüm garantiler kapsamında kullanılabilir.
- Yerli tarım ürünlerinden üretilen biyodizel, motorine hacmen en çok %2 oranında katıldığında, eklenen kısmın ÖTV değeri sıfırdır.
- İlgili yönetmeliklere uyularak, bitkisel atık yağlardan geri kazanım tesislerinde biyodizel üretimi mümkündür ve yasal düzenlemelere uygun olarak akaryakıt şeklinde kullanılabilir [32].

Türkiye’de 4 Mayıs 2007 itibarı ile lisanslı 29 biyodizel tesisi bulunmaktadır. Şekil 2.12’de, İzmir’de kurulan Haziran 2007’de açılacak olan ülkemizin ilk yarı kesikli (20000 ton/yıl) biyodizel üretim tesisi (DB Tarımsal Enerji San. ve Tic. A.Ş.) ve firmaya ait kanola tarlasının resmi gösterilmektedir.



Şekil 2.12: DB Tarımsal Enerji San. ve Tic. A.Ş.

2.5.3 Alternatif Yakıt Olarak Yağ Asidi Etil Esterleri

Dizel motorunun tarihsel gelişimi boyunca motorin için en önemli alternatif bitkisel yağlar ve türevleri olmuştur. Özellikle 80’li yıllardan itibaren yağların transesterifikasyon reaksiyonu hammaddesi olarak monohidrik alkol (metanol, etanol, izopropil alkol) kullanımı konusunda Ar-Ge çalışmaları artarak günümüze ulaşmıştır. Metanol ve etanolden daha fazla karbonlu veya sekonder alkollerin transesterifikasyon reaksiyonunda ester ürünün soğukta akış özelliğini artırması söz konusudur. Ancak bu alkollerin kullanımı ile bilinen bazik katalizörlü transesterifikasyon reaksiyonunun uygulanması imkansız hale gelmekte ve enerji tüketimi veya pahalı metotlar gerektiren yeni yöntemler uygulanmaktadır. Gerek bu durum, gerekse bu alkollerin maliyetinin de çok pahalı olması pazarda rekabet edememesine yol açacağından tercih edilmemektedir. Metanol ve etanol arasında ise ticari uygulamada metil ester standart konumu ile öndedir, etil ester ise ikinci sırada yer almaktadır.

Metanolün diğer tercih edilme nedenleri şu şekilde sıralanabilir:

- Yüksek reaktivite
- Düşük üretim maliyeti
- Üretim rafinasyon aşamasında ester ve gliserin fazının çabuk ayrılması

Etil esteri, metil ester yanında öncelikli avantajlı kılan en önemli nokta, biyokütle kaynaklarından üretiminin uzun süredir bilinir olması ve biyoetanolün yenilenebilir bir kaynak olup çevre dostu olmasına karşın, metanolün fosil kökenli kaynaklardan üretilmesidir. Pek çok ülke metanol üreticisi değildir, buna karşın etanol dünyada yaygın olarak üretilmektedir. Biyoetanolün bol olduğu ülkelerde, etil ester giderek önem kazanmaktadır ve biyodizel gibi yağ asidi etil esterleri de doğrudan veya karıştırılarak kullanılmaktadır. Üretim aşaması için etanolün kullanımının diğer bir avantajı ise daha az toksik olmasıdır. Metil ester yerine etil ester tercih edilmesi ile daha üstün yakıt özelliklerine sahip alternatif yakıt eldesi de mümkün olabilmektedir. Molekül yapısındaki artan karbon atomu sayısına bağlı olarak ısı değeri ve setan sayısı daha yüksek olmaktadır. Biyoetanol kullanımının dezavantajları ise:

- Transesterifikasyon reaksiyonunun gerçekleştirilmesi için daha yüksek sıcaklığa ihtiyaç duyulması
- Ester ve gliserin fazı ayrışmasının metanol ile gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonuna göre daha yavaş gerçekleşmesi
- Etanolün su içeriğinin yüksek olması durumunda verimin düşük olmasıdır. Bu dezavantaj, susuz etanol kullanımı ile ortadan kaldırabilmektedir [37, 38].

2.6 Kanola Yağı

Kanola, önemli yağ bitkilerinden biri olan kolzanın genetik modifikasyonlar sonucunda elde edilmiş bir çeşididir. Kolza bitkisi, çiçekli bitkiler sınıflamasında çift çeneklilere dahil olup Brassicae familyasından farklı kromozom sayılarına sahip olması nedeniyle çeşitli formlarda bulunabilen Brassica napus L.'nin bir üyesidir. Bazı Asya ülkelerinde de halen üretildiği gibi kolza %22-60 oranında erüsik asit içermektedir. Bu tip kolzalar, yüksek erüsik asitli kolzalar olarak adlandırılmaktadır. Kolzanın yağında bulunan erüsik

asit insan sağlığına zararlı olup, k syesinde bulunan glukosinolatlar ise k syesinin değerini sınırlandırdığı gibi yem olarak kullanımında hayvan sağlığına zararlıdır. Kanadalılar genetik modifikasyonlarla bu problemi ortadan kaldırmak için çalışmış ve 1968 yılında düşük oranda erüsik asitli kolza yağı üretmişlerdir. Bu kolza yağı %5 veya daha az oranlarda erüsik asit içermektedir ve 0 (tek sıfır kolza) olarak da isimlendirilmektedir. Daha sonra bu ürün, hem düşük oranda erüsik asit hem de düşük oranda glukosinolat içerecek şekilde üretilmeye başlanmıştır ve 00 ( ift sıfır kolza) olarak adlandırılmıştır. 1974'ten itibaren pek çok kolza ürünü lisanslandırılmıştır. 1976 yılında, Kanada'da yetişen sarı renkli, lifleri daha az olan kolza tipi ise 000 (   sıfır kolza) olarak adlandırılmıştır.

Kanola isminin ortaya çıkışı 1979 yılında Kanada'da 00 tipindeki kolza ürünlerini belirtmek amacıyla gündeme gelmiştir ve ilk olarak Kanada'da geliştirildiği için İngilizce "Canadian Oil Low Acid" kelimelerinin baş harfleri alınarak ismi oluşturulmuştur. Buna bağlı olarak kanolayı şöyle tarif etmek mümkündür: Kanola, yağında %2'den daha az erüsik asit ve k syesinde 30  mol/g'den daha az oranda alifatik glukosinolatlardan biri veya dördünün (glukonapin, progoitrin, glukobrassikanapin ve napoleiferin) herhangi kombinasyonlarından birini içeren bir kolza türevidir. 1985 yılında Amerika Gıda ve Uyuşturucu Madde Kurulu kanola ile kolzayı farklı ürünler olarak tanımlamış ve kanolayı tehlikesiz ve güvenilir bir ürün olarak açıklamıştır [39, 40].

Kanola, yaklaşık %40 oranında yağ içerir ve %38-43 oranında protein içeren küspe ürününü oluşturur. Kabukları  ekirdek ağırlığının %16.5-18.7'sini oluşturur, bu kısım yağsız k syesinin %27-30'una karşılık gelmektedir. Çekirdeklerin nem oranı %8 civarındadır. Kanola yağının yağ asidi bileşimi tamamen kullanışlı olup, insanların tüketimine uygun nadir ürünlerden biridir. Kanola yağındaki linoleik asit/linolenik asit oranı yaklaşık olarak 2:1'dir ve bu oran insan gıdaları için uygun dengelenmiş bir orandır.

Kanola k syesi ise, kuru bazdaki çekirdek ağırlığının %50-58 oranlarında bulunmaktadır. Küspedeki proteinler uygun ölçülerde amino asit bileşimine sahiptir.

Kanolanın lizin, metiyonin, sistein, threonin ve triptofan gibi temel amino asit içeriği diğer tahıllarla karşılaştırıldığında daha üstündür.

Kanola ile kolza farklı yağ ve farklı küspe özelliklerine sahiptir. Her iki tohum için en önemli özelliklerin yağ ve küspede karşılaştırılması Tablo 2.8’de gösterilmektedir. Kanoladaki glukosinat miktarının kolzaya oranla azalması ile kükürt miktarı da büyük oranda azalmıştır. Kükürt miktarının azalması da rafinasyon işlemleri sırasında kullanılacak katalizör miktarında azalmayı sağlamaktadır. Erüsik asitteki azalmalar ise linoleik asit ve linolenik asitte artış ile sonuçlanmaktadır. Bu değişiklik yağın erime özellikleri ile polimorfik davranışında olumlu değişime sebep olmaktadır.

Tablo 2.8: Kanola ve Kolzanın Önemli Özelliklerinin Karşılaştırılması [40].

Özellikler	Kanola	Kolza
Yağ Asidi Bileşimi, %		
Erüsik asit	<1	45
Linolenik asit	13	9
Linoleik asit	20	14
Oleik asit	60	15
Fosfolipitler	3.6	3.3
Yağdaki Kükürt Miktarı, ppm	<17	25-40
Küspedeki Glukosinolatların Miktarı, $\mu\text{mol/g}$	<26.5	70-120

Kanola yağının bileşimi, yer fıstığı yağı ve zeytin yağı bileşimlerine benzerdir. Kanolanın önemli avantajlarından biri, doymuş yağ asidi içeriğinin düşük olmasıdır. Ancak, direk olarak rafine edilebilen yer fıstığı ve palm yağlarına karşılık, soya ve kanola yağları zamk giderme ve rafinasyon işlemlerine tabi tutulmalıdır. Bunun nedeni ise yüksek fosfolipit ve serbest yağ asidi içeriğidir. Ancak kanolanın zamk giderme işlemleri, su, buhar veya su ve asit kombinasyonları ile kolayca gerçekleştirilebilen bir işlemidir. Kanolanın bileşiminde bulunan tokoferol ise doğal antioksidan görevini yaparak raf ömrünü uzattığı gibi proses ve depolama işlemlerinde de oksidasyonu önler. Klorofil ve feofitince zengin olan kanoladan kaliteli yağ eldesi için bu maddelerin uzaklaştırılması gerekmektedir. Kolza ve kanola uygun nem oranlarında düşük

sıcaklıklarda bile yetiştirebilmektedir. Bu yüzden, soya fasulyesi ve ayçiçek tohumlarının yetişmesinin mümkün olmadığı yerlerde dahi üretilebilirler.

Kanola bitkisi, kışlık ve yazlık olmak üzere iki fizyolojik döneme sahiptir. Yaz tipi kanola Avrupa ve Çin’de, kış tipi kanola Kanada, ABD, Avustralya ve İskandinav Ülkeleri’nde yetiştirilmektedir. Bunun yanı sıra Çin’de Ara Tip de bulunmaktadır [40, 41, 42].

Kanola yağının kullanım alanlarını şu şekilde sıralamak mümkündür:

- Yemeklik yağ sanayi
- Hayvan yemi
- Kimya sanayi hammaddesi
- Biyodizel hammaddesi

Kanolanın biyodizel hammaddesi olarak tercih edilme nedenlerinin başında ise:

- Yüksek yağ içeriği
- Düşük doymuş yağ içeriği
- 114 civarında bulunan iyot sayısı gelmektedir.

Yüksek yağ içeriği, birim ürün başına daha fazla yağ eldesi anlamına gelir. Bu nedenle, biyodizel üreticileri soya fasulyesi gibi az yağ içeren tohumlar yerine kanolayı tercih etmektedir. Doymuş yağ oranının düşük olması soğuk havalarda olan performansla yakından ilgilidir. Düşük sıcaklıklar, petrol kökenli motorinin kristalize olarak motoru durdurmasına neden olabilir. Bu durumda, performansın belirlenmesinde bulanıklık noktası faktörü önemli bir rol oynar. Kanolanın içerdiği doymuş yağ asidi oranının %7 gibi az bir oranda olması, kanola kökenli biyodizelin bulanıklık noktasının -3°C civarında olmasını sağlar. Oysa, soya yağı kökenli biyodizelin bulanıklık noktası 3°C , donyağı kökenli biyodizelin bulanıklık noktası ise 19°C civarındadır. İyot sayısı ise oksidatif stabilitenin bir ölçüsüdür. Oksidasyon, korozyif asitlerin ve tortuların oluşumuna neden olabilir. Bu oluşumlar da motor yakıtı pompaları ve yakıt enjektörlerinde aşınmalara neden olur. İyot sayısı ne kadar düşük olursa, oksidasyon ve motor aşınmaları o kadar az olur. Kanola için iyot sayısı 114 iken, soya fasulyesi yağı için

130'dur. Bu düşük iyot sayısı, oksidatif stabilite açısından kanolaya avantaj sağlamaktadır [43].

2.6.1 Kanola ve Türkiye

Türkiye toprak ve iklim özellikleri açısından kanola yetiştirmeye elverişli bir ülke konumundadır. II. Dünya Savaşı sırasında Bulgaristan ve Romanya'dan gelen göçmenlerle Türkiye'ye gelen kolza bitkisi 80'li yılların başına kadar Trakya Bölgesi başta olmak üzere yoğun olarak üretilmiş, ancak yüksek orandaki erüsik asit ve glukosinolat içeriği nedeniyle Sağlık Bakanlığı tarafından yasaklanmasına bağlı olarak bir süre üretimi durmuştur. Daha sonra kanolanın ortaya çıkışı ile bu üretimin yeniden canlandırılması için çalışmalar yapılmaya başlanmıştır. Kanola yağının gıda sektöründeki kullanımına 1987 yılında resmen izin verilmiştir. 2005-2006 döneminde, kanola ekiminin büyük bir bölümü Trakya Bölgesi'nde gerçekleştirilmiştir. Bunun yanı sıra Akdeniz bölgesi kıyı şeridinde kışlık olarak ikinci bir ürün uygulamasına olanak sağlayacak şekilde yazlık kolza çeşidinin yetiştirilmesi çalışması üzerinde durulmuştur. Güney Marmara, İç Ege, İç Anadolu, Karadeniz Bölgeleri de diğer ekim yapılan alanlardandır. Verim 50-500 kg/da aralığında olup, toprak ve iklim koşullarına göre büyük ölçüde değişmektedir. İklimsel olumsuzluk olmaması halinde 300-400 kg/da civarında verim elde edilebilmektedir. Türkiye şartlarında genelde hasat zamanı Haziran sonu olan kışlık kanola ekimi tercih edilmektedir. Hiçbir yağ bitkisinin bu ayda hasadının mümkün olmaması kanola tarımının arttırılması için çok önemli bir nedeni oluşturmaktadır [41].

2.6.2 Dünyada ve Türkiye'de Kanola Yağı Pazarı

Kanola yağı, son yıllarda diğer yenilebilir bitkisel yağ kaynaklarıyla karşılaştırıldığında üretimi çok gelişmiş olan dünyanın en önemli yağlı tohum ürünlerinden biri olarak sayılabilir. 1945'den itibaren kanola ve kolzanın üretim ve kullanımı başta Kanada ve Kuzey Avrupa'da olmak üzere hızla artmıştır. Başlıca üreticiler arasında Çin, Kanada, Almanya, Amerika, Danimarka ve Hindistan gelmektedir [40]. Son 20 yıl içinde kanola tohumunun dünya çapındaki üretimi yer fıstığı, ayçiçek ve pamuk tohumu yağları üretimini geçmiştir. 2006-2007 yılında kolza/kanolanın dünyadaki toplam üretimi 46.78 milyon ton olup, bu oran üretilen yağ tohumlarının %11.83'ünü oluşturmaktadır.

Kanola, Dünya’da soyadan sonra en çok üretimi yapılan yağ bitkisi haline gelmiştir. Kanola istatistik değerleri genelde kolza başlığı altında beraber verilmektedir. Yıllara bağlı olarak kolza/kanola yağı istatistikleri ise Tablo 2.9’da verilmektedir[44].

Tablo 2.9: Dünya Kolza Yağı İstatistikleri (Bin ton) [44].

Kolza Yağı	2004/05	2005/06	2006/07
Üretim			
AB-25	5365	5945	6690
Çin	4556	4635	4558
Hindistan	2068	2287	2170
Kanada	1247	1423	1449
Japonya	890	911	924
Diğerleri	1589	1.976	1987
Toplam	15715	17177	17778
İthalat			
AB-25	38	335	500
Çin	209	45	10
Hindistan	0	0	0
Kanada	42	61	45
Japonya	65	28	30
Diğerleri	817	1001	1022
Toplam	1171	1470	1607
İhracat			
AB-25	125	75	75
Çin	9	134	250
Hindistan	0	0	0
Kanada	814	1094	1050
Japonya	0	0	0
Diğerleri	192	406	428
Toplam	1140	1709	1803
Ülke Tüketimi			
AB-25	5290	6215	7140
Çin	4756	4546	4318
Hindistan	2068	2287	2170
Kanada	472	435	44
Japonya	955	944	951
Diğerleri	2188	2494	2661
Toplam	15669	14921	17684
Stoklar			
AB-25	200	190	165
Çin	0	0	0
Hindistan	0	0	0
Kanada	105	60	60
Japonya	40	35	38
Diğerleri	121	198	118
Toplam	466	483	381

Türkiye 2005-2006 sezona kanola üretimi yaklaşık 13000 ton olarak belirlenmiştir [45]. Tablo 2.10’da ise Türkiye kanola yağı tüketim ve ithalat değerleri görülmektedir [46]. Türkiye’de toplam arazinin ancak %33.1’i işlenmektedir. Türkiye, yüksek orada yağlı tohum üretim potansiyeline sahip olmasına rağmen, 2004-2005 döneminde bitkisel yağ tüketiminin %30’luk kısmını yurtiçi üretimden sağlamıştır. Bu üretimin büyük kısmı ayçiçek ve mısır tohumlarından sağlanmıştır. Kullanılmayan ve tarıma uygun arazinin geliştirilmesi için, kanola tarımı Türkiye için bir potansiyel teşkil etmektedir [45, 46, 47].

Tablo 2.10: Türkiye Kanola Yağı İstatistikleri (ton) [44].

Kanola Yağı	2000/01	2001/02	2002/03	2003/04	2004/05
Tüketim	7000	5000	8000	4000	5000
İthalat (Ham Yağ)	12240	12142	8142	3000	6182

2.6 Kaynak Tarama Çalışması

Bu bölümde, biyodizel, yağ asidi etil esterleri, kolza/kanola yağı etil ve metil esterleri ile yağ asidi etil ve metil esterleri arasındaki farklılıklar başlıkları altında yapılmış kaynak taraması çalışması sonuçları özetlenmiştir.

Gerpen çalışmasında, bitkisel, hayvansal ve atık yağlardan üretilen alternatif bir motorin yakıt olan biyodizelin proses ve üretiminden bahsetmiştir. Yağın içindeki trigliseritlerin monohidrik bir alkol ile katalizör varlığındaki reaksiyonu sonucunda elde edilen monoalkil esterlerden oluşan biyodizel üretimindeki oluşabilecek zorlukların nedeni olarak hammaddenin içerdiği su ve serbest yağ asitleri ile son ürünlerdeki metanol, serbest gliserin veya sabun gibi safsızlıklar gösterilmiştir. Ticari ölçekli biyodizel üreticilerinin transesterifikasyon reaksiyonu için alkali katalizörleri tercih ettiği ancak hammaddenin %5’den daha yüksek oranlarda serbest yağ asidi içermesi durumu için asidik katalizör ve enzimlerle de çalışmalar olduğu belirtilmiştir. Transesterifikasyon reaksiyonu sonunda oluşan ester ve gliserinin ayrıştırılması, estere uygulanan

nötralizasyon, metanolü sıyırma ve yıkama işlemleri gibi kademelerin yanı sıra gliserine uygulanan saflaştırma işlemlerinden de bahsedilmiştir [30].

Marchetti ve çalışma arkadaşları biyodizel üretimi için uygun metotlar üzerine araştırmalarını sunmuşlardır. Çalışmada, bazik ve asidik katalizörlerin yanısıra lipaz ve süper kritik alkol kullanımından da bahsedilmiştir. Bazik katalizör kullanımında sodyum hidroksit ve potasyum hidroksit seçilmesinin uygun olduğu, katalizör miktarının %0.5-1.0 arasında olabileceği, reaksiyon sıcaklığının 60°C olduğu ancak katalizör cinsine bağlı olarak 25-120°C aralığında çalışılabileceği, alkol/yağ mol oranının 6:1 olarak tercih edilmesi gerektiği belirtilmiştir. Asidik katalizör kullanımında sülfürik asit veya sülfonik asidin tercih edildiği, katalizör miktarının %0.5-1.0 arasında olduğu, reaksiyon sıcaklığının 55-80°C arasında seçildiği, alkol/yağ mol oranının 30:1 gibi yüksek değerlerde olduğu ve reaksiyon zamanının alkali katalizörlerle gerçekleştirilen reaksiyonlara göre çok daha uzun sürdüğü sonuçları verilmiştir. Lipaz kullanımının avantajları arasında yüksek termal stabiliteye sahip olması, immobilizasyon ve rejenerasyon olanağı ile ürün ayrıştırmasının kolaylığı vurgulanırken, pahalılık ve yağın hacmine bağlı olarak başlangıç aktivitesinin bir kısmının kaybedilebilirliği gibi dezavantajlarından bahsedilmiştir. Süper kritik alkol kullanımının transesterifikasyona göre daha yüksek reaksiyon hızı ile sonuçlanabileceği ancak bu konuda çalışmaların çok gelişmemiş olmasından söz edilmiştir [31].

Freedman ve Pryde ayçiçek ve soya yağlarının transesterifikasyonuna etki eden reaksiyon parametrelerini incelemiştir. İncelenen bu parametreler arasında alkol/yağ mol oranı, alkol cinsi, katalizör cinsi ve reaksiyon sıcaklığı bulunmaktadır. Metanol ile ayçiçek ve soya yağı ile gerçekleştirilen farklı alkol/mol oranlarındaki denemelere göre, minimum alkol/yağ mol oranı %90 dönüşümün sağlandığı 4:1 oranı olarak belirlenmiştir. %97'lik dönüşümlere ulaşmak istenildiğinde 6:1 alkol/yağ mol oranının tercih edilmesi gerektiği belirtilmiştir. Ayçiçek yağı ile metanol, etanol ve butanol olmak üzere üç farklı alkolün transesterifikasyon reaksiyonu sonucunda ise her ne kadar reaksiyonun ilk dakikasında dönüşüm yüzdelерinde küçük farklılıklar gözlemlenmiş olsa da, bu farklılıkların bir saat sonunda ortadan kalktığı ve üç alkolle de istenilen dönüşüm yüzdesine ulaşılabilеceği belirlenmiştir. Buna bağlı olarak alkol seçiminin maliyet ve performans sonuçları

değerlendirilerek belirlenmesi gerektiği sonucuna varılmıştır. Asidik ve bazik katalizörlerle yapılan çalışmalar sonucunda asidik katalizörlerin ancak %1'den daha fazla oranlarda serbest yağ asidi içeren yağlarda kullanılması gerektiği belirtilmiştir. Bunun nedeni, 30:1 oranında metanol/soya yağı transesterifikasyonunda iyi bir dönüşüm elde edebilmek için 44 saatlik reaksiyon süresine ihtiyaç duyulması durumunda da görülmüş olduğu gibi asidik katalizörlerin reaksiyon süresini çok uzatması olarak açıklanmıştır. Bazik katalizörler kendi arasında değerlendirildiğinde ise %0.5 oranında sodyum metoksit katalizörünün %1 oranında sodyum hidroksit ile aynı etkiyi verdiği belirlenmiştir. Ancak, bu iki katalizör arasından daha az maliyete sahip olması ve düşük miktarlardaki etkinliği nedeniyle sodyum hidroksitin seçilmesinin daha uygun olacağı belirtilmiştir. Ayrıca 6:1 mol oranında metanol/soya yağının %1 sodyum hidroksit varlığında 60°C, 45°C ve 32°C olmak üzere üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonu sonucu bitkisel yağların transesterifikasyonunun dört saatlik sürede 32°C gibi düşük sıcaklıklarda bile gerçekleştirilebileceği sonucuna varılmıştır ve bunun nedeni olarak reaksiyon süresinin uzatılması durumunda farklı sıcaklıklarda elde edilen dönüşüm yüzdelerinin hemen hemen aynı olması olarak açıklanmıştır [48].

Freedman, Pryde ve Mounts başka bir çalışmalarında soya ve ayçiçek yağlarına ek olarak yer fıstığı ve pamuk tohumu yağını da ele almışlardır. Bu çalışma sonuçlarına göre, en uygun alkol/yağ mol oranı 6:1 olarak belirlenmiştir. Çalışmada transesterifikasyon prosesinin maliyetinin gliserinin piyasada iyi şekilde satışa sunulması ile karşılanabileceği yaklaşımından da yola çıkılarak pek çok endüstri alanında kullanılan gliserinin önemi de vurgulanmıştır. 6:1 oranından daha yüksek oranlar seçildiğinde ester ve gliserin ayrımının daha komplike hale geleceği ve alkol dönüşümü için maliyetin artacağı belirtilmiştir. Yer fıstığı, pamuk tohumu, soya ve ayçiçek yağlarının transesterifikasyon reaksiyonu için diğer gerekli uygun koşullar şu şekilde sıralanmıştır: Yağın asit değeri 1'den küçük ve katalizör miktarı yağın ağırlıkça %0.5'i oranında sodyum metoksit veya %1'i oranında sodyum hidroksit. Ayrıca alkolün su içermemesi gerektiği vurgulanmıştır. Bu koşullarda alkol olarak metanol seçilirse sıcaklık 60°C, etanol seçilirse 75°C, butanol seçilirse 114°C civarında tutularak bir saatlik reaksiyon sonucunda %96-98 oranlarında ester dönüşümünün elde edilebileceği sonucuna

varılmıştır. Çalışmada, ham ve rafine yağların metanol ile transesterifikasyonu arasındaki farklılıklar da incelenmiştir. Bu sonuçlara göre, serbest yağ asidi ve fosfor içeriği daha fazla olan ham yağla elde edilen ester dönüşümünün daha düşük olduğu ve maksimum dönüşüm için rafine yağın kullanılması gerekliliği vurgulanmıştır. Ancak, motorin olarak kullanımda zamkı giderilmiş ve filtre edilmiş ham yağların transesterifikasyon reaksiyonunun başlangıç hammaddesi olarak yeterli olabileceği belirtilmiştir [49].

Schwab ve arkadaşları, viskozite azaltma yöntemlerinden olan seyreltme, mikroemülsifikasyon, piroliz ve transesterifikasyon reaksiyonlarının koşullarını incelemişlerdir. Viskozitenin düşürülmesi için en uygun yöntem olarak transesterifikasyon reaksiyonu belirlenmiştir. Ayçiçek yağı ve metanol/etanol/butanol ile %0.5 sodyum metoksit varlığında alkollerin kaynama noktaları civarındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilen bir saatlik transesterifikasyon reaksiyonu sonucunda elde edilen üç esterin yakıt özellikleri belirlenmiş ve No.2 motorin yakıtının özellikleri ile karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, üç esterin yakıt özelliklerinin No.2 motorin yakıtının özelliklerine çok yakın olduğu belirlenmiştir. Ayrıca soya yağı metil-etil ve butil esterlerinin alevlenme noktası ve setan sayısının referans motorine göre daha yüksek, üst ısı değerlerinin ise daha düşük olduğu belirtilmiştir. Yalnız kinematik viskozitenin ASTM spesifikasyonlarına göre az da olsa biraz yüksek çıktığı sonucuna varılmıştır. Ayrıca, soya yağı metil-etil ve butil esterleri 200 saatlik EMA (Engine Manufacturers Association) testini de başarıyla geçmiştir [50].

Al-Widyan ve Al-Shyoukh, pek çok konuda motorine üstünlük sağlayan bitkisel yağların esterlerinin daha pahalı olması dezavantajını içerdiği düşüncesinden yola çıkarak atık palm yağının farklı koşullarda transesterifikasyonu üzerinde çalışmıştır. Bunun için farklı hidroklorik asit ve sülfürik asit konsantrasyonları ile farklı etanol fazlası oranlarında çalışmalar yürütülmüştür. Bu çalışma sonuçlarına göre, 1.5-2.25 M aralığındaki katalizör konsantrasyonlarında kısa zamanda düşük özgül ağırlık ester üretiminin mümkün olduğu, 2.25 M katalizör konsantrasyonunda sülfürik asit katalizörünün hidroklorik asit katalizörüne göre daha iyi sonuçlar verdiği belirlenmiştir. Optimum reaksiyon koşulları, %100 etanol fazlası ile 2.25 M sülfürik asit varlığında üç saatlik reaksiyon olarak belirlenmiştir [51].

Başka bir çalışmada ise, Al-Widyan ve çalışma arkadaşları atık bitkisel yağ etil esterinin motorine katkı olarak oluşturabileceği potansiyeli araştırmışlardır. Testler No.2 motorin ve etil esterin %100 oranı da dahil olmak üzere farklı karışım oranlarında yürütülmüştür. Bu çalışma sonuçlarına göre karışımların daha az spesifik yakıt tüketimi ile daha verimli yandığı belirlenmiştir. Ayrıca karışımların daha yüksek motor termal verimi, daha düşük CO ve yanmamış hidrokarbon emisyonu oluşturduğu belirtilmiştir. En iyi sonuçlar %100 etil ester ve 75:25 ester/motorin karışımı ile sağlanmıştır. Emisyon değerlerinin en iyi olduğu durum ise 50:50 oranındaki karışımdan elde edilmiştir [52].

Tashtoush ve arkadaşları kullanılmış palm yağı etil esterinin No.2 motorine göre yanma performansı ve emisyonlarını incelemişlerdir. Testler, hava/yakıt oranının 10:1'den 20:1'e kadar değiştiği ve iki ayrı enerji girdi değerinin olduğu koşullarda yürütülmüştür. Bu çalışma sonuçlarına göre düşük enerji hızlarında yanma verimi ve egzoz sıcaklığı göz önüne alındığında etil esterinin yanma performansının No.2 motorine göre daha üstün olduğu, yüksek enerji hızlarında ise motorinin daha düşük viskozite, düşük yoğunluk ve yüksek uçuculuğa sahip olması açısından daha elverişli olduğu belirtilmiştir. Emisyonlar değerlendirildiğinde ise, etil esterinin motorine olan üstünlüğü öne çıkmaktadır [53].

Peterson ve çalışma arkadaşları atık soya yağı ile etanolün transesterifikasyon reaksiyonunu araştırmışlardır. Atık soya yağı ile etanol transesterifikasyonunda optimum koşullar şu şekildedir: Alkol/yağ mol oranı 5.1:1, katalizör yağın ağırlıkça %1.3'ü oranında potasyum hidroksit, reaksiyon süresi iki saat. Elde edilen etil estere uygulanan performans testleri sonucunda atık soya yağı etil esterinin dizel motorlarda yakıt olarak kullanılabileceği belirlenmiştir. Genel olarak motorine oranla etil esterinin tork ve gücünün %5 az olduğu, yakıt tüketimini ise %7 arttırdığı sonucuna varılmıştır [54].

Puhan ve arkadaşları Hindistan ve çevresinde sıkça rastlanan bitkisel bir yağ olan Mahua yağını biyodizel yakıtının hammadde kaynağı olarak araştırmışlardır. Alkol olarak etanolün kullanıldığı transesterifikasyon reaksiyonunda alkol/yağ mol oranı 20:1, katalizör yağın ağırlıkça %5'i oranında sülfürik asit, sıcaklık 72°C, reaksiyon zamanı ise beş saat olarak belirlenmiştir. Elde edilen esterinin özellikleri No.2 motorin ile karşılaştırılmış ve yakın değerler olduğu belirlenmiştir. Karşılaştırma sonuçlarına göre, etil esterinin alevlenme noktası ve viskozitesinin No.2 motorine göre biraz daha yüksek,

üst ısıl değerinin ise biraz daha düşük olduğu belirlenmiş ve etil esterin motorine oranla karbondioksit emisyonlarını %58, hidrokarbon emisyonlarını %63, azot oksit emisyonlarını %12 oranlarında azalttığı belirtilmiştir. Bu çalışma sonucuna göre, Mahua yağı etil esterinin dizel motorlarında katkı maddesi olarak kullanılabilirliği belirlenmiştir [55].

Az bilinir ve az kullanılır bazı yağlar ve alkoller de esterlerin hammadde kaynaklarını oluşturabilmektedir. Bu amaçla Strele ve arkadaşları Baltık sardalya yağı ve Masstanol L alkolünü ayrı ayrı incelemişlerdir. Çalışmada Baltık sardalya yağının metil ve etil esterleri üretilmiş ve EN 14214 standartlarına göre değerlendirilmiştir. İncelenen özellikler arasında iyot değeri standartları sağlamadığı için sardalya yağına palm yağı gibi daha düşük iyot sayısına sahip bir yağ ilavesi gerekliliği sonucuna varılmıştır. Çalışmanın ikinci kısmında %60 oranında etanol ve %39.7 oranında izopropanol içeren ve bir sentetik benzin yan ürünü olan Masstanol L ve kolza yağı ile transesterifikasyon gerçekleştirilmiştir. Denemeler sonucunda çalışılan koşullarda sadece etanolün harcandığı ve buna bağlı olarak sadece etil ester üretildiği belirlenmiştir. Ayrıca ester dönüşümünün büyük ölçüde alkol fazlası oranına bağlı olduğu ve en iyi alkol/yağ mol oranının 7:1 olduğu belirtilmiştir [56].

Feuge ve Gros, yer fıstığı yağının etanol ile interesterifikasyon reaksiyonunu araştırmışlardır. Katalizör ve etanol konsantrasyonu ile sıcaklığın gliserin verimi üzerine etkileri incelenmiştir. Farklı katalizör ve alkol fazlası oranlarında 15. dakikada gliserin oluşumunda ani bir değişim görülmekte ve alkoliz 1-2 saat sonra tamamlanmaktadır. Alkol/yağ mol oranı 2:1 ve katalizör miktarı %0.4 olarak seçildiğinde gliserinin oluşması, alkolün karışması, oluşan çözeltinin türbülans oluşu ve türbülansın kayboluşu gibi tüm kademeler gözlemlenebilmiş, ancak mol oranı 1:1 seçildiğinde gliserin çözeltiden hiç ayrıştırılamamıştır. En fazla gliserin dönüşümü için optimum sıcaklık ise 50°C olarak belirlenmiştir. Zamana bağlı olarak reaksiyon ürünlerinin azalış ve artışı incelendiğinde ise etil ester, gliserin ve sabunun arttığı, etanol, mono-di ve trigliseritlerin azaldığı belirlenmiştir [57].

Kusy soya ve ayçiçek yağlarının transesterifikasyonu üzerinde çalışmıştır. Kullanılan alkolün %95.2 oranında etanol, %4.8 oranında benzen içerdiği belirtilmiştir. Katalizör

olarak ise yağın ağırlıkça %0.3-0.5 oranlarında sodyum metoksit ve sodyum etoksit denenmiştir. Sonuç olarak, katalizör miktarı ve reaksiyon sıcaklığını arttırmanın verimi çok etkilemediği, etanol fazlasının stokiometrik oranın 3-5 katına çıkarılması ile dönüşümde çok büyük farklar oluşmadığı, katalizör olarak sodyum metoksitin sodyum etoksitten daha etkili olduğu, işlem görmemiş soya ve ayçiçek yağları ile bile 50°C gibi düşük sıcaklıklarda 30-60 dakika gibi kısa sürelerde iyi dönüşümler elde edilebileceği belirlenmiştir. Ürünlerin 8 ay boyunca herhangi bir oksidasyon inhibitörü katılmaksızın bekletilmesi durumunda ise sadece çok az miktarda bir bozulma görülmüş ve herhangi bir ek çökelti durumu gözlemlenmemiştir [58].

Peterson ve arkadaşları, kolza yağı etil esterleri prosesi için optimum koşullar üzerinde çalışmışlardır. Buna göre, alkol/yağ mol oranı 5:1, katalizör miktarı ise yağın ağırlıkça %1.43'ü oranında potasyum hidroksit olarak belirlenmiştir. Katalizör olarak sodyumhidroksit yerine potasyumhidroksidin seçilmesinin nedeni olarak sodyumhidroksitin etanol içinde çözünmesi ve buna bağlı olarak reaksiyon sırasında istenmeyen bir jel ve emülsiyon oluşturma eğilimi ihtimali gösterilmiştir. Reaksiyon oda sıcaklığında altı saat gerçekleştirilmiştir. Dikkat edilmesi gereken hususlar arasında, yağın ve özellikle etanolün susuz olmasının gerekliliği belirtilmiştir. Bunun nedeni olarak suyun katalizörü etkileyerek konsantrasyonunu düşürmesi gösterilmiştir [59].

Kolza yağı etil esterleri üzerine yapılan bir başka çalışma da Korus ve çalışma arkadaşları tarafından yürütülmüştür. Bu çalışmaya göre kolza etil esterinin oluşması için uygun koşullar şu şekilde belirlenmiştir: Katalizör olarak %0.3-0.5 oranlarında sodyum metoksit veya %1.0 oranında potasyum hidroksit seçilmiş, bunlardan en iyi faz ayrışması sodyum metoksit ile gözlemlendiğinden sodyum metoksitin tercih edilmesi önerilmiştir. Alkol olarak kullanılan etanolün kesinlikle susuz olması gerektiği belirtilmiştir. Katalizörün potasyum hidroksit olarak seçilmesi durumunda %100 alkol fazlası, sodyum metoksit seçilmesi durumunda ise %50 alkol fazlası kullanılması gerektiği belirlenmiştir. Sıcaklığın dönüşüme pek bir etkisi olmadığı ancak reaksiyon zamanını kısalttığı belirtilmiş ve kazanılan zamanın getirisinin harcanan enerjiden daha düşük olacağı hesabından yola çıkılarak oda sıcaklığı seçilmiştir. Bu çalışmada optimum koşulların belirlenmesinin yanı sıra kolza yağı etil esterleri ile metil esterinin ekonomik açıdan uygulanabilirliği konusunda karşılaştırma yapılmıştır. Bu da verimlilik analizi yani

toplam maliyet ve gelirin eşitliği karşılaştırılarak yapılmıştır. Analizde, sıfır karda olan bir fabrikanın çalışması için gerekli olacak ürün satış değerleri belirlenmiştir. Çalışmada yıllık maliyet, hammaddenin maliyeti ve proses için gerekli tüm maliyetler olmak üzere ikiye ayrılmıştır. Tüm araştırmalardan çıkan sonuç yağın tüm maliyetlerde asıl rolü oynadığını yönünde olmuştur. Kolza yağı metil esterinin galon başına maliyeti 1.85\$, kolza yağı etil esterinin aynı katalizörle elde edilen maliyeti ise 2.08 \$ olarak belirlenmiş, katalizör cinsine göre bu değerin 2.39\$'a kadar çıkabileceği hesaplanmıştır [60].

Kolza yağının metanol ile transesterifikasyon reaksiyonunun optimum koşulları ise Karaosmanoğlu ve arkadaşları tarafından araştırılmıştır. Belirlenen reaksiyon koşulları şu şekildedir: Alkol/yağ mol oranı 6:1, katalizör miktarı yağın ağırlıkça %1.7'si oranında sodyum hidroksit, reaksiyon sıcaklığı 65°C ve reaksiyon zamanı 38 dakika. Saflaştırma prosedürünün uygulanması sonucunda %99.01 saflık derecesinde biyodizel elde edilmiştir. Elde edilen biyodizelin yakıt özellikleri belirlenmiş ve No.2 motorinin özelliklerine çok yakın olduğu belirlenmiştir. Elde edilen biyodizelin motorine göre üstün özellikleri yüksek alevlenme noktası, yüksek setan sayısı ve düşük kükürt içeriği olarak sayılabilmektedir [61]. Karaosmanoğlu'nun en önemli çalışmalarından biri de biyodizel üretimindeki saflaştırma adımıdaki çalışmasıdır. Saflaştırma için sıcak distile su ile yıkama, petrol eterinde çözerek ardından distile su ile yıkama ve sülfürik asit ile nötralizasyon adımları ayrı ayrı araştırılmıştır. En etkin yıkama metodu olarak 50°C'deki sıcak distile su ile yıkama seçilmiştir. Bu metodun uygulanması sonucunda elde edilen biyodizelin saflık derecesi %99 olarak belirlenmiştir [62].

Biyodizelin ticarileşmesi ve yaygınlaşması konusunda en büyük engellerden birinin yüksek hammadde maliyeti olması ve bazı Avrupa ülkeleri dışındaki ülkelerde devlet tarafından biyodizel için vergi muafiyetinin getirilmemesi sonucunda biyodizel fiyatlarının petrol kökenli motorin ile yarışamayacak kadar yüksek olması, biyodizelin yakıt dışı kullanımının da incelenmeye başlanması ile sonuçlanmıştır. Bu amaçla, Kulkarni ve arkadaşları esterlerin yağlayıcı katkı maddesi olarak kullanımını incelemişlerdir. Kanola yağının metanol, etanol ve farklı oranlardaki metanol:etanol karışımlarıyla gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonunun koşulları şu şekildedir: Alkol/yağ mol oranı 6:1, katalizör olarak kullanılan potasyum hidroksit miktarı yağın ağırlıkça %1'i. Etanol ile gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonunda sıcaklık

70°C olarak belirlenmiş ve yağın etanol ile reaksiyonunun metanol ile reaksiyonuna göre daha uzun zaman almasından yola çıkılarak tam dönüşüm olması için reaksiyon süresi iki saat tutulmuştur. Sonuç olarak alkol karışımlarının kullanılması durumunda transesterifikasyon reaksiyonunun hızının arttığı belirlenmiştir. Bunun nedeni olarak etanolün yağ içinde çözünürlüğünün yüksek olması ve metanolle gerçekleşen reaksiyonların hızı artırması özelliklerinin her ikisinin de kullanılmış olması gösterilmiştir. Ester ve ester karışımlarının asit değeri, viskozite, yoğunluk, bulutlanma ve akma noktaları gibi özelliklerinin ASTM standartlarına uygunluğu tesbit edilmiş ve No.2 motorinin özelliklerine de yakın olduğu belirlenmiştir. Kanola yağı etil ve metil esterleri kendi arasında karşılaştırıldığında ise varılan sonuçlar kanola yağı etil esterinin viskozitesinin kanola yağı metil esterinin viskozitesinden yüksek ayrıca bulanıklık noktası, akma noktası ve yoğunluk değerlerinin kanola etil esterinde daha düşük olduğu yönündedir. Yağlayıcılık özelliği değerlendirildiğinde ise, etil esterin daha üstün bir yağlayıcı katkı maddesi olarak kullanılabileceği görülmüştür. Etil esteri, etil-metil ester karışımları ve bundan sonra da metil ester takip etmektedir [63].

Klopfenstein yağ asidi bileşiminin yağdan yağa değiştiği düşüncesinden hareket ederek oleik asit, linoleik asit ve linolenik asit gibi alışılmış yağ asitlerini içeren esterlerden hangilerinin biyodizel yakıtında kullanımı için uygun olacağını belirlemeye çalışmıştır. Bu çalışma sonuçlarına göre, yüksek oranlarda oleik asit veya kısa zincirli doymuş asit içeren bitkisel yağlar ile etil ester eldesi sonucunda başarı ile alternatif motorin elde edilebileceği belirlenmiş ve bunların uzun süreli motor testlerinde de denenmesi gerekliliği belirtilmiştir. Ayrıca bu çalışmada elde edilen etil esterlerin, diğer esterlere göre daha yüksek termal verime sahip olduğu belirlenmiştir [64].

Tashtoush ve çalışma arkadaşları atık hayvansal yağlardan maksimum ester dönüşümü ve minimum viskozite eldesi için optimum koşulları araştırmış ve etanol ile metanol kullanımı sonucunda oluşacak farklılıklarından söz etmişlerdir. Çalışmada söz konusu atık hayvansal yağlar olduğu için bazik katalizörler yerine asidik katalizörler tercih edilmiştir. Bunun nedeni atık yağların genelde %10-15 oranında serbest yağ asidi içermesi ve bazik katalizörlerin bu koşullarda etkinliğini kaybetmesi olarak açıklanmıştır. Bu yüzden kullanılacak katalizör 2.25 M sülfürik asit olarak belirlenmiştir. Bunun yanı sıra kütle dönüşümü ve viskozite değerleri incelenerek alkol cinsi seçilmiştir. Kütle dönüşümünün

zaman ve sıcaklık faktörlerinden etkilenmezken etanol kullanılması durumunda artan alkol fazlası oranına bağlı olarak azaldığı tespit edilmiştir. Bu durum artan alkol fazlasına bağlı olarak tersinir reaksiyonların artması ile açıklanmıştır. En uygun alkol fazlası oranı %100 olarak belirlenmiştir. Viskoziteler incelendiğinde ise, etil esterin viskozitesinin metil esterin viskozitesinden daha düşük olduğu görülmüştür. Buna bağlı olarak yüksek dönüşüm ve düşük viskozite vermesi açısından etanol metanole göre daha üstün olarak belirlenmiştir. Sıcaklığın dönüşüme çok etki etmediği belirlendiyse de reaksiyon süresini iki saate indirebilmek için reaksiyon sıcaklığı da 50°C olarak kabul edilmiştir. Yapılan yakıt testleri ile belirtilmiş koşullarda elde edilen etil esterin özelliklerinin No.2 motorinin yakıt özelliklerine çok yakın olduğu tespit edilmiştir [65].

Peterson ve arkadaşları kanola, kolza, soya ve don yağının metanol ve etanol ile transesterifikasyon reaksiyonlarını gerçekleştirerek elde edilen metil ester ve etil esterlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini karşılaştırmışlardır. Metanol ile transesterifikasyon reaksiyonunda optimum koşullar 6:1 alkol/yağ mol oranı, yağın ağırlıkça %1.1'i oranında potasyum hidroksit, etanol ile transesterifikasyon reaksiyonunda optimum koşullar ise 5.1:1 alkol/yağ mol oranı, yağın ağırlıkça %1.3'ü oranında potasyum hidroksit olarak belirlenmiş ve reaksiyon iki saat sonunda durdurulmuştur. Elde edilen esterler karşılaştırıldığında, genel olarak etil esterin fiziksel ve kimyasal özellikleri ile performansının metil estere benzediği görülmüştür. Etil ve metil esterlerin ısıl değerlerinin aynı, etil esterin viskozitesinin metil estere göre biraz fazla olup bulutlanma ve akma noktalarının biraz düşük olduğu belirlenmiştir. Motor testleri, metil esterlerin etil esterlere göre biraz daha fazla güç ve tork üretebildiğini göstermiştir. Yakıt tüketimlerinin her iki ester için aynı olduğu belirlenmiştir. Etil esterlerin metil esterlere göre olan üstünlükleri arasında düşük duman opaklığı, düşük egzoz sıcaklığı ve düşük akma noktası sayılabilmektedir. Etil esterlerin enjektör koklaşmasına olan eğiliminin ve gliserin içeriğinin metil esterlere oranla biraz daha fazla olduğu belirlenmiştir. Elde edilen bütün esterler referans motorin ile karşılaştırıldığında ise esterlerin üst ısıl değerlerinin referans motorine göre daha düşük, viskozitelerinin ise daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Esterlerin tork ve güç üretiminin No.2 motorine yakın değerlere sahip olup, esterlerin molekül ağırlığının azalmasına bağlı olarak düşebileceğinden bahsedilmiştir. Esterlerin kükürt içeriğinin No.2 motorine göre çok

düşük bir değere sahip olduğu, bulutlanma ve akma noktalarının daha yüksek olduğu belirtilmiştir. Bulutlanma ve akma noktaları değerleri esterlerin kendi aralarında karşılaştırıldığında en düşük değerlere kolza metil ve kolza etil esterlerinin sahip olduğu belirlenmiştir [66].

Metil ester ve etil esterlerin kendi aralarında ve No.2 motorin ile karşılaştırıldığı başka bir çalışma ise Clark ve arkadaşları tarafından yürütülmüştür. Bu amaçla, öncelikle soya yağı etil esteri ve soya yağı metil esteri uygun koşullarda üretilmiştir. Her ikisi ester de viskozitesi No.2 motorinin viskozitesine yakın olarak belirlenmiş, esterlerin motorine oranla zatk oluşumuna karşı daha hassas ve elverişli olduğundan söz edilmiştir. Esterlerin setan sayısı No.2 motorinin setan sayısından daha yüksek olarak belirlenmiş, esterler kendi aralarında karşılaştırıldığında ise soya yağı etil esterinin setan sayısının metil esterinin setan sayısından daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Depolama ve taşıma açısından önem teşkil eden alevlenme noktasının esterler için motorine göre daha yüksek olduğu belirtilmiştir. Etil ester ve No.2 motorinin egzoz sıcaklıkları arasında fark bulunmamakla beraber, metil esterinin daha yüksek egzoz sıcaklığına sahip olduğu gösterilmiştir. Genel olarak, her iki ester de No.2 motorine yakın performans özellikleri gösterdiği sonucuna varılmıştır. Oluşan küçük farklılıklar ise ısı değerlerinin farklı olmasından kaynaklanan bir sonuç olarak açıklanmıştır. Emisyonlar açısından değerlendirilme yapıldığında, üç yakıt arasında çok büyük farklar bulunmamakla beraber esterlerin No.2 motorine göre daha az hidrokarbon, daha fazla NO_x ürettiği ve etil esterinin NO_x üretiminin metil esterinin NO_x üretimine göre daha az olduğu sonucuna varılmıştır. Üç yakıt için de herhangi bir motor aşınması sözkonusu olmamış, oluşan tortular arasında miktar açısından olmasa da renk ve sertlik açısından farklılıklar gözlemlenmiştir. Bu çalışma sonucunda tüm sonuçlar değerlendirilerek soya yağı etil ve metil esterlerinin alternatif yakıt olarak kullanılabileceği ancak filtre sıkışması ve depolama konusunda sorunlara neden olabilecek zatk oluşumu probleminin çözülmesi gerekliliği sonucuna varılmıştır [67].

Aksoy ve çalışma arkadaşları, içecek ve fermentasyon endüstrilerinin yan ürünü olarak geri elde edilen kuru üzüm tohumlarından elde edilen Türkiye için geniş hammadde potansiyelinin alternatif motorin yakıtı eldesinde kullanımını incelenmektedir. Belirlenen reaksiyon koşulları şu şekildedir: Alkol/yağ mol oranı 6:1, ağırlıkça yağın %2'si oranında

sodyum hidroksit katalizörü, reaksiyon sıcaklığı alkollerin kaynama noktası civarında, reaksiyon süresi iki saat. Bu koşullarda, %99.9 saflıkta metanol ile kuru üzüm tohumlarından elde edilen yağın reaksiyonu sonucunda %98 ester dönüşümü sağlanırken %95 saflıkta endüstriyel etanol ile reaksiyon sonucunda %60 ester dönüşümü sağlanmıştır. Aradaki bu büyük farkın nedeni olarak kullanılan etanolün nem içeriğinin yüksek olması gösterilmiştir. Bunun yanı sıra, motorine hacmen %20 metilester ve %10 etil ester ayrı ayrı katılarak gözlemlenmiştir. Esterlerin viskozitesi motorinin viskozitesine oranla daha yüksek olduğundan esterlerin katkı maddesi olarak kullanımının uygun olduğuna karar verilmiş ve iki ester arasından etil ester ile elde edilen karışımın alevlenme noktası daha yüksek olduğundan etil ester tercih edilmiştir [68].

Çeşitli yağ asidi etil esterleri için yakıt özellikleri karşılaştırmalı olarak Tablo 2.11’de gösterilmektedir [37].

Tablo 2.11: Çeşitli Yağ Asidi Etil Esterlerinin Bazı Yakıt Özellikleri [37].

Özellikler	Cynara Cardunculus Yağı Etil Esteri	Hint Tohumu Yağı Etil Esteri	Mısır Yağı Etil Esteri	Palm Yağı Etil Esteri	Ayçiçek Yağı Etil Esteri	Keten Tohumu Yağı Etil Esteri	Hardal Yağı Etil Esteri	Yerfıstığı Yağı Etil Esteri	Düşük Erüsik Asit İçeren Kolza Yağı Etil Esteri	Palm Çekirdeği Yağı Etil Esteri
Yoğunluk, kg/m ³	870	906	865	868	876	884	875	906	869	-
Viskozite, 40°C, cSt	3.43	14.1	5.2	4.67	4.55- 4.90	-	5.68	5.1	6.17-6.42	-
Bulutlanma Noktası, °C	-3.0	-	-	8-16	-1	-2	-19	-	-2,-1	12
Akma Noktası, °C	-6.0	-	-	6-10	-8, -5	-6	-20	-	-10,-6	18
Setan Sayısı	-	-	-	56.2	-	43.4	56.1	-	59,65	-
Setan İndeksi	49.1	-	-	53	49	-	-	-	-	-

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu bölümde, aşağıda sıralanan başlıklar altında yürütülen deneysel çalışma sunulmaktadır:

- Kanola yağının karakterizasyonu
- Laboratuvar ölçeğinde kanola etil esteri üretimi
- Alternatif motorinlerin yakıt özelliklerinin belirlenmesi
- Kanola etil esteri ve alternatif motorinler için yağlayıcılık özelliğinin belirlenmesi

3.1 Kanola Yağının Karakterizasyonu

Kanola yağının özellikleri standart yöntemler ile VİTSAN Gözetim Mümessillik ve Ticaret A.Ş.'de belirlenmiştir. Kanola yağının yağ asidi bileşimini belirlemek için, Hewlett-Packard 5890 II (Hewlett Packard, Walgton, Almanya) cihazı kullanılarak, AOCS Ce 1-62 metotuna göre BF₃ – Metanol kompleksi ile yağın metil esteri hazırlanıp oluşan metil ester karışımı gaz kromatografisi analizi için cihaza verilmiş ve yağ asidi bileşimi belirlenmiştir. Gaz kromatografisi koşulları Tablo 3.1’de, kanola yağının özellikleri ise, Tablo 3.2’de verilmektedir.

3.2 Laboratuvar Ölçeğinde Kanola Etil Esteri Üretimi

3.2.1 Kimyasal Maddeler ve Yöntemler

Kanola yağının transesterifikasyon reaksiyonu alkol olarak etanol, katalizör olarak sodyum hidroksit kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmada kullanılan rafine kanola yağı Tekirdağ Önder Çiftçi Danışma Derneği’nden, etanol TARKİM’den, motorin ise

Tablo 3.1: Gaz Kromatografi Analiz Koşulları

Dedektör tipi Dedektör sıcaklığı (°C)	FID(Alev iyonizasyon dedektörü) 280
Enjektör tipi Enjektör sıcaklığı (°C)	Dağıtımali 250
Gaz hızları (mL/dak) Taşıyıcı gaz (N ₂) Hidrojen Hava Dağıtma oranı	4.5 30 400 88:1
Fırın sıcaklığı (°C)	170 (5 dak) 170-275 (10 °C/dak) 275 (10 dak)
Kolon tipi	Kapiler kolon Ultra 1(25 m × 0,32 mm, 0,52 µm kalınlığında %100 dimetil polisiloksan)

Tablo 3.2: Kanola Yağının Özellikleri

Özellikler	Kanola Yağı
Yoğunluk , 15°C, kg/m ³	920.1
Asit Değeri, mg KOH/g	0.34
İyot Değeri, g I/100 g	113
Sabunlaşma Değeri, mg KOH/g	95.1
Sabunlaşmayan Madde İçeriği, Ağır. %'si	0.73
Tortu İçeriği, Ağır. %'si	0.0005
Su İçeriği, Ağır. %'si	0.025
Kükürt İçeriği, ppm	48
Yağ Asidi Bileşimi, Ağır. %'si	
Palmitik Asit C _{16:0}	0.25
Palmitoleik Asit C _{16:1}	0.08
Stearik Asit C _{18:0}	1.95
Oleik Asit C _{18:1}	62.13
Linoleik Asit C _{18:2}	21.76
Linolenik Asit C _{18:3}	9.25
Eikosenoik C _{20:1}	1.92
Eikosedineoik C _{20:2}	0.13
Erusik Asit C _{22:1}	2.19
Diğerleri	0.34
Yağın Ortalama Molekül Ağırlığı, kg/mol kg	889.4

Petrol Ofisi A.Ş.'den (POAŞ) temin edilmiştir. Kullanılan diğer kimyasallar ise analitik saflıkta olup Merck firması ürünüdür.

Transesterifikasyon reaksiyonlarının gerçekleştirilmesi için özel ısıtıcılı manyetik karıştırıcı ile ± 1 °C hassasiyetiyle kontrol edilen su banyosu içine yerleştirilmiş, 250 ml hacimli, üç boyunlu cam balon kullanılmıştır. Geri soğutucunun kullanıldığı deneylerde karıştırma hızı 1000 devir/dakika olmak üzere sabit tutulmuştur. Belirlenen miktardaki yağ, cam balona alınarak reaksiyon sıcaklığına kadar ısıtılmıştır. Belirlenmiş miktardaki etanol içerisinde çözünmüş sodyum hidroksit, reaksiyon ortamına ilave edilmiştir. Önceden hazırlanan ve içerisinde distile su bulunan tüplere belirli zaman aralıklarında numuneler alınmış ve bu tüpler tuz-buz karışımı içerisinde bekletilerek soğutulmuştur. Numune tüplerinde oluşan üst faz alınarak gaz kromatografisi için gerekli olan numuneler hazırlanmıştır. Numunelerin hazırlanması ve analizi TS EN 14103 standartına göre yapılmıştır [69]. Numune şişelerine üst fazdan alınan 250 mg numune üzerine 5 mL metil heptadekonat çözeltisi ilave edilerek, ester örnekleri hazırlanmış ve kanola yağının kanola etil estere dönüşüm yüzdeleri Hewlett-Packard 5890 II cihazı kullanılarak VİTSAN'da belirlenmiştir. Gaz kromatografisi çalışma koşulları Tablo 3.3'de verilmektedir.

Tablo 3.3: Gaz Kromatografi Çalışma Koşulları

Dedektör tipi Dedektör sıcaklığı (°C)	FID(Alev iyonizasyon dedektörü) 250
Enjektör tipi Enjektör sıcaklığı (°C) Dağıtma hızı (mL/dak)	Dağıtmalı 250 20-100
Taşıyıcı gaz Gaz Hızı (mL/dak) Basınç (kPa)	He 1-2 30-100
Fırın sıcaklığı (°C)	200 °C
Kolon tipi	Kapiler kolon (30 m × 0.32 mm, 0.25 µm kalınlığında %100 polietilen glikol)

3.2.2 Transesterifikasyon Reaksiyonu Koşullarının Belirlenmesi

Transesterifikasyon reaksiyonu başlangıç koşulları için, Kulkarni ve arkadaşlarının çalışması temel alınarak başlangıç koşulları:

- Yağ/alkol mol oranı : 1:6
- Reaksiyon sıcaklığı : $70 \pm 1^\circ\text{C}$
- Katalizör miktarı : Yağın ağırlıkça %1'i oranında NaOH
- Reaksiyon süresi : 2 saat olarak seçilmiştir [61].

Kanola yağının transesterifikasyon reaksiyonunda, katalizör miktarı değişiminin etkisini incelemek için yağın ağırlıkça %0.1, %0.2, %0.5 ve %1 oranlarında katalizör ve sıcaklık değişiminin etkisini incelemek için 70°C , 60°C ve 50°C denenmiş ve kanola yağı etil esteri üretim koşulları saptanmıştır.

3.2.3 Kanola Etil Esteri Üretimi

Bölüm 3.2.2'de belirlenen koşullarda kanola etil esteri üretilmiş ve ester ürün rafine edilmiştir. Laboratuvar ölçeğinde rafinasyon için Karaosmanoğlu ve arkadaşlarının çalışması esas alınmıştır [62]. Transesterifikasyon reaksiyonu sonrasında elde edilen ürün karışımı, oda sıcaklığına getirilerek bir gece ayırma hunisinde bekletilmiş ve gliserin ile ester fazı ayrıştırılmıştır. Elde edilen ester fazı, 50°C 'deki distile su ile 1:1 oranında, atılan su fazı berrak olana kadar yıkanmıştır. Kurutma işlemi için ester fazı ağırlığının %25'i kadar Na_2SO_4 kullanılmıştır. Ester ağırlığının %25'i oranında tartılıp kızdırılan Na_2SO_4 estere ilave edilerek bir gece bekletilmiş, filtrasyon ile ester fazı Na_2SO_4 'ten ayrılmış ve rafine kanola yağı etil esteri elde edilmiştir.

3.3 Alternatif Motorinlerin Yakıt Özelliklerinin Belirlenmesi

Motorin ve alternatif motorin olarak seçilen yakıtlar ve adlandırmaları Tablo 3.4’te verilmektedir.

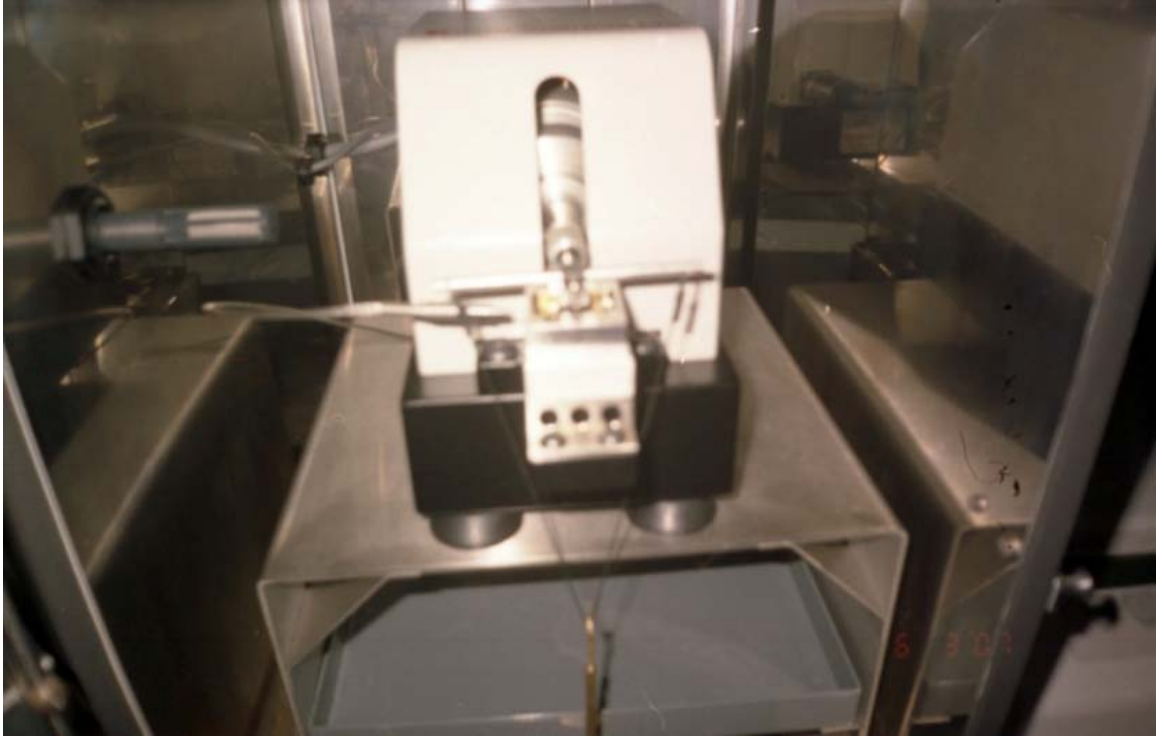
Tablo 3.4: Motorin ve Alternatif Motorin Olarak Seçilen Yakıtlar Ve Adlandırmaları

Yakıtlar	Adlandırma
Motorin	M
Kanola Yağı Etil Esteri	KEE
Hacmen %2 oranında kanola yağı etil esterli katkı motorin	KEE2
Hacmen %5 oranında kanola yağı etil esterli katkı motorin	KEE5
Yakıt alkolü	ET
Hacmen %2 oranında etanol katkı motorin	ET2
Hacmen %5 oranında etanol katkı motorin	ET5

Motorin için TS 3082 (EN 590), kanola etil esterli için TS EN 14214 biyodizel standardı, yakıt alkolü için ASTM D 4806-06c, hacmen %2 oranında kanola yağı etil esterli katkı motorin, hacmen %5 oranında kanola yağı etil esterli katkı motorin ile hacmen %2 oranında etanol katkı motorin ve hacmen %5 oranında etanol katkı motorin için ise TS 3082 (EN 590) standartlarına göre VİTSAN’da yakıt özellikleri belirlenmiştir [35, 36, 70].

3.4 Kanola Etil Esterli ve Alternatif Motorinler İçin Yağlayıcılık Özelliğinin Belirlenmesi

Yağlayıcılık özelliği TS EN ISO 12156-1/Mart 2002 standardı esas alınarak TÜPRAŞ Kırıkkale Rafineri Laboratuvarı’nda yüksek frekanslı ileri-geri hareket düzeneği kullanılarak belirlenmiştir. Deney düzeneği Şekil 4.1’de gösterilmektedir.



Şekil 3.1: Yüksek Frekanslı İleri-Geri Hareket Düzeneği (TS EN ISO 12156-1).

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde, deneysel çalışma sonuçları aşağıda sıralanan başlıklar altında sunulmaktadır:

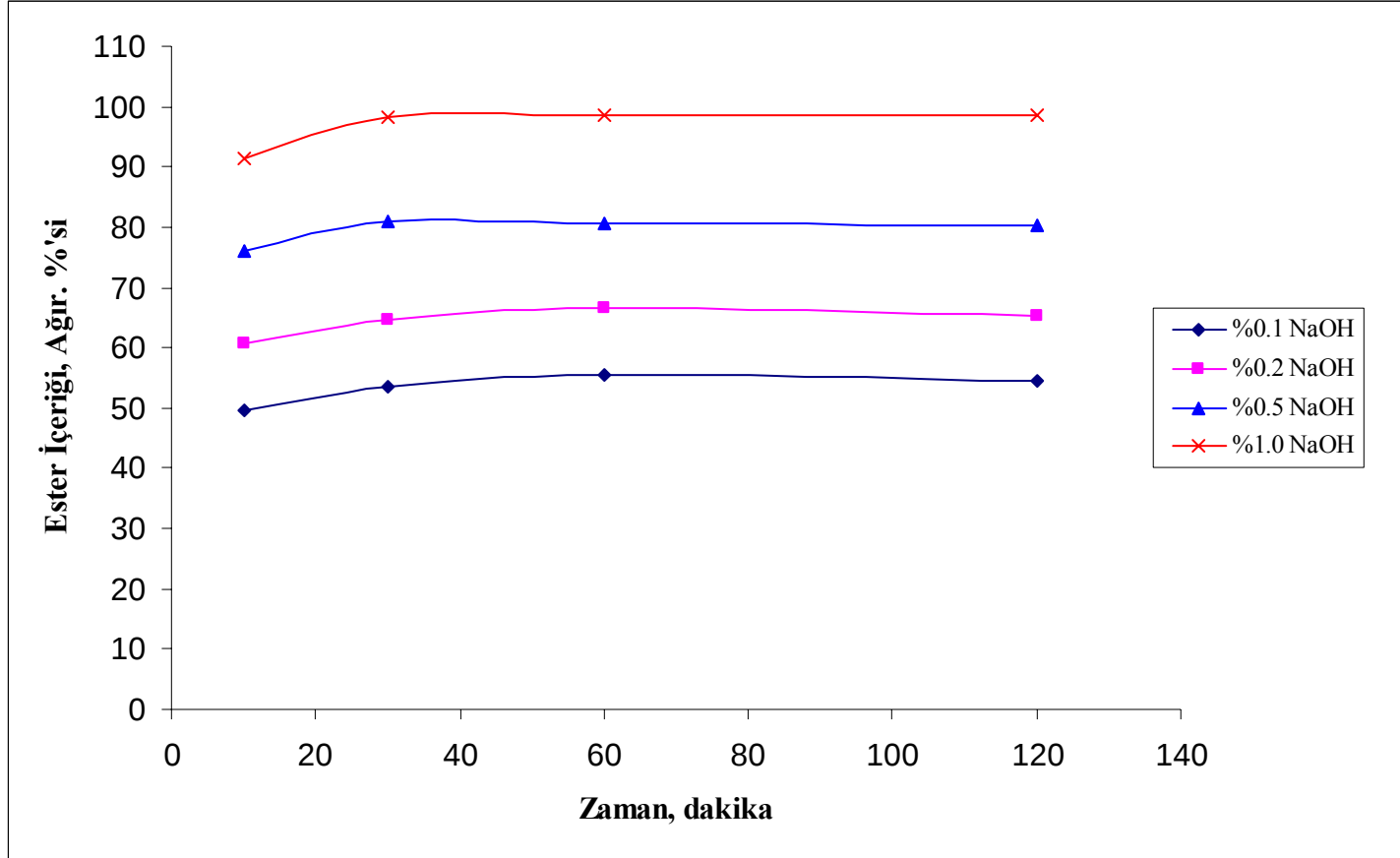
- Laboratuvar ölçeğinde kanola etil esteri üretimi
- Alternatif motorinlerin yakıt özelliklerinin belirlenmesi
- Kanola etil esteri ve alternatif motorinler için yağlayıcılık özelliğinin belirlenmesi

4.1 Laboratuvar Ölçeğinde Kanola Etil Esteri Üretimi

Transesterifikasyon reaksiyonu başlangıç koşulları Bölüm 3.2.2’de de belirtildiği gibi şu şekilde seçilmiştir:

- Yağ/alkol mol oranı : 1:6
- Reaksiyon sıcaklığı : $70 \pm 1^\circ\text{C}$
- Katalizör miktarı : Yağın ağırlıkça %1’i oranında NaOH
- Reaksiyon süresi : 2 saat

Laboratuvar ölçeğinde %0.1, %0.2, %0.5 ve %1 oranlarında NaOH kullanımında elde edilen ürün bileşiminin zamana bağlı olarak kanola yağı etil esteri içeriği Şekil 4.1’de sunulmaktadır. Katalizör miktarı %1 olarak seçildiğinde, ester içeriği 10 dakika sonunda %91.4 iken 30 dakikada %98.3’e ulaşmış ve 60 dakika sonunda %98.5 olmuştur. 2 saat sonunda da bu değer sabit kalmıştır. Katalizör değişimin etkisini belirlemek için diğer reaksiyon parametreleri yağ/alkol mol oranı 1:6, reaksiyon sıcaklığı $70 \pm 1^\circ\text{C}$, reaksiyon süresi 2 saat olmak üzere sabit tutularak bir sonraki adımda %0.5 oranında NaOH seçilmiştir. %0.5 oranındaki katalizör miktarı ester içeriğini 60 dakika içerisinde %80.6’ya çıkartmıştır. 60 dakikadan sonra ester içeriğinin sabit kaldığı gözlemlenmiştir.



Şekil 4.1: Katalizör Miktarı Değişiminin Zamana Bağlı Olarak Reaksiyon Ürünü Ester İçeriğine Etkisi
Sıcaklık : $70 \pm 1^\circ\text{C}$, Yağ/Alkol Mol Oranı : 1:6, Reaksiyon Zamanı : 2 saat

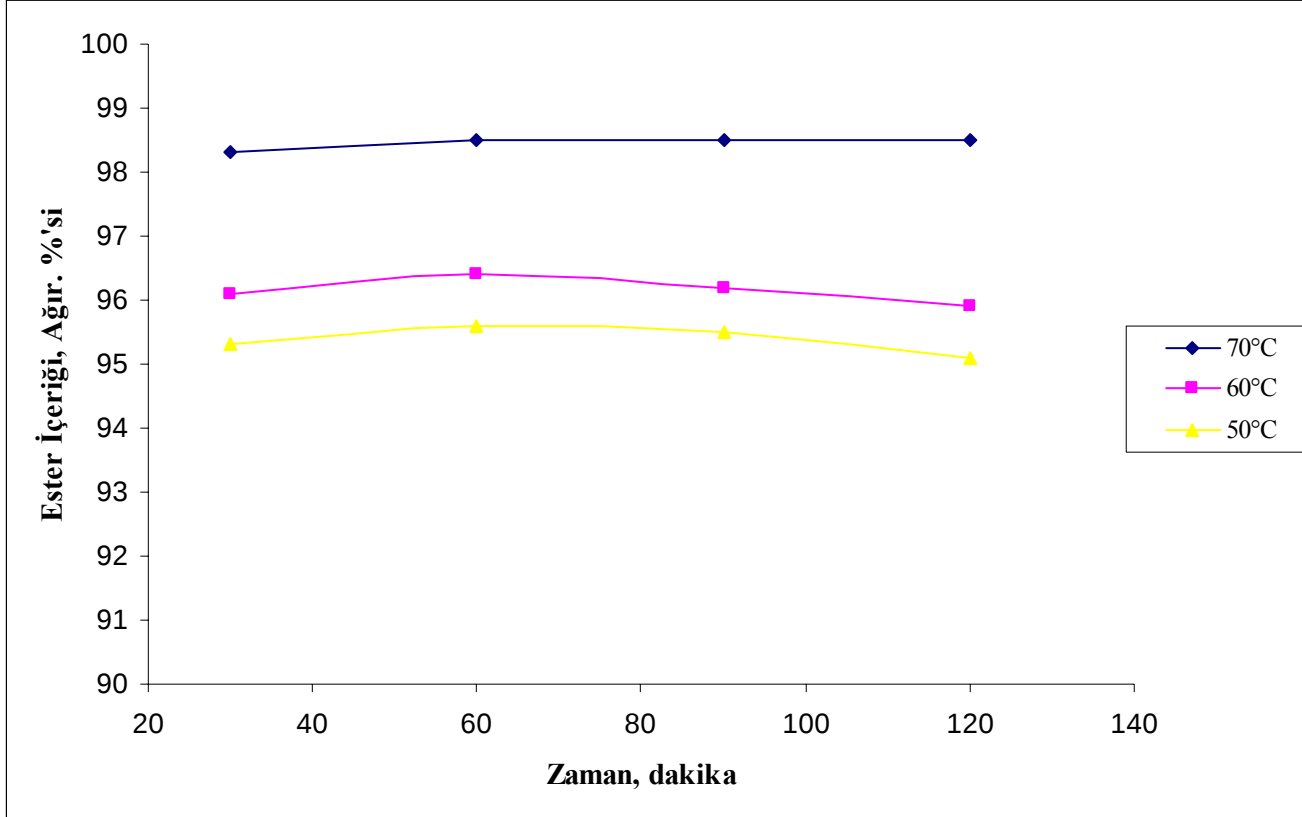
%0.2 NaOH ile gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonu sonucunda 60 dakika sonra ester içeriği %66.61 olarak belirlenmiş ve reaksiyon sabitlenmiştir. %0.1 oranındaki katalizör miktarı ester içeriğini 60 dakika içerisinde %55.42'ye çıkartmış ve ester içeriğinin yine sabitlendiği gözlemlenmiştir.

Katalizör miktarı üzerinde yapılan çalışmalar sonucunda katalizör miktarı %1 olarak belirlenmiş ve bundan sonraki deneylerde sabit tutulmuştur. Yağ/alkol mol oranı ve reaksiyon süresi de 1:6 ve 2 saat olmak üzere sabit tutulan diğer reaksiyon parametreleri arasında belirlenmiştir. Bu koşullarda sıcaklığın elde edilen ester içeriğine etkisi belirlenmiştir. Bunun için 70°C, 60°C ve 50°C olmak üzere üç ayrı sıcaklık değeri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.2'de sunulmaktadır. Sonuçlara göre, 70 °C'de 60 dakika sonunda %98.5 oranında ester içeriği elde edilmiş ve bu değer 2 saat sonunda sabit kalmıştır. Sıcaklığın ester içeriği üzerine etkisini incelemek için 60°C'de gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda 60 dakika sonucunda %96.4, 50°C'de gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda ise %95.6 ester içeriğine ulaşılmış ve ester içerikleri hemen hemen sabit kalmıştır. Denenen koşullar arasında istenen ester içeriğine 70°C'de erişildiği için uygun sıcaklık olarak 70°C seçilmiştir. 1 saat sonunda elde edilen ester içeriği, 2 saat sonunda elde edilen ester içeriğiyle hemen hemen aynı olduğundan reaksiyon süresinin 1 saat tutulması yeterli görülmüştür.

Denenen transesterifikasyon koşulları sonrasında, kanola yağı etil esteri üretimi için reaksiyon koşulları aşağıdaki gibi belirlenmiştir:

- Yağ/alkol mol oranı : 1:6
- Reaksiyon sıcaklığı : $70 \pm 1^{\circ}\text{C}$
- Katalizör miktarı : Yağın ağırlıkça %1'i oranında NaOH
- Reaksiyon süresi : 1 saat

Bu koşullarda Bölüm 3.2.3'de ayrıntısı verilen rafinasyon işlemi yürütülerek kanola yağı etil esteri üretilmiştir.



Şekil 4.2: Sıcaklık Değişiminin Zamana Bağlı Olarak Reaksiyon Ürünü Ester İçeriğine Etkisi
Yağ/Alkol Mol Oranı : 1:6, Katalizör Miktarı : %1, Reaksiyon Zamanı : 2 Saat

4.2 Alternatif Motorinlerin Yakıt Özelliklerinin Belirlenmesi

KEE'nin bileşimi Tablo 4.1'de ayrıntılı olarak verilmektedir. Buna göre ester bileşiminde en çok %54.05 oran ile oleik asit ve %18.08 oran ile linoleik asit bulunmaktadır. TS EN 14214 standardına göre üst sınır değeri %12 olarak belirlenmiş olan linolenik asit içeriği KEE için %9 olup standart sınırları içinde kalmaktadır.

Tablo 4.1: Kanola Yağı Etil Ester Bileşimi

Yağ Asitleri		Bileşim, Ağır. %'si
Miristik Asit	C14:0	0.10
Palmitik Asit	C16:0	3.73
Palmitoleik Asit	C16:1	0.22
Stearik Asit	C18:0	1.75
Oleik Asit	C18:1	54.05
Linoleik Asit	C18:2	18.08
Linolenik Asit	C18:3	9.00
Arişidik Asit	C20:0	0.6
Gadoleik Asit	C20:1	1.21
Behenik Asit	C22:0	0.33
Erüsik Asit	C22:1	0.05
Lignoserik Asit	C24:0	0.15
Nervonik Asit	C24:1	0.21

KEE'nin yakıt özellikleri ise TS EN 14214 standardı ile karşılaştırmalı olarak Tablo 4.2'de sunulmaktadır. Etil esterin içerdiği monogliserit, digliserit, trigliserit, serbest gliserin, toplam gliserin yüzdeleri sırasıyla 0.76, 0.18, 0.015, <0.01, 0.22 olup tüm değerler TS EN 14214 standart değerlerine uygundur. Aynı şekilde asit indisi 0.44, iyot indisi 102 olup standart değerler içinde kalmaktadır.

TS EN 14214 standardına göre, biyodizelin su içeriği en çok 500 ppm olmalıdır. KEE için su içeriği 304.4 ppm olduğundan bu özelliği açısından da standarda uygunluk göstermektedir. KEE'nin 15 °C'deki yoğunluğu 878.9, 40°C'deki kinematik viskozitesi

4.885 olup standarda uygun diğer özellikleri arasında yerini almıştır. Bakır korozyon testinde de 1A grubuna ait olup, TS EN 14214 standardını sağlamıştır.

TS EN 14214 standardına göre en çok 0.3 değerini alabilen karbon bakiyesi ise kanola yağı etil esteri için 0.16 değerindedir.

Biyodizelin en önemli özelliklerinden biri olan yüksek alevlenme noktası kanola etil esteri için 185°C değerindedir. TS EN 14214'e göre alevlenme noktası en az 120°C olmalıdır. KEE'nin yüksek alevlenme noktası taşıma ve depolama açısından avantaj sağlayacaktır.

KEE için TS EN 14214 standardına uyan diğer özelliklerini toplam kirlilik, sülfate kül içeriği, fosfor içeriği, Grup I Metaller (Na ve K), Grup II Metaller (Ca ve Mg) olarak saymak mümkündür. Biyodizel için önemli özelliklerden biri olan soğukta tıkanma noktası değeri kanola etil ester için -8°C olarak tespit edilmiştir. TS EN 14214 standardına göre bu değer yaz için uygun bir değerdir. Kış kullanımı için ise katkı maddesi eklenmesi yararlı olabilecektir.

KEE'nin kükürt değeri incelendiğinde, 46 ppm olarak belirlenmiş ve standartların üstünde olduğu tespit edilmiştir. Çünkü Tablo 3.2'de de görüldüğü gibi, kanola yağı 48 ppm kükürt içermektedir.

Tablo 4.2: Kanola Yağı Etil Esterinin Yakıt Özellikleri

ÖZELLİKLER	TS EN 14214 Oto Biyodizel	KEE
Yoğunluk, 15 °C, kg/m ³	860-900	878.9
Kinematik Viskozite, 40 °C, cSt	3.5-5.0	4.885
Alevlenme Noktası, °C, En Az	120	185
Soğukta Filtre Tıkanma Noktası, °C, En Çok Yaz : 1 Mart-14 Nisan; 15 Nisan-30 Eylül Kış : 1 Ekim-15 Kasım; 16 Kasım-28 Şubat	-10; 0 -10; -20	-8
Karbon Bakiye, Ağır.%'si, En Çok	0.3	0.16
Bakır Korozyon Testi, En Az	No:1	1A
Oksidasyon Stabilitesi, 110 °C, saat, En Az	6	6
Setan Sayısı, En Az	51	-
Asit İndisi, mg KOH/g, En Çok	0.5	0.44
İyod İndisi, En Çok	120	102
Ester İçeriği, Ağır.%'si, En Az	96.5	97.31
Kükürt İçeriği, mg/kg, En Çok	10	46
Su İçeriği, mg/kg, En Çok	500	304.4
Toplam Kirlilik, mg/kg, En Çok	24	12
Sülfate Kül İçeriği, Ağır.%'si, En Çok	0.02	0.0036
Serbest Gliserin İçeriği, Ağır.%'si, En Çok	0.02	<0.01
Toplam Gliserin İçeriği, Ağır.%'si, En Çok	0.25	0.22
Fosfor İçeriği, mg/kg, En Çok	10	<1
Metanol İçeriği, Ağır.%'si, En Çok	0.2	-
Trigliserid İçeriği, Ağır.%'si, En Çok	0.2	0.015
Digliserid İçeriği, Ağır.%'si, En Çok	0.2	0.18
Monogliserid İçeriği, Ağır.%'si, En Çok	0.8	0.76
Grup I Metaller (Na+K), mg/kg, En Çok	5	4.1
Grup II Metaller (Ca+Mg), mg/kg, En Çok	5	3.3
Linolenik Asit Metil Esteri Miktarı, Ağır.%'si, En Çok	12	9
Poli Doymamış Metil Ester Miktarı, Ağır.%'si, En Çok	1	-

ET için yakıt özellikleri Tablo 4.3'te, M için yakıt özellikleri ise standart sınır değerleri ile birlikte karşılaştırmalı olarak Tablo 4.4'te sunulmaktadır.

Tablo 4.3: Yakıt Alkolü İçin Yakıt Özellikleri

ÖZELLİKLER	ASTM D 4806-06c	ET
Görünüş	Temiz ve Parlak	Temiz ve Parlak
Metanol, Hac. %'si, En Çok	0.5	0.009
Su İçeriği, Hac. %'si, En Çok	1.0	0.019
Çözücüde Yıkanmış Gum İçeriği, mg/ml, En Çok	5.0	<1
İnorganik Klorür İçeriği, ppm, En Çok	40	0.5
Bakır İçeriği, mg/kg, En Çok	0.1	<0.1
Asidite (Asetik Asit olarak), Ağır. %'si, En Çok	0.007	0.0023
pH	6.5-9.0	8.1
Alkol içeriği, Hac. %'si, 15°C, En Az	92.1	99.9

Tablo 4.4: Motorin İçin Yakıt Özellikleri

ÖZELLİKLER	TS 3082 EN 590	M
Yoğunluk, 15 °C, kg/m ³	820-845	824.5
Kinematik Viskozite, 40 °C, cSt	2.0-4.50	2.102
Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar, Ağır.%'si, En Çok	11	1.4
Kükürt İçeriği, mg/kg, En Çok	50	40
Alevlenme Noktası, °C, En Az	55	81
Karbon Bakiye, Ağır.%'si, En Çok	0.3	0.013
Kül İçeriği, Ağır.%'si, En Çok	0.01	0.0022
Su İçeriği, mg/kg, En Çok	200	30
Toplam Kirlilik, mg/kg, En Çok	24	4
Bakır Korozyon Testi, En Az	No:1	1A
Oksidasyon Stabilitesi, 110 °C, g/m ³ , En Çok	25	1.2
Yağ Asidi Metil Esteri, Hacim %'si, En Çok	5	-
Distilasyon Testi : 250°C'de Elde Edilen Distilat, Hac. %'si, En Çok 350°C'de Elde Edilen Distilat, Hac. %'si, En Çok %95'in (Hacmen) Elde Edildiği Sıcaklık, °C, En Çok	65 85 360	34 99.5 321
Soğukta Filtre Tıkanma Noktası, °C, En Çok Tip A Tip B Tip C Tip D Tip E Tip F	5 0 -5 -10 -15 -20	-19

KEE2, KEE5 için yakıt özellikleri Tablo 4.5'te, ET2 ve ET5 için yakıt özellikleri ise Tablo 4.6'da sunulmaktadır. KEE2 ve KEE5, TS 3082 (EN 590) standardındaki tüm özelliklere uygunluk göstermekte olup, alevlenme noktası 81°C olan M'nin alevlenme noktasını KEE2 83°C'ye KEE5 ise 85°C'ye yükselterek daha avantajlı konuma getirmiştir. ET2 ve ET5 alternatif yakıtları ise alevlenme noktası özelliği dışındaki tüm TS 3082 (EN 590) standardı özelliklerine uygunluk sağlamakta olup, kükürt içeriği ve soğukta filtre tıkanma noktasını azaltıcı ve oksidasyon stabilitesini arttırıcı şekilde avantajlar sunmaktadır.

Tablo 4.5: KEE2, KEE5 ve M İçin Yakıt Özellikleri

ÖZELLİKLER	TS 3082 (EN 590)	M	KEE2	KEE5
Yoğunluk, 15 °C, kg/m ³	820-845	824.5	828.9	830.5
Kinematik Viskozite, 40 °C, cSt	2.0-4.50	2.102	2.613	2.916
Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar, Ağır.%'si, En Çok	11	1.4	1.7	2.1
Kükürt İçeriği, mg/kg, En Çok	50	40	42	43
Alevlenme Noktası, °C, En Az	55	81	83	85
Karbon Bakiye, Ağır.%'si, En Çok	0.3	0.013	0.016	0.020
Kül İçeriği, Ağır.%'si, En Çok	0.01	0.0022	0.0028	0.0034
Su İçeriği, mg/kg, En Çok	200	30	36.3	46.3
Toplam Kirlilik, mg/kg, En Çok	24	4	5	7
Bakır Korozyon Testi, En Az	No:1	1A	1A	1A
Oksidasyon Stabilitesi, 110 °C, g/m ³ , En Çok	25	1.2	2.9	3.8
Yağ Asidi Metil Esteri, Hacim %'si, En Çok	5	-	2	5
Distilasyon Testi :				
250°C'de Elde Edilen Distilat, Hac. %'si, En Çok	65	34	34	34
350°C'de Elde Edilen Distilat, Hac. %'si, En Çok	85	99.5	99.5	99.5
%95'in (Hacmen) Elde Edildiği Sıcaklık, °C, En Çok	360	321	322	323
Soğukta Filtre Tıkanma Noktası, °C, En Çok				
Tip A	5			
Tip B	0			
Tip C	-5	-19	-18	-16
Tip D	-10			
Tip E	-15			
Tip F	-20			

Tablo 4.6: ET2, ET5 ve M İçin Yakıt Özellikleri

ÖZELLİKLER	TS 3082 (EN 590)	M	ET2	ET5
Yoğunluk, 15 °C, kg/m ³	820-845	824.5	825.7	826.8
Kinematik Viskozite, 40 °C, cSt	2.0-4.50	2.102	1.989	1.823
Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar, Ağır.%'si, En Çok	11	1.4	1.4	1.6
Kükürt İçeriği, mg/kg, En Çok	50	40	38	32
Alevlenme Noktası, °C, En Az	55	81	22	15
Karbon Bakiye, Ağır.%'si, En Çok	0.3	0.013	0.012	0.011
Kül İçeriği, Ağır.%'si, En Çok	0.01	0.0022	0.0020	0.0016
Su İçeriği, mg/kg, En Çok	200	30	53	65
Toplam Kirlilik, mg/kg, En Çok	24	4	4	4
Bakır Korozyon Testi, En Az	No:1	1A	1A	1A
Oksidasyon Stabilitesi, 110 °C, g/m ³ , En Çok	25	1.2	1.0	0.8
Yağ Asidi Metil Esteri, Hacim %'si, En Çok	5	-	-	-
Distilasyon Testi :				
250°C'de Elde Edilen Distilat, Hac. %'si, En Çok	65	34	35	36
350°C'de Elde Edilen Distilat, Hac. %'si, En Çok	85	99.5	99.5	99.5
%95'in (Hacmen) Elde Edildiği Sıcaklık, °C, En Çok	360	321	319	321
Soğukta Filtre Tıkanma Noktası, °C, En Çok				
Tip A	5			
Tip B	0			
Tip C	-5	-19	-20	-21
Tip D	-10			
Tip E	-15			
Tip F	-20			

4.3 Kanola etil esteri ve alternatif motorinler için yağlayıcılık özelliğinin belirlenmesi

M, KEE, KEE2, KEE5, ET2 ve ET5 için yağlayıcılık testi sonuçları Tablo 4.7’de sunulmaktadır. TS 3082 (EN 590) standardına göre 60°C’deki yağlayıcılık en çok 460µm aşınma ile sınırlanmıştır. Buna göre motorinler için yağlayıcılık sonuçları standart sınırlara uygundur. Kanola yağı etil esterinin motorine katılması durumunda yağlayıcılık özelliği belirgin olarak artmaktadır. Motorine etanol katılması durumunda ise, yağlayıcılık özelliği sınır değerleri içinde kalmakta, ancak katkı ile yağlayıcılık artmamaktadır.

Tablo 4.7: M, KEE, KEE2, KEE5, ET2, ET5 İçin Yağlayıcılık Özelliği

Alternatif Yakıtlar	Aşınma İzi Çapı, µm
M	360
KEE	155
KEE2	215
KEE5	198
E2	427
E5	435

5. VARGILAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada, Türkiye kökenli kanola yağı-yerli üretim biyoetanol transesterifikasyon koşulları belirlenmiş, kanola yağı etil esterinin, kanola yağı etil esteri ve biyoetanol katkılı motorinlerin yakıt özellikleri saptanmış ve alternatif motorin adayları sunulmuştur. Çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmektedir:

1. Kanola yağı-etanol transesterifikasyon reaksiyonu için denenen reaksiyon koşulları sonrasında:

Yağ/alkol mol oranı : 1: 6

Katalizör miktarı : Yağın ağırlıkça %1'i oranında NaOH

Sıcaklık : 70°C

Reaksiyon süresi : 1 saat olarak saptanmıştır.

2. Bu koşullarda üretilip rafine edilen kanola yağı etil esterinin yakıt özellikleri kükürt değeri dışında TS EN 14214 standardına uygunluk göstermektedir. Kükürt değerinin standartların üzerinde olmasının nedeni, kanola yağının yüksek kükürt içeriği ile açıklanabilmektedir.
3. Hacmen %2 ve %5 oranlarında kanola yağı etil esteri içeren motorin alternatif yakıtları, TS 3082 (EN 590) standardındaki tüm özelliklere uygunluk göstermektedir. Kanola yağı etil esteri katkısı motorinin alevlenme noktasını arttırarak depolama ve taşıma konusunda güvenlik sağlamakta, yağlayıcılık özelliğini de belirgin olarak arttırmaktadır.
4. Hacmen %2 ve %5 oranlarında biyoetanol içeren motorin alternatif yakıtları, alevlenme noktası özelliği dışındaki tüm TS 3082 (EN 590) standardı özelliklerine uygunluk sağlamakta olup, kükürt içeriği ve soğukta filtre tıkanma noktasını azaltıcı ve oksidasyon stabilitesini arttırıcı şekilde avantajlar sunmaktadır.

5. Kanola yağı etil esteri üretiminde hammadde olarak kullanılan kanola yağı ve etanolün yerli kaynaklardan temin edilmesi ülkemizin ulusal kaynaklarını değerlendirmesi açısından büyük önem teşkil etmektedir. Kanola yağı etil esteri ve biyoetanol katkılı alternatif motorinlerin kullanımı ülkemizin kaynak çeşitliliğini sağlama hedeflerine ulaşması açısından değerlendirilmelidir. Ulusal kaynaklardan üretilen çevre dostu bu biyoyakıtların, enerji arz güvenliğinde artış sağlama, ekonomiye katkı ve stratejik önemleri de göz ardı edilmemelidir.

KAYNAKLAR

- [1] **Karaosmanoğlu, F.**, 2004. Enerjinin önemi, sınıflandırılması ile kaynak ihtiyaç dengesi ve gelecekteki enerji kaynakları, *Dünya ve Türkiye'deki Enerji ve Su Kaynaklarının Ulusal ve Uluslararası Güvenliğe Etkileri Sempozyumu*, Harp Akademileri, İstanbul, 15-16 Ocak, s. 11-40.
- [2] **International Energy Agency**, 2006. Key world energy statistics report, France, <http://www.iea.org>
- [3] **BP**, 2006. Statistical review of world energy, <http://www.bp.com>
- [4] **Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi**, 2006. Dünya ve Türkiye Enerji İstatistikleri, Ankara.
- [5] **Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi Resmi Sitesi**, 2006. <http://www.dektmk.org.tr>
- [6] **National Biobased Products and Bioenergy Coordination Office**, 2001. The biobased products and the bioenergy vision, Draft 7/18/2001.
- [7] **International Energy Agency**, 2006. World energy outlook report, France, <http://www.iea.org>
- [8] **International Energy Agency**, 2007. Renewables in global energy supply report, France, <http://www.iea.org>
- [9] **Renewables Global Status Report**, 2006. <http://www.ren21.net/globalstatusreport/>
- [10] **Biobased Information System Sitesi**, <http://www.biobased.org/association/>, 2007.
- [11] **Paster, M., Pellegrino, J.L., Carole, T.M.**, 2003. Industrial bioproducts: Today and tomorrow, Washington.
- [12] **Karaosmanoğlu, F.**, 2006. Biyoyakıt teknolojisi ve İTÜ araştırmaları, *ENKÜS 2006- İTÜ Enerji Çalıştayı ve Sergisi*, İstanbul, 22-23 Haziran, s. 110-125.

- [13] **Singh, S.P., Ekanem, E., Wakefield, T. ve Comer, S.,** 2003. Emerging importance of bio-based products and bioenergy in the U.S. economy:Information dissemination and training of students, *International Food and Agribusiness Management Review*, **5**, 3.
- [14] **Concurrent Technologies Corporation,** 2002. USDA Biobased products sourcebook outreach, *Final Report*, Johnstown, PA.
- [15] **Çetinkaya, M.,** 2004. Used cooking oil originated biodiesel as a generator fuel, *MSc. Theises Study*, ITU Institute of Science and Technology, Istanbul.
- [16] **Fulton, L.,** 2004. Biofuels for transport:An international perspective, *CO-OPET Conference:Energy Issues in Transport*, Brussels, 26 May.
- [17] **Bendz, K.,** 2006. Biofuels Annual 2006, *USDA Foreign Agricultural Service Gain Report*, E36122, AB.
- [18] **Riso National Laboratory,** 2003. New and emerging bioenergy technologies, *Riso Energy Report 2*, Ireland.
- [19] **American Coalition for Ethanol Sitesi,** <http://www.ethanol.org>, 2006.
- [20] **Earth Policy Institute Sitesi,** <http://www.earth-policy.org>, 2006.
- [21] **International Fuel Quality Center,** 2004. Settig a quality standart for fuel ethanol report.
- [22] **Australian Government,** 2003. Appropriateness of a 350 million litre biofuels target report, Australia.
- [23] **Department of the Environment and Heritage,** 2004. Setting national fuel quality standarts, *Discussion Paper on Diesehol*, Australia.
- [24] **Environmental Protection Agency,** 2006. Diesehol for road transport, Queensland.
- [25] **Peebles, J.,** 2003. Fuel ethanol in California, *Clean Fuels Technology Forum*, 4 September, Sacramento, California.
- [26] **Mccormick, B.,** 2003. Biodiesel and renewable fuels, *National Renewable Energy Laboratory*, 11 June, Denver, Colorado.
- [27] **Karaosmanoğlu, F.,** 2005. Yakıt alkolü, *Gas and Power*, Ağustos, s.3.

- [28] **Karaosmanoğlu, F., Işığür-Ergüdenler, A., Aksoy, H.A.,** 1998. Alcohol fuel research in Turkey, *Journal of Extraction, Conversion and the Environment*, **20**, 10, 955-960.
- [29] **Knothe, G., Gerpen, J.V., Krah, J.,** 2004. The biodiesel handbook, AOCS Press, Champaign, Illinois.
- [30] **Gerpen, J.V.,** 2005. Biodiesel processing and production, *Fuel Processing Technology*, **86**, 1097-1107.
- [31] **Marchetti, J.M., Miguel, V.U. ve Errazu, A.F.,** 2005. Possible methods for biodiesel production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **11**, 6, 1300-1311.
- [32] **Biyodizel-Biyomotorin Sitesi,** 2007. www.biyomotorin-biodiesel.com
- [33] **Elektrik İşleri Etüt İdaresi Sitesi ,** 2006. www.eie.gov.tr
- [34] **TS EN 14213,** 2005. Isıtma yakıtları – yağ asidi metil esterleri (YAME) – gerekler ve deney yöntemleri, *Türk Standartları Enstitüsü*, Ankara.
- [35] **TS EN 14214,** 2005. Otomotiv yakıtları – yağ asidi metil esterleri (YAME/biyodizel) – dizel motorlar için gerekler ve deney yöntemleri, *Türk Standartları Enstitüsü*, Ankara.
- [36] **TS 3082 EN 590,** 2005. Otomotiv yakıtları – dizel (motorin) – gerekler ve deney yöntemleri, *Türk Standartları Enstitüsü*, Ankara.
- [37] **Mittelbach, M., Remschmidt, C.,** 2004. Biodiesel, The comprehensive handbook, Boersedruck Ges.m.b.H, Vienna, Austria.
- [38] **Demirbaş, A.,** 2006. Biodiesel production via non-catalytic SCF method and biodiesel fuel characteristics, *Energy Conversion and Management*, **47**, 2271-2282.
- [39] **Cığzoğlu, B.,** 1994. Kolza Bitkisi, *Lisans Tezi*, İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi, İstanbul.
- [40] **Fereidoon,S.,** 1990. Canola and Rapeseed, Van Nostrand Reinhold, New York.
- [41] **Özgüven, M.,** 2000. Kolza (Brassica napus L., Brassica campetris L.) ve yetiştiriciliği, Türkiye Tarımsal Araştırma Projesi Yayınları, Adana.
- [42] **Ludger, A., Benniger, M., Bockey, C.H., Brenndörfer, M., Feiffer, A., Gertz, A., Graf, T., Haase, A., Heger, M., Humpish, G., Klaassen, H.,**

Kurpjuweit, H., Maylandt, M., Mielke, T., Mohr, R., Remmele, E., Schaefer, B., Schneider, K., Schöne, F., Schönhammer, A., Schümann, U., Sinemus, K., Stemann, G., Theissen, H., Weissen, E., 2006. Raps – anbau und verwertung einer kultur mit perspektive, Münster, Deutschland.

- [43] **Canola Council of Canada**, 2006. Canola is a high quality feedstock for biodiesel production, *Conference of Fueling Our Future*, Canada, 17-18 July.
- [44] **United States Department of Agriculture**, 2007. Oilseeds : World markets and trade, FOP 1-07.
- [45] **Türkiye Ziraat Odaları Birliği Sitesi**, 2006. <http://www.tzob.org.tr>
- [46] **Bitkisel Yağ Sanayicileri Derneği Sitesi**, 2006. <http://www.bysd.org>
- [47] **Türkiye İstatistik Kurumu Sitesi**, 2006. <http://www.tuik.gov.tr>
- [48] **Freedman, B. ve Pryde, E.H.**, 1982. Fatty esters from vegetable oils for use as a diesel fuel, *ASAE*, **4**, 82, 117-122.
- [49] **Freedman, B., Pryde, E.H. ve Mounts, T.L.**, 1984. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils, *JAOCs*, **61**, 1638-1643.
- [50] **Schwab, A.W., Bagby, M.O. ve Freedman, B.**, 1987. Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils, *Fuel*, **66**, 1372-1378.
- [51] **Al-Widyan, M. ve Al-Shyoukh, A.O.**, 2002. Experimental evaluation of the transesterification of waste palm oil into biodiesel, *Bioresource Technology*, **85**, 253-256.
- [52] **Al-Widyan, M. ve Tashtoush, G., A.O.**, 2002. Utilization of ethyl ester of waste vegetable oils as fuel in diesel engines, *Fuel Processing Technology* , **76**, 91-103.
- [53] **Tashtoush, G., Al-Widyan, M.I. ve Al-Shyoukh, A.O.**, 2003. Combustion performance and emissions of ethyl ester of a waste vegetable oil in a water-cooled furnace, *Applied Thermal Engineering*, **23**, 285-293.
- [54] **Peterson, C. L., Reece, D., Hammond, B., Thompson, J.C., Beck, S.**, 1995. Making and testing a biodiesel fuel made from ethanol and waste french-fry oil, *HySEE Preliminary Processing and Screening*, Idaho, July.

- [55] **Puhan, S., Vedaraman, N., Sankaranarayanan, G. ve Ram, B.V.B.,** 2005. Performance and emission study of Mahua oil (madhuca indica oil) ethyl ester in a 4-stroke natural aspirated direct injection diesel engine, *Renewable Energy*, **30**, 1269-1278.
- [56] **Strele, M., Serzane, R., Jure, M.,** 2005. Production of biodiesel fuel from unconventional raw materials, *International Conference Ecobalt*, 5-6 May, Riga, Latvia.
- [57] **Feuge, R.O. ve Gros, A.T.,** 1949. Modification of vegetable oils. VII. Alkali catalyzed interesterification of peanut oil with ethanol, *JAACS*, 97-102.
- [58] **Kusy, P.F.,** 1982. Transesterification of vegetable oils for fuels, *In Proceedings of the International Conference on Plant and Vegetable Oils as Fuels*, Fargo, North Dakota-St Joseph.
- [59] **Peterson, C., Möller, G., Haws, R., Zhang, X., Thompson, J., Reece, D.,** 1996. Optimization of a batch type ethyl ester process, *Final Report No.303*, Idaho.
- [60] **Korus, R.A., Hoffman, D.S., Bam, N., Peterson, C.L. ve Drown, D.C.,** 1992. Transesterification process to manufacture ethyl ester of rape oil, *In Proceedings of 1st Biomass Conference of Americas*, **2**, 815-826.
- [61] **Karaosmanoğlu, F., Akdağ, A. ve Cıgızoğlu, K.B.,** 1996. Biodiesel from rapeseed oil of Turkish origin as an alternative fuel, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, **61**, 251-265.
- [62] **Karaosmanoğlu, F., Cıgızoğlu, K.B., Tüter, M., Ertekin, S.,** 1996. Investigation of the refining step of biodiesel production, *Energy and Fuels*, **10**, 890-895.
- [63] **Kulkarni, M.G., Dalai, A.K., Baklishi, N.N.,** 2007. Transesterification of canola oil in mixed methanol/ethanol system and use of esters as lubricity additive, *Bioresource Technology*, **98**, 10, 2027-2033.
- [64] **Klopfenstein, W.E. ve Walker, H.S.,** 1983. Efficiencies of various esters of fatty acids as diesel fuels, *JAACS*, **60**, 1596-1598.
- [65] **Tashtoush, G.M., Al-Widyan, M.I. ve Al-Jarrah, M.M.,** 2004, Experimental study on evaluation and optimization of conversion of waste animal fat into biodiesel, *Energy&Conversion Management*, **45**, 2697-2711.

- [66] **Peterson, C.L., Reece, D.L., Hammond, B.L., Thompson, J., Beck, S.M.**, 1997. Processing, characterization and performance of eight fuels from lipids, *Applied Engineering Agriculture*, **13**, 1, 71-79.
- [67] **Clark, S.J., Wagner, L., Schrock, M.D. ve Piennaar, P.G.**, 1984. Methyl and ethyl soybean esters as renewable fuels for diesel engines, *JAOCs*, **61**, 1632-1638.
- [68] **Aksoy, H.A., Becerik, İ., Karaosmanoğlu, F., Yatmaz, H.C. ve Civelekoğlu, H.**, 1990. Utilization prospects of Turkish raisin seed oil as an alternative engine fuel, *Fuel*, **69**, 600-603.
- [69] **TS EN 14103**, 2004. Katı ve sıvı yağ türevleri – yağ asidi metil esterleri (YAME) – ester ve linolenik asit metil ester içeriğinin tayini, *Türk Standartları Enstitüsü*, Ankara.
- [70] **ASTM D 4806-06c**, 2002. Standart specification for denatured fuel ethanol for blending with gasolines for use as automotive spark-ignition engine fuel, *American Society for Testing and Materials*.
- [71] **TS EN ISO 12156-1**, 2002. Dizel yakıtlar-yüksek frekanslı ileri-geri hareket düzeneği (HFRR) ile yağlayıcılık özelliğinin değerlendirilmesi, *Türk Standartları Enstitüsü*, Ankara.

ÖZGEÇMİŞ

Aslı İşler, 1982 yılında İstanbul'da doğdu. 2001 yılında İstanbul Özel Alman Lisesi'nden mezun oldu. 2001 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü'ne girdi ve 2002 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü'ne yatay geçiş yaptı. 2005 yılında Kimya Mühendisi unvanı ile mezun oldu. 2005 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Yüksek Lisans programına girdi ve halen öğrenimini sürdürmektedir.