

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HİNT YAĞINDAN BİYODİZEL ELDESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Ayşe AYGÜN

Anabilim Dalı : Kimya Mühendisliği

Programı : Kimya Mühendisliği

EYLÜL 2009

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HİNT YAĞINDAN BİYODİZEL ELDESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Ayşe AYGÜN
(506071006)**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 08 Eylül 2009

Tezin Savunulduğu Tarih : 14 Eylül 2009

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. A. Tuncer ERCİYES (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Yüksel GÜVENİLİR (İTÜ)
Doç. Dr. Nezihe AZCAN (AÜ)**

Eylül 2009

ÖNSÖZ

Tez çalışmam boyunca bilgi ve tecrübelerini benden esirgemeyen tez danışmanım, değerli hocam Prof. Dr. A.Tuncer ERCİYES'e,

Deneysel çalışmalarım sırasında Anadolu Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümünde araştırma yapmam için gerekli olanağı sağlayan ve her konuda bana destek veren değerli hocam Doç. Dr. Nezihe AZCAN'a,

2210-Yurt İçi Yüksek Lisans Burs Programı kapsamında yüksek lisansım süresince sağladığı burs desteğinden dolayı TÜBİTAK'a,

Çalışmalarım süresince yanımda olan arkadaşlarım Özlem YILMAZ, Şebnem USLUER ve Ayşe KARAGÖZ'e,

İlgi, destek ve sabırla bana güç veren annem, babam, ablam ve abime teşekkür ederim.

Eylül 2009

Ayşe AYGÜN
(Kimya Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER... ..	v
KISALTMALAR	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xv
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı	4
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ.....	5
2.1 Yağların Kimyasal Yapısı	5
2.1.1 Trigliseritler	5
2.1.2 Yağ asitleri	6
2.1.3 Gliserin.....	7
2.1.4 Yağların yapısında bulunan diğer bileşenler.....	7
2.2 Yağlara Uygulanan Rafinasyon Aşamaları	9
2.3 Türkiye ve Dünyada Yağlı Tohum Üretimi	9
2.4 Hint Yağı Bitkisi	12
2.4.1 Hint yağının fiziksel ve kimyasal özellikleri	13
2.4.2 Hint yağının kullanım alanları	14
2.4.3 Hint yağının dünyada ve Türkiye’de üretimi	15
2.5 Biyodizel	17
2.5.1 Biyodizelin gelişim süreci.....	17
2.5.2 Transesterifikasyon reaksiyonu.....	18
2.5.3 Transesterifikasyon reaksiyonuna etki eden parametreler	19
2.5.3.1 Yağ cinsi	20
2.5.3.2 Alkol cinsi ve oranı	21
2.5.3.3 Katalizör cinsi ve oranı	22
2.5.3.4 Reaksiyon süresi	24
2.5.3.5 Reaksiyon sıcaklığı	24
2.5.3.6 Diğer faktörler	25
2.5.4 Biyodizelin tanımlanmasında kullanılan yakıt standartları.....	27
2.5.4.1 Viskozite	28
2.5.4.2 Setan sayısı.....	29
2.5.4.3 Isıl değer.....	30
2.5.4.4 Parlama noktası	30
2.5.4.5 Akma ve bulutlanma noktası.....	31
2.5.4.6 Depolama dayanıklılığı	31
2.5.4.7 Su içeriği	32
2.5.4.8 Toplam kükürt içeriği.....	32
2.5.4.9 Kül içeriği.....	33

2.5.4.10 Asit değeri	33
2.5.4.11 Serbest ve toplam gliserin miktarı	33
2.5.5 Biyodizelin dizel yakıta göre avantajları ve dezavantajları	33
2.5.5.1 Avantajları.....	33
2.5.5.2 Dezavantajları	34
2.5.6 Dünyada ve Türkiye'de biyodizel üretimi.....	34
2.5.7 Biyodizel üretiminde kullanılan reaktör çeşitleri.....	38
2.5.7.1 Kesikli reaktör	38
2.5.7.2 Sürekli karıştırmalı tank reaktörü.....	39
2.5.7.3 Biox çözücü reaktörü	39
2.5.7.4 Süper kritik akışkan reaktörü	40
2.5.8 Biyodizelin yakıt emisyonları üzerine etkisi.....	41
2.5.9 Hint yağından biyodizel üretimi konusunda gerçekleştirilmiş literatür çalışmaları	43
2.6 Mikrodalga Enerjisi.....	44
3. DENEYSEL ÇALIŞMA	49
3.1. Kullanılan Kimyasallar.....	49
3.2 DeneySEL Çalışmada Uygulanan Yöntemler.....	49
3.2.1 Hint yağından alkali katalizör varlığında biyodizel üretimi	49
3.2.1.1 Mikrodalga ısıtma ile alkali katalizör varlığında biyodizel üretimi... ..	49
3.2.1.2 Geleneksel ısıtma ile alkali katalizör varlığında biyodizel üretimi....	52
3.2.2 Hint yağından enzim varlığında mikrodalga ısıtma ile biyodizel üretimi	55
3.2.3 Biyodizelin ester kompozisyonun belirlenmesi	57
3.2.3.1 İnce tabaka kromatografisi	57
3.2.3.2 Gaz kromatografisi.....	58
3.2.4 Biyodizelin bazı yakıt özelliklerinin incelenmesi	58
3.2.4.1 Bağlı yoğunluk tayini.....	58
3.2.4.2 Viskozite tayini	59
3.2.4.3 Asit değeri tayini	60
3.2.4.4 Isıl değer tayini.....	60
3.2.4.5 Parlama noktası tayini	61
3.2.4.6 Akma ve bulutlanma noktası tayini	62
3.2.4.7 Su içeriğinin belirlenmesi	62
3.2.4.8 Sülfatlı kül tayini.....	63
3.2.5 Biyodizel-dizel yakıt karışımı oluşturulması	63
4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	65
4.1 Hint Yağından Alkali Katalizör Varlığında Biyodizel Üretimi	65
4.1.1 Mikrodalga ısıtma ile alkali katalizör varlığında biyodizel üretimi.....	65
4.1.1.1 Mikrodalga ısıtma ile alkali katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonda sürenin biyodizel verim ve dönüşümüne etkisi	65
4.1.1.2 Mikrodalga ısıtma ile alkali katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonda sıcaklığın biyodizel verim ve dönüşümüne etkisi.....	66
4.1.2 Geleneksel ısıtma ile alkali katalizör varlığında biyodizel üretimi.....	69
4.1.2.1 Geleneksel ısıtma ile alkali katalizör varlığında, metanol kullanılarak biyodizel üretimi	69
4.1.2.2 Geleneksel ısıtma ile alkali katalizör varlığında, etanol ve metanolün karşılaştırılması	74
4.2 Hint Yağından Enzim Varlığında Biyodizel Üretimi.....	76
4.3 Hint Yağı Biyodizelinin Bazı Yakıt Özelliklerinin İncelenmesi	80
4.3.1 Bağlı yoğunluk tayini.....	80

4.3.2 Viskozite tayini	81
4.3.3. Asit değeri tayini.....	81
4.3.4 Isıl değeri tayini	81
4.3.5 Parlama noktası tayini.....	81
4.3.6 Akma ve bulutlanma noktası tayini	81
4.3.7 Su içeriğinin belirlenmesi	81
4.3.8 Sülfatlı kül tayini.....	82
4.4 Biyodizel-Dizel Karışımının Bazı Yakıt Özelliklerinin İncelenmesi.....	82
5. KAYNAKLAR	85

KISALTMALAR

USDA	: United States Department of Agriculture
TÜİK	: Türkiye İstatistik Kurumu
FAO	: Food and Agriculture Organization
ASTM	: American Society for Testing and Materials
EN	: European Committee for Standardization
EBB	: European Biodiesel Board
AB	: Avrupa Birliği
TSE	: Türk Standartları Enstitüsü
ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
İTK	: İnce Tabaka Kromatografisi
GC	: Gaz Kromatografisi
NaOH	: Sodyum Hidroksit
KOH	: Potasyum Hidroksit
NaMeO	: Sodyum Metoksit
KMeO	: Potasyum Metoksit
NaCl	: Sodyum Klorür
CaCO₃	: Kalsiyum Karbonat
K₂CO₃	: Potasyum Karbonat
NaOCH₃	: Sodyum Metoksit
H₂SO₄	: Sülfürik Asit
H₃PO₄	: Fosforik Asit
CO	: Karbon Monoksit
CO₂	: Karbon Di Oksit
SO_x	: Kükürt Oksit Bileşikleri
HC	: Hidro Karbon Bileşikleri
PM	: Partikül Madde
THF	: Tetra Hidrofur
GHz	: Giga Hertz
MG	: Monoglisit
DG	: Diglisit
TG	: Triglisit
T	: Sıcaklık
t	: Süre
a/a	: Ağırlıkça Oran
s	: Saniye
dk	: Dakika
sa	: Saat
min	: Minimum
Mak	: Maksimum

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Doğada bulunan başlıca yağ asitleri.....	8
Çizelge 2.2 : Ham yağa uygulanan saflaştırma basamakları.....	9
Çizelge 2.3 : Literatürde çeşitli kaynaklardan elde edilen verilere göre hint yağının yağ asidi bileşimi.....	13
Çizelge 2.4 : Hint yağının bazı fiziksel özellikleri.....	14
Çizelge 2.5 : Literatürde farklı çalışma koşullarında gerçekleştirilmiş transesterifikasyon reaksiyonları ve çalışma koşulları.....	26
Çizelge 2.6 : EN 14214 standartlarına göre biyodizelin yakıt özellikleri.....	28
Çizelge 2.7 : ASTM standartlarına göre biyodizelin yakıt özellikleri.....	28
Çizelge 2.8 : Literatürde hint yağının transesterifikasyonu amacıyla gerçekleştirilen çalışmalar ve koşulları.....	45
Çizelge 2.9 : Bazı çözücüler için kayıp faktörleri.....	47
Çizelge 3.1 : Başlangıç parametrelerinin belirlenmesi için kullanılan kaynaklar.....	50
Çizelge 3.2 : Gaz kromatografisinde uygulanan çalışma koşulları.....	58
Çizelge 3.3 : Biyodizel-dizel karışımları için kullanılan hacimce dizel ve biyodizel oranları.....	64
Çizelge 4.1 : 25 ⁰ C’de, 6:1 metanol:yağ oranında, katalizör cinsinin biyodizel verimine etkisi.....	72
Çizelge 4.2 : 25 ⁰ C’de, %1,0 katalizör oranında, 20 dk’da gerçekleştirilen reaksiyonda katalizör cinsinin biyodizel verimine etkisi.....	75
Çizelge 4.3 : Deneysel çalışma ile belirlenen yakıt özelliklerinin literatür ve EN 14214 standardı ile karşılaştırılması.....	82
Çizelge 4.4 : Karışım oranlarına bağlı olarak yakıt özelliklerinin değişimi.....	82

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1	: Yağ oluşum reaksiyonu.	5
Şekil 2.2	: Basit ve bileşik trigliserit.	6
Şekil 2.3	: Yağ asidinin genel yapısı.	6
Şekil 2.4	: 2008 yılı verilerine göre dünya yağlı tohum üretim miktarları.	10
Şekil 2.5	: 2008 yılı verilerine göre dünya yağlı tohum üretim oranları.	11
Şekil 2.6	: Türkiye’de son on yılda gerçekleştirilen yağlı tohum üretimi.	11
Şekil 2.7	: Hint yağı bitkisi.	12
Şekil 2.8	: Risinoleik asidin kimyasal yapısı.	13
Şekil 2.9	: Yıllara göre dünyada hint yağı tohumu üretim miktarları.	15
Şekil 2.10	: 2007 yılı verilerine göre hint yağı tohumu üretimi yapan ülkelerin üretimdeki payları.	16
Şekil 2.11	: Hint yağı ve türevlerinin son on yıldaki ithalat ve ihracat miktarları.	17
Şekil 2.12	: Transesterifikasyon reaksiyonu.	19
Şekil 2.13	: 2002-2007 yılları arasında AB’nin biyodizel üretim miktarları.	35
Şekil 2.14	: 2008 yılında dünya biyodizel üretim miktarları.	36
Şekil 2.15	: Kesikli reaktörde biyodizel üretimi.	39
Şekil 2.16	: Sürekli karıştırmalı tank reaktöründe biyodizel üretimi.	40
Şekil 2.17	: Biox çözücü reaktörü ile biyodizel üretimi.	40
Şekil 2.18	: Süperkritik akışkan reaktörü ile biyodizel üretimi.	41
Şekil 2.19	: Elektromanyetik spektrumda mikrodalga enerjisinin konumu.	46
Şekil 2.20	: Geleneksel ısıtma ve mikrodalga ısıtma arasındaki farklar.	48
Şekil 3.1	: Mikrodalga ısıtma sistemi.	50
Şekil 3.2	: Transesterifikasyon reaksiyonu ve uygulanan saflaştırma işlemleri.	51
Şekil 3.3	: Geleneksel ısıtma ile gerçekleştirilen transesterifikasyonun düzeneği ..	52
Şekil 3.4	: Alkali katalizör kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalarda sabit ve değişken parametreler.	54
Şekil 3.5	: Alkali katalizörü varlığında gerçekleşen transesterifikasyon reaksiyonu ve uygulanan saflaştırma basamaları.	55
Şekil 3.6	: Novozim 435 ve Lipozim IM RM.	56
Şekil 3.7	: Geleneksel ısıtma ile enzim katalizörü varlığında biyodizel üretimi.	56
Şekil 3.8	: Enzim katalizörü varlığında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonu ve uygulanan saflaştırma basamakları.	57
Şekil 3.9	: Deneysel çalışmada kullanılan viskozimetre.	60
Şekil 3.10	: Deneysel çalışmada kullanılan kalorimetre bombası.	61
Şekil 3.11	: Deneysel çalışmada kullanılan parlama noktası tayin cihazı.	61
Şekil 3.12	: Deneysel çalışmada kullanılan bulutlanma noktası tayin düzeneği.	62
Şekil 3.13	: Deneysel çalışmada kullanılan Karl Fischer nem tayin cihazı.	63
Şekil 4.1	: %1,0 KOH varlığında, 60 ⁰ C’de, 6:1 metanol:yağ oranında gerçekleştirilen reaksiyonda sürenin verim ve dönüşüme etkisi.	65

Şekil 4.2	: 60 ⁰ C'de, %1,0 KOH katalizörü varlığında, 6:1 metanol:yağ oranında, 3 dk reaksiyon sonunda elde edilen biyodizelin gaz kromatogramı	66
Şekil 4.3	: %1,0 KOH varlığında, 6:1 metanol:yağ oranında, 3 dk'da gerçekleştirilen reaksiyonda sıcaklığın biyodizel verimine etkisi.	67
Şekil 4.4	: %1,0 KOH varlığında, 6:1 metanol:yağ oranında, 3dk'da gerçekleştirilen reaksiyonda sıcaklığın biyodizel dönüşümüne etkisi.	67
Şekil 4.5	: 40 ⁰ C'de, 3 dk reaksiyon süresinde, 6:1 metanol:yağ oranında, %1,0 KOH kullanılarak elde edilen biyodizelin gaz kromatogramı.	68
Şekil 4.6	: 25 ⁰ C'de, 6:1 metanol:yağ oranında, %1,0 KOH varlığında gerçekleştirilen reaksiyonda sürenin biyodizel verimine etkisi.	69
Şekil 4.7	: 25 ⁰ C'de, 6:1 metanol: yağ oranında, %1,0 KOH varlığında gerçekleştirilen reaksiyonda sürenin biyodizel dönüşümüne etkisi.	70
Şekil 4.8	: 25 ⁰ C'de, 6:1 metanol: yağ oranında, %1,0 KOH varlığında 4 dk'da, gerçekleştirilen reaksiyonun gaz kromatogramı.	71
Şekil 4.9	: 25 ⁰ C'de, 6:1 metanol:yağ oranında, %1,0 KOH varlığında, 30 dk'da gerçekleştirilen reaksiyonun gaz kromatogramı.	71
Şekil 4.10	: 25 ⁰ C'de, %1,0 KOH varlığında, 20 dk'da gerçekleştirilen reaksiyonda metanol: yağ oranının biyodizel verimine etkisi.	72
Şekil 4.11	: 25 ⁰ C'de 6:1 metanol:yağ oranında katalizör oranındaki değişimin biyodizel verimine etkisi.	73
Şekil 4.12	: 25 ⁰ C'de, %1,0 KOH ve %1,0 NaOH kullanılarak, 20 dk'da gerçekleştirilen reaksiyonda etanol:yağ oranının verime etkisi	74
Şekil 4.13	: 20 dk' da, %1,0 KOH kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonda, 25 ⁰ C'de, alkol cinsi ve oranının verime etkisi.....	75
Şekil 4.14	: %20,0 Novozim 435 varlığında, 9:1 etanol:yağ oranında reaksiyon süresinin biyodizel verimine etkisi.....	76
Şekil 4.15	: %20,0 Novozim 435 varlığında, 45 dk'da, etanol:yağ oranındaki değişimin biyodizel verimine etkisi	77
Şekil 4.16	: 9:1 etanol:yağ oranında, 45dk'da, %20,0 Novozim 435 varlığında sıcaklık değişiminin biyodizel verimine etkisi.....	77
Şekil 4.17	: 9:1 etanol:yağ oranında, 45 dk reaksiyon süresinde, 65 ⁰ C'de enzim oranının biyodizel verimine etkisi.....	78
Şekil 4.18	: 65 ⁰ C'de, 9:1 etanol:yağ oranında, %20,0 Novozim 435 varlığında, 45 dk'da gerçekleştirilen reaksiyonun gaz kromatogramı.....	80

HİNT YAĞINDAN BİYODİZEL ELDESİ

ÖZET

Bu çalışmada, metil ve etil alkol kullanılarak alkoliz reaksiyonu ile hint yağından biyodizel elde edilmiş ve uygun reaksiyon koşulları araştırılmıştır. Bu amaçla, reaksiyon sıcaklığının, katalizör cinsinin ve oranının, alkol cinsinin ve alkol:yağ oranının biyodizel verim ve dönüşümüne (ester içeriği) etkisi incelenmiştir.

Transesterifikasyon reaksiyonu, mikrodalga ve klasik ısıtma ile gerçekleştirilmiş, reaksiyonda geleneksel katalizörler ve enzimler kullanılmıştır.

Mikrodalga ile ısıtmada, alkali katalizörler arasından KOH en yüksek verimi ve dönüşümü sağlamıştır. KOH katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonda uygun çalışma koşulları 6:1 metanol:yağ oranında, ağırlıkça %1,0 KOH kullanılarak, 40⁰C’de, 3 dk sonunda sağlanmıştır. Bu koşullarda, biyodizel verimi ve dönüşümü sırasıyla %91,2 ve %97,8 olarak bulunmuştur.

Mikrodalga ile ısıtmada, enzim katalizörler arasından Novozim 435 en yüksek verim ve dönüşümü sağlamıştır. Novozim 435 enzimi kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonda uygun çalışma koşulları 9:1 etanol:yağ oranında, ağırlıkça %20,0 Novozim 435 kullanılarak, 65⁰C’de, 45 dk reaksiyon sonunda sağlanmıştır. Bu koşullar altında, biyodizel verim ve dönüşümü sırasıyla %72,8 ve %86,4 olarak bulunmuştur.

Klasik ısıtma ile 25⁰C’de gerçekleştirilen reaksiyonlarda, metanolün etanole göre daha reaktif olduğu görülmüştür. 25⁰C’de uygun reaksiyon koşulları, 6:1 metanol:yağ oranında, %1,0 KOH kullanıldığında sağlanmıştır. Bu koşullar altında, 4 dk üzerinde biyodizel veriminin %90,0’ın üzerinde olduğu, dönüşümünün ise uluslararası biyodizel standartlarıyla uyumlu olduğu görülmüştür.

Biyodizelin yakıt özellikleri standart test methodlarına göre belirlenmiş ve bazı özelliklerinin standartların üzerinde olduğu görülmüştür. Standartlarca belirlenmiş yakıt özelliklerini karşılamak için, değişik oranlarda biyodizel:dizel yakıt karışımları hazırlanmış; bu karışımların yakıt özellikleri belirlenmiştir. Sonuçlara göre, bu yöntem ile biyodizelin yakıt özelliklerinde iyileşme sağlandığı görülmüştür.

Deneyssel çalışmanın sonucunda, hint yağı biyodizelinin dizel yakıtı iyi bir katkı maddesi olabileceği belirlenmiştir.

BIODIESEL PRODUCTION FROM CASTOR OIL

SUMMARY

In this work, biodiesel production from castor oil was performed by alcoholysis reaction with methyl and ethyl alcohols and suitable reaction conditions were investigated. For this purpose; the effect of reaction temperature, catalyst type, catalyst ratio, alcohol type and alcohol:oil ratio on biodiesel yield and conversion (ester content) were examined.

Transesterification reaction was carried out by microwave and classical heating routes. In the reaction, conventional catalysts and enzymes were used.

Among the alkali catalysts, KOH gave the best yield and conversion in microwave heated reaction. The optimum conditions for KOH catalyzed reaction were found to be 6:1 metanol:oil ratio, 1.0% KOH by weight at 40⁰C for 3 min. At these conditions, biodiesel yield and conversion were found as 91.2% and 97.8%, respectively.

Among the enzyme catalysts, Novazyme 435 gave the best yield and conversion in microwave heated reaction. The optimum conditions for Novazyme catalyzed reaction were found to be 9:1 ethanol:oil ratio, 20.0% Novazyme 435, at 65⁰C for 45 min reaction. At these conditions, biodiesel yield and conversion were found as 72.8% and 86.4%, respectively.

In the comparison of reactivities in classical heating (at 25⁰C), methanol showed higher reactivity with respect to ethanol. Optimum conditions at 25⁰C were found to be 6:1 methanol:oil ratio and 1.0% KOH. Under these conditions, above 4 min, biodiesel yields were higher than 90.0% and conversions were in good agreement with the international biodiesel standards.

The fuel properties of biodiesel were determined according to the standard test methods. Some of the properties were higher than the limits of the standards. To satisfy the fuel specifications, biodiesel:diesel blends were prepared in different ratios. Properties of these fuel blends were determined and results showed an improvement on those properties.

As a result of the experiments, castor oil biodiesel was found to be a good additive to diesel.

GİRİŞ

İş yapabilme yeteneği olarak tanımlanan enerji; modern insanın yaşamsal faaliyetlerini sürdürebilmesi için hava ve su kadar önemli bir faktör olup ulaşım, aydınlatma, ısıtma gibi pek çok gündelik ihtiyacı karşılamak için gereklidir. Yaşam standartlarının yükselmesi, buna bağlı olarak ölüm oranlarının azalması ve dünya nüfusunun hızla artışı, sanayileşme ve bilinçsiz kullanım nedeniyle katlanarak artan enerji tüketimi yakın bir gelecekte enerji taleplerinin karşılanamaz hale gelmesine neden olacaktır.

Enerji kaynakları temel olarak yenilenebilir ve tükenebilir olmak üzere iki grupta toplanır. Yenilenebilir enerji pratik olarak sınırsız varsayılan bir enerji olup kullanıldıktan sonra kısa sürede yerine konabilir. Tükenebilir enerji ise insan ömründen daha kısa sürede yerine konulamayan enerji olarak tanımlanır. Bunlar genelde petrol, doğal gaz ve kömür gibi fosil yakıtlardır (Satman ve diğ., 2007).

Günümüzde kullanılan enerji kaynakları incelendiğinde, halen dünyada tüketilen enerjinin %90,0'ına yakınının fosil kaynaklardan sağlandığı görülmektedir (Öğüt ve Oğuz, 2006). 2004 yılı verilerine göre Türkiye'deki toplam enerji tüketiminin %86,9'unu fosil kökenli yakıtlar oluşturmaktadır. Fosil kökenli yakıtların kendi içerisinde tüketim oranlarının %31,5 petrol, %27,3 kömür ve %22,8 doğalgaz olduğu belirlenmiştir (Erdoğan, 2008).

2007 sonu itibarıyla dünyadaki ispatlanmış petrol rezervlerinin 168,6 milyar ton, üretiminin ise 3,9 milyar ton olduğu ve bu rakamlarla 42 yılda dünya petrolünün tükeneyeceği varsayılmaktadır. Doğalgazda ispatlanmış rezerv toplamı 177,4 trilyon m³, üretim ise 2,9 trilyon m³ olup bu tüketim oranıyla doğalgazın yaklaşık 60 yıllık ömrü olduğu düşünülmektedir. 2007 yılında 847 milyar ton (linyit, taşkömürü vb toplamı) olarak belirlenen dünya kömür rezervlerinin yaklaşık 270 yıllık ömrü kaldığı hesaplanmıştır (Url-1). Türkiye'nin kömür rezervleri toplam dünya rezervinin binde beşinden daha az olup petrol (50 milyon ton) ve doğalgaz rezervleri bu oranın altındadır. Ülkemizde birincil enerji kaynakları açısından dışa bağımlılık oranı %72,6'dır (Topal ve Arslan, 2008).

Dünya enerji üretiminde en yüksek paya sahip olan fosil kökenli yakıtların yakın bir zamana kadar tükeneyeceği bilinmektedir. Var olan rezervlerin belirli bölgelerde toplanmış olmasından ötürü dışa bağımlılığa neden olması, petrol fiyatlarındaki ani değişiklikler ve tüketim sonucu ortaya çıkan çevresel problemler dünya ülkelerini alternatif enerji kaynakları araştırmasına yöneltmiştir.

Yenilenebilir enerji kaynakları insanoğlunun içinde bulunduğu enerji çıkmazından kurtuluş için en önemli yol olarak görülmektedir. Başlıca yenilenebilir enerji kaynakları; biyokütle, güneş, rüzgâr, dalga, hidroelektrik ve jeotermal olarak sıralanabilir. Son dönemde, bu kaynaklar içerisinde özellikle biyokütleden elde edilen enerji üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır. Biyolojik kökenli tüm maddeler “biyokütle enerji kaynağı”, bunlardan elde edilen enerji ise “biyokütle enerjisi” olarak adlandırılmaktadır. Biyokütle; sürdürülebilirlik arz etmesi, kolaylıkla bulunabilmesi ve çevre üzerinde olumsuz etkilerinin olmaması gibi çeşitli avantajlara sahiptir. Biyolojik kökenli kaynaklardan elde edilen yakıtlar “biyoyakıt” olarak adlandırılır. Günümüzde motorlu taşıtların temel yakıtını petrol ürünlerinin oluşturmasından dolayı alternatif olmaktan çok, zorunluluk olarak görülen biyoyakıtlara yönelim hızla artmaktadır.

Yağlar kolayca bulunabilir, yenilenebilir ve biyobozunur niteliklerinden dolayı biyoyakıt olarak iyi birer seçenektir. Bununla birlikte, yüksek viskoziteleri nedeni ile dizel yakıt standartlarını karşılayamadıklarından dolayı kullanılmadan önce çeşitli yöntemlerle iyileştirilmelidirler. Yağların viskozitelerini düşürmek için seyreltme, mikroemülsiyon, piroliz, ısıl bozundurma ve transesterifikasyon reaksiyonları gerçekleştirilir (Demirbaş, 2009). Yakıt üretiminde kullanılan ısıl işlemlerin bazı kısıtlamaları olduğundan üretimde transesterifikasyon gibi kimyasal yöntemlerin daha olumlu sonuç verdiği ispatlanmıştır (Sharma ve Singh, 2009).

Alkoliz olarak da adlandırılan transesterifikasyon, yağların alkollerle ester ve gliserin oluşturmak için gerçekleştirdiği reaksiyonlara denir (Ma ve Hanna, 1999).

Biyodizel; transesterifikasyon reaksiyonu ile elde edilen, dizel yakıtlara alternatif olarak ve motorda herhangi bir modifikasyona gerek kalmaksızın kullanılabilen bir yakıt olup yenilenebilir enerji kaynakları içerisinde önemli bir yere sahiptir.

Gelişmiş ülkeler, özellikle son on yıldır biyodizel üretimi konusunda çeşitli teknik, mali ve politik çalışmalar gerçekleştirmektedir. Bu çalışmalar; kullanılacak

hammadde için gerekli ulusal pazarın oluşturulması, üreticilerin bu konuda bilgilendirilmesi, yakıt standartlarını karşılayabilecek kalitede, düşük maliyetli biyodizel üretim yöntemleri ve ürünün tüketimi için gerekli teşviklerin sağlanabilmesi gibi konuları içermektedir.

Türkiye’de kara taşımacılığının önemli bölümünde ve deniz taşımacılığında dizel motorlu taşıtlar kullanılmaktadır. Petrol tüketiminin ancak %15,0’ini yerli üretimle sağlayabilen ülkemizde petrol tüketiminde en büyük paya %34,0 ile dizel sahiptir (Ölçüm, 2006; Artukoğlu, 2006). Biyodizel, bir tarım ülkesi olan Türkiye için petrol bağımlılığından kurtulmak adına atılabilecek en önemli adımlardan biri olmasına rağmen bu konuda son birkaç yıla kadar ticari anlamda bir uygulama gerçekleştirilememiştir. Bununla birlikte ülkemizin iklim koşullarına uygun yakıt bitkilerinin seçimi, bunların ekimi için çiftçinin ve sanayicilerin desteklenmesi, tüketici duyarlılığını arttırmak amacıyla bilgilendirme çalışmalarının yapılması gibi pek çok ülkede olumlu sonuçlar vermiş uygulamalarla Türkiye’de de biyodizelin hak ettiği yere gelmesi beklenmektedir.

Hint yağı botanikte ismi *Ricinus Communis* olan, *Euphorbiaceae* ailesine mensup hint yağı bitkisinden ekstraksiyonla elde edilir. Hint yağının anavatanı Hindistan olup diğer önemli üreticileri Çin ve Brezilyadır (Ogunniyi, 2006). Ülkemizde endüstriyel ölçekte hint yağı üretimi gerçekleştirilmese de ithal edilerek çeşitli sektörlerde kullanıldığı bilinmektedir (TUİK, 2009a).

Hint yağı, yapısında neredeyse %90,0 oranında bulunan risinoleik asit nedeni ile diğer yağlardan farklı çeşitli kimyasal ve fiziksel özelliklere sahiptir. Bundan ötürü hint yağından üretilen biyodizel de farklı birtakım özellikler taşır.

Hint yağı biyodizeli, hint yağının alkollerle tüm sıcaklıklarda her oranda karışabilir olmasından dolayı düşük sıcaklıkta, düşük enerji tüketimi ile üretilebilir. Bununla birlikte yüksek viskozite ve bağıl yoğunluğa sahip olduğundan biyodizel için belirlenmiş yakıt standartlarını karşılayamaz. Bu nedenle, hint yağı biyodizeli farklı yağlardan elde edilen düşük viskoziteye sahip biyodizel ya da petrol dizeli ile belirli oranlarda karıştırılarak kullanılabilir.

1.1 Tezin Amacı

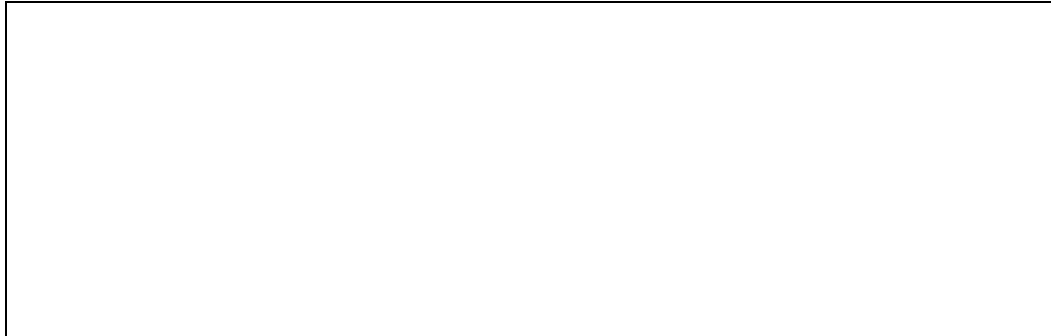
Bu çalışmanın amacı, hint yağından transesterifikasyon reaksiyonu ile standartlara uygun yakıt özelliklerine sahip biyodizel üretmektir. Uygun çalışma koşullarının belirlenmesi için ısıtma sistemi, sıcaklık, katalizör cinsi, katalizör miktarı, alkol cinsi, molar alkol:yağ oranı gibi çeşitli parametrelerin reaksiyona etkilerinin incelenmesi hedeflenmiştir.

2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

Bu bölümde yağların kimyasal yapısı, hint yağı bitkisi, biyodizel ve biyodizel üretiminde ısıtma sistemi olarak kullanılan mikrodalga ile ilgili genel bilgilere yer verilmektedir.

2.1 Yağların Kimyasal Yapısı

Şekil 2.1’de görüldüğü gibi üç değerlikli bir alkol olan gliserin ($C_3H_5(OH)_3$) ile yağ asitlerinin ($R-COOH$) esterleşmesi sonucu bir mol trigliserit (TG) ve üç mol su oluşur (Bockisch, 1998). TG’ler, yağların temel bileşenleri olup ham bitkisel yağın %95,0’inden fazlasını oluştururlar. Kalan %5,0’lik kısım ise minör bileşikler olarak adlandırılan safsızlıklar olup monogliserit (MG) ve digliseritler (DG), serbest yağ asitleri, fosfatitler, steroller, yağda çözünen vitaminler, tokoferoller, tokotriyonoller, mumsu maddeler ve pigmentlerdir (Strayer ve diğ., 2006; Nas ve diğ., 2001). Bu safsızlıklar, yağa uygulanan çeşitli rafinasyon aşamaları ile uzaklaştırılır. Rafinasyon ile yağdaki safsızlık oranı %0,02’den daha düşük seviyeye indirilir (Nas ve diğ., 2001).



Şekil 2.1: Yağ oluşum reaksiyonu.

2.1.1 Trigliseritler

TG’ler yapılarındaki yağ asitlerinin kompozisyonuna göre ikiye ayrılırlar. TG yapısındaki yağ asidinin üçü de aynı ise basit, iki ya da üç farklı yağ asidinden oluşuyorsa karışık TG olarak adlandırılır. Şekil 2.2’de basit ve bileşik TG yapısı görülmektedir.

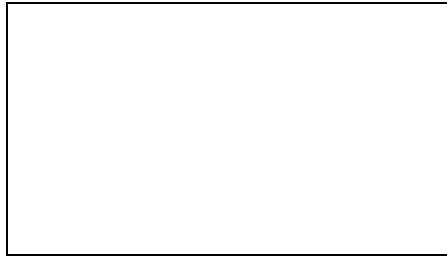


Şekil 2.2: Basit ve bileşik trigliserit.

2.1.2 Yağ asitleri

Yağ asitleri yağların en temel bileşenleridir. Zincir uzunlukları 4 ila 22 karbon arasında değişir (Schrimgeour, 2005). Yağların yaklaşık olarak %95,0'ini (a/a) yağ asitleri oluşturur. Yağın fiziksel ve kimyasal özellikleri büyük çoğunlukla yağ asidinin çeşidine, oranına ve gliserin molekülünde aldığı pozisyonlara bağlı olarak değişir (Strayer ve diğ., 2006). Günümüzde, yağlarda bulunduğu tespit edilen yağ asidi sayısı 200'ün üzerindedir (Bockish, 1998).

Yağ asidi molekülü kimyasal olarak bir alkil (R^-) ve bir karboksil ($-COOH$) gruptan oluşur (Demirci, 2003). Şekil 2.3'de yağ asidi molekülünün genel yapısı görülmektedir.



Şekil 2.3: Yağ asidinin genel yapısı.

Yağ asitleri genellikle doymuşluk derecelerine göre sınıflandırılırlar.

- **Doymuş Yağ Asitleri:** Karbon-karbon bağları tek bir kovalent bağdan oluşan ve kimyasal olarak en az reaktif olan yağ asidi grubudur (Nas ve diğ., 2001). Genel olarak kapalı formülleri $C_nH_{2n}O_2$ şeklinde gösterilen doymuş yağ asitleri $CH_3.(CH_2)_x.COOH$ şeklinde de formüle edilebilir (Kayahan, 2003).

Yağ asitlerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerini etkileyen diğer bir parametre zincir uzunluğudur. Doymuş bir yağ asidinde artan zincir uzunluğuna bağlı olarak yağın erime noktası, kaynama noktası ve viskozitesi artarken yoğunluğunda azalma gözlenir (Kayahan, 2003).

- Doymamış Yağ Asitleri: Karbon zinciri üzerindeki çeşitli konumlarda, karbon-karbon arasında bir veya birden fazla kovalent çift bağ içeren yağ asitleri doymamış yağ asitleri olarak isimlendirilir. Yağ asidi bir çift bağ bulundurması durumunda tekli, birden fazla çift bağ bulundurması durumunda ise çoklu doymamış olarak tanımlanır. Yapılarındaki çift bağ nedeni ile doymamış yağ asitleri doymuş yağ asitlerine göre kimyasal olarak daha reaktiftir (Nas ve diğ., 2001). Bazı doymamış yağ asitleri insan vücudu tarafından sentezlenemediğinden ancak dışarıdan alınabilir. Bu nedenle doymamış yağ asitleri insan sağlığı açısından büyük önem taşır.

Çizelge 2.1’de bazı önemli yağ asitlerinin kapalı formülleri, sistematik adlandırılışı ve doğada bulundukları başlıca kaynaklar görülmektedir (Akpınar, 1999; Kayahan, 2003; Nas ve diğ.; 2001).

2.1.3 Gliserin

Gliserin (propan 1,2,3-triol) üç değerlikli bir alkoldür. 1783 yılında İsveçli bir eczacı ve kimyacı olan Scheele’in zeytinyağı ile gerçekleştirdiği çalışmalar sırasında bulunmuştur. Yağ kimyasının temellerini kuran Chevreuil ise tatlı olması dolayısıyla bu alkole yunanca tatlı kelimesinden türeyen “gliserin” ismini vermiştir (Bockisch, 1998).

Gliserin, yağlarda büyük bir çoğunlukla yağ asitleri ile esterleşmiş olarak “gliserit” formunda bulunur. Yağların gliserin içerikleri genellikle %9,0 ile %12,0 arasında değişir. Gliserin yağlardan sabunlaşma, hidroliz ve transesterifikasyon reaksiyonları ile elde edilebilir. Renksiz, kokusuz, şurup kıvamında ve şeker tadında bir sıvı olan gliserin teknik amaçla çeşitli kullanım alanlarına sahip olmanın yanı sıra gıda maddeleri ve ilaç üretiminde de kullanılmaktadır (Kayahan, 2003; Gervajio, 2005).

2.1.4 Yağların yapısında bulunan diğer bileşenler

Ham bitkisel yağlar %95,0 oranında TG içerirler. Kalan %5,0’lik bölümü ise serbest yağ asitleri, MG ve DG, fosfolipitler, serbest ve esterleşmiş steroller, triterpen alkoller, tokoferoller, tokotrienoller, karoten, klorofil, metal kalıntıları, oksidasyon ürünleri ve istenmeyen tat verici bileşikler oluşturur (Gunstone, 2005).

Çizelge 2.1: Doğada bulunan başlıca yağ asitleri.

Yaygın Adı	Sistematikteki Adlandırılışı	Kapalı Formülü	Doğada Bulunduğu Kaynaklar
Bütirik asit	Tetranoik asit	$C_4H_8O_2$	İnek sütünde
Kaproik asit	Heksanoik asit	$C_6H_{12}O_2$	İnek sütünde, hurma çekirdeği yağında (eser miktar)
Kaprilik asit	Oktanoik asit	$C_8H_{16}O_2$	İnek sütünde, koko yağında
Kaprik asit	Dekanoik asit	$C_{10}H_{20}O_2$	Memeli sütü ve hurma yağında
Laurik asit	Dodekanoik asit	$C_{12}H_{24}O_2$	Defne, süt ve hurma yağında
Miristik asit	Tetradekanoik asit	$C_{14}H_{28}O_2$	Pek çok bitkisel ve hayvansal yağda
Palmitik asit	Heksadekanoik asit	$C_{16}H_{32}O_2$	Pek çok yağda değişik oranlarda
Sterik asit	Oktadekanoik asit	$C_{18}H_{36}O_2$	Hayvansal depo yağlarında
Araşidik asit	Aykosanoik asit	$C_{20}H_{40}O_2$	Yer fıstığı yağında
Oleik asit	9-Oktadekanoik asit	$C_{18}H_{34}O_2$	Tüm bitkisel ve hayvansal yağlarda
Linoleik asit	9,12 Oktadekanoik asit	$C_{18}H_{32}O_2$	Bitkisel sıvı yağların pek çoğunda
Linolenik asit	9,12,15 Oktadekatrienik asit	$C_{18}H_{30}O_2$	Soya yağında

Fosfatitler, yapılarında polihidrik bir alkole (genellikle gliserin) bağlı olarak yağ asitleri, fosforik asit ve azot içeren bileşikler olup yağ bileşimindeki oranları %0,5'in altındadır (Nas ve diğ., 2001). Fosfatitler, yağın rafinasyonu sırasında lesitin karışımı halinde ortamdan uzaklaştırılırlar. Büyük çoğunlukla gıda ürünlerinde, hayvan yemlerinde ve endüstriyel proseslerde kullanılırlar (Gunstone, 2005).

Steroller kristal yapıda, nötral ve yüksek erime noktasına sahip sabunlaşmayan alkollerdir (Nas ve diğ., 2001). En iyi bilinen sterol olan kolestrol, bir hayvan yağı sterolü olup bitkisel yağlarda eser miktarda bulunur. Bitkisel yağlarda bulunan steroller “fitosterol” olarak adlandırılır (Strayer ve diğ., 2006).

Yağlarda stabilizeyi etkileyen en önemli bileşikler antioksidan olarak bilinen tokoferol, sesamol, gossipol ve ferulik asit gibi bileşiklerdir (Nas ve diğ., 2001). En önemli çeşitleri alfa (α), beta (β), gama (γ) ve delta (δ) tokoferolleri ile tokotrienolleridir (Strayer ve diğ., 2006).

Yağlarda eser miktarda bulunan bir diğer bileşik de renk bileşeni olan pigmentlerdir. Başlıca pigmentlerden olan karatenoidler yağlarda doğal olarak bulunan ve renkleri sarıdan koyu kırmızıya değişen renk maddeleridir. Bir diğer önemli pigment olan

klorofil ise bitkilere yeşil renk veren ve fotosentez için büyük önem taşıyan bir renk maddesidir (Strayer ve diğ., 2006).

2.2 Yağlara Uygulanan Rafinasyon Aşamaları

Yağlarda bulunan safsızlıklar yağın kalitesini olumsuz yönde etkiler. Bu nedenle kullanım amacına göre ham yağa farklı saflaştırma işlemleri uygulanarak istenilen saflıkta yağ elde edilir. Yapışkan madde giderme, nötralizasyon, renk, koku giderme ve vinterizasyon yağlara uygulanan temel saflaştırma işlemleridir.

Çizelge 2.2’de ham yağa uygulanan bazı rafinasyon basamakları ve bu basamaklarda uzaklaştırılan safsızlıklar görülmektedir (Nas ve diğ., 2001).

Çizelge 2.2: Ham yağa uygulanan saflaştırma basamakları.

Saflaştırma Basamakları	Uzaklaştırılan Safsızlıklar
Yapışkan madde giderimi	Fosfolipitler, şekerler, reçineler, proteinli bileşikler, iz metaller ve diğer bileşikler
Asit giderme, nötralizasyon	Yağ asitleri, pigmentler, fosfolipitler, sülfürlü bileşikler
Yıkama	Sabun
Kurutma	Su
Ağartma	Renk maddeleri, oksidasyon ürünleri
Filtrasyon	Ağartma toprağı
Koku giderme	Yağ asitleri, mono ve digliseritler, aldehitler, ketonlar, alkoller, hidrokarbonlar, sülfür bileşikleri ve pigment parçalama ürünleri
Vinterizasyon	Stearinler, mumlar

2.3 Türkiye ve Dünyada Yağlı Tohum Üretimi

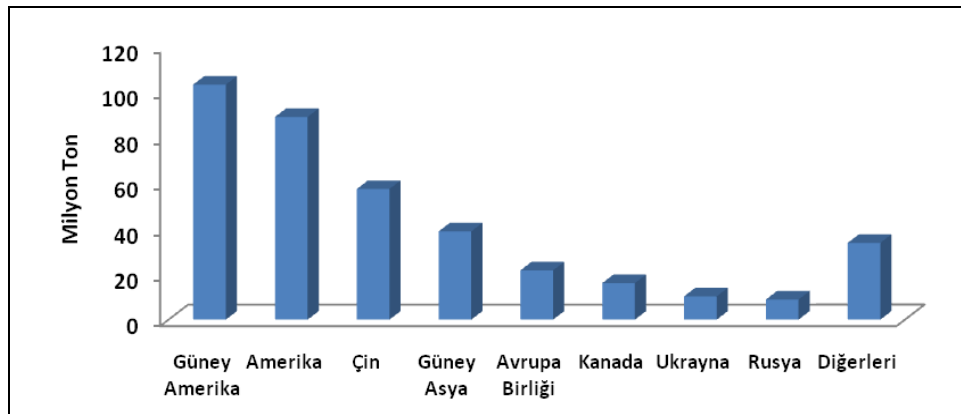
Yağlar, gıda ve yakıt başta olmak üzere pek çok kullanım alanına sahiptirler. Bu yüzden, gelişmiş ve gelişmekte olan tüm ülkeler için stratejik açıdan büyük önem taşırlar.

Son 20 yıldır yağların yakıt olarak kullanılmasına yönelik ilginin artması ile birlikte ülkelerin kendi ihtiyaçlarını karşılayabilecek kadar üretim yapabilmeleri öncelikli tarım hedefleri arasına girmiştir. Bu hedefe ulaşabilmek için her ülke kendine özgü stratejik programlar uygulamaktadır. Bununla birlikte, ana hatlar incelendiğinde yağ üretimini arttırmak amacıyla belirli uygulamaların gerçekleştirildiği görülür. Dünya ülkelerinin yağ üretimlerini arttırmak amacıyla uyguladıkları çeşitli stratejiler şu şekilde sıralanabilir:

- Yetiştirme koşulları ülkenin iklimine uygun olan yağ bitkilerinin seçimi
- Üreticilerin bu yağ bitkileri konusunda bilgilendirilmesi
- Üretimi cazip kılmak amacıyla üreticinin desteklenmesi
- Kullanılabilir tarım alanlarının en verimli şekilde değerlendirilebilmesi için altyapı çalışmalarının gerçekleştirilmesi
- Yağlı tohum bitkilerinin mutasyon ve iyileştirme çalışmalarıyla yağ içeriklerinin artırılması, bu amaçla zirai çalışmaların gerçekleştirilmesi.

Uygulanan üretimi artırma çalışmaları doğrultusunda yağlı tohum bitkilerinin üretiminde artış gözlenirse de kişi başı tüketim miktarları incelendiğinde pek çok ülkede halen büyük miktarda yağ açığının olduğu söylenebilir.

Şekil 2.4’de 2008 yılı verilerine göre dünyada lider durumda olan yağlı tohum üreticileri ve yağlı tohum üretim miktarları görülmektedir (USDA, 2009).

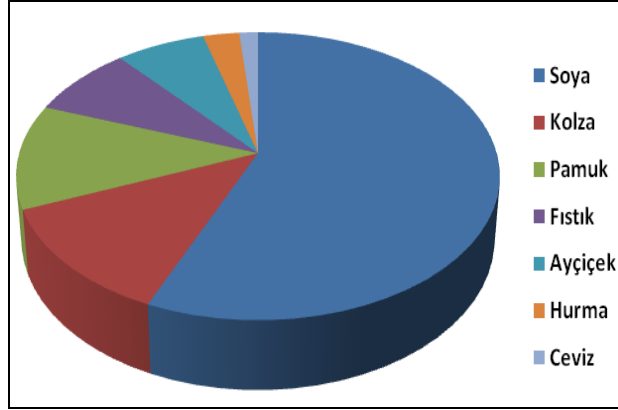


Şekil 2.4: 2008 yılı verilerine göre dünya yağlı tohum üretim miktarları.

Şekil 2.4’e göre, Güney Amerika’nın 103,2 milyon ton ile yağlı tohum üretiminde lider olduğu görülür. Bu bölgede üretimin büyük bir kısmı Brezilya ve Arjantin tarafından gerçekleştirilmektedir. Yağlı tohum üretiminde ikinci sırada 89,0 milyon ton ile Amerika, üçüncü sırada ise 57,3 milyon ton ile Çin bulunmaktadır. Dördüncü sırada bulunan Güney Asya’da üretimin büyük çoğunluğu Hindistan ve Pakistan tarafından sağlanmaktadır. Avrupa Birliğinde (AB) ise en fazla üretim Fransa ve Almanya tarafından gerçekleştirilmektedir (USDA, 2009).

Yağlı tohum üretiminde her ülke iklim ve çevre koşullarına uygun, ekonomik olarak en verimli şekilde değerlendirebileceği bitkilere yönelmektedir. Endüstriyel olarak kullanımları da düşünüldüğünde son yıllarda bazı yağlı tohum bitkilerine olan ilginin

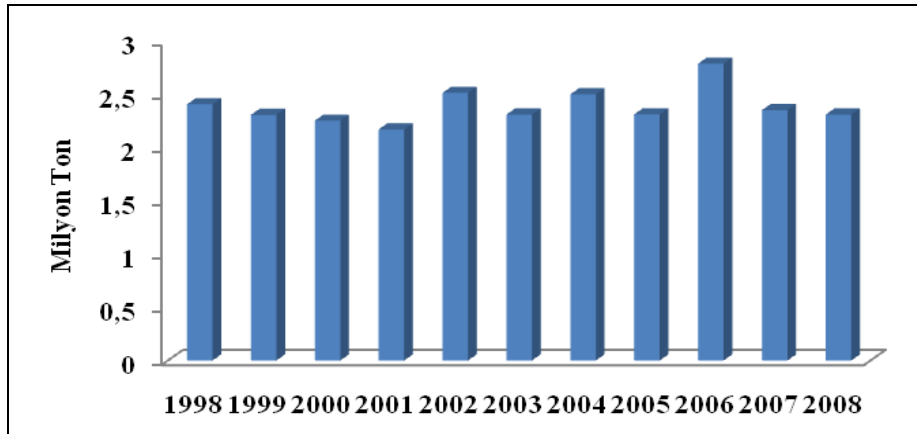
arttığı gözlenmektedir. Şekil 2.5’de 2008 yılında çeşitli yağlı tohum bitkilerinin dünyadaki üretim oranları görülmektedir (USDA, 2009).



Şekil 2.5: 2008 yılı verilerine göre dünya yağlı tohum üretim oranları.

Şekil 2.5’de görüldüğü gibi dünya yağlı tohum üretiminin neredeyse %60,0’ını soya oluşturmaktadır. Bunun sebebi yağ üretiminde önemli paya sahip olan Amerika, Brezilya ve Arjantin gibi ülkelerin soya üretimine yönelmiş olmasıdır. Soya fasülyesinden sonra ikinci sırada özellikle AB’ye üye ülkeler tarafından biyoyakıt üretmek amacıyla kullanılan kolza tohumu gelmektedir. Pamuk, fıstık ve ayçiçek tohumunun üretim değerleri birbirine yakın olup bunları hurma ve ceviz takip etmektedir.

Şekil 2.6’da Türkiye’de toplam yağlı tohum üretiminin son on yıldaki değişimi görülmektedir (TÜİK, 2009b).



Şekil 2.6: Türkiye’de son on yılda gerçekleştirilen yağlı tohum üretimi.

Şekil 2.6’da görüldüğü gibi, Türkiye’de yıllık yağlı tohum üretimi yaklaşık olarak iki milyon tondur. Bu üretim oranı toplam tüketimin %40,0’ını karşılayabildiğinden halen büyük miktarda yağ açığımız bulunmaktadır (Kubaş ve diğ., 2003). Üretimle

kapatılamayan bu açık ithalat yoluyla karşılanmaktadır. Bu durum ülke ekonomisini olumsuz yönde etkilemektedir.

2.4 Hint Yağı Bitkisi

Ricinus communis, çoğunlukla hint yağı bitkisi olarak bilinen, 10 m yüksekliğe kadar ulaşabilen, tropik kökenli bir yağlı tohum bitkisidir. Hint yağı bitkisinin tohumları ortalama olarak %46,0 ile %55,0 oranında yağ içerirler. Yağ; tohumun yapısındaki risin, risinin ve çeşitli alerjik maddelerden dolayı toksik yapıda olup, canlılar tarafından tüketilemez (Barajas, 2005; Ogunniyi, 2006; Scholz ve Silva, 2008).

Hint yağı bitkisi (Şekil 2.7), çok yıllık bir bitki olsa da ekonomik nedenlerden ötürü yıllık olarak üretilir. Sıcak ve nemli bölgelerde yetiştirilebilen bitkinin ekimi temmuz-ağustos aylarında, hasadı ise ocak-şubat aylarında gerçekleştirilir (Url-2).



Şekil 2.7: Hint yağı bitkisi.

Hint yağı bitkisinin sistematik adlandırılması aşağıdaki gibidir (Url-3).

Alem	: <i>Plantae</i>
Şube	: <i>Magnoliophyta</i>
Sınıf	: <i>Magnoliopsida</i>
Sıra	: <i>Malpighiales</i>
Aile	: <i>Euphorbiaceae</i>
Cins	: <i>Ricinus</i>
Tür	: <i>Ricinus communis</i>

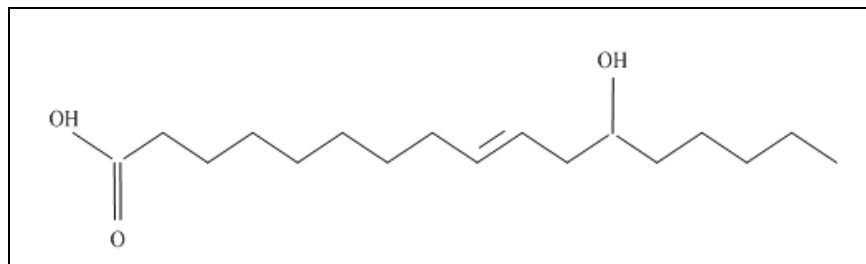
2.4.1 Hint yağıının fiziksel ve kimyasal özellikleri

Hint yağı, *Ricinus communis* bitkisinden çözücü ekstraksiyonu ya da mekanik presleme yöntemiyle elde edilir. Yağ; kokusuz, viskoz ve kurumayan bir yapıya sahiptir (Ogunniyi, 2006; Scholz ve Silva, 2008). Hint yağının yağ asidi bileşimi, Çizelge 2.3’de görülmektedir.

Çizelge 2.3: Literatürde çeşitli kaynaklardan elde edilen verilere göre hint yağının yağ asidi bileşimi.

Yağ Asidi	(Ogunniyi, 2006) %	(Conceição ve diğ., 2007a) %
Risinoleik asit	89,0	90,2
Linoleik asit	4,2	4,4
Oleik asit	3,0	2,8
Stearik asit	1,0	0,9
Palmitik asit	1,0	0,7
Linolenik asit	0,3	0,2
Diğer	1,5	0,8

Çizelge 2.3’de görüldüğü gibi, hint yağının yağ asidi bileşiminin neredeyse %90,0’ını risinoleik asit oluşturmaktadır. Risinoleik asit (12-hidroksi-9-oktadekanoik asit), yapısında bir hidroksil grup içeren doymamış bir yağ asididir. Şekil 2.8’de risinoleik asidin kimyasal yapısı görülmektedir.



Şekil 2.8: Risinoleik asidin kimyasal yapısı.

Hint yağı, risinoleik asidin yapısına bağlı olarak diğer yağlardan farklı pek çok fiziksel ve kimyasal özelliğe sahiptir. Risinoleik asit yapısında mevcut olan çift bağ yağı çeşitli kimyasal reaksiyonlar ve modifikasyonlar için uygun kılar. Hidroksil grup ise daha yüksek viskoziteye ve polariteye sahip olmasını sağlar. Hint yağı, hidroksil grubun etkisi ile alkollerle tüm sıcaklıklarda her oranda karışabilir

(Ogunniyi, 2006). Yakıt özellikleri incelendiğinde; hint yağının yüksek ısı değer ve setan sayısına sahip olduğu görülür (Scholz ve Silva, 2008).

Çizelge 2.4'te hint yağının çeşitli fiziksel özellikleri görülmektedir (Scholz ve Silva, 2008).

Çizelge 2.4: Hint yağının bazı fiziksel özellikleri.

Fiziksel Özellik	Değer
Bağıl yoğunluk (25°C)	0,950-0,974
İyot değeri	82-90
Hidroksil değeri	160-168
Viskozite (mm ² /s) (40°C)	240-300
Alevlenme Noktası (°C)	229-260
Isıl Değer (Mj/kg)	37,2-39,5
Setan Sayısı	42
Kükürt İçeriği (mg/kg)	10
Kül İçeriği (%)	<0,01

2.4.2 Hint yağının kullanım alanları

Hint yağının ticari olarak kullanımı antik çağlara dayanır. Hint yağı eski çağlarda çoğunlukla boya, kozmetik ve eczacılık alanlarında kullanılırken günümüzde teknolojik gelişmelerle birlikte değişik endüstriyel uygulamalarda da yer almaya başlamıştır.

Hint yağının farklı yapısı nedeniyle diğer yağlara nazaran daha geniş bir kullanım alanına sahip olduğu söylenebilir. Hint yağı endüstriyel olarak boya, kaplama, mürekkep, yağlayıcı, tekstil ve otomotiv gibi sektörlerde hammadde olarak kullanılır (Barajas, 2005; Ogunniyi, 2006).

Hint yağının katıldığı reaksiyonlar ve sonuçta elde edilen ürünler şu şekilde sıralanabilir:

- Ester bağı dolayısıyla gerçekleştiren hidroliz, esterleşme, alkoliz, sabunlaşma, indirgeme gibi reaksiyonlar sonucu yağ asidi ve gliserol, esterler, mono, di gliseritler ve sabun oluşumu (Ogunniyi, 2006).
- Çift bağdan dolayı gerçekleşen oksidasyon, polimerizasyon, hidrojenasyon, epoksidasyon, katılma, sülfonlama gibi reaksiyonlar sonucu polimer yağlar, hidroksisteratlar, epoksit yağlar, halojenize ve sülfone yağlar oluşumu (Ogunniyi, 2006).

- Hidroksil grup dolayısıyla gerçekleşen dehidrasyon, hidroliz, distilasyon, alkali füzyon, piroliz, alkoksilleme, ürean reaksiyonları sonucu dehidrate hint yağı, oktadekanoik asit, sebasik asit, kapril alkol, ündesilenik asit, heptaldehit, alkoksi hint yağı, ürean polimerleri üretimi (Ogunniyi, 2006).

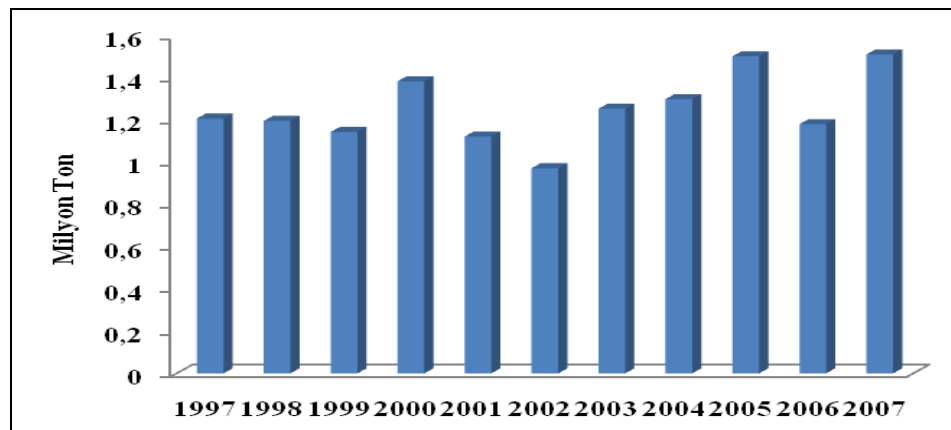
Hint yağının ticari olarak kullanıldığı bir alan da biyodizel üretimidir. Hint yağı tohumundan yüksek verimle elde edilmesi, yenilemez nitelikte oluşu ve biyodizel üretiminde diğer yağlara göre daha az enerji tüketmesi gibi sebeplerden dolayı son yıllarda biyodizel konusunda çalışma yapan pek çok araştırmacının dikkatini çekmiştir (Oliveira ve diğ., 2005; Silva ve diğ., 2006; Meneghetti ve diğ., 2007). Araştırma sonuçları hint yağından biyodizel üretiminin ticari olarak başarı sağlayabileceğini göstermiştir.

2.4.3 Hint yağının dünyada ve Türkiye’de üretimi

Hint yağı bitkisi, tohumunun yüksek yağ içeriği ve endüstriyel olarak pek çok uygulama alanına sahip olması gibi olumlu etkenlere rağmen dünya yağlı tohum üretiminde önemli bir paya sahip değildir.

Hint yağı tohumu üretiminde Hindistan en büyük paya sahipken üretimin diğer bölümünü Çin, Brezilya, Rusya, Taylant ve bazı Afrika ülkeleri oluşturmaktadır (Conceição ve diğ., 2007b).

Şekil 2.9’da 1997-2007 yılları arasında dünyada hint yağı tohumunun üretim miktarları görülmektedir (FAO, 2009).

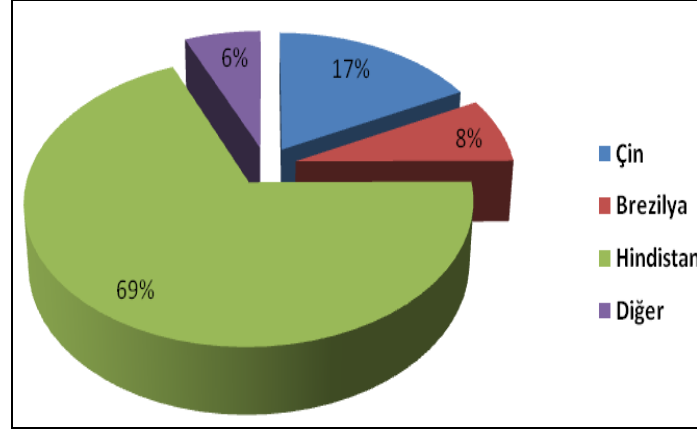


Şekil 2.9: Yıllara göre dünyada hint yağı tohumu üretim miktarları.

Şekil 2.9’da görüldüğü gibi hint yağı tohumunun yıllık üretimi 1,0 milyon ile 1,4 milyon ton arasında değişmektedir. Yıllara bağlı olarak üretimde gözlenen

dalgalanmalar çoğunlukla üretimde en fazla paya sahip olan Hindistan'ın yıllık ekim alanı, ürün verimi ve üretim miktarında meydana gelen değişimlerden kaynaklanmaktadır.

Şekil 2.10'da 2007 yılı verilerine göre hint yağı tohumu üretiminde en yüksek paya sahip ülkeler ve üretim oranları görülmektedir (FAO, 2009).

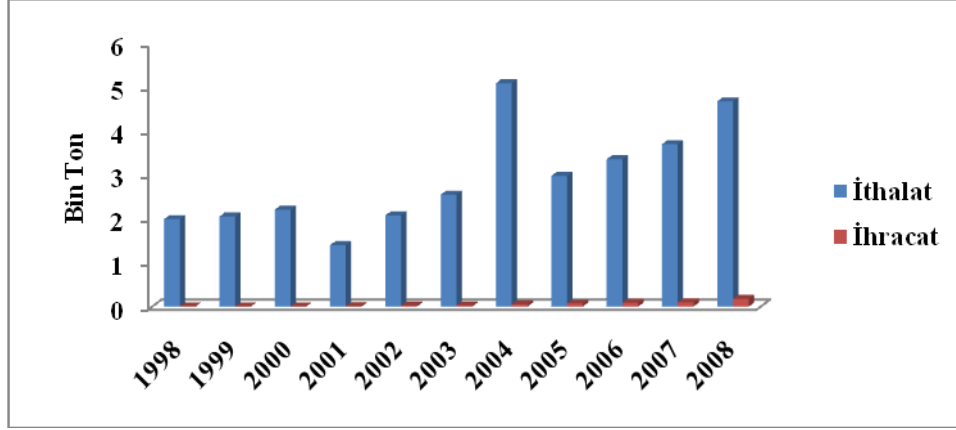


Şekil 2.10: 2007 yılı verilerine göre hint yağı tohumu üretimi yapan ülkelerin üretimdeki payları.

Şekil 2.10'da görüldüğü gibi Hindistan, hint yağı tohumu üretiminde %69,0 üretim payı ile pazara hakim durumdadır. Hindistan üretimde en yüksek paya sahip olmasına rağmen tüketimdeki payı sınırlıdır. Bu yüzden üretiminin büyük çoğunluğunu ihraç eder. Tüketim payları incelendiğinde, Çin'in toplam tüketimin üçte biri ile en büyük tüketici olduğu görülür. Bunu Avrupa, Hindistan ve Brezilya takip etmektedir (Url-4).

Türkiye'de hint yağı üretimi Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nde yapılmaktadır. Bununla birlikte gerçekleştirilen üretim küçük miktarda olduğundan tüketilen hint yağı ithalat yolu ile sağlanmaktadır (TUIK, 2009b). Ülkemizde Güneydoğu Anadolu ve Akdeniz Bölgesi üretim için uygun iklim koşullarına sahiptir (Url-5). Öte yandan üreticiler bu bölgelerde ticari olarak daha karlı endüstri bitkilerini üretmeyi tercih ettiklerinden endüstriyel çapta hint yağı üretimi gerçekleştirilmemektedir.

Şekil 2.11'de Türkiye'nin son on yılda hint yağı ve türevlerini kapsayan ithalat ve ihracat miktarları verilmiştir (TUIK, 2009b).



Şekil 2.11: Hint yağı ve türevlerinin son on yıldaki ithalat ve ihracat miktarları.

2.5 Biyodizel

Hayvansal ve bitkisel yağlar gibi yenilenebilir kaynaklardan elde edilen, biyo bozunabilir, çevre dostu yakıt tipi “biyodizel” olarak adlandırılır. Biyodizel saf olarak ya da dizel yakıtlarla belirli oranlarda karıştırılarak, dizel motorlarda herhangi bir modifikasyona gerek kalmaksızın kullanılmaktadır.

Üretim maliyetlerinin çok yüksek olmaması, petrol ürünlerine olan bağıllığı ortadan kaldırması, yakıt emisyonlarını büyük ölçüde azaltması gibi cezbedici özelliklerinden ötürü biyodizel alternatif enerji kaynakları içinde önemli bir yer tutar.

2.5.1 Biyodizelin gelişim süreci

Bitkisel yağların yakıt olarak kullanılabileceği ilk olarak 1900’lü yılların başında Rudolph Diesel tarafından ortaya konmuştur. Diesel, daha sonra kendi adını alan dizel motorunu ilk kez yer fıstığı yağını kullanarak çalıştırmıştır. Bitkisel yağlar İkinci Dünya Savaşı sırasında acil durum yakıtı olarak ve daha başka amaçlar için pek çok ülke tarafından kullanılmıştır. Savaş sırasında Brezilya pamuk yağının ihracatını yasaklayıp ithal dizel kullanmak yerine bunu kullanmıştır. Arjantin de benzer bir uygulamayla dizel ithalatını azaltıp bunun yerine bitkisel yağların ticari olarak kullanımını tercih etmiştir. Çin ise yağlardan kraking prosesini kullanarak benzin ve gazyağı elde etmiştir. Hindistan’daki bazı araştırmacılar İkinci Dünya Savaşı’nın hemen sonrasında on farklı yağ üzerinde evsel yakıt olarak kullanılması amacıyla araştırmalar gerçekleştirdiler de savaş sonrası petrol kökenli ürünlerin yeniden düşük fiyatlarda elde edilebilir olmasından ötürü çalışmalara ara verilmiştir (Knothe ve diğ., 2004).

1970’li yılların sonunda, 1980’li yılların başında ortaya çıkan petrol krizinden sonra bitkisel kökenli kaynaklardan yakıt üretmek için gerçekleştirilen çalışmalar yeniden gündeme gelmiştir. Yenilenebilir yakıtlara yönelimin temel sebepleri ülkelerin enerji konusunda diğer ülkelere olan bağımlılıklarını ortadan kaldırma istekleri, artan petrol fiyatları, piyasadaki dengesizlikler ve petrol türevlerinin oluşturduğu çevresel olumsuzlukların yüksek düzeylere ulaşması şeklinde özetlenebilir.

Biyolojik kökenli yakıtlara yönelik duyarlılığın artmasıyla birlikte bu konuda akademik, ticari ve idari çalışmalar hızlandırılarak biyoyakıt üretimi öncelikli devlet politikalarından biri haline gelmiştir.

Bu konuda dünya ülkeleri akademik çalışmalarını destekleyerek biyodizel üretiminde düşük maliyet, yüksek verim ve kalitede biyodizel üretiminin sağlanması; hammadde üreticilerinin desteklenmesi; vergi indirimleri ile biyodizel üretici ve tüketicilerinin teşvik edilmesi gibi uygulamalar gerçekleştirmektedir.

2.5.2 Transesterifikasyon reaksiyonu

Yağlar, yüksek ısı değere sahip olmalarından ötürü yakıt olarak kullanılabilirler. Bununla birlikte herhangi bir modifikasyona uğramadan, doğrudan kullanıldıklarında motorda çeşitli sorunlar meydana gelir. Bu sorunlar çoğunlukla yağın yüksek viskoziteye ve molekül ağırlığına sahip olmasından kaynaklanıp soğuk havada kullanım zorluğu, yağın jelleşmesi, motorda tıkanma meydana gelmesi ve kötü atomizasyon şeklinde özetlenebilir. Bu olumsuzlukları ortadan kaldırmak amacıyla yağlar çeşitli iyileştirme yöntemleri kullanılarak modifiye edilirler.

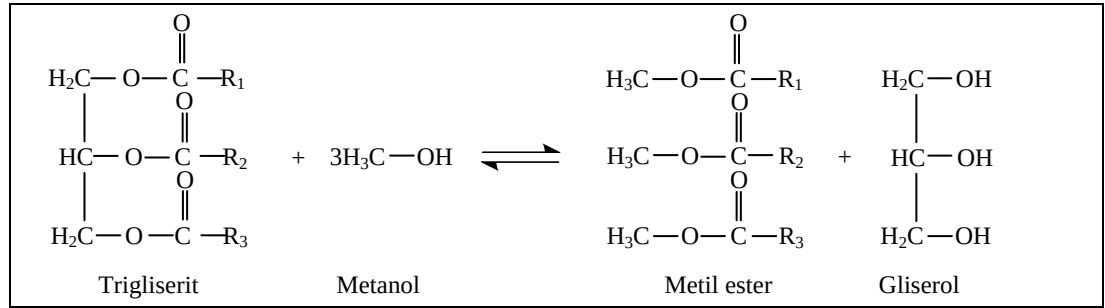
Yağlardan biyodizel üretmek için kullanılan dört temel yöntem vardır. Bunlar; yağın doğrudan kullanımı ve seyreltme, mikroemülsiyon, ısı parçalanma (piroliz) ve transesterifikasyon olarak sıralanabilir (Ma ve Hanna, 1999).

Seyreltme, bitkisel yağların viskozitelerini düşürmek amacıyla dizel yakıtla belirli oranlarda karıştırılmasıyla gerçekleştirilir (Ölçüm, 2006).

Mikroemülsiyon, boyutları 1-150 nm arasında olan optikçe izotropik (her noktada fiziksel özellikleri aynı) sıvı mikro yapılarının koloidal denge dağılımı olup normalde karışmayan iki sıvının bir araya gelmesi ile oluşur (Akçay, 2006). Yağların viskozitelerini düşürmek amacıyla kullanılan bir diğer yöntem de kısa zincirli alkoller ile mikroemülsiyon oluşturulmasıdır.

Yağların pirolizi, yağ moleküllerinin yüksek sıcaklıkta oksijensiz ortamda daha küçük moleküllere parçalanmasıyla gerçekleştirilir (Artukoğlu, 2006). TG'lerin ısıl bozundurulması sonucu büyük çoğunluğu alkanlar olmak üzere (yaklaşık olarak %60,0) alkenler, aromatik ve karboksilik asitler gibi bileşikler türetilir (Balat ve Balat, 2008). Bu işlem ile dizel yakıt özelliklerine benzeyen bir yakıt üretilse de yüksek enerji sarfiyatından dolayı reaksiyon ekonomik değildir (Artukoğlu, 2006).

Bu yöntemler arasında biyodizel üretimi için en fazla kullanılan yöntem transesterifikasyondur. Transesterifikasyon reaksiyonu, yağların yağ asidi alkil esterleri ve gliserol elde etmek üzere alkollerle tepkimeye girmesiyle gerçekleşir (Şekil 2.12).



Şekil 2.12: Transesterifikasyon reaksiyonu.

Reaksiyon, hızı ve verimi arttırmak amacıyla katalizör eşliğinde gerçekleştirilir. Düşük sıcaklık ve atmosfer basıncında yüksek verim sağlamasından ötürü çoğunlukla alkali katalizörler tercih edilse de asit ya da enzim katalizörler de kullanılabilir.

Tersinir bir reaksiyon olan transesterifikasyonda dengeyi ürünler yönünde tutmak için alkol stokiometrik orandan daha fazla kullanılır (Ma ve Hanna, 1999).

2.5.3 Transesterifikasyon reaksiyonuna etki eden parametreler

Transesterifikasyon reaksiyonuna etki eden parametreler kullanılan yağ cinsi, alkol ve katalizör cinsi, molar alkol:yağ oranı, katalizör miktarı, reaksiyon sıcaklığı ve basıncı olarak sıralanabilir.

Bu bölümde transesterifikasyon reaksiyonuna etki eden parametreler ve bu konuda gerçekleştirilen literatür çalışmalarına ait bilgiler verilmiştir.

2.5.3.1 Yağ cinsi

Reaksiyonda kullanılacak hammadde bitkisel, hayvansal veya atık yağlardan sağlanabilir. Yağlar TG'lerden oluşmakla birlikte uygulanan saflaştırma işleminin derecesine bağlı olarak serbest yağ asidi ve çeşitli safsızlıklar içerirler (Gerpen ve diğ., 2004). Bu nedenle reaksiyonda kullanılacak yağın çeşidi kadar hammaddeye uygulanan saflaştırma aşamaları da önem taşır.

Yağ seçiminde dikkat edilmesi gereken en önemli noktalardan birisi de yağın serbest yağ asidi içeriğidir. Serbest yağ içeriği yüksek olan yağların transesterifikasyonunda yağ alkali katalizör ile tepkimeye girerek sabun oluşturup, verimde düşüğe ve biyodizelin saflaştırma aşamalarında problemlere neden olur. Alkali katalizör kullanıldığında, serbest yağ asidi içeriği %2,0'in üzerinde olan yağlar reaksiyon öncesi çeşitli saflaştırma işlemlerinden geçirilir.

Kullanılacak hammaddenin seçimi büyük çoğunlukla yağın erişilebilirliği ve maliyetine bağlıdır (Sharma ve Singh, 2009). Bu nedenle son yıllarda biyodizel üretimine önem veren ülkeler çeşitli alt yapı çalışmaları sonucunda iklim koşullarına uygun, yüksek yağ verimine sahip yağ bitkilerinin üretimine yönelmiştir. Biyodizel üretiminde sıklıkla kullanılan hammaddeler kolza, kanola, soya, ayçiçek ve hurma yağlarıdır (Demirbaş, 2009). Hayvansal yağlar ve yemeklik atık yağlar da biyodizel hammaddesi olarak kullanılmaktadır.

Biyodizel üretimi gerçekleştiren ülkelerin hammadde tercihleri incelendiğinde Amerika'nın daha çok soya, Avrupa'nın kolza, Güney Amerika'nın ise hurma yağını kullandığı görülmektedir (Ölçüm, 2006). Bu kaynaklar dışında ayçiçeği yağı, balık yağı, aspir yağı, fındık yağı ve hint yağı gibi çeşitli yağlar da biyodizel üretimi için kullanılmaktadır.

Biyodizel için hammadde arayışları sadece bitkisel yağlarla sınırlı değildir. Bitkisel yağ üretimi ile gelecek yıllarda oluşacak biyodizel talebinin karşılanamayacağı görüşüne sahip bazı araştırmacılar üretimde alglerin kullanımına yönelmişlerdir (Sharma ve Singh, 2009). Algler yapılarında değişik oranlarda protein, karbonhidrat, lipit ve nükleik asit içerirler. Ağırlıkça %40,0'a varan oranlarda yağ asidi içeren alg çeşitleri mevcuttur. Güneş ışığının olduğu her yerde birkaç gün içinde yetiştiklerinden ve bitkisel yağlara göre dönüm başına 200 kat daha fazla verim

sağladıklarından alglerden biyodizel üretimi dikkate değer bir nitelik taşımaktadır (Demirbaş, 2009).

Atık yağların çeşitli saflaştırma işlemlerinden geçirilerek biyodizel üretiminde kullanılması ise hem çevresel atıkların ortadan kaldırılması, hem de tarım alanlarını işgal etmeden hammadde sağlanması sonucu çift yönlü fayda sağlamaktadır.

Kullanılacak yağın seçimine etki eden bir konu da elde edilecek ürünün yakıt özellikleridir. Literatürde bu konuda gerçekleştirilen çeşitli çalışmalarda kullanılacak yağ çeşidinin setan sayısı, iyot sayısı, yoğunluk, viskozite, alevlenme noktası, akma ve bulutlanma noktası gibi pek çok yakıt özelliğini etkilediği görülmüştür (Knothe, 2008; Albuquerque ve diğ., 2009; Barajas, 2005).

2.5.3.2 Alkol cinsi ve oranı

Transesterifikasyon reaksiyonunun kinetiği incelendiğinde üç mol alkil ester ve bir mol gliserin elde edebilmek için bir mol TG ile üç mol alkolün reaksiyona girdiği görülür.

Reaksiyonda yaygın olarak kullanılan alkol metanoldür. Bunun yanı sıra etanol, propanol ve bütanol de kullanılan alkoller arasındadır. Metanol toksik olmasına rağmen düşük maliyetinden dolayı tercih edilir. Etanolün reaktifliği metanole göre daha düşük, etil esterlerin viskoziteleri ise metil esterlere göre daha yüksektir (Sharma ve Singh, 2009).

Reaksiyon sırasında alkol-ester arasında emülsiyon oluşur. Metanolizde bu emülsiyonlar hızla ve kolayca kırılarak sonuçta gliserince zengin bir alt faz ve biyodizelce zengin bir üst faz meydana gelir. Etanolizde ise emülsiyonlar daha dayanıklı olup ayırma ve saflaştırma aşamalarını zorlaştırır (Meher ve diğ., 2004). Biyodizel üretiminde çoğunlukla metanol kullanılmasının bir nedeni de budur (Sharma ve Singh, 2009).

Alkol:yağ oranının elde edilen alkil esterlerin asit, peroksit, sabunlaşma ve iyot sayıları üzerinde bir etkisi yoktur. Bununla birlikte yüksek alkol:yağ oranı çözünürlükte artışa neden olduğundan saflaştırma sırasında gliserinin ortamdan uzaklaştırılmasını güçleştirir. Ortamda gliserin kaldığında reaksiyon girenler yönünde hareket eder ve buna bağlı olarak ester verimi düşer (Meher ve diğ., 2004). Metanol kullanılarak gerçekleştirilen transesterifikasyonda 6:1 metanol:yağ oranı

standart haline gelmiştir (Knothe ve diğ., 2004). Öte yandan etanolün metanole göre reaktifliğinin daha düşük olmasına bağlı olarak bu oran etanoliz reaksiyonlarında daha yüksektir.

2.5.3.3 Katalizör cinsi ve oranı

Reaksiyonun ara basamaklarında yer alarak hızını değiştiren (azaltan ya da arttıran), reaksiyon sonunda kimyasal olarak değişime uğramayan maddelere “katalizör” denir. Transesterifikasyon reaksiyonu yüksek basınç ve sıcaklık altında katalizör kullanmaya gerek kalmadan gerçekleşse de düşük sıcaklık ve atmosferik basınçta katalizör kullanılması gerekmektedir.

Transesterifikasyonda kullanılan katalizörler homojen ya da heterojen olabilir. Reaksiyonda çoğunlukla asit, alkali ve enzim katalizörler kullanılır.

- Asit Katalizörler: Asit katalizör kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda yüksek alkil ester verimi elde edilir. Bununla birlikte reaksiyon çoğunlukla 100°C'nin üzerinde gerçekleşir ve üç saatten daha uzun sürede tamamlanır (Schuchardt ve diğ., 1998). Reaksiyonda kullanılan asit sülfürik (H_2SO_4), fosforik (H_3PO_4) ve hidroklorik (HCl) olabilir (Ma ve Hanna, 1999). Asit katalizör kullanıldığında ester veriminin yüksek olabilmesi için alkol:yağ oranının yüksek olması gerekir. Ayrıca şiddetli korozyon etki nedeniyle zamanla reaktörde aşınma meydana gelir. Bu durum asit katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda maliyetin daha yüksek olmasına neden olur. Bu sebeple alkali katalizörlere göre daha az kullanılırlar. Öte yandan, kullanılan yağ yüksek yağ asidi içeriğine sahipse alkali katalizör varlığında sabunlaşma reaksiyonu sonucu verimde düşüş olacağından asit katalizör tercih edilmektedir.

- Alkali katalizör: Alkali katalizör kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyon asit katalizörlere göre çok daha hızlıdır. Reaksiyonda sıklıkla kullanılan katalizör çeşitleri sodyum hidroksit (NaOH), potasyum hidroksit (KOH), sodyum metoksit (NaMeO) ve potasyum metoksit (KMeO) olarak sıralanabilir. Metoksitler (NaMeO ve KMeO) düşük konsantrasyonlarda (%0,5 a/a) kullanıldıklarında, kısa reaksiyon sürelerinde (30 dk) yüksek dönüşümler (>%98,0) sağladıklarından en aktif katalizörlerdir (Schuchardt ve diğ., 1998).

Alkali hidroksitler (NaOH ve KOH) alkol ile karıştırıldıklarında su ve metal alkoksit oluşturur. Su, yağın hidrolizine neden olduğundan reaksiyon verimini düşürür.

Alkoksitlerin hidroksitlere göre daha verimli olmasının sebebi de budur. Bununla birlikte, alkoksitler higroskopik yapıya sahip olduklarından bu katalizörler kullanıldığında yüksek verim sağlanması için reaksiyon ortamında su bulunmaması gerekmektedir. Bu durum alkoksitlerin endüstriyel proseslerde kullanımını kısıtlar. Hidroksitler, katalizör miktarının artırılması ile alkoksitlerle aynı dönüşümleri sağladıklarından ve daha ucuz olduklarından en çok tercih edilen katalizör cinsidir (Schuchardt ve diğ., 1998).

Homojen katalizör kullanıldığında yüksek ester dönüşümü elde edilir. Diğer yandan ürünün biyodizel için kullanılan standart yakıt özelliklerine sahip olması için reaksiyon sonrası nötralizasyon, yıkama gibi çeşitli saflaştırma basamakları uygulanmalıdır. Saflaştırma basamaklarından kaynaklanan zaman kaybı ve enerji tüketimini azaltmak için biyodizel üretiminde heterojen katalizörler de kullanılabilir.

Biyodizel üretiminde heterojen katalizör olarak zeolitler, hidralsitler, magnezyum ve kalsiyum oksitler kullanılır. Katalizör reaksiyon sonrası üründen filtre edilerek ayrılır. Ürünün saflaştırma işlemi basit olup kısa sürer (Sharma ve Singh, 2009).

- Enzim katalizör: Biyodizel üretimi için asit ve alkali katalizörlerin yanı sıra enzim katalizörler de kullanılmaktadır. Reaksiyonda enzim kullanılmasının hem avantajları hem de dezavantajları bulunmaktadır. Enzim katalizörler, alkali katalizörlerle karşılaştırıldığında daha az yan ürün oluşturmaları, saflaştırma basamaklarını azaltmaları, genetik olarak verimliliklerinin artırılabilir olması ve doğal olmaları gibi çeşitli avantajlara sahiptirler (Fjerbaek ve diğ., 2009; Akoh ve diğ., 2007). Dezavantajları ise düşük reaksiyon hızı, yüksek katalizör maliyeti ve reaksiyonun verimli şekilde gerçekleştirilebilmesi için yüksek miktarda katalizör harcanmasıdır.

Enzimler kullanımlarına göre serbest ve tutuklanmış enzim olarak ikiye ayrılır. Biyodizel üretiminde serbest enzim kullanımı güvenlik açısından çeşitli sakıncalar doğurabilir. Bu yüzden serbest enzim kullanılarak biyodizel üretimi küçük çapta ve dikkatle gerçekleştirilir.

Serbest enzimlerin kontrol edilebilmesi güç olduğundan ticari olarak kullanılabilmesi için enzimler bazı taşıyıcılar üzerine tutuklanmaktadır. Bu durum serbest enzimin oluşturduğu güvenlik endişelerini ortadan kaldırır. Bununla birlikte, yüksek enzim maliyetine taşıyıcının maliyeti de eklendiğinde reaksiyon ekonomik

açından verimsiz hale gelir. Serbest enzim kullanmanın tek avantajı, reaksiyon sistemine ekstra katı faz ve böylece ekstra maliyet eklenmemesidir. Serbest enzimler tutuklanmış enzimlere göre daha ucuz olsalar da biyodizel üretiminde kullanılan diğer katalizörlere göre daha pahalıdır. Tutuklanmış enzimler, kullanılacak enzimin taşıyıcı bir madde üzerine adsorbe edilmesi ile oluşur. En büyük avantajları ise basit bir filtrasyon işlemiyle geri kazanılıp tekrar kullanılabilmesidir (Nielsen ve diğ., 2008). Tutuklanmış enzimler kesiksiz reaktörlerde kullanılarak sürekli üretim sağlanabilir. Literatürde enzim katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalar incelendiğinde büyük çoğunlukla tutuklanmış enzimlerden yararlanıldığı görülmüştür (Oliveira ve diğ., 2004; Köse ve diğ., 2002; Yadav ve Lathi, 2004). Literatür çalışmalarında biyodizel üretimi için en fazla tercih edilen enzim çeşitlerinin Novozim 435, Lipozim IM LM, Lipozim IM RM olduğu görülmüştür. Çizelge 2.5’de asit, alkali ve enzim katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen çeşitli çalışmalar ve çalışma koşulları verilmektedir.

2.5.3.4 Reaksiyon süresi

Optimum reaksiyon süresi her katalizör için farklı olup alkali katalizör kullanıldığında bu süre çoğunlukla 15 ile 120 dk arasında değişirken, asit ve enzim katalizörler için kimi zaman yeterli süre 30 saate kadar çıkabilmektedir. Süperkritik koşullarda yüksek sıcaklık ve basınçta çalışıldığı için reaksiyon katalizör kullanımına gerek kalmaksızın 2 ile 4 dk arasında gerçekleşir (Url-6).

Reaksiyon süresi arttıkça biyodizel veriminde artış gözlenir (Stamenković, 2008). Bununla birlikte reaksiyon tersinir olduğundan optimum süre aşıldığında ortamdan uzaklaştırılamayan gliserinden dolayı reaksiyon ters yönde ilerlemeye başlar. Buna bağlı olarak verimde düşüş meydana gelir.

2.5.3.5 Reaksiyon sıcaklığı

Transesterifikasyon kullanılan yağın cinsine bağlı olarak değişik sıcaklıklarda gerçekleşebilir (Ma ve Hanna, 1998). Genel bir kural olarak reaksiyon, olabilecek en düşük sıcaklıkta ve sürede en verimli şekilde gerçekleştirilmeye çalışılır. Atmosfer basıncında gerçekleştirilen reaksiyonlarda oda sıcaklığından kullanılan alkolün kaynama noktasına kadar değişik sıcaklıklarda çalışılabilir (Sharma ve Singh., 2009). Kinetik olarak incelendiğinde sabit reaksiyon süresi için sıcaklık arttıkça reaksiyon hızının, buna bağlı olarak dönüşümün arttığı görülür (Demirbaş, 2009). Bununla

birlikte, ortamda birden fazla reaksiyon gerçekleşiyorsa reaksiyon sıcaklığındaki değişime bağlı olarak istenilen ürünün seçiciliği de değişebilir. Transesterifikasyon reaksiyonunda sıcaklık arttıkça ürün veriminde ciddi bir olumsuzluk gözlenmese de yüksek sıcaklıklarda sabunlaşma reaksiyonuna bağlı olarak saflaştırma aşamalarının güçleştiği ve verimde az da olsa düşüş meydana geldiği görülmüştür (Sharma ve Singh., 2009).

Transesterifikasyon sıvı fazda ilerleyen bir reaksiyondur. Bu yüzden sıcaklık arttırıldığında basınç da alkolü sıvı fazda tutabilecek kadar arttırılmalıdır. Süperkritik koşullarda gerçekleştirilen reaksiyonda sıcaklık artışı biyodizel verimini olumlu şekilde etkiler.

2.5.3.6 Diğer faktörler

Transesterifikasyon reaksiyonuna etki eden diğer parametreler yağın serbest yağ asidi içeriği, su içeriği ve karıştırma hızı olarak sıralanabilir. Serbest yağ asidi alkali katalizör ile reaksiyona girerek sabun oluşumuna neden olduğu için reaksiyon ortamında bulunması istenmez. Literatürde gerçekleştirilen çalışmalar ise, ortamda su bulunmasının serbest yağ asidi bulunmasına göre çok daha olumsuz etkiye neden olacağı öne sürülmektedir (Sharma ve Singh, 2009).

Karıştırma hızı reaksiyonun başlangıcında (yürütücü kuvvetinin kütle transferi olduğu bölümde) önemli bir etkiye sahiptir. Alkol-katalizör ve yağ birbiriyle karışmadıklarından ötürü, bu iki madde arasında temas yüzeyi sağlayarak TG'den DG elde edebilmek için etkili bir karıştırma hızı uygulanmalıdır. İki faz arasında karışım sağlandıktan ve reaksiyon başladıktan sonra karıştırmaya daha fazla ihtiyaç duyulmaz (Ma ve Hanna, 1999; Meher ve diğ., 2004).

Literatür çalışmalarında elde edilen sonuçlara göre, düşük karıştırma hızı uygulandığında reaksiyonun gerçekleşmediği görülmüştür. Karıştırma hızının yüksek olması biyodizel verimini artırır (Sharma ve Singh, 2009). Öte yandan, çok yüksek karışma hızı uygulanması emülsiyon oluşumuna neden olabileceğinden saflaştırma işlemlerini güçleştirir.

Çizelge 2.5: Literatürde farklı çalışma koşullarında gerçekleştirilmiş transesterifikasyon reaksiyonları ve çalışma koşulları.

Kaynak	Yağ Cinsi	Süre (sa)	Alkol	Katalizör (a/a)	T (°C)	Ester Dönüşümü (%)
Perin ve diğ., 2008	Hint yağı	0,08	Metanol	%10 Al ₂ O ₃ /KOH	60	95,0
Soriano ve diğ., 2009	Kanola yağı	18,00	Metanol	%5 AlCl ₃	100	98,0
Rashid ve Anwar, 2008	Kolza yağı	2,00	Metanol	%1 KOH	65	>96,5
Meka ve diğ., 2007	Aspir yağı	1,33	Metanol	%2 NaOH	60	96,8
Furuta ve diğ., 2006	Soya yağı	2,00	Metanol	TiO ₂ /ZrO ₂	175	95,0
Sharma ve Singh, 2008	Karanja yağı	0,50	Metanol	H ₂ SO ₄	45	85,0
Azcan ve Danışman, 2007	Pamuk yağı	0,50	Metanol	%1,5 KOH	40	99,9
Oliveira ve diğ., 2004	Hint yağı	6,00	Etanol	%20 Lipozim IM	65	98,0
Köse ve diğ., 2002	Pamuk yağı	7,00	Metanol	%30 Novozim 435	50	91,5

2.5.4 Biyodizelin tanımlanmasında kullanılan yakıt standartları

Biyodizelin ticari olarak kullanılabilmesi için çeşitli yakıt özellikleri karşılaması gerekmektedir. Dizel yakıt ASTM (American Society for Testing and Materials) tarafından ASTM D 975 No.1, No.2 ve No.4 şeklinde sınıflandırılmaktadır. Ulaşım sektöründe yakıt olarak dizel No.2 kullanıldığı için biyodizel de genel olarak bu yakıt ile karşılaştırılır (Tillem, 2005).

Biyodizel için kullanılan ilk standart Avusturya tarafından kolza yağı kökenli biyodizel için oluşturulmuştur (ON C 1190). Bunu atık yağlar, saf TG'ler, hayvansal ve bitkisel kökenli yağları kapsayan ve daha geniş bir kalite güvencesi sağlayan ON C 1191 standardı takip etmiştir. Zamanla biyodizel üretiminin artmasına bağlı olarak pek çok ülke ulusal biyodizel standartları oluşturmuştur. Son olarak 2002 yılında ASTM ve EN (European Committee for Standardization) tarafından biyodizel için yakıt standartları oluşturulmuştur (Ölçüm, 2006).

Çizelge 2.6 ve Çizelge 2.7'de biyodizel yakıt özelliklerinin bu standartlardaki limit değerleri verilmiştir (Ölçüm, 2006).

Türkiye'de biyodizel üretiminin yaygınlaşmaya başlaması ile ürünün güvenilirliğinin ölçülebilmesi için bir standarda ihtiyaç duyulmuştur. Buna bağlı olarak "Otobiyodizel'in Üretimi, Yurtdışı ve Yurtiçi Kaynaklardan Temini ve Piyasaya Arzına İlişkin Teknik Düzenleme Tebliği" gereğince piyasaya arz edilen otobiyodizelin TSE (Türk Standartları Enstitüsü) tarafından EN 14214 biyodizel standardı baz alınarak hazırlanan standarda uygun olması gerektiğine karar verilmiştir. Bu standart Ekim 2005 tarihli "TS EN 14214 Otomotiv Yakıtları Yağ Asiti Metil Esterleri Dizel Motorlar İçin Gerekler ve Deney Yöntemleri" kapsamında açıklanmıştır (Url-7).

Bu bölümde ASTM ve EN 14214 standartlarında yer alan çeşitli yakıt özellikleri ve yakıt performansı üzerindeki etkileri ile ilgili literatür bilgilerine yer verilecektir.

Çizelge 2.6: EN 14214 standartlarına göre biyodizelin yakıt özellikleri.

Yakıt Özelliği	Standart No	Limit	Birim
Yoğunluk	EN ISO 3675	0,86 – 0,90	(kg/m ³)
Alevlenme noktası	EN ISO 3679	120 (min)	(°C)
Setan sayısı	EN ISO 5165	51 (min)	
Su içeriği	EN ISO 12937	500 (mak)	(mg/kg)
Oksidasyon stabilitesi	EN 14112	6 (min)	(sa, min.)
Ester içeriği	EN 14103	96,5 (min)	(%kütlece)
Serbest gliserin	EN 14105, EN 14106	0,02 (mak)	(%kütlece)
İyot sayısı	EN 14111	120 (mak)	(%kütlece)
Asit değeri	EN 14104	0,50 (mak)	(mg KOH/g)
Fosfor içeriği	EN 14107	10,0 (mak)	(mg/kg)
Alkali metaller	EN 14108, EN 14109	5,0 (mak)	(mg/kg)
Viskozite	EN ISO 3104	3,50 – 5,00	(mm ² /s 40°C’de)
Toplam kükürt	EN ISO 20846	10,0 (mak)	(mg/kg)
Kül içeriği	ISO 3987	0,02 (mak)	(%kütlece)
Metanol içeriği	EN 14110	0,20 (mak)	(%kütlece)
Monoglisericit	EN 14105	0,80 (mak)	(%kütlece)
Diglisericit	EN 14105	0,20 (mak)	(%kütlece)
Triglisericit	EN 14105	0,20 (mak)	(%kütlece)
Toplam gliserin	EN 14105	0,25 (mak)	(%kütlece)
Linolenik asit içeriği	EN 14103	12,0 (mak)	(%kütlece)
Toprak alkali metaller	EN 14538	5,0 (mak)	(mg/kg)

Çizelge 2.7: ASTM standartlarına göre biyodizelin yakıt özellikleri.

Yakıt Özelliği	Test Methodu	Limit	Birim
Alevlenme noktası	D 93	130 (min)	⁰ C
Kinematik viskozite	D 445	1,9-6,0	(mm ² /s 40 °C de)
Toplam kükürt miktarı	D 5453	0,05 (mak)	(% kütlece)
Setan sayısı	D 613	47 (min)	
Asit numarası	D 664	0,80 (mak)	(mg KOH /g)
Toplam gliserin	D 6584	0,240 (mak)	(% kütlece)
Su ve tortu miktarı	D 2709	0,050 (mak)	(% hacimce)
Kül içeriği	D 874	0,020 (mak)	(% kütlece)
Karbon kalıntısı	D 4530	0,050 (mak)	(% kütlece)
Serbest gliserin	D 6584	0,020 (mak)	(% kütlece)
Fosfor içeriği	D 4951	0,0010 (mak)	(% kütlece)

2.5.4.1 Viskozite

Viskozite, akışkanın akmaya karşı gösterdiği direnci ifade eder. Ham bitkisel ve hayvansal yağlar enerji değerlerinin yüksek olmasına rağmen yüksek viskozitelerine bağlı olarak kullanım esnasında çeşitli problemlere neden olurlar. Bu nedenle

transesterifikasyon reaksiyonu ile yağın viskozitesi düşürülerek yaklaşık olarak dizelin iki katı viskoziteye sahip esterlerin üretimi sağlanır (Fernando ve diğ., 2007).

Viskozite büyük çoğunlukla yağın çeşidi, doymamışlık derecesi, zincir uzunluğu ve ana yapıya bağlı gruplara bağlı olarak değişir. Viskozite, bir yağ esterindeki yağ asidi ve alkolün zincir uzunluğunun artması ile artar. Doymamış yağların viskoziteleri büyük çoğunlukla bulundurdıkları çifte bağların sayısı ve yapısına bağlıdır. Viskoziteyi en az etki eden parametre ise çifte bağın yağ asidindeki pozisyonudur. Hidroksil grubu içeren yağ asitleri ya da bileşikler belirgin şekilde yüksek viskoziteye sahiptir (Knothe ve Steidley, 2005).

Viskozitenin yakıt performansı üzerindeki etkisi incelendiğinde yüksek viskozitenin olumsuz bir etkiye sahip olduğu görülür. Düşük sıcaklıkta artan viskozite akış problemlerine, işletim zorluğuna, yakıt püskürtülmesi sırasında düşük atomizasyona ve yakıt enjektörlerinin az doğrulukla çalışmasına neden olur (Demirbaş, 2009).

Bu olumsuzlukların önüne geçmek için, özellikle kış aylarında yakıtın akma performansını arttıracak katkı maddeleri kullanılmaktadır.

Biyodizel için yakıt standartlarında tavsiye edilen viskozite değerleri ASTM'ye göre 1,9-6,0 mm²/s, EN 14214'e göre ise 3,5-5 mm²/s arasındadır.

2.5.4.2 Setan sayısı

Setan sayısı, dizel yakıtın tutuşma kalitesinin boyutsuz bir tanımlayıcısıdır. Kavram olarak düşünüldüğünde benzin için kullanılan oktan sayısının bir benzeridir. Setan sayısı, yakıtın silindire enjeksiyonu ve yanma arasında geçen zamanla ilgilidir. Tutuşmanın gecikme süresi ne kadar kısa ise setan sayısı da o kadar yüksektir. Çok yüksek ve çok düşük setan sayısı işletimde problemlere neden olur. Setan sayısı çok yüksek olduğunda, yanma yakıt ve hava tam olarak karışmadan gerçekleşir. Bu durum tamamlanmamış yanmaya ve duman oluşumuna neden olur. Setan sayısı çok düşük olduğunda ise motorda pürüz, yanlış ateşleme ve tamamlanmamış yanma gerçekleşir (Knothe ve diğ., 2005).

Setan derecelendirmesi için uzun, düz zincirli bir hidrokarbon olan hegzadekan (C₁₆H₃₄) yüksek kalite standardı olup, bu bileşiğin setan sayısı 100 olarak belirlenmiştir. Derecelendirmenin diğer ucunda yüksek oranda dallanmış, dizel motorunda düşük tutuşma kalitesine sahip bir bileşik olan 2, 2, 4, 4, 6, 8, 8-

heptametilnonan (HMN, $C_{16}H_{34}$) yer alır. Bu bileşiğin setan sayısı ise 15 olarak belirlenmiştir (Knothe ve diğ., 2005).

Biyodizel için istenen en düşük setan sayısı ASTM standardında 47, EN 14214 standardında 51 olarak verilmiştir.

Setan sayısı, üretiminde kullanılan hammaddenin cinsine bağlıdır. Yağ asidi karbon zincirlerinin uzunluğu ne kadar yüksek ve moleküller ne kadar doymuşsa setan sayısı o kadar yüksektir. Setan sayısı doymamışlık derecesi ile ters orantılı olarak değişir (Ramos ve diğ., 2009).

2.5.4.3 Isıl değer

Isıl değer yakıtın yanma esnasında açığa çıkardığı enerji miktarını verir. Motordaki yanma sonucu oluşan egzoz gazlarının sıcaklığında su her zaman buhar olarak bulunduğu için dolayısı ile ısı değeri olarak alt ısı değeri dikkate alınır (Tillem, 2005). EN 14214 ve ASTM standartlarında yakıt olarak kullanılan biyodizel için limit değeri verilmemiş olsa da ısı değerinin yüksek olması yakıt tüketimini düşüreceğinden biyodizelin ısı değerinin yüksek olması istenir.

Biyodizelin yapısında bulunan doymuş hidrokarbonların zincir uzunluğu arttıkça ısı değeri artar, doymamışlık arttıkça (hidrojen sayısı azaldıkça) azalır. Yapısındaki O_2 içeriğinden dolayı biyodizelin ısı değeri petrol dizeline göre %10,0 daha düşüktür. Düşük ısı değere bağlı olarak motor gücü ve torkunda bir miktar düşüş görülmektedir. Ancak yüksek yoğunluğa sahip olmasından dolayı motorda ısı değere bağlı olarak meydana gelebilecek önemli orandaki güç kaybı kısmen azalmaktadır (Artuko lu, 2006).

2.5.4.4 Parlama noktası

Parlama noktası, yakıtın bir alev ya da kıvılcıma maruz kaldığında tutuşacağı ilk sıcaklık olup biyodizelde uzaklaştırılamamış alkol seviyesini gösterir (U1-6). Ortamdan uzaklaştırılamamış alkol parlama noktasını düşürerek yakıtın kolay tutuşabilir hale gelmesine neden olur. Bu durum depolama ve taşımada güvenlik riski oluşturacağından istenmez. Yakıt standartlarında biyodizelin parlama noktası minimum $130^{\circ}C$ olarak verilmektedir.

Biyodizel, dizel yakıtlara göre daha yüksek parlama noktasına sahip olup dizelden daha güvenli bir yakıttır (Fernando ve diğ., 2007).

2.5.4.5 Akma ve bulutlanma noktası

Akma ve bulutlanma noktası, yakıtın düşük hava sıcaklıklarında çalışma performansını belirleyen en önemli özelliklerdendir. Bulutlanma noktası, standart bir test metodu kullanılarak soğutulduğunda sıvıda mumsu kristal bulutunun oluştuğu ilk sıcaklık olarak tanımlanır. Akma noktası ise jel oluşumu nedeni ile sıvının akışkanlığını yitirdiği sıcaklıktır (Fernando ve diğ., 2007; Joshi ve Pegg, 2007).

Bir yakıtın düşük sıcaktaki akışkanlığı o yakıtın soğuk hava şartlarındaki performansını etkileyen en önemli özelliktir (Yağız, 2006). Akma ve bulutlanma noktası için standartlarca belirlenmiş limit değerler bulunmasa da ölçümleri mutlaka yapılmalıdır.

Akma ve bulutlanma noktası büyük çoğunlukla yakıt üretiminde kullanılan yağın kimyasal yapısına bağlıdır. Doymuş yağ asitlerinin doymamış yağ asitlerine göre daha yüksek erime noktaları vardır ve daha yüksek sıcaklıklarda kristalize olurlar (Lopes ve diğ., 2008). Bu nedenle, yağdaki doymamışlık arttıkça akma ve bulutlanma noktasında da düşüş gözlenir.

Akma ve bulutlanma noktasının yüksek oluşu yakıt performansını etkileyen pek çok olumsuzluğu da beraberinde getirir. Ortam sıcaklığı biyodizelin bulutlanma noktasının altına düştüğünde bulutsu yapılar daha da belirginleşerek kristal partikülleri oluşturur. Oluşan kristal partiküller, hızla büyüyerek aglomere olur ve yakıtın kullanımı sırasında filtreleri tıkararak motor performansını düşürür. Biyodizelde katı kristallerin varlığı biyodizelin viskozitesini, uçuculuğunu, akışkanlığını ve süzülebilirliğini etkiler (Lopes ve diğ., 2008).

Biyodizelin akma ve bulutlanma noktasının dizel yakıta göre daha yüksek olması bir dezavantaj olmakla birlikte çeşitli katkı maddeleri kullanarak düşürülebilir. İyileştirici katkı maddeleri, yakıtın soğuk hava şartlarında mumlaşarak kristallenmesini engeller ve dolayısıyla mum tıkanıklığının bir sorun haline geldiği sıcaklığı düşürür. Akış iyileştiriciler yakıtın jelleşme sıcaklığında da düşüş sağlarlar (Yağız, 2006).

2.5.4.6 Depolama dayanıklılığı

Depolama süresince tüm yakıtlar bozunmaya uğrarlar. Bununla birlikte yağ bileşenlerinin dayanıklılığı hava, su, ısı, metal kalıntıları, peroksit, ışık gibi çevresel

etkilere ya da çift bağ varlığı gibi yapısal özelliklere bağlı olarak değişir (Ramos ve diğ., 2009).

Oksidasyon dayanıklılığı biyodizelin depolanma süresini belirlemek açısından önemlidir. Hava ile temas halindeki biyodizel zamanla oksidasyona uğrar, buna bağlı olarak yakıt kalitesinde düşüş gözlenir. Oto oksidasyonun sebebi, pek çok yağ bileşiği zincirinde çift bağların bulunmasıdır. Doymamış yağ bileşiklerinin oto oksidasyonu çift bağın sayısı ve pozisyonuna bağlı olarak farklı hızlarda gerçekleşir (Knothe ve diğ., 2005). Biyodizel üretiminde kullanılan pek çok yakıt hammaddesi belirgin miktarda oleik, linoleik ve linoleik asit içerdiğinden bu tip oksidasyon yakıtın depolama dayanıklılığını önemli ölçüde etkiler. Biyodizel numunesi oksidasyona uğradığında zamanla ortamda serbest yağ asitlerinin artmasından dolayı asitlik indisinde artış, alkol varlığına bağlı olarak tutuşma sıcaklığında düşüş gözlenir. Oksidasyon sonucu ortamda asit, alkol, keton, aldehit gibi çeşitli bileşikler oluşur (Sharma ve Singh, 2009).

2.5.4.7 Su içeriği

ASTM ve EN 14214 standartlarına göre bir kg biyodizelin içerisinde bulunabilecek maksimum su miktarı 500 mg'dır. Transesterifikasyonda kullanılacak ham yağ reaksiyon öncesi kurutularak içerisinde bulunabilecek eser miktarda su uzaklaştırılır. Öte yandan, alkali katalizör (NaOH, KOH) varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda alkol ve katalizörün karışması ile teorik olarak bir miktar su açığa çıkar. Buna ek olarak, reaksiyon sonrası gerçekleştirilen saflaştırma basamaklarında yıkama işlemi sonrası biyodizelin içerisinde bir miktar su kalır. Ortamdaki su uzaklaştırılmadığında ester ile reaksiyona girerek serbest yağ asidi oluşturur. Ayrıca ortamda su bulunması biyodizelin mikrobiyal etkiye bağlı olarak depo süresince özelliklerinde bazı değişikliklerin meydana gelmesine neden olur. Bu olumsuzluklardan dolayı, biyodizel karışımında bulunabilecek su vakum altında uzaklaştırılmalıdır.

2.5.4.8 Toplam kükürt içeriği

Biyodizel çok az miktarda kükürt içerir. Toplam kükürt içeriği katalizör ya da nötralizasyonda kullanılan kükürtlü bileşenlerin ortamdaki uzaklaştırılıp uzaklaştırılmadığının bir ölçüsü olup yakıt standartlarına göre kabul edilebilir en yüksek değeri kütlece %0,05 olarak belirlenmiştir.

2.5.4.9 Kül içeriği

Kül içeriği, bir yakıt örneğinde bulunan aşındırıcı katı maddeler, katalizör kalıntısı ve çözünebilir metal sabunlarının konsantrasyonunu gösterir. Kül içeriği için limit değeri standartlara göre en fazla %0,02 olarak belirlenmiştir.

2.5.4.10 Asit değeri

Asit değeri, bir gram biyodizeli nötralize etmek için kullanılan KOH'in mg olarak değeri olup biyodizeldeki serbest yağ asidi miktarının ölçüsünü verir. Alkali katalizörler serbest yağ asitlerini ortamdan uzaklaştırdıklarından üretilen biyodizelin asit değeri genellikle düşüktür. Öte yandan asit değeri yakıtın hava ve su ile temas etmesine bağlı olarak zamanla artacağından belirli aralıklarla ölçümler yapılır (Gerpen ve diğ., 2004).

2.5.4.11 Serbest ve toplam gliserin miktarı

Serbest gliserin yakıtta moleküler şekilde bulunan gliserin olup saflaştırma aşamalarının verimli bir şekilde gerçekleştirilip gerçekleştirilmediğinin bir ölçüsüdür. Biyodizelde serbest halde bulunan gliserin zamanla depolama tankının dibinde birikerek motorda ve enjektörlerde tıkanmalara ve soğuk havalarda işletim problemlerine neden olur (Url-6).

Toplam gliserin ise, serbest ve bağlı gliserinin toplamı olup MG ve DG'leri de kapsar. Toplam gliserolün değerinin yüksek olması reaksiyonun tamamlanamadığını gösterir.

2.5.5 Biyodizelin dizel yakıtı göre avantajları ve dezavantajları

Biyodizel, dizel yakıt ile karşılaştırıldığında çeşitli avantajlara ve dezavantajlara sahiptir. Bu bölümde biyodizelin dizele göre en önemli avantaj ve dezavantajları verilecektir.

2.5.5.1 Avantajları

Biyodizel, yenilenebilir kaynaklardan elde edilen bir yakıttır. Bu nedenle tükenmesi mümkün değildir. Bu özelliği ile yakın zamanda tükenecek olan fosil kaynaklı yakıtların aksine süreklilik oluşturur. Buna ek olarak milli kaynaklardan elde edilebilmesinden dolayı dış ülkelere bağımlılığı ortadan kaldırır.

Biyodizel çevre dostudur, toksik değildir. Emisyon değerleri incelendiğinde fosil kaynaklı yakıtlara göre CO (karbon monoksit), CO₂ (karbon di oksit), SO_x (kükürt oksit), hidrokarbon (HC) ve partikül madde (PM) emisyonlarını büyük ölçüde azalttığı görülmektedir. Bu emisyonlar insan sağlığını olumsuz yönde etkiler, küresel ısınma ve asit yağmurları gibi çevresel sorunlara neden olur.

Biyodizel, mevcut motorlarda herhangi bir değişikliğe gerek kalmaksızın kullanılabilir. Buna ek olarak, yağlama özelliğinden ötürü motorun ömrünü uzatır. Yüksek setan sayısı sayesinde motorun daha az vuruntu ile gürültüsüz bir şekilde çalışmasını sağlar.

Biyodizel yüksek parlama noktasına sahip olmasından dizel yakıt ile karşılaştırıldığında daha güvenlidir.

2.5.5.2 Dezavantajları

Biyodizel, dizel yakıt ile karşılaştırıldığında daha yüksek viskoziteye sahip olduğundan yakıtın pompalanması sırasında güçlük oluşturur, enjektörde tıkanmalara neden olur. Bu durum da yakıt performansını olumsuz etkiler.

Biyodizel, dizel yakıtı göre daha yüksek akma ve bulutlanma noktasına sahip olduğundan soğuk hava şartlarında kullanımı zordur. Dizel yakıtı göre daha düşük enerji içeriğine sahiptir.

Emisyon değerleri incelendiğinde ise NO_x emisyonunun dizel yakıtı göre daha yüksek olduğu görülür.

Biyodizelin dizel yakıt ile karşılaştırıldığında en büyük dezavantajı ise ekonomik nedenlere dayanır. Biyodizelin birim maliyeti dizel yakıtı göre daha yüksektir. Bu durum biyodizelin tüketici tarafından tercih edilme olasılığını azaltmaktadır.

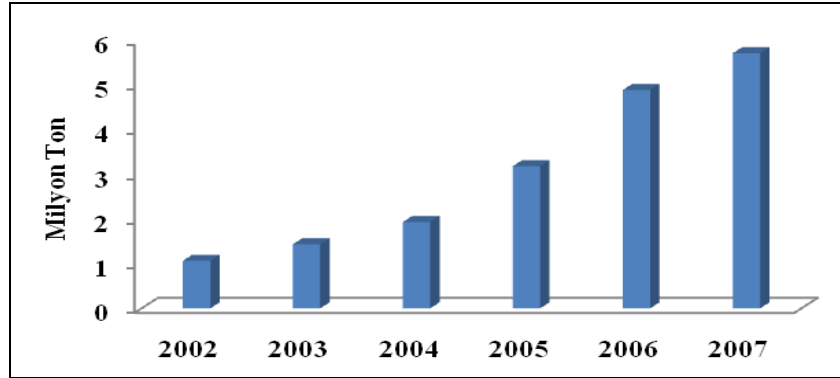
2.5.6 Dünyada ve Türkiye’de biyodizel üretimi

Global biyodizel endüstrisi, kimya sektörünün en hızlı gelişen sektörlerindendir (Balat ve Balat, 2008). Ticari olarak biyodizel üretimi ilk kez 1990 yılında Avusturya’da bir çiftçi kooperatifi tarafından başlatılmıştır. Çiftlik, kendi ihtiyaçlarında kullanılmak üzere yıllık 500 ton yakıt üretmiştir. 1991 yılında Avusturya Standartları Enstitüsü, yüksek yakıt kalitesini sağlamak amacıyla biyodizel için ilk yakıt standardını oluşturmuştur. 1996 yılında Rouen (Fransa) ve Lear’de (Almanya) büyük endüstriyel

ölçekli tesislerin kurulması ve dizel araç sektöründe öncü markalar olan Audi ve Volkswagen'in tüm modelleri için biyodizel kullanımı konusunda garanti vermesiyle biyodizel ticari başarısını kanıtlamıştır. Aynı yıl, tüm büyük biyodizel üreticilerinin yer aldığı profesyonel bir organizasyon olan Avrupa Biyodizel Birliği kurulmuştur (Şanlı ve Çanakçı, 2005).

AB, biyodizel üretim ve tüketiminde dünya lideridir. Bu durumda etkili olan iki faktör vardır. Birincisi, AB'ye üye ülkelerin 1992'de kabul edip, 1993-1994'te uygulamaya koydukları stratejik bir program olan "Ortak Tarım Stratejisi" reformudur. İkincisi ise, biyoyakıt üretiminde vergi muafiyeti ile devlet desteğinin sağlanmasıdır (Url-7).

Şekil 2.13'de 2002-2007 yılları arasında AB'nin toplam biyodizel üretimi verilmiştir (EBB, 2009).



Şekil 2.13: 2002-2007 yılları arasında AB'nin biyodizel üretim miktarları.

Şekil 2.13'de görüldüğü gibi özellikle son birkaç yıldır AB'de biyodizel üretiminde hızlı bir artış meydana gelmiştir. Bu artışta en önemli etkiyi AB'ye üye ülkelerin 21. yüzyılın başlangıcından beri biyodizel üreticilerine sağladıkları teşvikler olduğu düşünülmektedir. AB Komisyonu Şubat 2006'da biyoyakıtlarla ilgili 3 ana amacı ifade eden bir strateji oluşturmuştur (Url-7).

Stratejiyi oluşturan amaçlar şu şekilde sıralanabilir:

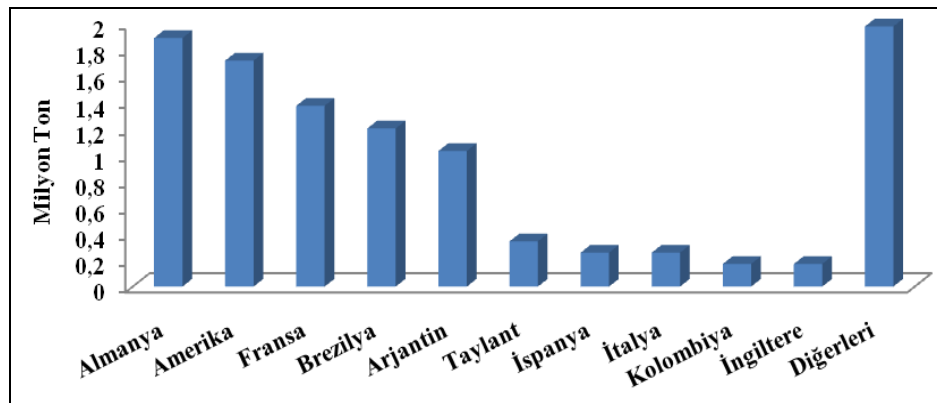
- AB'de ve gelişmekte olan ülkelerde biyoyakıtların daha fazla teşvik edilmesi, pozitif çevresel etkinin sağlanması
- Hammadde maliyetinin rekabet edilebilir bir seviyeye getirilmesi, 2. kuşak biyoyakıtların AR-GE çalışmalarının desteklenmesi, yakıt pazarında yer edinmelerinin sağlanması

- Biyoyakıt hammaddesi ve biyoyakıtlarla ilgili olarak gelişmekte olan ülkelerdeki fırsatların araştırılması

Açıklanan strateji 7 politika ekseninde oturtulmuştur. Bunlar; biyoyakıt üretim teşvikleri, çevresel faydaların yakalanması, biyoyakıtların üretim ve dağıtımının geliştirilmesi, hammadde üreticilerinin yaygınlaştırılması ve enerji tarımının geliştirilmesi, ticaret olanaklarının artırılması, gelişmekte olan ülkelerin desteklenmesi, araştırma geliştirme çalışmalarının desteklenmesi şeklinde sıralanabilir (Url-7).

AB'den sonra üretimde ikinci sırayı Amerika, üçüncü sırayı ise Brezilya alır (Balat ve Balat., 2008).

Şekil 2.14'de 2008 yılı verilerine göre dünya biyodizel üretiminde ülke payları görülmektedir (REN, 2009).



Şekil 2.14: 2008 yılında dünya biyodizel üretim miktarları.

Şekil 2.14'de görüldüğü gibi dünya biyodizel üretiminde AB'ye üye ülkelerin payı diğer ülkeler ile karşılaştırıldığında daha yüksektir. Bu durumda AB'ye üye ülkelerin biyoyakıt kullanım hedeflerini 2010 yılında %7,75, 2020'de %20,0 ve 2030'da %30,0 olarak belirlemiş olmaları önemli ölçüde etkilidir.

Almanya biyodizel üretiminde en yüksek paya sahiptir (Şekil 2.14). Bu durum, Almanya'nın biyodizel üreticileri için sağladığı teşviklere bağlı olarak açıklanabilir. Almanya'da biyoyakıtlar Haziran 2006'ya kadar üretim miktarına bakılmaksızın vergiden muaf tutulmuştur. Böylece, üreticiler bu alanda çok yüksek üretim kapasitesine sahip yatırımlar yapmıştır. Diğer ülkelerin aksine Almanya'da biyodizel B100 (%100 biyodizel) şeklinde satılmaktadır (Bozbaş, 2008).

Biyodizel üretiminde ikinci sırada bulunan ABD’de (Amerika Birleşik Devletleri) özellikle okul taşıtları biyodizel ile çalıştırılarak çevreci bir yaklaşım sergilenmektedir (Artukoğlu, 2006).

Fransa’da biyodizelin piyasaya arzı, halka satışta B5 (%5 biyodizel, %95 dizel), belediye araç filolarında ise B30-B36 şeklindedir (Artukoğlu, 2006).

İtalya’da 100 000’den fazla nüfuslu belediyelerin araçlarında alternatif yakıtların kullanılması yönünde tavsiyeler bulunmaktadır. İtalya’da biyodizel kalorifer yakıtı ve yağlama katkısı olarak da kullanılmaktadır (Artukoğlu, 2006).

Avusturya’da biyodizel için %95 vergi indirimi uygulanmaktadır (Artukoğlu, 2006).

Çek Cumhuriyeti’nde benzin istasyonlarında B30 biyodizel-dizel karışımı biyonafta adı ile daha ucuza satışa sunulmaktadır. Belediye araç filolarında ise B30 ve B36 kullanılmaktadır (Artukoğlu, 2006).

Türkiye, biyodizel ile 2000’den sonra tanışmış ve 2006 yılına kadar biyodizel üretiminde sıkıntılı gelişmelerle karşılaşmıştır. Bu dönemde plansız ve gerekli yapısal düzenlemeleri tamamlamayan biyodizel firmalarının kayıt dışı ve standartlara uygun olmayan biyodizel üretimi gerçekleştirdikleri görülmüştür. Bu noktada karar verici organların sektörü kayıt altına almak için işleme lisansı zorunluluğu getirmesi ve ÖTV ile vergilendirerek yönlendirme politikası başlamıştır (Yaşar, 2008).

Türkiye’de biyodizel üretimi konusunda son durum incelendiğinde resmi olarak faaliyet gösteren, işleme ve dağıtım lisansına sahip 59 adet firmanın olduğu (Eylül, 2008) fakat bu firmaların önemli bir bölümünün fiilen çalışmadığı tespit edilmiştir. 2007-2008 yıllarına ilişkin olarak lisanslı firmaların üretimiyle birlikte kayıt dışı üretim yapan firmaların sayıları ve üretim miktarları tespit edilememektedir. Buna rağmen ülkemizde 3000 civarında biyodizel ünitesinin faaliyet gösterdiği tahmin edilmektedir (Yaşar, 2008).

Ticari biyodizel üretiminde Türkiye’nin önünde iki engel bulunmaktadır. Birincisi yüksek hammadde maliyeti, ikincisi ise yüksek ÖTV (Özel Tüketim Vergisi) tutarıdır. Türkiye bir tarım ülkesi olmasına rağmen yağ açığı ciddi boyutlardadır ve üretilen ham yağ miktarı besin olarak tüketim için bile yeterli değildir. Biyodizel üretimi için öncelikle kanola, soya ve aspir başta olmak üzere yağlı tohum bitkileri kullanılarak enerji tarımı yapılması gerekmektedir. Buna ek olarak üretim atık yağların biyodizel üretiminde kullanılması ile de desteklenmelidir. Biyodizelden

alınan ÖTV'nin kaldırılması durumunda biyodizel üretim maliyetlerinin ve buna bağlı olarak satış fiyatının düşmesi beklenmektedir. Bu durumda biyodizel dizel yakıta alternatif olabilecek bir konuma gelecektir (Afacan, 2009).

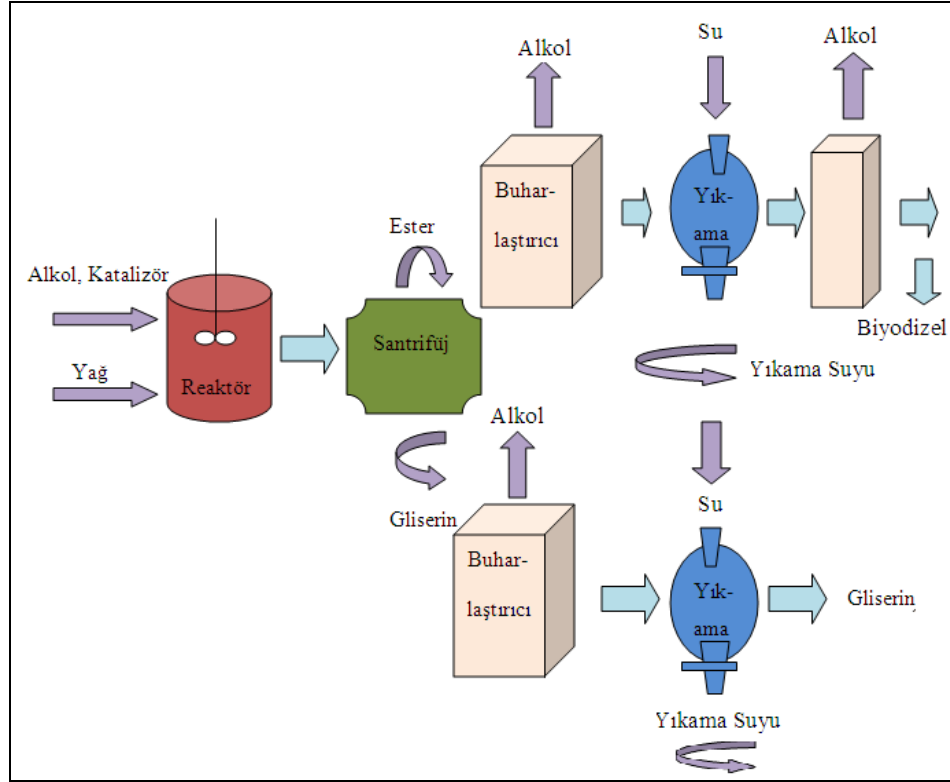
2.5.7 Biyodizel üretiminde kullanılan reaktör çeşitleri

Bu bölümde biyodizel üretiminde kullanılan kesikli, sürekli, Biox çözücü ve süperkritik reaktör çeşitleri hakkında genel bilgilere yer verilmiştir.

2.5.7.1 Kesikli reaktör

Kesikli reaktör biyodizel üretiminde en sık kullanılan ve en basit kurulumu sahip reaktör tipidir (Şekil 2.15). Reaksiyon tamamen atmosfere kapalı olarak ya da geri soğutucu varlığında gerçekleştirilebilir. Kullanılan alkol:yağ oranı genellikle 6:1 kabul edilir. Bununla birlikte 4:1 ile 20:1 arasında değişen çeşitli oranlar da kullanılmaktadır. 25⁰C ile 85⁰C arasında değişen değişik sıcaklıklar rapor edilmiş olsa da sıklıkla kullanılan reaksiyon sıcaklığı 65⁰C'dir. Alkali katalizörler yağ ağırlığının %0,3-%1,5 arasında değişen miktarlarda kullanılır. Karıştırma hızı alkol-yağ temasının sağlayabilmek için başlangıçta yüksektir (Gerpen ve diğ., 2004).

Reaksiyonun ilerleyen bölümünde ise gliserinin yavaşlatıcı etkisini azaltmak için karıştırma hızı düşürülür. Biyodizel verimi, reaksiyonun iki basamakta gerçekleştirilmesi ve ara basamakta gliserinin ortamdan uzaklaştırılması ile arttırılabilir (Gerpen ve diğ., 2004).



Şekil 2.15: Kesikli reaktörde biyodizel üretimi (Gerpen ve diğ., 2004).

2.5.7.2 Sürekli karıştırılmalı tank reaktörü

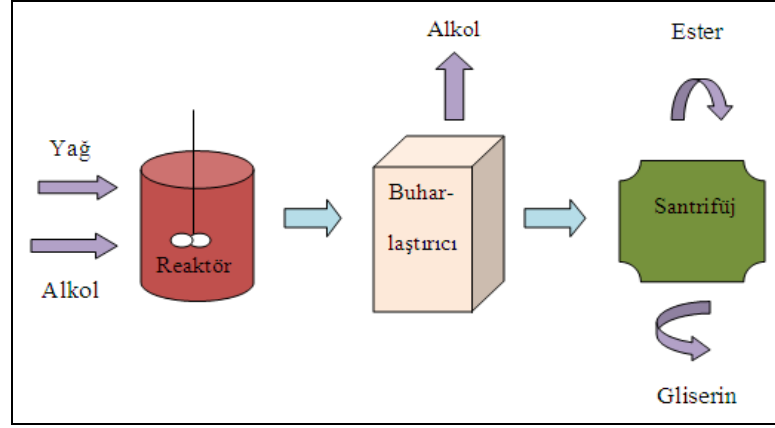
Sürekli karıştırılmalı tank reaktöründe girenler kesintisiz bir şekilde beslenirken ürünler de aynı şekilde kesintisiz olarak elde edilir. Ürün özelliklerinin karışımın her noktasında aynı olduğu kabul edilir. Biyodizel üretiminde kullanılan sürekli karıştırılmalı tank reaktörü seri halde bağlanır (Şekil 2.16).

Sürekli karıştırılmalı tank reaktörü yüksek maliyeti nedeniyle küçük çapta üretim yapan işletmeler için tavsiye edilmez. Bununla birlikte endüstriyel anlamda üretim için uygun bir sistemdir.

2.5.7.3 Biox çözücü reaktörü

Bu proses reaksiyonun inert bir çözücü yardımıyla tek fazda ve daha hızlı bir şekilde gerçekleşmesini sağlar (Lewis, 2004). Çözücü olarak ucuz, buharlaşma noktası düşük organik bileşikler tercih edilir. En çok kullanılan çözücü tetrahidrofurandır (THF). Çözücü, reaksiyonun başlangıcında etkili olan kütle transferine dayalı bölümde çözünürlüğü artırma yolu ile reaksiyonu hızlandırır (Şekil 2.17). Bu sistem kullanılarak 5-10 dk arasında değişen reaksiyon sürelerinde yüksek dönüşümler (%99,0) elde edilebilir (Gerpen ve diğ., 2004).

sabitindeki düşüşe bağlı olarak katalizör kullanımına gerek kalmaksızın 2-4 dk arasındaki reaksiyon süresinde gerçekleşir. Reaksiyon sonrası özel saflaştırma aşamaları uygulanmasına gerek kalmaz. Sistemin dezavatajı kurulum ve işletim maliyetinin yüksek olmasıdır (Url-6).



Şekil 2.18: Süperkritik akışkan reaktörü ile biyodizel üretimi(Gerpen ve diğ.,2004).

2.5.8 Biyodizelin yakıt emisyonları üzerine etkisi

Dizel ve biyodizel yakıtlar yanma sonucu çevre ve canlı organizmalar üzerinde olumsuz etkilere sahip bir takım emisyonlar oluşturmaktadır (Poglese ve diğ.; 2007).

Bununla birlikte biyodizel kullanıldığında bu emisyon değerlerinde dizel yakıtı göre ciddi oranlarda düşüş gözlenmektedir.

Bir dizel motor, biyodizel ile çalıştırıldığında egzoz emisyonlarında dizele oranla CO'de %20,0; HC'da %30,0; PM'de %40,0; is emisyonunda (duman opaklığı) ise %50,0 azalma görülür. Diğer yandan NOx emisyonu %15,0 artar (Çanakçı ve Şanlı, 2005).

- CO emisyonu: CO tamamlanmamış yanma sonucu ortaya çıkan zehirli, renksiz, kokusuz bir gaz olup canlıların O₂ alımını engeller (Poglese ve diğ.; 2007). Biyodizelin yapısında %10,0 oranında O₂ bulunduğundan tam yanma gerçekleştirme oranı dizele göre daha yüksektir. Bu durum da CO emisyonunun daha düşük olmasını sağlar.

- HC emisyonu: Günümüzde meydana gelen HC emisyonlarının %29,0'u karayolu taşıtlarından kaynaklanmaktadır (Ölçüm, 2006). Yanma reaksiyonunda öncelikle büyük molekül ağırlıklı HC sıcaklığın etkisiyle parçalanarak daha küçük HC bileşiklerine dönüşür. Bu HC'ların O₂ ile reaksiyona girmesi sonucu yanma gerçekleşir. Bununla birlikte yanma reaksiyonunun hızlı bir şekilde gerçekleşmesi ya da

ortamda yeterli O₂ bulunmaması durumunda HC tamamen yanmaz. HC'lar kanserojen olduklarından zararlı bileşikler içerisinde sayılır (Poglese ve diğ.; 2007).

- Uçucu organik bileşik (VOC) emisyonu: Bu bileşikler buharlaşmaya uygun karbon bazlı bileşikler olup insan ve hayvan sağlığı açısından zararlı sera gazları içerisindedirler.

- PM emisyonu: Yakıt silindiri içerisinde yeteri miktarda hava bulunmadığında veya yakıt hava karışımı zamanında karışmadığından yakıt buharlaşmadığında yakıt içerisinde bulunan karbon yanamaz ve is partikülleri olarak dışarı atılır (Ölçüm, 2006). Yakıt emisyonunda düşük konsantrasyonda bulunması dahi insan sağlığını olumsuz yönde etkiler.

- SO₂ emisyonu: SO₂ yakıt içerisinde bulunan kükürdün yanma esnasında O₂ ile reaksiyona girmesiyle oluşur. Yanma sonrası atmosfere salınan SO₂ asit yağmuru oluşturduğundan SO₂ emisyonunun düşük olması istenir.

- NO_x emisyonu: Havada %79,0 oranında bulunan azot, NO_x emisyonlarının kaynağıdır. NO_x emisyonlarının %95,0'i NO şeklindedir. NO_x emisyonları silindir içerisinde yüksek basınç ve sıcaklık noktalarında oluşur. Biyodizelin NO_x emisyonu dizele göre daha yüksektir. Bunun sebebi, içerisinde %10 oranında O₂ bulundurmasıdır. Yakıt içerisinde O₂ miktarı arttıkça NO_x emisyonları da artar. Yakıt içerisindeki O₂ zengin karışım bölgesinde yakıtın daha iyi yanmasını sağlayacağından sıcaklık artışına ve buna bağlı olarak NO_x emisyonlarının artmasına neden olur (Örnek, 2007).

- CO₂ emisyonu: CO₂ yanma sonucu açığa çıkan bir gaz olup emisyon değerleri incelendiğinde diğerlerine göre en yüksek miktarda oluşan gaz olduğu görülür. Sera gazları içerisinde en büyük etkiye sahip olan CO₂ küresel ısınmaya neden olur. Biyodizel, bitkisel kaynaklı hammaddelerden üretildiği için doğadaki net CO₂ döngüsünde artışa neden olmaz.

2.5.9 Hint yağından biyodizel üretimi konusunda gerçekleştirilmiş literatür çalışmaları

Hint yağı alkollerle her oranda karışabilir olması, transesterifikasyon reaksiyonunun düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilmesi gibi sebeplerden dolayı son yıllarda pek çok araştırmacının dikkatini çekmiştir. Çizelge 2.8’de hint yağından biyodizel üretimi konusunda gerçekleştirilen bazı çalışmalara yer verilmiştir.

Bu amaçla gerçekleştirilen çalışmalarda çoğunlukla biyodizel üretimi için en uygun koşulların belirlenmesi ve üretilen biyodizelin yakıt standartlarına uygun olup olmadığının analizi üzerinde durulmuştur. Buna ek olarak bazı çalışmacılar hint yağı biyodizelinin dizel yakıt ve farklı yağlardan elde edilen biyodizeller ile karıştırılması sonucu iyileştirilmesi ile ilgilenmiştir.

Oliveira ve ark (2005); soya yağı ve hint yağına etil ester üretimine etki eden parametreleri inceledikleri çalışmalarında 30-70⁰C arasında değişen sıcaklıklarda, %0,5-1,5 (a/a) NaOH katalizörü varlığında, 3:1-9:1 etanol:yağ oranlarında 1-3 saat arasında değişen reaksiyon sürelerinde çalışmalar gerçekleştirmiştir.

Sonuçlara göre reaksiyon süresi, etanol:yağ oranı ve sıcaklık arttıkça biyodizel dönüşümünün arttığı, katalizör konsantrasyonu arttıkça dönüşümün azaldığı belirlenmiştir. Yapılan çalışmada %0,5 NaOH, 3:1 etanol:yağ oranında, 70⁰C’de en yüksek dönüşüme (%96,2) 3 saat reaksiyon sonunda ulaşılmıştır.

Meneghetti ve diğ. (2006a); katalizör cinsi ve oranının biyodizel dönüşümüne etkisini inceledikleri çalışmalarında pamuk yağı ve hint yağı kullanmışlardır. Çalışmada H₂SO₄, HCl, K₂CO₃ (potasyum karbonat), CaCO₃ (kalsiyum karbonat), KOH, NaOH, KOCH₃ (potasyum metoksit) ve NaOCH₃ (sodyum metoksit) gibi farklı katalizörlerin etkileri incelenmiş olup etanol:yağ:katalizör oranı molar olarak 60:10:2 kabul edilmiştir. Sonuçlara göre en verimli çalışma koşulları NaOCH₃ ile 80⁰C’de, 6 saat reaksiyon sonucunda sağlanmıştır, bu koşullar altında biyodizel verimi %80,0 olarak bulunmuştur. Bir başka çalışmada metanol ve etanolün reaktivliklerini karşılaştıran Meneghetti ve diğ. (2006b), metil ve etil ester verimlerinin aynı olduğunu, bununla birlikte metanol kullanıldığında reaksiyonun daha kısa sürede tamamlandığını belirlemiştir.

Silva ve diğ. (2006); sodyum etoksit katalizörü kullanarak sıcaklık, katalizör miktarı, molar alkol:yağ oranının etil ester dönüşümüne etkisini incelemiştir. Sonuçlara göre,

en yüksek dönüşüm (%93,8) 19:1 etanol:yağ oranında, 30⁰C’de, %0,8 ve %1,2 oranında katalizör kullanıldığında elde edilmiştir.

Perin ve diğ. (2008); %10 H₂SO₄/SiO₂ ve Al₂O₃/KOH katalizörlerini kullanarak gerçekleştirdikleri çalışmalarında ısıtma sistemlerinin reaksiyon süresi üzerinde etkilerini incelemiştir. Geleneksel ve mikrodalga ısıtma sistemleri karşılaştırıldığında aynı şartlar altında geleneksel ısıtma kullanıldığında 60 dk’da gerçekleşen reaksiyonun mikrodalga ile 5 dk’da gerçekleştirdiği belirlenmiştir. En yüksek dönüşüme (%95,0) 60⁰C’de 6:1 metanol:yağ oranında, 5 dk’da ulaşıldığı görülmüştür.

Albuerque ve diğ. (2009); soya, hint, pamuk ve kanola yağlarından elde edilen biyodizelleri belirli oranlarda karıştırarak elde ettikleri ürünlerin çeşitli yakıt özelliklerini incelemiştir. Sonuçlara göre, hint yağı biyodizeli saf halde bağl yoğunluk ve viskozitesi yüksek olduğundan ötürü yakıt standartlarında belirlenen aralıkta bulunmazken 20:80 oranında soya ya da pamuk yağı biyodizeliyle karıştırıldığında standartları sağlamaktadır.

Cvengros ve diğ. (2006) hint yağı biyodizelini dizel yakıt ile harmanlayarak özelliklerini incelemiş ve en fazla %6,0 oranında biyodizel içeren dizel karışımının yakıt standartlarını karşılayabilecek nitelikte olduğunu belirlemiştir.

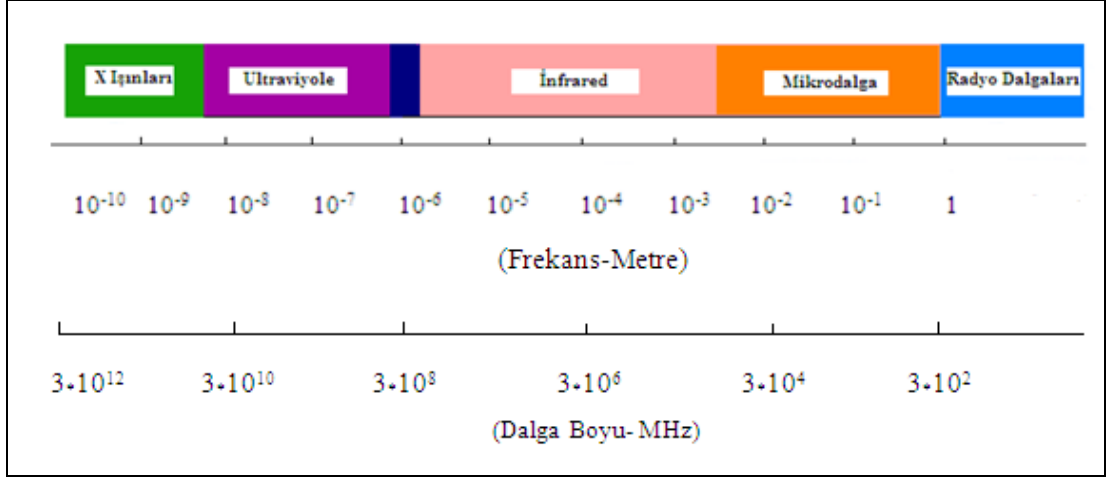
2.6 Mikrodalga Enerjisi

Mikrodalga ışıınımı 0,3-300 GHz (giga hertz) frekans arasında değişen elektromanyetik bir ışıınım olup kimyasal sentezlerde reaktör olarak ve mutfaklarda kullanılan fırınların hepsi 12,24 cm dalga boyuna karşılık gelen 2,45 GHz frekansında çalışmaktadır (Kappe, 2004).

Şekil 2.19’da elektromanyetik spektrumda mikrodalga enerjisinin konumu gösterilmektedir (Jacobs, 2006).

Çizelge 2.8: Literatürde hint yağının transesterifikasyonu amacıyla gerçekleştirilen çalışmalar ve koşulları.

Kaynak	Isıtma Sistemi	T (°C)	Süre (dk)	Katalizör Cinsi	Katalizör Oranı (g/g yağ) %	Alkol:Yağ Oranı	Alkol Cinsi	Dönüşüm (%)
Oliveira ve diğ., 2004	Geleneksel	65	480	Lipozim	20,0	3:1	Etanol	98,0
Oliveira ve diğ., 2005	Geleneksel	70	180	NaOH	0,5	3:1	Etanol	96,2
Silva ve diğ., 2006	Geleneksel	30	20	NaEOH	1,0	19:1	Etanol	93,8
Perin ve diğ., 2008	Mikrodalga	60	5	Al ₂ O ₃ /KOH	10,0	6:1	Metanol	95,0



Şekil 2.19: Elektromanyetik spektrumda mikrodalga enerjisinin konumu.

Mikrodalga sisteminin kimyasal reaksiyonlarda kullanılması maddelerin “mikrodalga dielektrik ısıtma” etkisi ile verimli bir şekilde ısıtılması temeline dayanır. Bu etki bir maddenin (çözücü ya da bileşen) mikrodalga enerjisini absorplayıp ısıya dönüştürme yeteneğine bağlıdır. Isıtma dipolar polarizasyon ve iyonik iletim olmak üzere iki temel mekanizma ile gerçekleşir (Kappe, 2004).

Bir maddenin mikrodalga ile ısıtım altında ısınma karakteristiği dielektrik özelliklerine bağlıdır. Maddenin belirli bir frekans ve sıcaklıkta elektromanyetik enerjiyi ısıya dönüştürebilme yeteneği kayıp faktörü adı verilen “ $\tan \delta$ ” yardımıyla belirlenir. $\tan \delta = \epsilon'' / \epsilon'$ şeklinde ifade edilip, buradaki ϵ'' dielektrik kaybı, ϵ' dielektrik sabitidir. Dielektrik kaybı, elektromanyetik ısıtımın ısıya dönüştürülebilme kapasitesi olup verimin belirleyicisidir. Dielektrik sabiti ise moleküllerin elektrik alanda polarize olabilme yeteneğini gösterir. Verimli absorpsiyon ve böylece hızlı ısıtmanın sağlanabilmesi için yüksek $\tan \delta$ 'ya ihtiyaç duyulmaktadır (Kappe, 2004).

Çözücüler, yüksek ($\tan \delta > 0.5$), orta ($\tan \delta > 0.1-0.5$) ve düşük ($\tan \delta < 0.1$) mikrodalga absorblayıcı olarak sınıflandırılabilir (Kappe, 2004). Düşük mikrodalga absorblama kapasitesine sahip çözücüler kullanılırken reaksiyon karışımının içerisinde mikrodalga enerjisini absorblayıcı bir madde bulunması daha verimli bir çalışma sağlayacaktır. Bu amaçla kullanılan karıştırıcılar çoğunlukla inert floropolimerden üretilir.

İnorganik kimyada mikrodalga teknolojisi 1970'li yılların sonundan beri kullanılsa da organik kimyada 1980'li yılların ortasından beri kullanılmaktadır. Mikrodalga

ısıtma teknolojisinin 1980’li yılların sonu ve 1990’lı yılların başında anlaşılmasının sebebi kontrol edilebilirliğinin güç olması ve mikrodalga dielektrik ısıtmasının ana unsurlarının anlaşılmasındaki zorluklar olmuştur (Kappe, 2004).

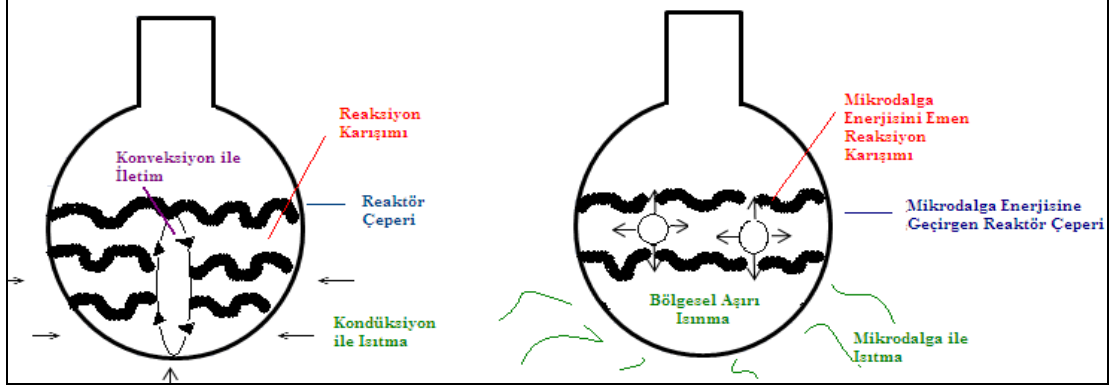
Çizelge 2.9’da bazı maddeler için kayıp faktörleri verilmektedir (Jacobs, 2006).

Çizelge 2.9: Bazı çözücüler için kayıp faktörleri.

Çözücü	Tan δ	Dielektrik Sabiti (ϵ')	Dielektrik Kaybı(ϵ'')
Su	0,123	80,4	9,889
Formik Asit	0,722	58,5	42,237
DMSO	0,825	45,0	37,125
DMF	0,799	37,7	6,070
Asetonitril	0,054	37,5	2,325
Etilen glikol	1,350	37,0	49,950
Nitrobenzen	0,589	34,8	20,497
Metanol	0,659	32,6	21,483
NMP	0,275	32,2	8,855
Etanol	0,941	24,3	22,866
Aseton	0,054	20,7	1,118
1-Propanol	0,757	20,1	15,216
MEK	0,722	18,5	1,462
2-Propanol	0,799	18,3	14,622
1-Butanol	0,571	17,1	9,764
2-Butanol	0,447	15,8	7,063
THF	0,280	7,4	0,348
Asetik Asit	0,275	6,2	1,079
Etil Asetat	0,174	6,0	0,354
Kloroform	0,091	4,8	0,437
Toluen	0,040	2,4	0,437
Hekzan	0,020	1,9	0,096

Mikrodalga destekli reaksiyonlarda reaksiyon hızında artış, yüksek ürün verimi ve reaksiyonun seçici şekilde gerçekleşmesi gibi olumlu etkiler gözlenir. Bu durum büyük çoğunlukla mikrodalga kullanıldığında reaksiyon sıcaklık ve basıncının hızlı şekilde sağlanmasından kaynaklanır (Bardst ve diğ., 2008). Son yıllarda yapılan bazı çalışmalarda mikrodalga'nın “ısılmayan” etkilerinden bahsedilse de bu etkinin varlığını ispatlayacak kesin sonuçlara henüz ulaşamamıştır. Mikrodalga ve geleneksel ısıtma arasındaki en temel fark mikrodalga ile ısıtmada reaktörün içerisindeki kimyasalın doğrudan ısıtılmasıdır. Geleneksel ısıtmada gözlenen ısı kayıpları en aza indirildiğinden reaktantlar en kısa sürede istenilen sıcaklığa getirilir. Bu şekilde gerçekleşen reaksiyonlar çoğunlukla daha hızlı ve bazı durumlarda daha seçicidir (Nüchter ve diğ., 2003).

Şekil 2.20’de mikrodalga ısıtma ile geleneksel ısıtma arasındaki belirgin farklılıklar gösterilmiştir.



Şekil 2.20: Geleneksel ısıtma ve mikrodalga ile ısıtma arasındaki farklar.

Son yıllarda mikrodalga ısıtma sisteminden biyodizel üretimi konusunda da yararlanılmaya başlanmıştır. Sonuçlara göre mikrodalga reaksiyon süresinde önemli ölçüde düşüş sağlamaktadır (Leadbeater ve Stencel, 2006; Azcan ve Danışman, 2008).

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Kullanılan Kimyasallar

Hint yağı, Türkiye’de bulunan ticari bir firmadan sağlanmıştır. Gaz kromatografi analizi ile yağın kompozisyonu %87,2 risinoleik, %5,5 linoleik, %3,8 oleik, %1,6 stearik, %1,4 palmitik ve %0,5 linolenik asit olarak bulunmuştur (Demirel, 2007). Dizel yakıt, ticari bir firmadan sağlanmış olup kış sınıfı dizel yakıt özelliklerine sahiptir. Novozim 435 ve Lipozim IM RM enzimleri Novazymes firmasından sağlanmıştır. Deneysel çalışmada kullanılan diğer kimyasallar Merck düzeyinde saflığa sahiptir.

3.2 Deneysel Çalışmada Uygulanan Yöntemler

Hint yağından biyodizel üretimi mikrodalga ile ısıtma ve geleneksel ısıtma olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlarda enzim ve alkali katalizörler kullanılmıştır. Bu bölümde hint yağından biyodizel üretilmesi, reaksiyon sonucu elde edilen biyodizelin saflaştırılması ve çeşitli yakıt özelliklerinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen deneysel çalışmaların yöntem ve koşulları hakkında bilgi verilecektir.

3.2.1 Hint yağından alkali katalizör varlığında biyodizel üretimi

Gerçekleştirilen çalışmalar, mikrodalga ısıtma ile biyodizel üretimi ve geleneksel ısıtma ile biyodizel üretimi olmak üzere iki bölümde incelenmiştir.

3.2.1.1 Mikrodalga ısıtma ile alkali katalizör varlığında biyodizel üretimi

Çalışmada ısıtma sistemi olarak Milestone firmasından sağlanan Start S model laboratuvar tipi mikrodalga ısıtma sistemi kullanılmıştır (Şekil 3.1). Reaksiyon sıcaklığına ulaşmak için mikrodalga ünitesinin 1200 W olan maksimum gücünün %60’ı kullanılmıştır.



Şekil 3.1: Mikrodalga ısıtma sistemi.

Alkol:yağ oranı (molar) ve katalizör oranı ($a_{\text{katalizör}}/a_{\text{yağ}}$) sabit tutularak reaksiyon süresinin ve sıcaklığının biyodizel verim ve dönüşümüne etkisi incelenmiştir. Reaksiyonda alkol olarak 6:1 oranında metanol, katalizör olarak %1,0 oranında KOH kullanılmıştır. Başlangıç parametreleri literatürde gerçekleştirilen benzer çalışmalar doğrultusunda belirlenmiştir (Çizelge 3.1).

Çizelge 3.1: Başlangıç parametrelerinin belirlenmesi için kullanılan kaynaklar.

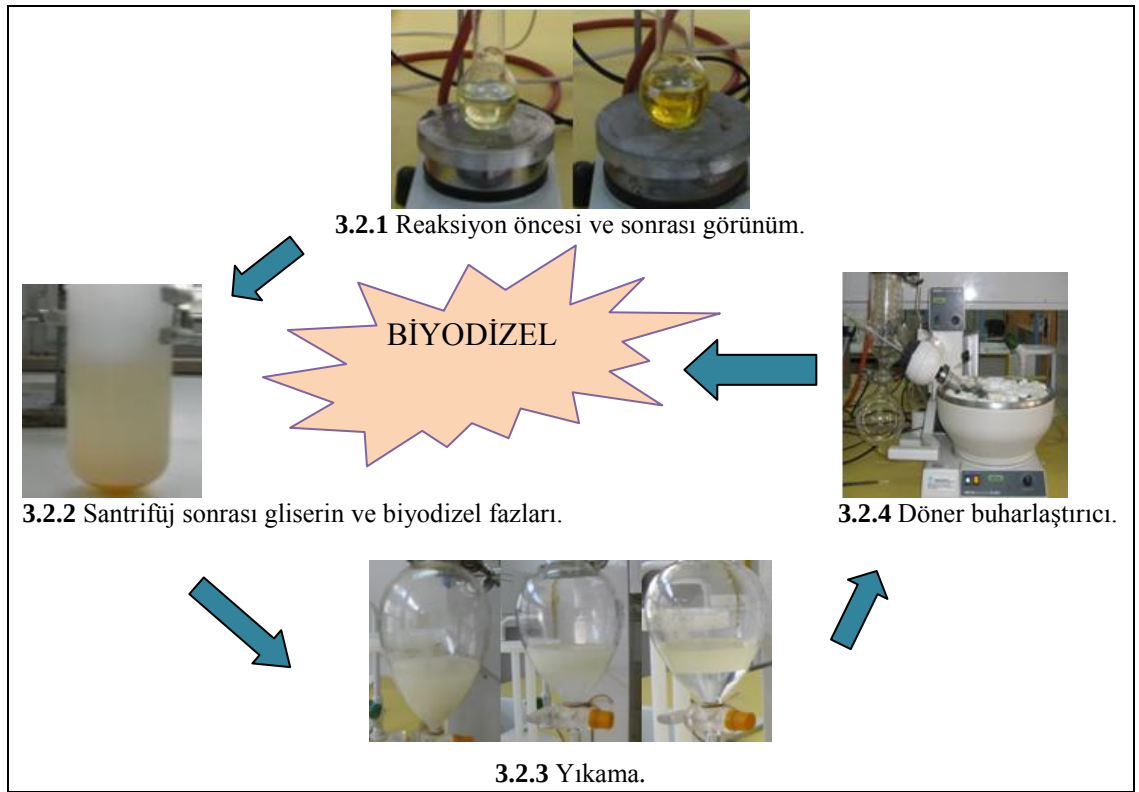
Parametre	Kaynaklar
Katalizör Oranı	Pena ve diğ., 2009
	Oliveira ve diğ., 2005
	Conceição ve diğ., 2007a
	Albuquerque ve diğ., 2009
Alkol Oranı	Meneghetti ve diğ., 2006b
	Conceição ve diğ., 2007a
	Pena ve diğ., 2009
	Meneghetti ve diğ., 2006b
Reaksiyon Sıcaklığı	Pena ve diğ., 2009

DeneySEL çalışmalar, farklı reaksiyon sürelerinde (3, 5, 7, 9 dk) ve sıcaklıklarında (40, 45, 50, 55, 60, 65°C) gerçekleştirilmiştir. Yağ önceden reaksiyon sıcaklığına getirilip, alkol-katalizör karışımı ilave edilerek belirlenen çalışma süresinde reaksiyon tamamlanmıştır.

Reaksiyon sonrası ürün karışımı buz banyosunda oda sıcaklığına soğutulup, ardından ester ve gliserin fazlarının ayrılması amacıyla santrifüj işlemi uygulanmıştır. 2000 rpm'de 10 dk, 3000 rpm'de 3 dk'da gerçekleştirilen santrifüj sonrası iki faz elde edilmiştir (üst faz biyodizel, alt faz gliserin).

Üst faz, harcanmamış katalizörün uzaklaştırılması için seyreltik asit çözeltisi ile muamele edilmiş, daha sonra ortamdaki sabun, tuz ve safsızlıkların uzaklaştırılması amacıyla 50⁰C’de distile su ile yıkanmıştır. Yıkama işlemine alt fazdan berrak su elde edilinceye kadar devam edilmiştir. Yıkama sonrasında ortamda kalmış olabilecek su ve reaksiyonda tüketilmemiş alkolün fazlası döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılmış, eser miktarda bulunabilecek safsızlıkların giderilmesi için biyodizel silika-jel ile karıştırılıp süzölmüştür.

Şekil 3.2’de transesterifikasyon reaksiyonu ve sonrasında uygulanan saflaştırma işlemleri görülmektedir.



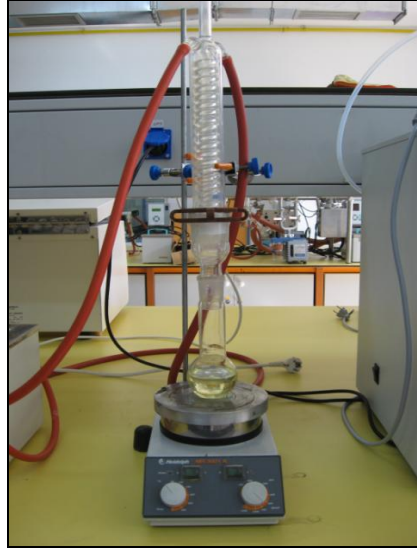
Şekil 3.2: Transesterifikasyon reaksiyonu ve uygulanan saflaştırma işlemleri.

Saflaştırmadan sonra biyodizelin verim ve dönüşümü hesaplanmıştır. Biyodizel dönüşümü gaz kromatografi analizi ile belirlenmiş “yağ asidi alkil ester içeriği”dir. Biyodizel verimi ise Denklem 3.1’de verilen bağıntı ile hesaplanmıştır.

$$\text{Biyodizel Verimi} = \frac{\text{Elde edilen biyodizel miktarı (g)}}{\text{Yağ miktarı (g)}} \times 100 \quad (3.1)$$

3.2.1.2 Geleneksel ısıtma ile alkali katalizör varlığında biyodizel üretimi

Geleneksel ısıtma ile gerçekleştirilen çalışmalarda reaksiyon sıcaklığı sabit (25°C) kabul edilmiştir. Karıştırma işlemi 1000 rpm hızında manyetik karıştırıcı ile gerçekleştirilmiş olup alkolün buharlaşmasını önlemek amacıyla geri soğutucu kullanılmıştır (Şekil 3.3). Deneysel çalışma 3.2.1.1’de açıklandığı şekilde gerçekleştirilmiş, metanol ve etanol olmak üzere iki farklı alkol cinsi kullanılmıştır.



Şekil 3.3: Geleneksel ısıtma ile gerçekleştirilen transesterifikasyonun düzeneği.

Metanol kullanılarak biyodizel üretimi:

- Reaksiyon sürenin etkisi: %1,0 KOH kullanılarak, 6:1 metanol:yağ oranında, 2 dk ile 120 dk arasında değişen reaksiyon sürelerinde (2, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 13, 16, 20, 30, 45, 60, 120 dk) gerçekleştirilen reaksiyonlarda sürenin biyodizel verim ve dönüşümüne etkisi incelenmiştir. İlerleyen çalışmalarda aksi belirtilmediği sürece reaksiyon süresi 20 dk, katalizör oranı %1,0 KOH, metanol:yağ oranı ise 6:1 kabul edilmiştir.
- Metanol:yağ oranının etkisi: Metanol:yağ oranının biyodizel verimine etkisini incelemek için 3:1, 6:1, 9:1 ve 12:1 oranlarında metanol kullanılmıştır.
- Katalizör cinsinin etkisi: Katalizör cinsinin biyodizel verimine etkisini incelemek için KOH, KMeO, NaOH ve NaMeO katalizörleri kullanılmış ve katalizör oranı sabit (%1,0) kabul edilmiştir.

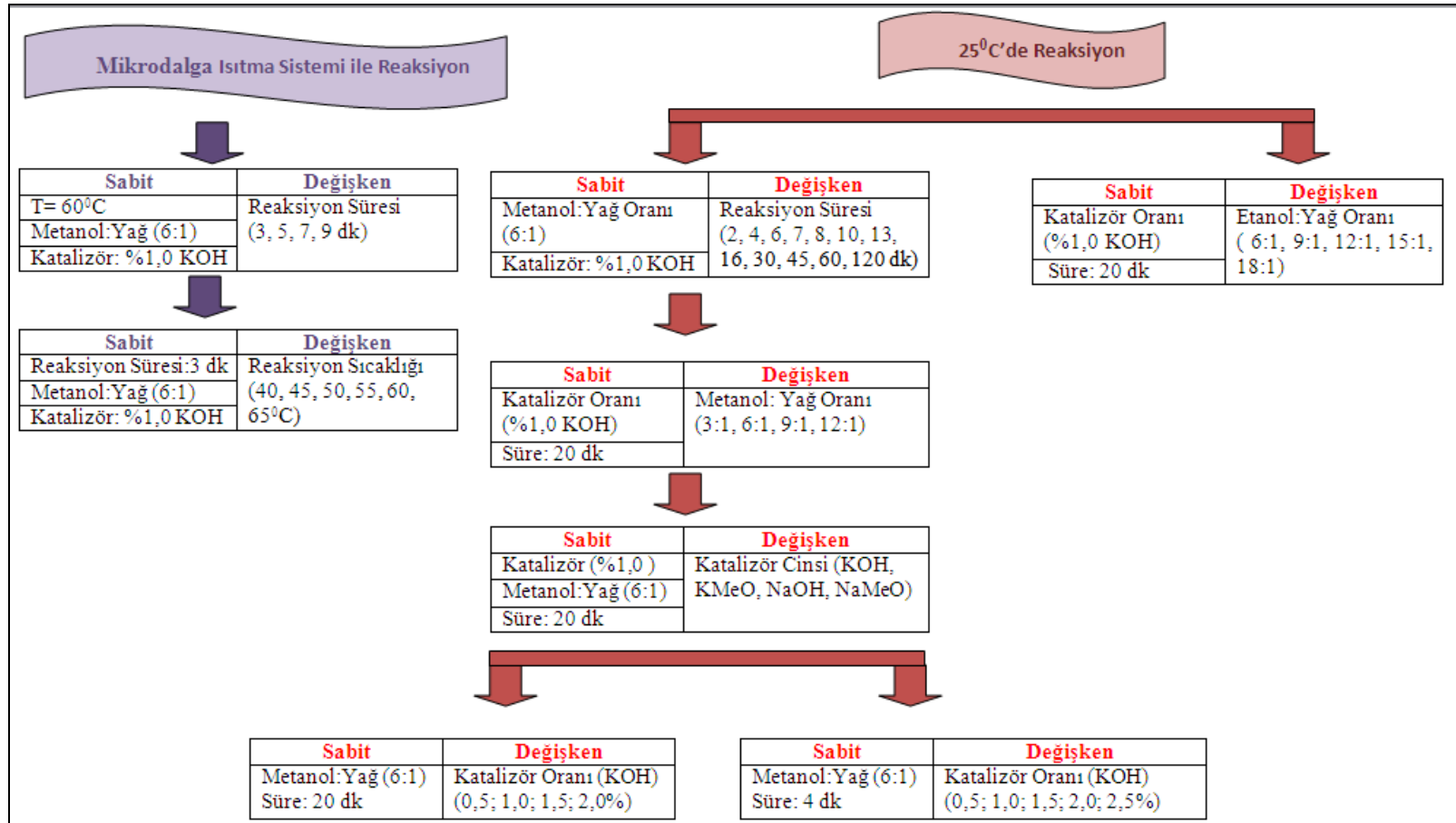
- Katalizör oranının etkisi: 4 dk ve 20 dk'da gerçekleştirilen reaksiyonlarda katalizör oranındaki değişimin (%0,5, %1,0, %1,5, %2,0) biyodizel verimine etkisi incelenmiştir.

Metanol ve etanolün karşılaştırılması: Metanol için belirlenen uygun çalışma koşullarında etanol kullanılarak tekrarlanan reaksiyonlar ile alkol cinsinin biyodizel verim ve dönüşümüne etkisi incelenmiştir. Reaksiyon süresi (20 dk) ve katalizör oranı (%1,0) sabit kabul edilmiştir.

- Etanol:yağ oranının etkisi: Deneysel çalışma sırasıyla KOH ve NaOH katalizörleri kullanılarak 6:1, 9:1, 12:1, 15:1 ve 18:1 etanol:yağ oranlarında gerçekleştirilmiştir.

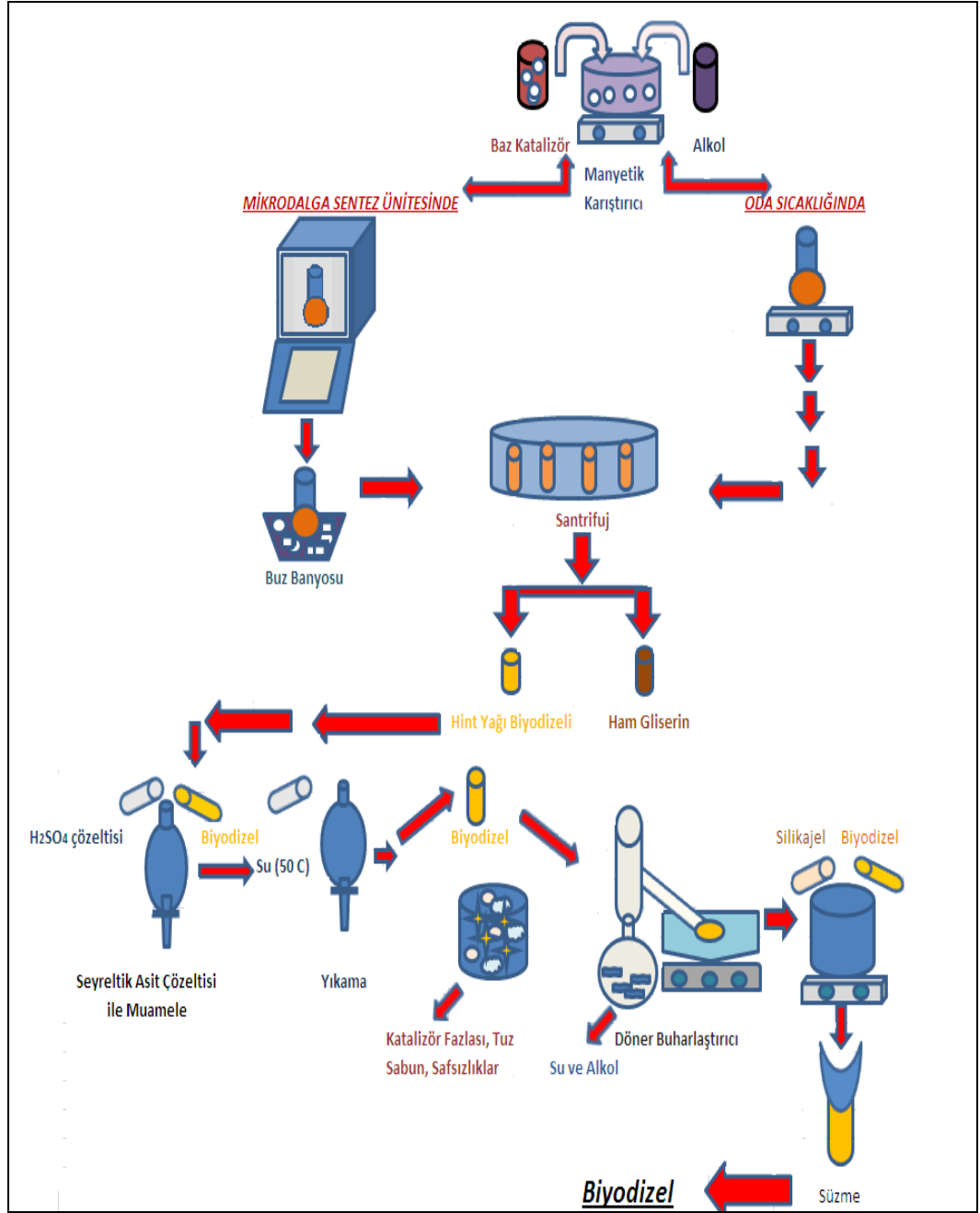
- Katalizör cinsinin etkisi: Reaksiyon, her bir katalizör için belirlenen uygun etanol:yağ oranında (KOH için 9:1, NaOH için 12:1) sırasıyla KMeO ve NaMeO kullanılarak tekrarlanmış, KOH-KMeO ve NaOH-NaMeO katalizörleri karşılaştırılmıştır.

Şekil 3.4'de alkali katalizör kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalarda sabit kabul edilen ve değiştirilen parametreler görülmektedir.



Şekil 3.4: Alkali katalizör kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalarda sabit ve değişken parametreler.

Şekil 3.5’de alkali katalizör varlığında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonu ve uygulanan saflaştırma işlemleri şema halinde görülmektedir.



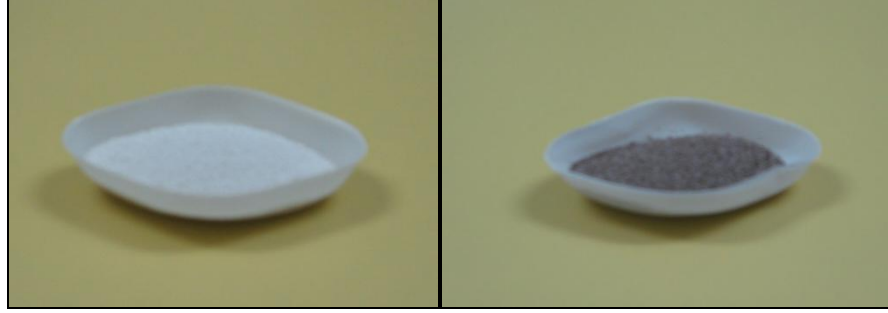
Şekil 3.5: Alkali katalizör varlığında gerçekleşen transesterifikasyon reaksiyonu ve uygulanan saflaştırma basamakları.

3.2.2 Hint yağından enzim varlığında mikrodalga ısıtma ile biyodizel üretimi

Enzim varlığında gerçekleştirilen çalışmalarda ısıtma sistemi olarak mikrodalga kullanılmıştır. Mikrodalga ısıtma ile uygun çalışma koşulları belirlendikten sonra bu şartlar altında reaksiyon geleneksel ısıtma ile de tekrarlanmış ve iki sistem karşılaştırılmıştır.

Literatürde gerçekleştirilen çalışmalar doğrultusunda organik çözücü olarak hekzan (10:1 çözücü:yağ oranında), alkol olarak ise etanol kullanılmıştır (Oliveria ve diğ., 2004).

Şekil 3.6’da reaksiyonda kullanılan Novozim 435 ve Lipozim IM RM katalizörleri, Şekil 3.7’de ise geleneksel ısıtma ile gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonu görülmektedir.



Şekil 3.6: Novozim 435 ve Lipozim IM RM.



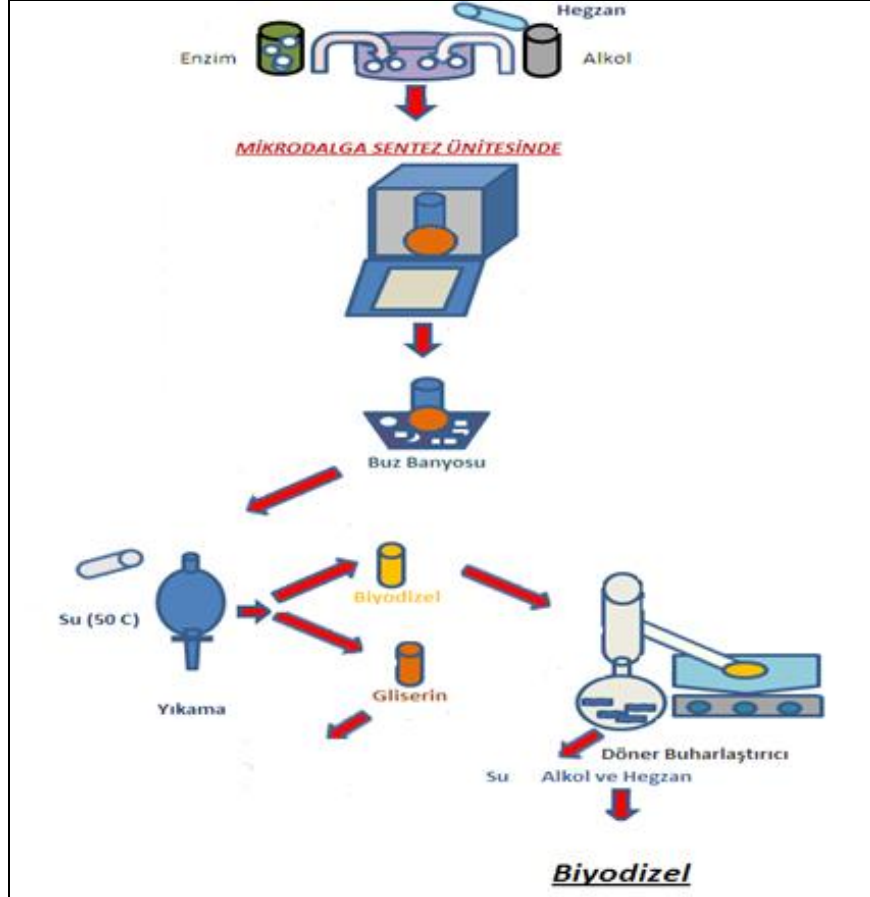
Şekil 3.7: Geleneksel ısıtma ile enzim katalizörü varlığında biyodizel üretimi.

Deneysel çalışmada öncelikle Novozim 435 ve Lipozim IM RM enzimleri karşılaştırılmıştır. %20,0 enzim oranında, 65⁰C’de, 45 dk reaksiyon süresinde gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen sonuçlara göre parametrik çalışmalar Novozim 435 ile gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı (45, 55, 65⁰C), enzim oranı (%10, %20, %30), etanol:yağ oranı (9:1, 12:1, 15:1, 18:1, 21:1) ve reaksiyon süresinin (35, 45, 55 dk) biyodizel verim ve dönüşümüne etkisi incelenmiştir.

Reaksiyon sonrası ürün karışımı sadece su ile yıkanmış, diğer saflaştırma basamakları Bölüm 3.2.1.1’de açıklandığı şekilde gerçekleştirilmiştir.

Parametrik çalışmalarda biyodizel dönüşümü İTK (ince tabaka kromatografisi) analizi ile, uygun çalışma koşullarında elde edilen biyodizelin dönüşümü ise GC (gaz kromatografisi) analizi ile belirlenmiştir.

Şekil 3.8’de enzim katalizörü varlığında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonu ve uygulanan saflaştırma basamakları görülmektedir.



Şekil 3.8: Enzim katalizörü varlığında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonu ve uygulanan saflaştırma basamakları.

3.2.3 Biyodizelin ester kompozisyonunun belirlenmesi

Saflaştırma aşamaları sonucunda elde edilen biyodizelin dönüşümü GC ve İTK analizleri ile belirlenmiş olup bu bölümde GC ve İTK analizleri için uygulanan çalışma koşulları hakkında bilgi verilecektir.

3.2.3.1 İnce tabaka kromatografisi

İTK analizinde, saflığı incelenecek biyodizel numunesi referans biyodizel numunesi ile görsel olarak karşılaştırılmış, referansa en yakın örneğin bileşimi GC analizi ile belirlenmiştir. Analizde silika-jel ile kaplanmış plaka ve hacimce 2:1 oranında

hekzan:eter kullanılarak hazırlanmış çözücü sistemi kullanılmıştır. Oluşan lekeler iyot buharına tutularak görünür hale getirilmiştir. Bu çözücü sisteminde risinoleatın Rf değeri 0,45’dir (Mantle, 1996).

3.2.3.2 Gaz kromatografisi

Çizelge 3.2’de biyodizel dönüşümünün belirlenmesi amacıyla uygulanan GC analizinin çalışma koşulları görülmektedir.

Çizelge 3.2: Gaz kromatografisinde uygulanan çalışma koşulları.

Sistem	Agilent 6890N
Kolon Özellikleri	DB-5HT (15 m L x 0,32 mm ID x 0,10 µm film kalınlığı)
Detektör Cinsi	FID
Taşıyıcı gaz	Helyum
Taşıyıcı gaz akış hızı	1,0 mL/dk
Enjeksiyon Sıcaklığı	250°C
Kolon Sıcaklık Programı	50°C -15°C/dk, 180°C-7°C/dk, 230°C-10°C/dk, 370°C-20 dk
Detektör Sıcaklığı	380°C
Split oranı	60:1
Enjeksiyon miktarı	1 µL

3.2.4 Biyodizelin bazı yakıt özelliklerinin incelenmesi

Bu bölümde biyodizelin bağl yoğunluk, viskozite, akma ve bulutlanma noktası, ısıl değeri, kül içeriği, asit değeri, parlama noktası ve su içeriği gibi yakıt özelliklerini incelemek amacıyla gerçekleştirilen analiz yöntemleri hakkında bilgi verilecektir.

25°C sıcaklık, 20 dakika reaksiyon süresi, 6:1 metanol:yağ oranı ve %1,0 (a/a) KOH varlığında gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda elde edilen biyodizel örneğinin yakıt özellikleri incelenmiştir.

3.2.4.1 Bağl yoğunluk tayini

Biyodizelin bağl yoğunluğu standart yöntem uyarınca 25°C’de 25 mL’lik piknometre kullanılarak belirlenmiştir. Darası alınan piknometre önce su daha sonra biyodizel ile doldurularak tartılmış, bağl yoğunluk Denklem 3.2’ye göre hesaplanmıştır (Helrich, 1990).

$$\rho = \frac{m_{bio} - m_{boş}}{m_{su} - m_{boş}} \times \rho_{su, 25^{\circ}C} \quad (3.2)$$

m_{bio} : Piknometrenin biyodizel ile dolu kütlesi (g)

m_{su} : Piknometrenin su ile dolu kütlesi (g)

$m_{boş}$: Piknometrenin boş kütlesi (g)

$\rho_{su, 25^{\circ}C}$: Suyun 25°C'deki yoğunluğu

3.2.4.2 Viskozite tayini

Ubbelohde viskozimetresi kullanılarak gerçekleştirilen deneyde, viskozitesi ölçülecek sıvıdan yaklaşık olarak 15 mL A kılcal borusu aracılığıyla B rezervuarına doldurulmuştur (Şekil 3.9). Viskozimetre bu halde 40°C'deki su banyosuna yerleştirilmiş, termal denge kurulduğunda F borusuna vakum uygulanarak deney sıvısının C rezervuarına dolması sağlanmıştır. Kılcal borudaki sıvının iki nokta arasındaki akış süresi kaydedilmiştir. Deneysel çalışma viskozitesi bilinen referans ile tekrarlanmış, biyodizelin viskozitesi Denklem 3.3'e göre hesaplanmıştır.

$$\frac{\mu_{bio}}{\mu_{ref}} = \frac{\rho_{bio}}{\rho_{ref}} \times \frac{t_{bio}}{t_{ref}} \quad (3.3)$$

μ_{bio} : Biyodizelin viskozitesi (cP)

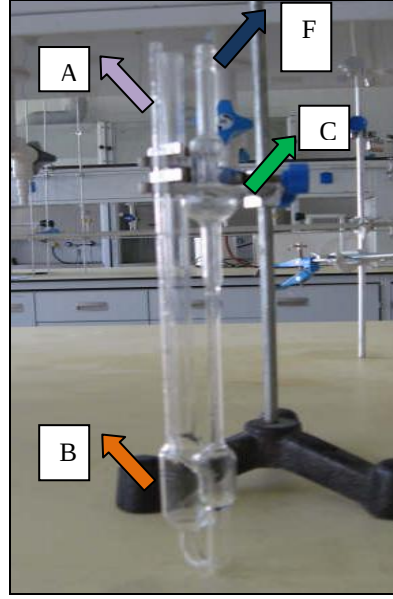
μ_{ref} : Referansın viskozitesi (cP)

ρ_{bio} : Biyodizelin bağıl yoğunluğu

ρ_{ref} : Referansın bağıl yoğunluğu

t_{bio} : Biyodizelin kılcal borudan akış süresi (s)

ρ_{ref} : Referansın kılcal borudan akış süresi (s)



Şekil 3.9: Deneysel çalışmada kullanılan viskozimetre.

3.2.4.3 Asit değeri tayini

10 g biyodizel örneği erlene alınarak üzerine hacimsel olarak 1:1 oranında eter ve %96'lık etanol kullanılarak hazırlanmış çözeltiden 50 mL konulmuş ve 0,5 mL fenoltalein eklenmiştir. Hazırlanan karışım 0,1 N KOH çözeltisi ile titre edilerek sarfiyat kaydedilmiş, asit değeri Denklem 3.4'e göre hesaplanmıştır (U.S.P. XXII, 1990).

$$\text{Asit Değeri} = \frac{a_1}{A} \times 5,610 \quad (3.4)$$

a_1 : Titrasyonda harcanan KOH miktarı (mL)

A : Yağın kütlesi (g)

3.2.4.4 Isıl değer tayini

Deneysel çalışmada ısııl değer tayini IKA C200 marka kalorimetre bombası ile gerçekleştirilmiştir. Analiz için yaklaşık 1,5 g biyodizel, örnek krozesine alınmış ve yakma ipi yakma teline bağlanarak uçları biyodizel numunesinin içine daldırılmıştır. Kroze, kalorimetre bombasının içine yerleştirilerek bomba 60 s boyunca 30 bar basınçta O_2 gazıyla doldurulmuştur. Bomba kalorimetre cihazına yerleştirildikten sonra 8 dk analiz süresi sonunda ısııl değer ekranda KJ/kg cinsinden okunmuştur (Şekil 3.10).



Şekil 3.10: Deneysel çalışmada kullanılan kalorimetre bombası.

3.2.4.5 Parlama noktası tayini

Deneysel çalışmada Gallenkamp marka parlama noktası tayin cihazı kullanılmıştır. Yaklaşık olarak 30 g biyodizel örneği kapaklı ölçüm kabına koyulmuştur. Cihaz sürekli arama komutuna getirilerek 25-250⁰C arasındaki tüm sıcaklıklarda yaklaşık olarak 2⁰C aralıkla parlama noktası araştırılmıştır. Arama işlemi, belirli aralıklarla ağzı kapalı numune kabının ağzının otomatik olarak açılıp içine sistem tarafından yine otomatik bir şekilde alev daldırılması ile gerçekleştirilmiştir. Parlama noktası tespit edildiğinde cihaz arama işlemini durdurmuş, sonuç cihazın ekranından okunmuştur (Şekil 3.11).



Şekil 3.11: Deneysel çalışmada kullanılan parlama noktası tayin cihazı.

3.2.4.6 Akma ve bulutlanma noktası tayini

Bulutlanma noktası, “bulutlanma noktası düzeneği” ile belirlenmiştir (Şekil 3.12). Tuz-buz banyosu yardımıyla kademeli olarak soğutulan biyodizel örneğinde bulutlanmanın görüldüğü ilk sıcaklık “bulutlanma noktası” olarak kaydedilmiştir. Düzenekte biyodizelin içinde bulunduğu cam ölçüm kabının dış çapı 16,1 mm, iç çapı 14,1 mm’dir.



Şekil 3.12: Deneysel çalışmada kullanılan bulutlanma noktası tayin düzeneği.

Akma noktasını belirlemek için biyodizel örneği önce kuru buz yardımı ile tamamen dondurulmuş, daha sonra akışkanlığını kazandığı ilk sıcaklık “akma noktası” olarak kaydedilmiştir.

3.2.4.7 Su içeriğinin belirlenmesi

Biyodizel numunesinin su içeriği Karl Fischer nem tayin cihazı ile belirlenmiştir. Cihaz öncelikle su ile kalibre edilmiştir (Şekil 3.13). Biyodizel şırıngaya alınarak tartılmış, yaklaşık olarak 30 mL örnek ölçüm kabına enjekte edilmiştir. Şırınga tekrar tartılarak enjekte edilen biyodizel miktarı cihaza kaydedilmiş, “start” tuşuna basılarak analiz gerçekleştirilmiştir. Biyodizel içindeki su miktarı cihazın ekranında ağırlıkça % cinsinden okunmuştur.



Şekil 3.13: Deneysel çalışmada kullanılan Karl Fischer nem tayin cihazı.

3.2.4.8 Sülfatlı kül tayini

Deneyde kullanılan kroze 775⁰C'deki kül fırınında 0,1 mg hassaslıkta sabit tartıma getirilmiş ve biyodizel örneği krozeye alınmıştır. Biyodizel örneği bek alevinde eşit ve sabit hızda yanma sağlayacak şekilde ısıtılmış, bu işleme ortamda daha fazla is ve duman görünmeyene dek devam edilmiştir. Bunun ardından kroze oda sıcaklığına soğutulmuş ve birkaç damla H₂SO₄ ile nemlendirilmiştir. Karışım bek alevinde daha fazla duman görülmeyene dek ısıtılmış ve 775⁰C kül fırınında yakılmıştır. Yakma işlemi sonrası oda sıcaklığına soğutulan kroze 3 damla su ve 10 damla H₂SO₄ çözeltisi (hacimsel olarak 1:1 oranında) eklenmiş, yakma önce bek alevi sonra 775⁰C'de kül fırınında gerçekleştirilmiştir. Yakma işlemine iki tartım arasındaki fark 1 mg'dan daha düşük olana dek devam edilmiştir (ASTM D 874). Kül içeriği Denklem 3.5 uyarınca hesaplanmıştır.

$$\text{Sülfatlı Kül İçeriği} = \frac{\text{Sülfatlı Kül İçeriği (g)}}{\text{Biyodizel Miktarı (g)}} \times 100 \quad (3.5)$$

3.2.5 Biyodizel-dizel yakıt karışımı oluşturulması

Biyodizel-dizel yakıt karışımı 25⁰C'de hacimsel olarak değişik oranlarda biyodizel ve dizel kullanılarak hazırlanmıştır. Yakıt karışımlarının bağıl yoğunluk, viskozite ve bulutlanma noktası gibi bazı özellikleri incelenmiştir. Bu özellikleri belirlemek için gerekli analizler Bölüm 3.2.4'de açıklandığı şekilde gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.3'de B2-B10 değerlerinin yakıt karışım oranları görülmektedir.

Çizelge 3.3: Biyodizel-dizel karışımları için kullanılan hacimce dizel ve biyodizel oranları.

	Dizel Oranı (% Hacim)	Biyodizel Oranı (% Hacim)
B2	98	2
B4	96	4
B6	94	6
B8	92	8
B10	90	10

4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Bu bölümde deneysel çalışmalarda elde edilen sonuçlar literatür bilgileri ile karşılaştırılarak yorumlanacaktır.

4.1 Hint Yağından Alkali Katalizör Varlığında Biyodizel Üretimi

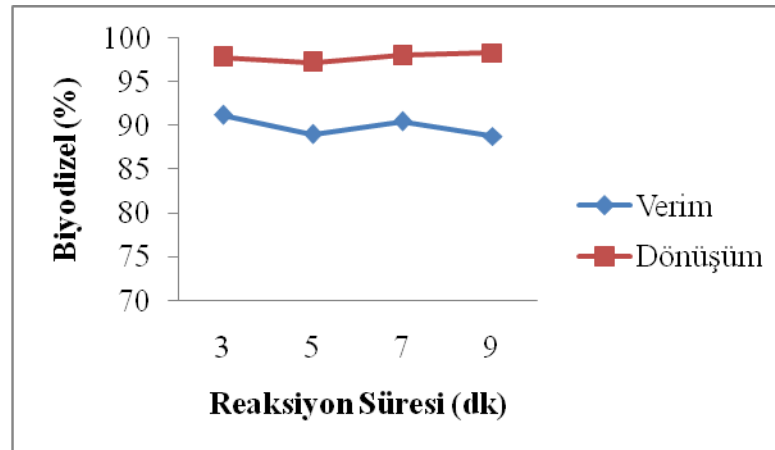
Bu kısımda Bölüm 3.2.1’de yöntem ve koşulları verilen deneysel çalışmalarda elde edilen sonuçlar değerlendirilecektir.

4.1.1 Mikrodalga ısıtma ile alkali katalizör varlığında biyodizel üretimi

Mikrodalga ısıtma sisteminde, alkali katalizör kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalarda reaksiyon süresi ve sıcaklığının biyodizel verim ve dönüşümüne etkisi incelenmiştir.

4.1.1.1 Mikrodalga ısıtma ile alkali katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonda sürenin biyodizel verim ve dönüşümüne etkisi

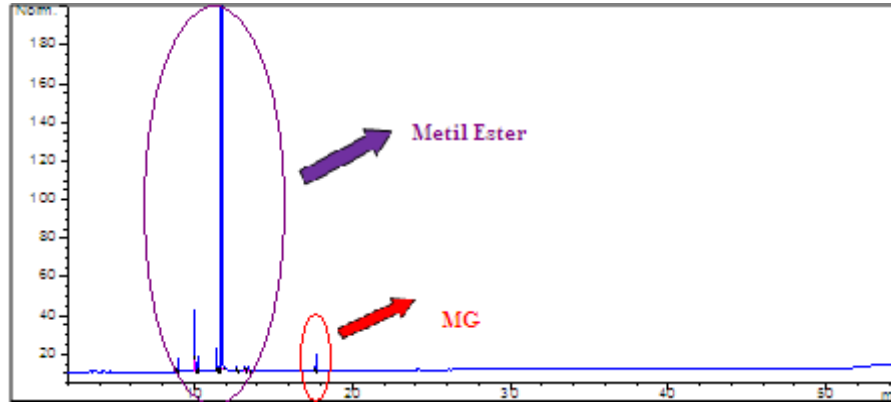
Şekil 4.1’de reaksiyon süresindeki değişimin biyodizel verim ve dönüşümüne etkisi görülmektedir.



Şekil 4.1: %1,0 KOH varlığında, 60°C’de, 6:1 metanol:yağ oranında gerçekleştirilen reaksiyonda sürenin verim ve dönüşümüne etkisi.

Şekil 4.1’de en yüksek biyodizel verimine 3 dk reaksiyon sonunda (%91,2) ulaşıldığı görülmüştür. Reaksiyon süresinin artmasına bağlı olarak biyodizel dönüşümünde belirgin bir değişimin gerçekleşmediği, tüm reaksiyon sürelerinde biyodizel dönüşümünün EN 14214’e göre belirlenen değerin (%96,5) üzerinde olduğu saptanmıştır. Bu sonuçlara göre reaksiyon için uygun çalışma süresi 3 dk olarak belirlenmiş, bu şartlarda verim %91,2 ve dönüşüm %97,8 olarak bulunmuştur.

Şekil 4.2’de 60⁰C’de, 6:1 metanol:yağ oranında, %1,0 KOH kullanılarak, 3 dk reaksiyon sonunda elde edilen biyodizelin gaz kromatogramı görülmektedir.

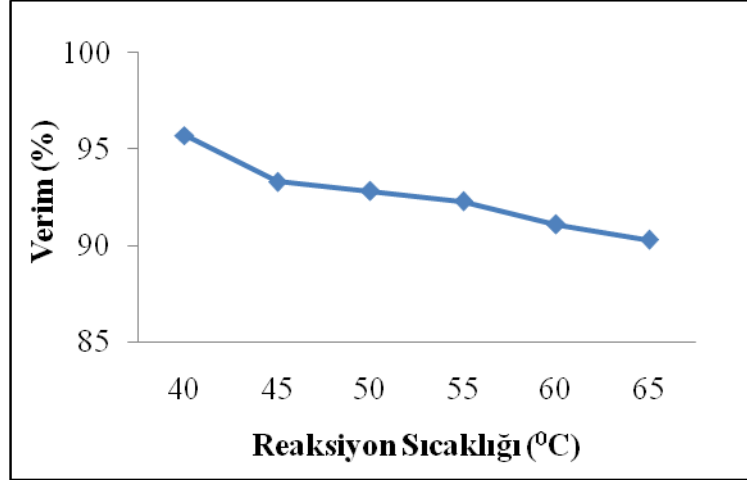


Şekil 4.2: 60⁰C’de, %1,0 KOH varlığında, 6:1 metanol:yağ oranında, 3 dk reaksiyon sonunda elde edilen biyodizelin gaz kromatogramı.

Şekil 4.2’de görüldüğü gibi 3 dk reaksiyon sonunda yüksek metil ester dönüşümü sağlanmıştır. 20-35 dk arasında pik bulunmaması ortamda reaksiyona girmemiş DG ve TG kalmadığını göstermektedir. 15-20 dk arasında MG piki görülmektedir. Bununla birlikte metil ester içeriği standarda göre kabul edilebilir aralıktadır. Dördüncü dakikada pik görülmemesi serbest gliserinin ortamdan tamamen uzaklaştırıldığını göstermektedir.

4.1.1.2 Mikrodalga ısıtma ile alkali katalizörü varlığında gerçekleştirilen reaksiyonda sıcaklığın biyodizel verim ve dönüşümüne etkisi

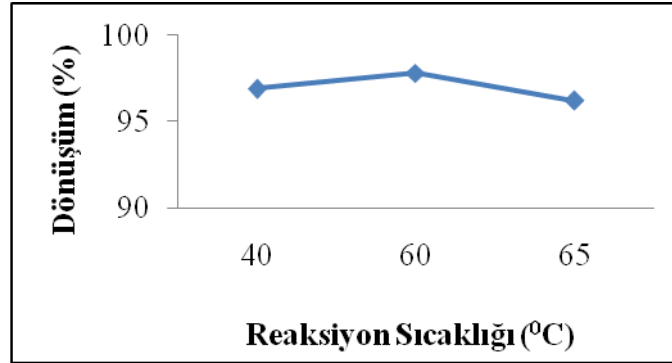
Şekil 4.3’de reaksiyon süresindeki değişimin biyodizel verim ve dönüşümüne etkisi görülmektedir.



Şekil 4.3: %1,0 KOH varlığında, 6:1 metanol:yağ oranında, 3 dk'da gerçekleştirilen reaksiyonda sıcaklığın biyodizel verimine etkisi.

Şekil 4.3'de görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça biyodizel veriminde düşüş meydana gelmiş, 40⁰C'de %95,7 olan biyodizel verimi 65⁰C'de %90,3'e düşmüştür. Reaksiyon sıcaklığındaki artışa bağlı olarak biyodizel veriminde gözlenen düşüş şu şekilde açıklanır. Reaksiyon öncesi, alkol ve katalizörün karıştırılması sırasında bir miktar su oluşur. Su, yağ ile reaksiyona girerek hidrolize neden olur. Sıcaklığın artırılması bu reaksiyonu hızlandırır. Hidroliz sonucu oluşan serbest yağ asitleri katalizör ile reaksiyona girerek sabun oluşturur (Sharma ve Singh, 2009). Kullanılan katalizör miktarı yağın ağırlıkça %1,0'i olduğundan bu durum dikkate değer görülmeyebilir. Bununla birlikte, oluşan sabun saflaştırma işlemleri sırasında biyodizel-gliserin arasında yarı katı bir ara faz meydana getirir ve emülsiyona neden olur. Bu durum hem saflaştırma işlemlerinin uzun sürmesi, hem de biyodizel veriminin düşmesine neden olur (Gerpen ve diğ., 2004).

Şekil 4.4'de sıcaklık değişiminin biyodizel dönüşümüne etkisi görülmektedir.



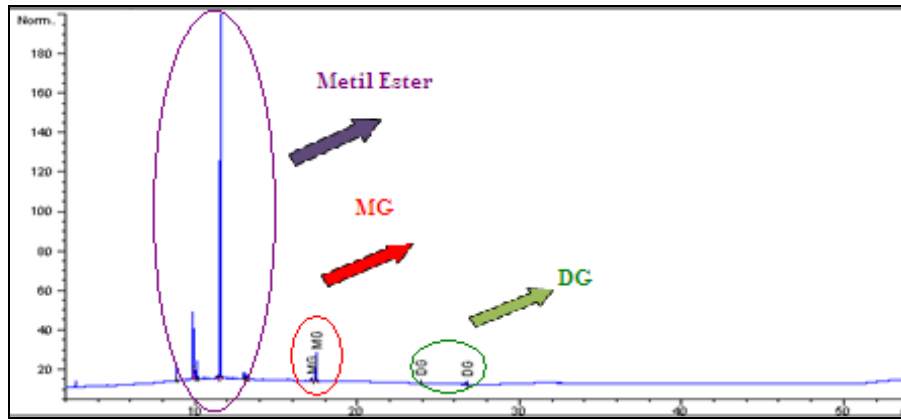
Şekil 4.4: %1,0 KOH varlığında, 6:1 metanol:yağ oranında, 3 dk'da gerçekleştirilen reaksiyonda sıcaklığın biyodizel dönüşümüne etkisi.

Şekil 4.4’de, sıcaklık 40⁰C’den 60⁰C’ye yükseltildiğinde biyodizel dönüşümünün %96,9’dan %97,8’ye artarken, 60⁰C’den 65⁰C’ye yükseltildiğinde %97,8’den %96,2’ye düştüğü görülmektedir. Sıcaklık 60⁰C’den 65⁰C’ye yükseltildiğinde dönüşümde meydana gelen düşüş, 65⁰C’de reaksiyonun metanolün kaynama noktasının üzerinde gerçekleşmesinden kaynaklanır (Demirbaş, 2009; Sharma ve Singh, 2009). Bu koşullar altında kullanılan alkol miktarı %10 ve %15 oranında arttırılarak reaksiyon tekrarlandığında ise dönüşümün (%96,6) alkol oranından bağımsız olduğu görülmüştür.

Artan sıcaklığa bağlı olarak dönüşümde önemli oranda artış gözlenmemesine rağmen verimde belirgin bir düşüş meydana gelmesinden ötürü mikrodalga ısıtma sistemi kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonda uygun çalışma sıcaklığı 40⁰C kabul edilmiştir. Bu koşullarda biyodizel verimi %95,7 dönüşümü ise %96,9’dur.

Mikrodalga ısıtma sistemi kullanıldığında 40⁰C altındaki sıcaklıklara inilemediğinden ötürü bu sistemde daha düşük sıcaklıklarda çalışma yürütülememiştir.

Şekil 4.5’de 40⁰C’de, %1,0 KOH kullanılarak, 3 dk reaksiyon sonunda elde edilen biyodizelin gaz kromatogramı görülmektedir.



Şekil 4.5: 40⁰C’de, 3 dk reaksiyon süresinde, 6:1 metanol:yağ oranında %1,0 KOH kullanılarak elde edilen biyodizelin gaz kromatogramı.

Şekil 4.5’e göre 40⁰C’de gerçekleşen reaksiyon sonucu elde edilen biyodizelin içerisinde bir miktar MG ve DG bulunduğu görülmektedir. Bununla birlikte metil ester içeriği standarda göre kabul edilebilir aralıktadır.

Literatürde mikrodalga ısıtma ile hint yağının transesterifikasyonu konusunda gerçekleştirilmiş sadece bir çalışma bulunmaktadır (Perin ve diğ., 2008). Bu literatür çalışmasında uygun reaksiyon koşulları Al₂O₃/50% KOH katalizörü varlığında 5 dk

reaksiyon süresi olarak kabul edilmiş, biyodizel dönüşümünün ise %95,0'in üzerinde olduğu belirtilmiştir. Bu sonuç, tez çalışmasında elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldığında tez çalışmasında daha düşük reaksiyon süresinde (3 dk), daha az katalizör harcanarak (%1,0 KOH) daha yüksek biyodizel dönüşümü (%96,9) elde edildiği görülmüştür.

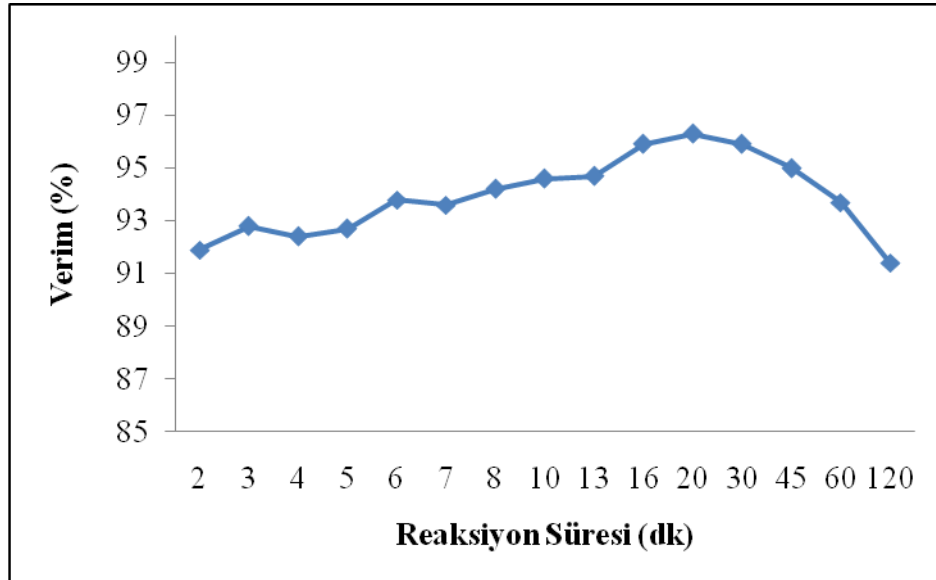
4.1.2 Geleneksel ısıtma ile alkali katalizör varlığında biyodizel üretimi

Bu kısımda, Bölüm 3.2.1.2'de gerçekleştirilen çalışmalarda elde edilen sonuçlar değerlendirilmiştir. Bölüm 4.1.1'de elde edilen sonuçlar doğrultusunda, hint yağının düşük sıcaklıklarda yüksek biyodizel verimi sağladığı görülmüştür. Bu nedenle, hint yağından geleneksel ısıtma ile biyodizel üretilmesi amacıyla gerçekleştirilen çalışmalarda reaksiyon sıcaklığı 25⁰C olarak belirlenmiştir.

4.1.2.1 Geleneksel ısıtma ile alkali katalizör varlığında, metanol kullanılarak biyodizel üretimi

25⁰C'de gerçekleştirilen çalışmalarda reaksiyon süresi, metanol:yağ oranı, katalizör cinsi ve oranının biyodizel verim ve dönüşümüne etkisi incelenmiştir.

Reaksiyon süresinin etkisi: Şekil 4.6'da reaksiyon süresindeki değişimin biyodizel verimine etkisi görülmektedir.



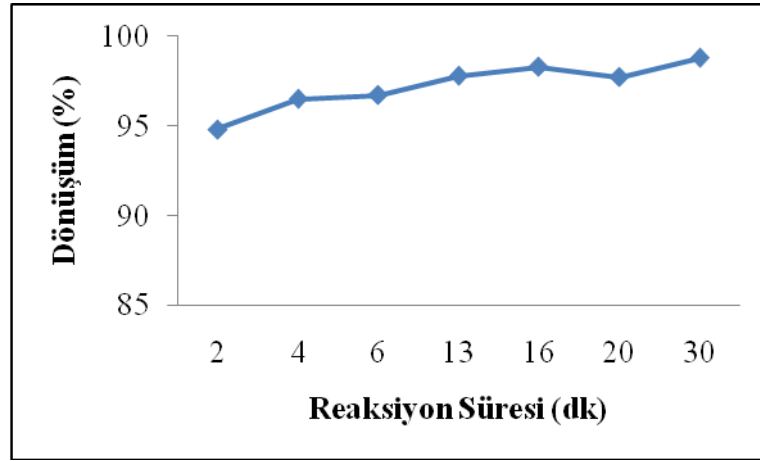
Şekil 4.6: 25⁰C'de, 6:1 metanol:yağ oranında, %1,0 KOH varlığında gerçekleştirilen reaksiyonda sürenin biyodizel verimine etkisi.

Şekil 4.6'da görüldüğü gibi reaksiyon çok hızlı bir şekilde gerçekleşmiş, 2 dk reaksiyon sonunda biyodizel veriminin %91,9 olduğu görülmüştür. Reaksiyon

süresinin arttırılmasına bağlı olarak verim de artmış, en yüksek verime 20 dk reaksiyon süresi sonunda (%96,3) ulaşılmıştır. 20 dk'dan sonra reaksiyon süresinin arttırılması sonucu verimin önce sabit kaldığı, sonra düştüğü görülmüştür.

Bu durum transesterifikasyonun tersinir bir reaksiyon olmasından kaynaklanır. Zamanla gliserin konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak reaksiyon girenler yönünde hareket etmeye başlar. Bununla birlikte, reaksiyon iki kademede gerçekleştirilip ara kademede gliserin reaksiyon ortamından uzaklaştırıldığında bu olumsuz etki de ortadan kaldırılmış olur.

Şekil 4.7'de, reaksiyon süresindeki değişimin biyodizel dönüşümüne etkisi görülmektedir.



Şekil 4.7: 25⁰C'de, 6:1 metanol:yağ oranında, %1,0 KOH varlığında gerçekleştirilen reaksiyonda sürenin biyodizel dönüşümüne etkisi.

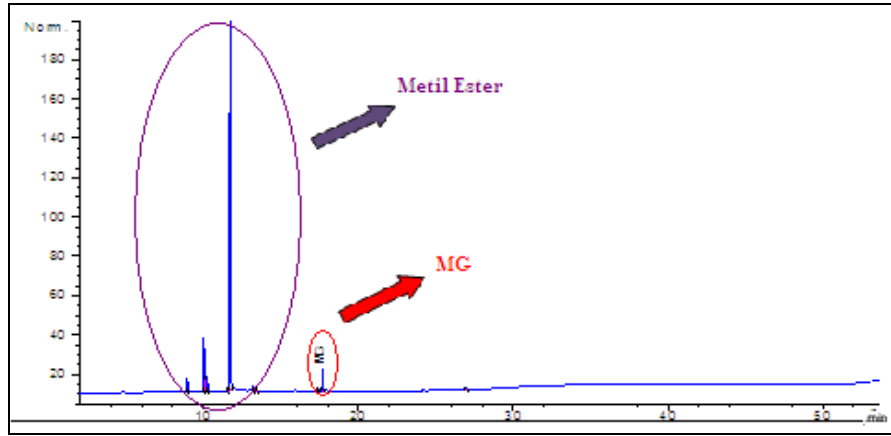
Şekil 4.7'de görüldüğü gibi, 2 dk dışındaki tüm reaksiyon sürelerinde biyodizel dönüşümü standart değerin üzerindedir. Reaksiyon süresindeki artışa bağlı olarak biyodizel dönüşümünün de arttığı gözlenmiştir. Standart dönüşüm değerini sağlayan en düşük reaksiyon süresi 4 dk (%96,5) olarak bulunmuştur. En yüksek dönüşüm ise 30 dk reaksiyon sonunda sağlanmıştır (% 98,8).

Hint yağından biyodizel üretimi konusunda gerçekleştirilen pek çok deneysel çalışmada uygun çalışma sıcaklığının 25⁰C olduğu ortaya konmuştur (Albuquerque ve diğ., 2009; Silva ve diğ., 2006; Conceição ve diğ., 2007a). Bununla birlikte, daha önce 20 dk'dan daha kısa sürede gerçekleştirilmiş herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Deneysel çalışmada 20 dk'dan daha kısa reaksiyon sürelerinde yüksek biyodizel verim ve dönüşümünün elde edilmesi uygulanan karıştırma hızına bağlı olarak açıklanabilir. Reaksiyonun başlangıcında, kütle transferine bağlı olarak

yavaş ilerleyen bölümde alkol-yağ çözünürlüğünü arttırmak için sıcaklık ya da karıştırma hızı artırılır (Sharma ve Singh., 2008).

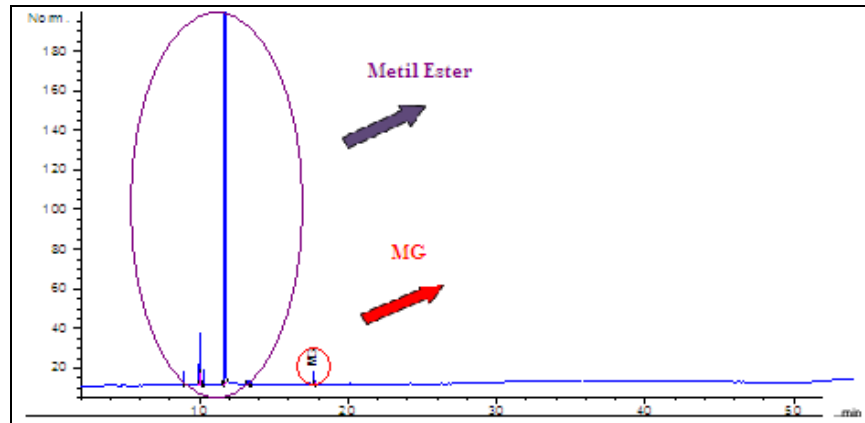
Hint yağı alkollerle her sıcaklıkta çözünür (Scholz ve Silva, 2008; Ogunniyi, 2006). Bu yüzden alkol-yağ arasında ilk temas gerçekleştirdikten sonra reaksiyon karıştırmaya gerek kalmaksızın gerçekleştirilir (Ma ve Hanna, 1999). Bununla birlikte hint yağının yüksek viskozitesi nedeniyle düşük karıştırma hızlarında alkol-yağ teması sağlanamadığından reaksiyon süresinde artış meydana gelir. Gerçekleştirilen çalışmada karıştırma hızı 1000 rpm olup reaksiyonun ilk on saniyesinde alkol ile yağın tamamen karıştığı ve tek faz oluştuğu gözlenmiştir.

Şekil 4.8 ve Şekil 4.9’de 4 dk ve 30 dk reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilen çalışmaların gaz kromatogramları görülmektedir.



Şekil 4.8: 25⁰C’de, 6:1 metanol:yağ oranında, %1,0 KOH varlığında, 4 dk’da gerçekleştirilen reaksiyonun gaz kromatogramı.

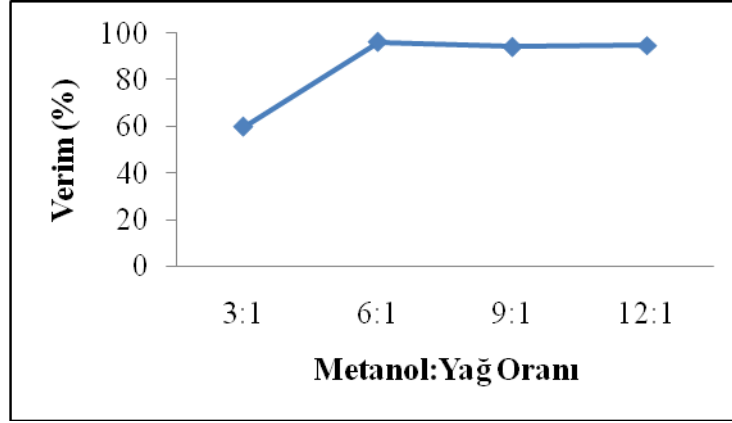
Şekil 4.8’de 4 dk reaksiyon süresinde yüksek metil ester dönüşümü elde edildiği, bununla birlikte biyodizel içerisinde bir miktar MG bulunduğu görülmektedir.



Şekil 4.9: 25⁰C’de, 6:1 metanol:yağ oranında, %1,0 KOH varlığında, 30 dk’da gerçekleştirilen reaksiyonun gaz kromatogramı.

Şekil 4.8 ve Şekil 4.9 karşılaştırıldığında reaksiyon süresindeki artışa bağlı olarak MG pikinin küçüldüğü görülmüştür.

Metanol:yağ oranının etkisi: Şekil 4.10'da metanol:yağ oranındaki değişimin biyodizel verimine etkisi görülmektedir.



Şekil 4.10: 25⁰C'de %1,0 KOH varlığında, 20 dk'da gerçekleştirilen reaksiyonda metanol:yağ oranının biyodizel verimine etkisi.

Şekil 4.10'da metanol:yağ oranı 3:1'den 6:1'e arttırıldığında verimde ciddi bir artış (%59,9'dan %96,3'e) meydana geldiği, 6:1 oranının üzerinde ise az da olsa düşüş gerçekleştiği görülmüştür.

Gerçekleştirilen çalışmada reaksiyon için uygun metanol:yağ oranı 6:1 bulunmuştur. Bu sonuç literatür ile de uyumlu olup metanol kullanıldığında genellikle 6:1 oranının tercih edildiği görülmüştür (Meher ve diğ., 2006; Sharma ve Singh, 2008; Gerpen ve diğ., 2004; Ma ve Hanna, 1999; Knothe, 2008). Metanolün 6:1 oranın üzerinde kullanılması biyodizel verim ve dönüşümü üzerinde önemli bir değişim gerçekleştirmemesine rağmen, gliserinin çözünürlüğünü arttırmasından dolayı saflaştırma aşamalarını güçleştirir.

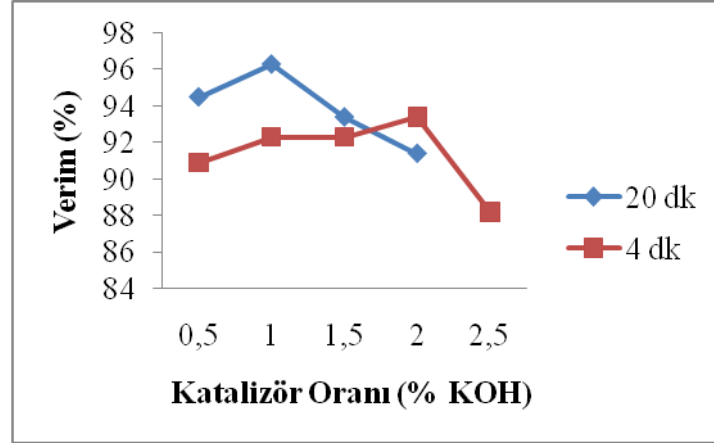
Katalizör cinsi ve oranının etkisi: Çizelge 4.1'de, katalizör cinsinin biyodizel verimine etkisi görülmektedir.

Çizelge 4.1: 25⁰C'de, 6:1 metanol:yağ oranında, katalizör cinsinin biyodizel verimine etkisi.

Süre	Katalizör Cinsi	Katalizör Oranı (%)	Biyodizel Verimi (%)
20 dk	KOH	1,0	96,3
	KMeO	1,0	95,1
	NaOH	1,0	92,5
	NaMeO	1,0	94,8

Çizelge 4.1’de görüldüğü gibi, 20 dk reaksiyon süresi sonunda en yüksek biyodizel verimine KOH kullanıldığında ulaşılmıştır (%96,3). Aynı şartlar altında KOH katalizörü NaOH’e göre daha yüksek verim sağlamıştır. Bu sonuç, literatür ile de uyum içerisinde (Sharma ve Singh, 2009).

Şekil 4.11’de 20 dk ve 4 dk’da katalizör oranının biyodizel verimine etkisi görülmektedir.



Şekil 4.11: 25⁰C’de, 6:1 metanol:yağ oranında katalizör oranındaki değişimin biyodizel verimine etkisi.

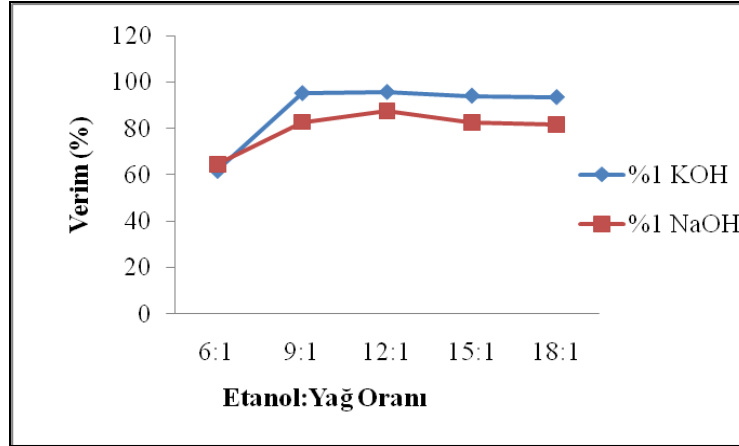
Şekil 4.11’de, 20 dk reaksiyon süresinde KOH oranı arttıkça biyodizel veriminin önce arttığı (%94,5’den %96,3), daha sonra azaldığı (%96,3’den %91,4) görülmüştür. 4 dk reaksiyon süresinde en yüksek biyodizel verimi %2,0 KOH kullanıldığında elde edilmiştir (%93,4). KOH oranı %2,0 den %2,5’a arttırıldığında biyodizel verimi %93,4’den %88,2’ye düşmüştür. Her iki reaksiyon süresi için de katalizör oranının arttırılmasına bağlı olarak verimde gerçekleşen düşüş, katalizör oranındaki artışın sabunlaşma reaksiyonunu hızlandırmasından kaynaklanmıştır (Gerpen ve diğ., 2004).

Hint yağından metanol kullanılarak biyodizel üretiminde uygun katalizör ve alkol oranı %1,0 KOH ve 6:1 metanol:yağ olarak belirlenmiş, 4 dk üzerindeki tüm çalışma sürelerinde yakıt standartlarını karşılayan biyodizel dönüşümü ve yüksek biyodizel verimi sağlanmıştır.

4.1.2.2 Geleneksel ısıtma ile alkali katalizör varlığında, etanol ve metanolün karşılaştırılması

Bu bölümde, metanol kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalar ile belirlenen uygun reaksiyon koşullarında etanol kullanılarak iki alkolün karşılaştırılması; alkol cinsinin biyodizel verim ve dönüşümüne etkisinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

Şekil 4.12’de etanol:yağ oranındaki değişimin biyodizel verimine etkisi görülmektedir.



Şekil 4.12: 25⁰C’de, %1,0 KOH ve %1,0 NaOH kullanılarak, 20 dk’da gerçekleştirilen reaksiyonda etanol:yağ oranının verime etkisi.

Şekil 4.12’de görüldüğü gibi her iki katalizör için de en yüksek biyodizel verimi 12:1 etanol:yağ oranında elde edilmiştir. Bu koşullarda biyodizel verimleri sırasıyla KOH kullanıldığında %95,6 ve NaOH kullanıldığında %87,7’dir. Etanol:yağ oranının bu değer üzerinde kullanılması, gliserinin biyodizel fazındaki çözünürlüğünü arttırmamasından ötürü biyodizel veriminin düşmesine neden olmuştur.

Kütlesel olarak reaktiflikleri aynı olmasına rağmen (Schuchardt ve diğ., 1998), KOH ve NaOH katalizörleri karşılaştırıldığında 6:1 etanol:yağ oranı dışındaki tüm oranlarda KOH’in daha yüksek verim sağladığı görülmüştür. Bunun sebebi, KOH tuzunun NaOH tuzuna göre daha yumuşak olmasından ötürü yıkama suyunda daha hızlı bir şekilde çözünerek kolaylıkla ortamdan uzaklaştırılması ve böylece yıkama kayıplarının azaltılmasıdır (Stavarache ve diğ., 2005).

KOH katalizörü varlığında, 12:1 etanol:yağ oranı kullanılması ile 9:1 etanol:yağ oranı kullanılması arasında belirgin bir verim farklılığı (%0,5) bulunmadığından bu koşullar varlığında uygun alkol oranı 9:1 kabul edilmiştir.

25⁰C’de etanol kullanılarak biyodizel üretiminde uygun çalışma koşulları %1,0 KOH varlığında, 9:1 etanol:yağ oranında, 20 dk reaksiyon süresi olarak belirlenmiş; bu koşullarda biyodizel verimi %95,1 bulunmuştur.

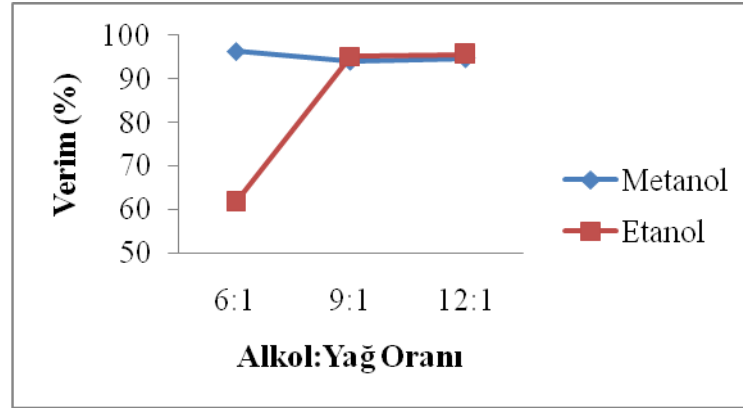
Çizelge 4.2’de KOH ve NaOH katalizörleri için belirlenen uygun çalışma koşullarında, KOH-KMeO ve NaOH-NaMeO karşılaştırılması ile elde edilen sonuçlar görülmektedir.

Çizelge 4.2: 25⁰C’de, %1,0 katalizör oranında, 20 dk’da gerçekleştirilen reaksiyonda katalizör cinsinin biyodizel verimine etkisi.

Katalizör Cinsi	Etanol:Yağ oranı	Verim (%)
KOH	9:1	95,1
KMeO	9:1	87,7
NaOH	12:1	87,7
NaMeO	12:1	86,2

Çizelge 4.2’de görüldüğü gibi aynı şartlar altında KOH kullanıldığında KMeO’e göre (%95,7-%87,7), NaOH kullanıldığında ise NaMeO’e göre (%87,7-%86,6) daha yüksek verim sağlamıştır.

Şekil 4.13’de metanol ve etanolün karşılaştırılması ile elde edilen sonuçlar görülmektedir.



Şekil 4.13: 20 dk’da, %1,0 KOH kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonda, 25⁰C’de alkol cinsi ve oranının verime etkisi.

Şekil 4.13’de görüldüğü gibi metanol kullanıldığında 6:1, etanol kullanıldığında 9:1 alkol:yağ oranında yüksek biyodizel verimleri elde edilmiştir. Bu sonuçlara bağlı olarak alkali katalizör kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda metanol kullanılmasının daha yüksek verim ve dönüşüm sağlayacağı sonucuna varılmıştır.

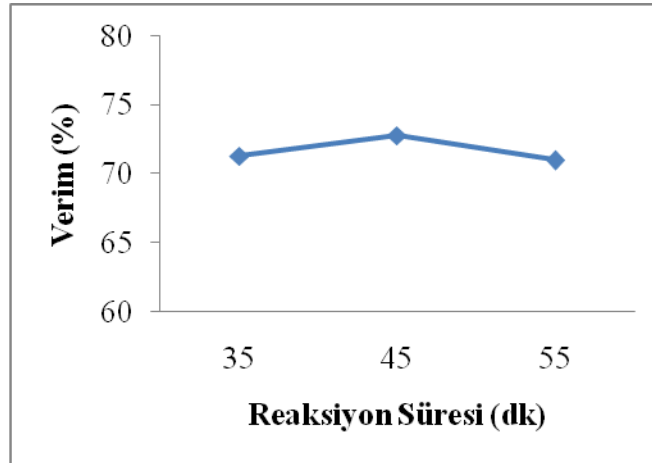
4.2 Hint Yağından Enzim Varlığında Biyodizel Üretimi

Bu kısımda, Bölüm 3.2.2’de yöntem ve koşulları verilen çalışmalarda elde edilen sonuçlara yer verilmiştir.

Enzim cinsinin etkisi: Aynı şartlarda Novozim 435 enziminin (%71,3) Lipozim IM RM enzimine göre (%65,0) daha yüksek verim sağladığı belirlenmiştir. İTK analizinde lekelerin görsel olarak değerlendirilmesi sonucu Novozim 435 kullanıldığında biyodizel dönüşümünün Lipozim IM RM ile karşılaştırıldığında daha yüksek olduğu görülmüştür.

Bu sonuç literatür ile de uyumlu olup (Yadav ve Lathi, 2004; Akoh ve diğ., 2007) Novozim 435’in yüksek sıcaklıklarda Lipozim IM RM’ye göre daha stabil olması ve deaktivasyon dayanıklılığının daha yüksek olmasından kaynaklanmıştır (Fjerbaek ve diğ., 2009). Bu sonuç doğrultusunda parametrik çalışmalar Novozim 435 enzimi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Reaksiyon süresinin etkisi: Şekil 4.14’de reaksiyon süresinin biyodizel verimine etkisi görülmektedir.



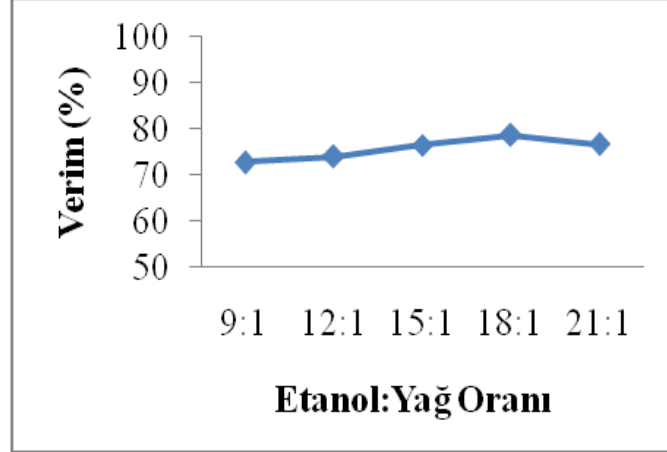
Şekil 4.14: %20,0 Novozim 435 varlığında, 9:1 etanol:yağ oranında reaksiyon süresinin biyodizel verimine etkisi.

Şekil 4.14’e göre en yüksek verime 45 dk reaksiyon süresinde ulaşıldığı, bu sürenin arttırılması ile verimde düşüş meydana geldiği görülmüştür. Bu sonuç, reaksiyon süresindeki artışa bağlı olarak enzimin deaktive olmasından kaynaklanmıştır (Oliveira ve diğ., 2003).

Şekil 4.14’de görüldüğü gibi reaksiyon süresindeki artışa bağlı olarak biyodizel veriminde belirgin bir değişim gerçekleşmemiştir (en yüksek %72,8; en düşük

%71,0). Bununla birlikte İTK analizleri sonucu, en yüksek dönüşümün 45 dk reaksiyon sonunda elde edildiği görülmüştür. Bu yüzden parametrik çalışmalarda reaksiyon süresi 45 dk kabul edilmiştir.

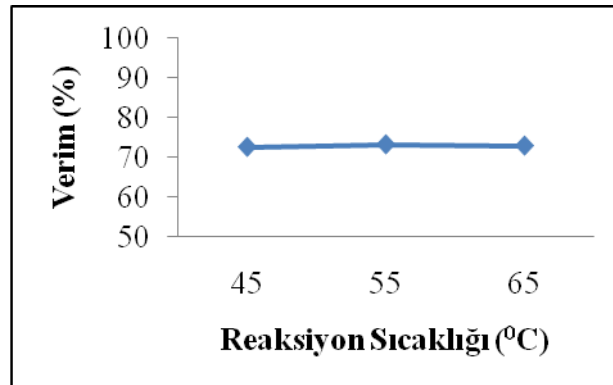
Etanol:yağ oranının etkisi: Şekil 4.15’de etanol:yağ oranının biyodizel verimine etkisi görülmektedir.



Şekil 4.15: %20,0 Novozim 435 varlığında, 45 dk’da etanol:yağ oranındaki değişimin biyodizel verimine etkisi.

Şekil 4.15’de en yüksek biyodizel veriminin (%78,7) 18:1 etanol:yağ oranında sağlandığı görülmüştür. Bununla birlikte, etanol oranının artmasına bağlı olarak enzim deaktive olmuş ve yüksek alkol:yağ oranı kullanıldığında biyodizel dönüşümünde düşüş meydana gelmiştir (Köse ve diğ., 2002; Antczak ve diğ., 2009). Bu koşullarda en yüksek biyodizel dönüşümü 9:1 etanol:yağ oranı kullanıldığında elde edilmiştir.

Sıcaklığın etkisi: Şekil 4.16’da reaksiyon sıcaklığındaki değişimin biyodizel verimine etkisi görülmektedir.

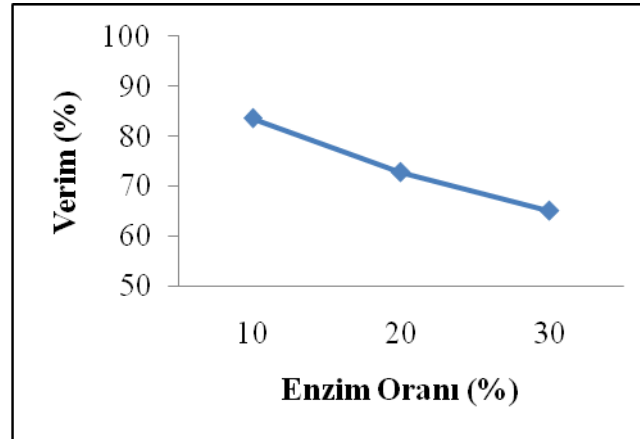


Şekil 4.16: 9:1 etanol:yağ oranında, 45 dk’da, % 20,0 Novozim 435 varlığında sıcaklık değişiminin biyodizel verimine etkisi.

Şekil 4.16'ya göre reaksiyon sıcaklığının arttırılması ile biyodizel veriminde belirgin bir değişimin gerçekleşmediği görülmüştür. Bununla birlikte reaksiyon sıcaklığı arttıkça biyodizel dönüşümünde de artış gözlenmiştir.

Literatür çalışmalarından elde edilen bilgiler doğrultusunda tutuklanmış enzimlerin, yüksek ısıl dayanıklılığa sahip olduklarından bu enzimler için uygun çalışma sıcaklığı genellikle 70⁰C kabul edildiği belirlenmiştir (Nielsen ve diğ., 2008; Fjerbaek ve diğ., 2009). Şekil 4.15'de görüldüğü gibi, reaksiyon sıcaklığındaki artışa bağlı olarak biyodizel veriminde belirgin bir değişim gözlenmemiştir (en düşük %72,5; en yüksek %73,2). Bununla birlikte sıcaklığın arttırılması ile biyodizel dönüşümünün arttığı görülmüştür. Bu nedenle, reaksiyon için uygun sıcaklık 65⁰C olarak kabul edilmiştir.

Enzim oranının etkisi: Şekil 4.17'de enzim oranının biyodizel verimine etkisi görülmektedir.



Şekil 4.17: 9:1 etanol:yağ oranında, 45 dk reaksiyon süresinde, 65⁰C'de enzim oranının biyodizel verimine etkisi.

Enzim oranının arttırılmasına bağlı olarak biyodizel veriminde düşüş, dönüşümünde ise artış görülmüştür. Bu sonuç literatürde gerçekleştirilen benzer çalışmalarla uyumludur (Köse ve diğ., 2002; Oliveira ve diğ., 2004; Akoh ve diğ., 2007). En yüksek dönüşüm %30,0 Novozim 435 kullanıldığında elde edilmiş olsa da bu enzim oranında verim düşük olduğundan (%65,1) reaksiyon için uygun enzim oranı %20,0 kabul edilmiştir.

Sonuç olarak, enzim kullanılarak biyodizel üretiminde uygun çalışma koşulları 65⁰C'de, %20,0 Novozim 435 varlığında, 9:1 etanol:yağ oranı kullanılarak 45 dk

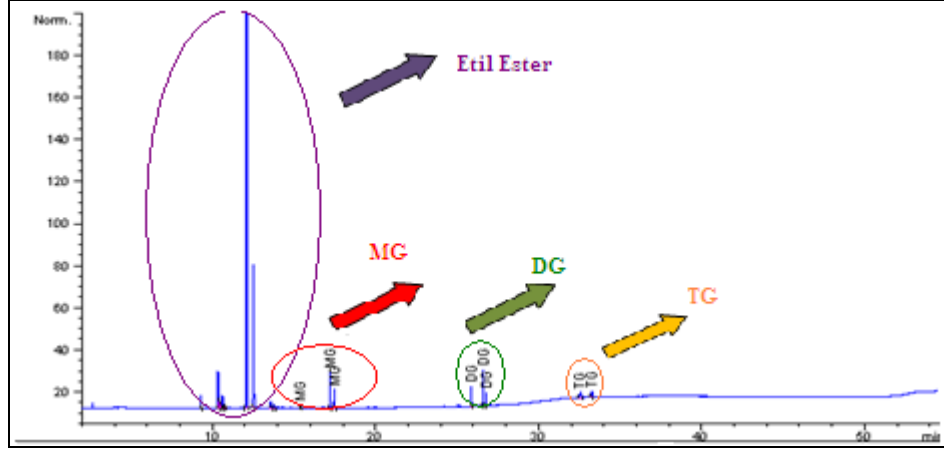
reaksiyon sonucu sağlanmıştır. Belirlenen şartlarda biyodizel verimi %72,8; dönüşümü %86,4 olarak bulunmuştur.

Organik çözücünün etkisi: Belirlenen uygun çalışma şartlarında çözücü olmaksızın gerçekleştirilen reaksiyon sonucu biyodizel dönüşümünün çok düşük olduğu görülmüştür. Bu durum hint yağının viskoz yapısı düşünüldüğünde organik çözücünün öncelikle viskoziteyi düşürücü etkisinin ortadan kalkmasından kaynaklanmıştır. Bunun sonucu enzim çevresinde difüzyon hızındaki düşüşe bağlı olarak kütle transferinde düşüş meydana gelmiştir. Bu etkinin yanı sıra organik çözücüler enzim deaktivasyonunun engellenmesi, reaksiyonun tek fazda gerçekleşmesinin sağlanması gibi avantajlara sahiptir (Fjerbaek ve diğ., 2009).

Isıtma sisteminin etkisi: Mikrodalga ısıtma sisteminde belirlenen uygun çalışma koşullarında su banyosunda 6 saatte gerçekleştirilen çalışmada biyodizel verimi %63,4 bulunmuştur. Bu sonuç 45 dk'da mikrodalga ısıtma kullanılarak elde edilen verimden (%72,8) düşük olup mikrodalga'nın reaksiyon üzerinde olumlu bir etkisi olduğunu ortaya koymuştur.

Mikrodalga ısıtma sisteminin enzim ile gerçekleşen transesterifikasyona etkisi daha önce çeşitli araştırmacılar tarafından incelenmiş olup elde edilen sonuçlar bu olumlu etkiyi doğrulamıştır (Fang ve diğ., 2008; Yadav ve Lathi, 2004). Mikrodalga enerjisi enzimin floransans yoğunluğunu arttırarak protein moleküllerinin çevreye daha iyi yayılmasını sağlar, böylece substratın enzime tutunma olasılığı da arttığından reaksiyonu hızlandırarak verimde artış meydana gelir (Fang ve diğ., 2008).

Sonuç olarak; Novozim 435 enzimi varlığında, mikrodalga ısıtma sistemi kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonda uygun çalışma koşulları %20,0 enzim varlığında, 9:1 etanol:yağ oranında, 65⁰C'de, 45 dk reaksiyon süresi olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda biyodizel verimi %72,8 dönüşümü ise %86,4 olarak bulunmuştur (Şekil 4.18).



Şekil 4.18: 65⁰C’de, 9:1 etanol:yağ oranında, % 20,0 Novozim 435 varlığında 45 dk’da gerçekleştirilen reaksiyonun gaz kromatogramı.

4.3 Hint Yağı Biyodizelinin Bazı Yakıt Özelliklerinin İncelenmesi

Bu kısımda Bölüm 3.2.4’de yöntem ve koşulları verilen çalışmalarda elde edilen sonuçlara yer verilmiştir. Biyodizelin yakıt özellikleri incelendiğinde viskozite ve bağıl yoğunluk hariç tüm özelliklerin standartlara uygun olduğu, akma ve bulutlanma noktasının diğer yağlardan elde edilen biyodizellere göre düşük olduğu görülmüştür.

4.3.1 Bağıl yoğunluk tayini

Biyodizelin bağıl yoğunluğunun düşük olması reaksiyonun tamamlandığı ve ağır gliserin fazının ortamdaki uzaklaştırıldığı anlamına gelir (Sharma ve Singh, 2009). Bölüm 3.2.4.1’de açıklanan yöntem doğrultusunda biyodizelin bağıl yoğunluğu 0,92 olarak bulunmuştur. Bu değer yakıt standartları tarafından belirlenen aralıktan (0,86-0,90) daha yüksektir. Fakat bu durum reaksiyonun tamamlanmamış olmasından değil, hammadde olarak kullanılan hint yağının karakteristik özelliğinden kaynaklanmaktadır. Hint yağı yapısında hidroksil grup bulundurmasından dolayı diğer yağlara nazaran daha yüksek bağıl yoğunluğa sahiptir. Deneysel çalışmada belirlenen bağıl yoğunluk literatür sonuçlarıyla uyumlu içerisindedir (Albuquerque ve diğ., 2009; Barajas, 2005).

Biyodizel-dizel yakıt karışımlarının bağıl yoğunlukları incelendiğinde tüm karışım oranlarında bağıl yoğunluğun standarda uygun olduğu görülmüştür.

4.3.2 Viskozite tayini

Bölüm 3.2.4.2’de açıklanan yöntem sonucunda biyodizelin viskozitesi 16,02 mm²/s olarak bulunmuştur. Hint yağı biyodizelinin viskozitesi içerdiği hidroksil grubundan ötürü diğer yağlardan elde edilen biyodizellere göre daha yüksek bulunmuştur. Yüksek viskozite, biyodizelin B100 formunda kullanılmasını engeller. Viskoziteyi düşürmek için biyodizel farklı yağlardan elde edilmiş düşük viskoziteye sahip biyodizel örnekleri ya da dizel yakıt ile karıştırılarak kullanılabilir. Gerçekleştirilen çalışmada B10 oranına kadar biyodizel-dizel karışımının viskozitesinin standarda uygun olduğu görülmüştür.

4.3.3 Asit değeri tayini

Bölüm 3.2.4.3’de açıklanan yöntem sonucunda biyodizelin asitlik indisi 0,28 mg KOH/g olarak bulunmuştur.

4.3.4 Isıl değer tayini

Bölüm 3.2.4.4’de açıklanan yöntem sonucunda biyodizelin ısı değeri 37,49 MJ/kg olarak bulunmuştur.

4.3.5 Parlama noktası tayini

Bölüm 3.2.4.5’de açıklanan yöntem sonucunda biyodizelin parlama noktası 178⁰C olarak bulunmuştur.

4.3.6 Akma ve bulutlanma noktası tayini

Bölüm 3.2.4.6’da açıklanan yöntem sonucunda biyodizelin akma ve bulutlanma noktası sırasıyla -26⁰C ve -18⁰C olarak bulunmuştur. Hint yağı biyodizelinin diğer yağlardan elde edilen biyodizellerle karşılaştığında daha düşük akma ve bulutlanma noktasına sahip olması soğuk hava şartlarında motorda herhangi bir olumsuzluğa neden olmaksızın kullanılabilmesini sağlar (Barajas, 2006).

4.3.7 Su içeriğinin belirlenmesi

Bölüm 3.2.4.7’de açıklanan yöntem sonucunda biyodizelin içerisinde su bulunmadığı görülmüştür.

4.3.8 Sülfatlı kül tayini

Bölüm 3.2.4.8’de açıklanan yöntem sonucunda biyodizelin sülfatlı kül içeriği %0,011 olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.3’de, Bölüm 3.2.4’de açıklanan yöntemlere göre gerçekleştirilen çalışmaların sonuçları, literatürde bu konuda gerçekleştirilmiş benzer çalışmalar ve EN 14214 yakıt standardına göre belirlenen limit değerler ile karşılaştırılmıştır (Barajas, 2005; Albuquerque ve diğ., 2009, Cvengros ve diğ., 2006).

Çizelge 4.3: Deneysel çalışma ile belirlenen yakıt özelliklerinin literatür ve EN 14214 standardı ile karşılaştırılması.

Yakıt Özellikleri	Deneysel Çalışma	Kaynak	EN 14214
Metil Ester İçeriği(%)	97,7	98,8	>96,5
Bağıl Yoğunluk (25 ⁰ C)	0,916	0,926	0,86 – 0,90
Viskozite (mm ² /s@ 40 ⁰ C)	16,02	15,98	3,50-5,00
Bulutlanma Noktası (⁰ C)	-18	-23	-
Akma Noktası (⁰ C)	-26	-45	-
Parlama Noktası (⁰ C)	178	190	120
Asitlik Değeri (mgKOH/g)	0,28	0,42	0,50
Isıl Değer (MJ/kg)	37,49	37,90	-
Sülfatlı Kül İçeriği (%)	0,011	<0,01	<0,02
Su İçeriği (mg/kg)	0	120	500

4.4 Biyodizel-Dizel Karışımının Bazı Yakıt Özelliklerinin İncelenmesi

Çizelge 4.4’de, Bölüm 3.2.5’de açıklanan yöntemlere göre gerçekleştirilen çalışmaların sonuçları görülmektedir.

Çizelge 4.4: Karışım oranlarına bağlı olarak yakıt özelliklerinin değişimi.

Özellik	Dizel	B2	B4	B6	B8	B10	B100
Bağıl Yoğunluk	0,828	0,830	0,831	0,834	0,836	0,837	0,920
Viskozite (mm ² /s@40 ⁰ C)	3,21	3,35	3,50	3,64	3,88	4,08	16,02
Bulutlanma Noktası (⁰ C)	-8	-8	-10	-12	-11	-11	-15

Çizelge 4.4’de verilen sonuçlar incelendiğinde B10 oranında oluşturulan biyodizel-dizel karışımının yakıt standartlarını karşılayan viskozite ve bağıl yoğunluğa sahip olduğu görülmektedir.

Gerçekleştirilen çalışmada elde edilen sonuçlara göre;

- Mikrodalga ile ısıtmanın geleneksel ısıtma ile karşılaştırıldığında reaksiyon hızını arttırdığı

- Alkali katalizör kullanıldığında enzim katalizöre göre daha kısa reaksiyon süresinde, daha az katalizör harcanarak, daha yüksek biyodizel verim ve dönüşümü elde edildiği
- Alkali katalizör kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonda metanolün etanole göre daha reaktif olduğu, KOH kullanıldığında NaOH'e göre daha yüksek verim elde edildiği
- Hint yağından 25⁰C'de, kısa reaksiyon sürelerinde yakıt standartlarını sağlayan biyodizel dönüşümüne sahip, yüksek verimde biyodizel üretildiği
- Hint yağı biyodizelinin yüksek viskozitesi ve bağl yoğunluğundan ötürü B100 formunda kullanılamayacağı, bununla birlikte dizele katkı maddesi olarak B10 formunda değerlendirilebileceği belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Afacan, T.**, 2009: Türkiye ve Dünyada Biyodizel Politikaları, *1. Ulusal Enerji Verimliliği Forumu*, İstanbul, 15-16 Ocak.
- Akçay H. K.**, 2006: Bazı bitkisel yağlardan biyodizel üretimi, *Yüksek Lisans Tezi*, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Akoh C. C., Chang S. W., Lee G. C. ve Shaw J. F.**, 2007: Enzymatic approach to biodiesel production, *Journal of Agricultural and Food Chemistry.*, **55**, 8995-9005.
- Albuquerque M. C. G., Machado Y. L., Torres A.E.B, Azevedo D.C.S. ve Cavalcante C.L., Firmiano L.R. ve Parente E.J.S.**, 2009: Properties of biodiesel oils formulated using different biomass sources and their blends, *Renewable Energy.*, **34**, 857-859.
- Antczak M. S., Kubiak A., Antczak T. ve Bielecki S.**, 2009: Enzymatic biodiesel synthesis: Key factors effecting efficiency of the process, *Renewable Energy.*, **34**, 1185-1194.
- Artukoğlu B. D.**, 2006: Hayvansal atık yağlardan biyodizel üretimi ve özelliklerinin geliştirilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- ASTM D874**, 1996. Standard Test Method for Sulfated Ash from Lubricating Oils and Additives, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, United States.
- Azcan N. ve Danışman A.**, 2007: Alkali catalyzed transesterification of cottonseed oil by microwave irradiation, *Fuel.*, **86**, 2639-2644.
- Azcan N. ve Danışman A.**, 2008: Microwave assisted transesterification of rapeseed oil, *Fuel.*, **87**, 1781-1788.
- Balat M. ve Balat.**, 2008: A critical review of biodiesel as a vehicular fuel, *Energy Conversion and Management.*, **49**, 2727-2741.
- Barajas C.**, 2005: Biodiesel from castor oil: A promising fuel for cold weather, *Proceedings of International Conference on Renewable Energies and Power Quality.*, Zaragoza, İspanya, 16-18 Mart.
- Bardts M., Gonsior N. ve Ritter H.**, 2008: Polymer synthesis and modification by use of microwaves, *Macromolecular Chemistry and Physics.*, **209**, 25-31.
- Bockisch M.**, 1998: Fats and Oils Handbook, AOCS., Champaign, Illinois.
- Bozbaş K.**, 2008: Biodiesel as an alternative motor fuel: Production and policies in the European Union, *Renewable and Sustainable Energy Reviews.*, **12**, 542-552.
- Conceição M. M., Roberlucia A. C., Silva F. C., Bezerra A. F., Fernandes V. J. ve Souza A. G.**, 2007a: Thermoanalytical characterization of castor oil biodiesel, *Renewable and Sustainable Energy Reviews.*, **11**, 964-975.

- Conceição M. M., Fernandes V. J., Bezerra A. F., Silva M. C. D., Santos I. M. G., Silva F. C. ve Souza A. G.,** 2007b: Dynamic kinetic calculation of castor oil biodiesel, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **87**, 865-869.
- Cvengroš J., Paligová J. ve Cvengrošová Z.,** 2006: Properties of alkyl esters base on castor oil, *European Journal of Lipid Science and Technology*, **108**, 629-635.
- Demirbaş, A.,** 2009: Progress and recent trends in biodiesel fuels, *Energy Conversion and Management*, **50**, 14-34.
- Demirel E.,** 2007: Hint yağından değerli kimyasalların elde edilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Demirci, M.,** Gıda Kimyası, Rebel Yayıncılık, Tekirdağ.
- EBB,** 2009: European Biodiesel Board, European Biodiesel Production, <http://www.ebb-eu.org/prev_stats_production.php>, alındığı tarih: Nisan 2009.
- Erdoğan, E.,** 2008: An expose of bioenergy and its potential and utilization in Turkey, *Energy Policy*, **36**, 2182-2190.
- Fang, Y., Huang W. ve Xia Y.,** 2008: Consecutive microwave irradiation induced substrate inhibition on the enzymatic esterification, *Process Biochemistry*, **43**, 306-310.
- FAO,** 2009: Food and Agriculture Organization of the United Nations, <<http://faostat.fao.org/site/567/default.aspx#ancor>>, alındığı tarih: Mayıs 2009.
- Fernando S., Karra P., Hernandez R. ve Jha S. K.,** 2007: Effect of incompletely converted soybean oil on biodiesel quality, *Energy*, **32**, 844-851.
- Fjerbaek L., Christensen K. V. ve Norddahl B.,** 2009: A review of the current state of biodiesel production using enzymatic transesterification, *Biotechnology&Bioengineering*, **102**, 1298-1315.
- Furuta S, Matsushashi H. ve Arata K.,** 2006: Biodiesel fuel production with solid amorphous-zirconia catalysis in fixed bed reactor, *Biomass Bioenergy*, **30**, 870-873.
- Gerpen J. V., Shanks B., Pruszko R., Clements D. ve Knothe G.,** 2004: Biodiesel Production Technology, National Renewable Energy Laboratory Subdirectory Report, Colorado, ABD.
- Gervajio G. C.,** 2005: Fatty acids and derivatives from coconut oil, Bailey's Industrial Oil and Fat Products, John Wiley&Sons Inc. Publication, New Jersey.
- Gunstone F. D.,** 2005: Vegetable oils, Bailey's Industrial Oil and Fat Products, John Wiley&Sons Inc. Publication, New Jersey.
- Helrich, K.,** 1990: Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists, Ass.of off. Analy. Chem. Inc., Virginia, A.B.D., 951- 957 .
- Jacobs D. L.,** 2006: Microwave assisted organic synthesis, Crimmins Group Meeting, The University of North Carolina at Chapel Hill, 10 Kasım.
- Joshi R. M. ve Pegg M. J.,** 2007: Flow properties of fuel biodiesel fuel blends at low temperatures, *Fuel*, **86**, 143-151.
- Kappe C. O.,** 2004: Controlled microwave heating in modern organic synthesis, *Angewandte Chemie International Edition*, **43**, 6250-6284.
- Kayahan M.,** 2003: Yağ Kimyası, ODTÜ Yayıncılık, Ankara.

- Knothe G., Gerpen J. V. ve Krah J.**, 2005: The Biodiesel Handbook, AOCS, Champaign, Illinois.
- Knothe G. ve Steidley K. R.**, 2005: Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of component structure and composition to petrodiesel fuel components, *Fuel.*, **84**, 1059-1065.
- Knothe G.**, 2008: “Designer” biodiesel: optimizing fatty ester composition to improve fuel properties, *Energy&Fuels.*, **22**, 1358-1364.
- Köse Ö., Tüter M. ve Aksoy H. A.**, 2002: Immobilized candida antartica lipase catalyzed alcoholysis of cotton seed oil in a solvent free medium, *Bioresource Technology.*, **83**, 125-129.
- Kubaş A., İnan İ. H. ve Azabağaoğlu Ö.**, 2003: Türkiye’de bitkisel yağ sektörünün karşılaştığı temel sorunlar, *Türkiye 1. Yağlı Tohumlar, Bitkisel Yağlar ve Teknolojileri Sempozyumu* ., İstanbul, Mayıs 22-23, s. 34-38.
- Leadbeater N. E., Stencel L. M.**, 2006: Fast, Easy Preparation of Biodiesel Using Microwave Heating, *Energy&Fuels.*, **20**, 2281-2283.
- Lopes J. C. A., Baras L., Krahenbühl M. A., Meirelles A. J. A., Daridan J. L., Pauly J., Marrucho I. M. ve Coutinho J. A. P.**, 2008: Prediction of cloud points of biodiesel, *Energy&Fuels.*, **22**, 747-752.
- Ma F. ve Hanna M. A.**, 1999: Biodiesel production: A review, *Bioresource Technology.*, **70**, 1-15.
- Mantle P. G.**, 1996: Detection of Ergot (*Claviceps purpurea*) in a Dairy Feed Component by Gas Chromatography and Mass Spectrometry. *Journal of Dairy Science*, **79**, 1996, 1988-1991.
- Meher L. C., Sagar D. V. ve Naik S. N.**, 2006: Technical aspects of biodiesel production by transesterification- A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews.*, **10**, 2006, 248-268.
- Meka P. K., Tripathi V. ve Singh R. P.**, 2007: Synthesis of biodiesel fuel from safflower oil using various reaction parameters, *Journal of Oleo Science.*, **56**, 9-12.
- Meneghetti S. M. P., Meneghetti M. R., Wolf C. R., Silva E. C., Lima G. E. S., Masurquede A. C., Soletti J. I. ve Carvalho H. V.**, 2006a: Ethanolysis of castor and cottonseed oil: A systematic study using classical catalysts, *Journal of the American Oil’s Chemists*, **83**, 819-822.
- Meneghetti S. M. P., Meneghetti M. R., Wolf C. R., Silva E. C., Lima G. E. S., Silva L. L., Serra T. M., Cauduro F. ve Oliveira L. G.**, 2006b: Biodiesel from castor oil: a comparison of ethanolysis versus methanolysis, *Energy&Fuels*, **20**, 2262-2265.
- Meneghetti S. M. P., Meneghetti M. R., Serra T. M., Barbosa D. C. ve Wolf C. R.**, 2007: Biodiesel production from vegetable oil mixtures: cotton seed, soybean and castor oils, *Energy&Fuels.*, **21**, 3746-3747.
- Nas S., Gökulp H. Y. ve Ünsal M.**, 2001: Bitkisel Yağ Teknolojisi, Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları, Denizli.
- Nielsen P. M., Brask J. ve Fjarbaek L.**, 2008: Enzymatic production biodiesel: Technical and economic considerations, *European Journal of Lipid Science&Technology.*, **110**, 692-700.

Nüchter M., Müller U., Ondruschka B., Tied A. ve Lautenschläger W., 2004: Microwave assisted chemical reactions, *Chemical engineering technology*., **26**, 1207-1216.

Ogunniyi D. S., 2006: Castor oil: A vital industrial raw material, *Bioresource Technology*., **97**, 1086-1091.

Oliveira D., Luccio M., Faccio C., Rosa C. D., Bender J. P., Lipke N., Menoncin S., Amroginski, C., Dariva C. ve Oliveira J. V., 2004: Optimization of enzymatic production of biodiesel from castor oil in organic solvent medium, *Applied Biochemistry and Biotechnology*., **115**, 2004, 771-780.

Oliveira D., Luccio M., Faccio C., Rosa C. D., Bender J. P., Lipke N. ve Amroginski C., 2005: Optimization of alkaline transesterification of soybean oil and castor oil for biodiesel production, *Applied Biochemistry and Biotechnology*., **122**, 553-560.

Ölçüm T., 2006: Biyodizel teknolojisi, *Yüksek Lisans Tezi*, Y.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Örnek S.S., 2007: Dizel motorlarda biyodizel kullanımının egzoz emisyonlarına etkilerinin incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, P.Ü. Fen bilimleri Enstitüsü, Denizli.

Ögüt H., Oğuz H., 2006: Biyodizel, Nobel Yayın Dağıtım, Ankara.

Pena R., Romero R., Martinez S. L., Ramos M. J., Martinez A. ve Natividad R., 2009: Transesterification of castor oil: Effect of catalyst and co-solvent. *Industrial Engineering and Chemical Research*., **48**, 1186-1189.

Perin G., Álvaro G., Westphal E., Viana L. H., Jacob R. G., Lenardão E. J. ve D'Oca M. G. M., 2008: Transesterification of castor oil assisted by microwave irradiation, *Fuel*, **87**, 2838-2841.

Poglese A. K., Ali S. M. ve Gilday A. C., 2007: Biodiesel and public transportation system of San Jose, National Cleaner Production Centers Report, Costa Rica.

Ramos M. J., Fernández C. M., Casas A., Rodriguez L. ve Pêrêz Á., 2009: Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties, *Bioresource Technology*., **100**, 261-268.

Rashid U., Anwar F., Moser B. R. ve Ashraf S., 2008: Production of sunflower oil methyl esters by optimized alkali-catalyzed methanolysis, *Biomass and Bioenergy*., **32**, 1202-1205.

REN 21, 2009: Renewable Energy Policy Network for the 21st Century, Global Status Report 2009, <http://www.ren21.net/pdf/RE_GSR_2009_update.pdf>, alındığı tarih: Haziran 2009.

Satman A., 2007: Türkiye’de enerji geleceği–İTÜ görüşü, İTÜ Raporu, İstanbul.

Scholz V. ve Silva J. N., 2008: Prospects and risks of the use of castor oil as a fuel, *Biomass and Bioenergy*., **32**, 95-100.

Schuchardt U., Sercheli R. ve Vargas R. M., 1998: Transesterification of vegetable oils: A review, *Journal of Brazil Chemical Society*., **9**, 199-210.

Schrimgeour C., 2005: Bailey’s Industrial Oil and Fat Products, John Wiley&Sons Inc Publication, New Jersey.

- Sharma Y. C. ve Singh B.**, 2008: Development of biodiesel from karanja, a tree found in rural India, *Fuel.*, **87**, 1740-1742.
- Sharma Y. C. ve Singh B.**, 2009: Development of biodiesel: Current scenario, *Renewable and Sustainable Energy Reviews.*, **13**, 1646-1651.
- Silva N. L., Maciel M. R. W., Batistella C. B. ve Filho R. M.**, 2006: Optimization of biodiesel production from castor oil, *Applied Biochemistry and Biotechnology.*, **130**, 405-414.
- Soriano N. U., Venditti R. ve Argyropoulos D. S.**, 2009: Biodiesel synthesis via homogeneous lewis acid-catalyzed transesterification, *Fuel.*, **88**, 560-565.
- Stavarache C., Vinataru M., Nishimura R. ve Maeda Y.**, 2005: Fatty acids methyl esters from vegetable oil by means of ultrasonic energy, *Ultrasonic Sonochemistry.*, **12**, 367-372.
- Stamenković O. S., Todorović Z. B., Lazić M. L.; Veljković V. B. ve Skala D. U.**, 2008: Kinetics of sunflower oil methanolysis at low temperatures, *Biosource Technology*, **99**, 1131-1140.
- Strayer D.**, 2006: Foods, Fats and Oils, Institute of Shortening and Edible Oils, New York.
- Şanlı H. ve Çanakçı M.**, 2005: Dizel motorlar için yükselen bir alternatif yakıt: Biyodizel. *EMO III- Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu*, Ekim 19-21.
- Tillem İ.**, 2005: Dizel motorlar için alternatif yakıt olarak biyodizel üretimi ve kullanımı, *Yüksek Lisans Tezi*, P.Ü. Fen bilimleri Enstitüsü, Denizli.
- Topal M. ve Arslan E. I.**, 2008: Biyokütle enerjisi ve Türkiye, *VII. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu*, İstanbul, 17-19 Aralık, s. 241-248.
- TUİK**, 2009a: İstatistik: Hint yağı ve türevlerinin yıllara göre ihracat ve ithalat değerleri, Türkiye İstatistik Kurumu, Bilgi Edinme Birimi, Haziran 2009.
- TUİK** 2009b: Türkiye İstatistik Kurumu, Bitkisel Üretim İstatistikleri, <<http://www.tuik.gov.tr/bitkiselapp/bitkisel.zul>>, alındığı tarih: Mayıs 2009.
- U.S.P. XXII**, 1990: The United States Pharmacopoeia, Mark Printing Co., Easton, A.B.D.
- USDA**, 2009: United States Department of Agriculture, Foreign Agricultural Service, <<http://www.usda.gov>> , alındığı tarihi: Mayıs 2009.
- Url-1** < <http://enerji2023.org> >, alındığı tarih: 12.04. 2009.
- Url-2**<http://www.karvycomtrade.com/.../karvySpecialReports/karvysSpecialReports_20080424_02.pdf ->, alındığı tarih: 20.04.2009.
- Url-3** <<http://www.newworldencyclopedia.org>>, alındığı tarih: 23.06.2009.
- Url-4**<http://www.karvycomtrade.com/.../karvysSpecialReports_20060714_01.pdf>, alındığı tarih: 20.05.2009.
- Url-5** <<http://www.bahcesel.com/content/view/2805/1/>>, alındığı tarih: 18.08.2009.
- Url-6**<http://www.senternovem.nl/mmfiles/150062_tcm24-124384.pdf>, alındığı tarih 07.03. 2009.
- Url-7** <<<http://www.albiyobir.org.tr>>, alındığı tarih: 07.03.2009.

Vicente G., Martnez M., Aracil J., Esteban A., 2005: Kinetics of sunflower oil methanolysis, *Industrial Chemical Engineering Research.*, **44**, 2005, 5447-5454.

Yadav G. D. ve Lathi P. S., 2004: Synergism between microwave and enzyme catalysis in intensification of reactions and selectivities: Transesterification of methyl acetoacetate with alcohols, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.*, **223**, 51-56.

Yağız, 2006: Hisrotalsit ve zeolit üzerine tutuklanmış lipaz ile yemeklik atık yağlardan biyodizel üretimi, *Yüksek Lisans Tezi*, K.Ü. Fen bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.

Yaşar B., 2008: Türkiye’de biyodizel üretim maliyeti ve yaşanan sorunlar, VII. *Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu*, 17-19 Aralık.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Ayşe AYGÜN
Doğum Yeri ve Tarihi: 15.08.1985
Adres: Vişnelik Mah. Diyet Sk. Manolya Apt. No:1/4
ESKİŞEHİR
Lisans Üniversitesi: Anadolu Üniversitesi, Kimya Mühendisliği