

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DİESEL MOTORLARDA ALTERNATİF YAKIT
OLARAK BİYODİESEL KULLANIMININ
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Mak. Müh. Halil Taylan DEMİREL

Anabilim Dalı : MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ

Programı : OTOMOTİV

MAYIS 2004

**DİESEL MOTORLARDA ALTERNATİF YAKIT OLARAK
BİYODİESEL KULLANIMININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Mak. Müh. Halil Taylan DEMİREL
(503021010)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 19 Nisan 2004
Tezin Savunulduğu Tarih : 20 Mayıs 2004

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Turgut ÖZAKTAŞ
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Adnan DİKİCİOĞLU
Doç.Dr. Doğan GÜNEŞ

MAYIS 2004

ÖNSÖZ

Yapılan bu teorik tez çalışmasında, henüz kısa bir süre önce deneysel bir yakıt olarak incelenen de bugün gelinen noktada artık ticari ve teknik olarak kullanılabilir bir aşamaya evirilen ve standart diesel yakıtına en büyük alternatif yakıt olan biyodiesel incelenmiştir. Kanola, keten, pamuk, soya fasulyesi, yer fıstığı, hindistan cevizi ve palmye bitkilerinden veya bu bitkilerin tohumlarından elde edilen yağlar ve bu yağların biyodiesel olarak adlandırılan esterleri diesel motorlarda kullanılabilecek alternatif yakıtlardandır. Bu doğrultuda öncelikle tez konusu olan biodiesel dışındaki alternatif yakıtlar hakkında bir özet niteliğinde bilgi verilmiş, daha sonra ise biodiesel teknik fizibilite, üretim olanağı, maliyet v.b pek çok yönde detaylı bir şekilde analiz edilmiş, dünyada ve ülkemizde kullanım olanağı araştırılmıştır. Teorik olarak yapılan bu tez çalışmasının içeriğinde ayrıca, özellikle teknik özelliklerinin irdelenmesi ve taşıtlarda sonuçların incelenmesi amacı ile daha önceden yapılmış deneysel çalışmalara da yer verilmiştir.

Bana böylesine zevkli ve güncel bir konuda çalışma olanağı sağlayan Sayın Hocam Prof. Dr. Turgut ÖZAKTAŞ'a, lisans ve yüksek lisans derslerim boyunca bana sonsuz destek ve yardımlarını esirgemeyen çok değerli Hocalarım Sayın Prof. Dr. Metin Ergeneman ve Sayın Doç. Dr. Özgen Akalın'a yakın ilgi ve desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Ayrıca, öğrenim hayatım boyunca her zaman yanımda olup, bana her konuda destek olan, yaptığım işlere sonuna kadar güvenen sevgili Ailem'e sonsuz destekleri, güvenleri ve sevgileri için teşekkür ederim.

Mayıs, 2004

H. Taylan DEMİREL

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	vi
TABLO LİSTESİ	vii
ŞEKİL LİSTESİ	ix
ÖZET	x
SUMMARY	xii
1. GİRİŞ	1
2. ALTERNATİF YAKITLAR	4
2.1. Giriş	4
3. BİYODİESEL ve BİTKİSEL YAĞLAR	9
3.1. Giriş	9
3.2. Standart Diesel Yakıtı ve Diesel Motorları	11
3.3. Bitkisel Yağlar	16
3.3.1. Bitkisel Yağların Emisyonları	22
3.3.2. Bitkisel Yağ Kullanımı ile Motorda Meydana Gelen Problemler	23
3.3.3. Bitkisel Yağların Standart Diesel ile Karıştırılarak Seyreltilmesi	24
3.3.4. Transesterifikasyon	25
3.3.4.1. Diğer Metodlar	27
3.3.5. Mikroemülsifikasyon	28
3.3.5.1. Standart Diesel Yakıtı İçeren Mikroemülsiyonlar	29
3.3.6. Piroлиз	32
3.4. Biyodiesel	34
3.4.1. Bitkisel Yağ Esterlerinin Genel Özellikleri	37
3.4.2. Yakıt Kalitesi ve Karışım Oluşturma	38
3.4.2.1. Doğru Karışım-B20 Kullanımının Avantajları	39
4. BİYODİESEL ÜRETİMİ	41
4.1. Biyodiesel Spesifikasyonunun Değerlendirilmesi	47
4.2. Transesterifikasyon Ürünlerinin Analizi	49
4.3. Biyodisel Üretimi ve Problemleri	50
5. BİYODİESEL EMİSYONLARI	51
5.1. Biyodiesel Emisyonlarını İyileştirme Yolları	55
5.2. Yanma Kimyası ve Emisyonlar	59
6. BİYODİESELİN PERFORMANS ve YAKIT TÜKETİMİ DEĞERLERİ	62
7. BİYODİESELİN YAŞAMSAL DÖNGÜ ETKİLERİ	68

8. BİYODİESEL YAKIT ÖZELLİKLERİ, STANDARTLAR ve MALİYET	71
8.1. Standartlar ve Maliyet	71
8.2. Biyodiesel Yakıt Özellikleri	73
8.2.1. Bitkisel Yağlar Biyodieselin Soğukta Akış Özelliklerine Etkisi	73
8.2.1.1. Bulanma Noktası (ASTM D 2500)	76
8.2.1.2. Soğukta Filtre Tıkama Noktası	76
8.2.1.3. Akma Noktası (ASTM D 97)	76
8.2.1.4. Biyodiesel ve Soğukta Akış Özellikleri	77
8.2.1.5. Soğuk Havada Karışım Oluşturma ve Depolama	78
8.2.2. Biyodiesel ve Yağlama Özellikleri	79
8.2.2.1. Soğuk Havada Karışım Oluşturma ve Depolama	80
8.3. Diğer Özellikler	82
8.3.1. Depolanma Özellikleri	82
8.3.2. Stabilite Özellikleri	83
8.3.3. Çözünürlük Özellikleri	84
8.3.4. Diğer Materyaller Üzerindeki Etkileri	85
8.3.5. Biyolojik Olarak Bozunabilirlik	86
8.3.6. Toksik Etki	86
8.4. Yakıt İstasyonunda Dikkat Edilmesi Gereken Hususlar	87
8.4.1. Yakıt Tankı	87
8.4.2. Boru Hattı Tertibatı	87
8.4.3. Pompalar	87
8.4.4. Kontrol Sistemleri	88
8.4.5. Sızıntı Kontrol Sistemi	88
8.4.6. Yangın Söndürme Sistemi	88
8.4.7. Yıldırım Koruması	88
9. KATKI MADDELERİ	89
9.1. Soğukta Akış Özelliklerini İyileştirici Katkı Maddeleri	89
9.2. Deterjanlar	90
9.3. Korozyon Önleyici Katkı Maddeleri	91
9.4. Yanmayı İyileştirici Katkı Maddeleri	91
9.5. Stabilite İyileştirici Yakıt Katkı Maddeleri	93
9.6. Cetan Sayısını Artırıcı Yakıt Katkı Maddeleri	94
9.7. Antistatik Yakıt Katkı Maddeleri	95
9.8. Buzlanmayı Önleyen Yakıt Katkı Maddeleri	96
9.9. Biyolojik Oluşumları Önleyici Yakıt Katkı Maddeleri	96
9.10. Koku Önleyici Yakıt Katkı Maddeleri	96
9.11. Sürtünmeyi Azaltıcı Katkı Maddeleri	97
9.12. Katkı Maddesi Kullanımına Alternatif Çözümleri	97
10. BİYODİESEL/DİESEL YAKIT KARIŞIMI TESTLERİ	99
10.1. Biyodiesel/ Diesel Yakıt Karışımı Test Sonuçları	100
11. ÜLKELER ve BİYODİESEL	113
11.1. Dünya Ülkeleri	113
11.1.1. Avusturya	113
11.1.2. İtalya	114
11.1.3. Fransa	114
11.1.4. A.B.D	116

11.1.5. Belçika	117
11.1.6. Kanada	117
11.1.7. Çin	118
11.1.8. Çek Cumhuriyeti	118
11.1.9. Danimarka	119
11.1.10. Almanya	119
11.1.11. Yunanistan	120
11.1.12. Macaristan	121
11.1.13. İrlanda	121
11.1.14. Malezya	121
11.1.15. Nikaragua	121
11.1.16. Norveç	122
11.1.17. Polonya	122
11.1.18. Slovakya	122
11.1.19. İspanya	123
11.1.20. İsveç	123
11.1.21. İsviçre	123
11.1.22. İngiltere	124
11.1.23. Yugoslavya	124
11.2. Türkiye	125
11.2.1. Türkiye'nin Bitkisel Yağ Potansiyeli	125
11.2.2. Kolza Bitkisi ve Türkiye	126
11.2.3. Türkiye'nin Arazi Potansiyeli	128
11.2.4. Ülkemizde Petrol Ürünlerinin Üretim ve Tüketim Değerleri	129
11.2.5. Ülkemizde Biyodiesel Maliyetinin Ön Etüdü	129
11.2.6. Ülkemiz ve Öneriler	131
KAYNAKLAR	135
ÖZGEÇMİŞ	138

KISALTMALAR

ppm	: Parts Per Million
ASTM	: American Society for Testing and Materials
PAH	: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
EMA	: Engine Manufacturers Association
SAE	: The Society of Automotive Engineers
TLC	: Thin Layer Chromatography
FID	: Flame Ionization Detection
HLPC	: High Performance Liquid Chromatography
EPA	: Environmental Protection Agency
SwRI	: Southwest Research Institute
EGR	: Exhaust Gas Recirculation
DOE	: Department of Energy
USDA	: US Department of Agriculture
LTFT	: Low-Temperature Flow Test
CFPP	: Cold-Filter Plugging Point
PP	: Pour Point
CP	: Cloud Point
BOCLE	: Ball on Cylinder Lubricity Evaluator
HFFR	: High Frequency Reciprocating Rig
NBB	: National Biodiesel Board
USB	: United Soybean Board
NSDB	: National Soydiesel Development Board
NREL	: National Renewable Energy Laboratory
FPRF	: Fat and Protein Research Foundation
NRA	: National Renderers Association

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. Önde Gelen Alternatif Yakıt Kullanıcıları	5
Tablo 2.2. Alternatif Yakıtların Ortalama Fiyatları	6
Tablo 2.3. Alternatif Yakıtların Enerji İçeriği	7
Tablo 2.4. Alternatif Yakıtların Genel Enerji Verimleri ve Emisyon Değerleri	8
Tablo 3.1. Biyodieselde Kullanılan Yağ Asitlerinin Yapısal Formülleri	17
Tablo 3.2. Yağ Asitlerinin Yağ Kaynaklarındaki Ağırlık Yüzdesi	18
Tablo 3.3. Çeşitli Yağların Yakıt Özellikleri ve İyot Değerleri	19
Tablo 3.4. Yağ Esterlerinin Yakıt Özellikleri	20
Tablo 3.5. Diesel ve Biyodiesel Yakıtlarının Bazı Yakıt Özellikleri	35
Tablo 3.6. B100 ve B20 ile Egzoz Gazı Emisyonlarındaki Değişimler	40
Tablo 4.1. Biyodiesel-B100 ASTM D 6751 Spesifikasyonu	46
Tablo 5.1. Biyodiesel Egzoz Emisyon Değerlerinin Diesel ile Karşılaştırılması	51
Tablo 5.2. Biyodieselin Yaşamsal Döngü Emisyon Değerlerinin Diesel ile Karşılaştırılması	53
Tablo 5.3. Biyodiesel ve Biyodiesel/Diesel Karışımlarıyla Çeşitli Motor Tiplerinde Elde Edilen Emisyon Değerleri	54
Tablo 5.4. DDC 6V-92 TA Motoru ile B-20 ve B-30 Geçici Emisyonları	56
Tablo 5.5. Çeşitli Katkı Maddelerinin B20 Yakıtı İçin NO _x Emisyonundaki Etkileri	58
Tablo 6.1. Çeşitli Firmaların Biyodiesel İçin Verdikleri Garanti Bilgileri	62
Tablo 6.2. AME ile Yapılan Deneyde Kullanılan Motorun Teknik Özellikleri	63
Tablo 6.3. Saf (% 100) Biyodieselin Ortalama Net Enerji İçeriği	66
Tablo 8.1. Çeşitli Ülkelerdeki Biyodiesel Standartları	71
Tablo 8.2. Yakıt Maliyetlerinin Karşılaştırılması (Amerikan Doları)	73
Tablo 8.3. Biyodiesel Karışımlarının Bulanma Noktası Değerleri	77
Tablo 8.4. Biyodieselin Soğukta Filtre Tıkama Noktasına Etkisi	77
Tablo 8.5. Katkı Maddesinin Soğukta Filtre Tıkama Noktasına Etkisi	78
Tablo 8.6. Biyodiesel Karışımları HFFR Test Sonuçları	81
Tablo 8.7. Biyodiesel Karışımları ile SLBOCLE Test Sonuçları	82
Tablo 8.8. Hızlandırılmış Stabilitate Test Sonuçları (ASTM D 2274)	84
Tablo 8.9. Biyodieselin Bazı Materyallerin Üzerindeki Etkileri	86
Tablo 9.1. Enjektör Tıkanmasının Egzoz Emisyonlarına ve Yakıt Tüketimine Etkisi	90
Tablo 9.2. Yanmayı İyileştiren Katkı Maddeleri ve Çevresel Etkileri	92
Tablo 9.3. RME, KRME ve HORO'nun İçerdiği Yağ Asidi Kompozisyonu .	98
Tablo 10.1. Biyodiesel Karışımlarının Fiziksel ve Kimyasal Testleri	99
Tablo 10.2. Biyodiesel/Diesel Karışımı Viskozite Test Sonuçları	100

Tablo 10.3.	Biyodiesel/Diesel Karışımı Akma Noktası Test Sonuçları, °C	102
Tablo 10.4.	Biyodiesel/Diesel Karışımı Bulanma Noktası Test Sonuçları, °C .	103
Tablo 10.5.	Biyodiesel/Diesel Karışımı Soğukta Filtre Tıkanma Noktası Test Sonuçları, °C	105
Tablo 10.6.	Biyodiesel/Diesel Karışımı Cetan Numarası Test Sonuçları	107
Tablo 10.7.	Biyodiesel/Diesel Karışımları SLBOCLE Testi Yağlama Sonuçları	109
Tablo 10.8.	Biyodiesel/Diesel Karışımları Oksidasyon Stabilitesi Test Sonuçları	111
Tablo 11.1.	Yağ Bitkilerinin Ekiliş Alanları, Yağ Oranları, Üretim Miktarları .	125
Tablo 11.2.	Türkiye'nin Ekilebilen, Nadasa Bırakılan ve Toplam Arazi Varlığı (ha)	128
Tablo 11.3.	İşlenen Tarla Alanının Kullanılışına Göre Dağılımı (%) (Anonim 2000)	129
Tablo 11.4.	Ham Petrol Üretimi ve İthalatı ile Seçilmiş Petrol Türevleri Tüketimi (ton)	129

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 3.1 : Püskürtme Demetinde İlk Tutuşmanın Yeri	12
Şekil 3.2 : Oyuk Pistonlu Yanma Odaları	14
Şekil 3.3 : Teğetsel Girişli Yanma Odası	15
Şekil 3.4 : Bölünmüş Yanma Odası Modeli	16
Şekil 4.1 : Biyodiesel Oluşum Reaksiyonu	44
Şekil 4.2 : Biyodiesel Üretimi	44
Şekil 6.1 : Diesel ve Biyodiesel ile Çalışmada Dönme Momenti ve Güç Değerleri	64
Şekil 6.2 : Diesel ve Biyodiesel ile Çalışmada Saatlik ve Özgül Yakıt Tüketimi	64
Şekil 6.3 : Standart Diesel ile Çeşitli Tipte Biyodieselin Yakıt Ekonomisi Karşılaştırılması	65
Şekil 6.4 : Biyodiesel ve Standart Diesel İçin Net Enerji İçeriği Dağılımı ...	67
Şekil 10.1 : Biyodiesel/Diesel Karışımı Viskozite Test Sonuçları	101
Şekil 10.2 : %0-10 Aralığında Biyodiesel/Diesel Karışımı Viskozite Test Sonuçları	101
Şekil 10.3 : Biyodiesel/Diesel Karışımı Akma Noktası Test Sonuçları	103
Şekil 10.4 : %0-10 Aralığında Biyodiesel/Diesel Karışımı Akma Noktası Test Sonuçları	103
Şekil 10.5 : Biyodiesel/Diesel Karışımı Bulanma Noktası Test Sonuçları °C	104
Şekil 10.6 : %0-10 Aralığında Biyodiesel/Diesel Karışımı Bulanma Noktası Test Sonuçları °C.....	105
Şekil 10.7 : Biyodiesel/Diesel Karışımı Soğukta Filtre Tıkanma Noktası Test Sonuçları °C	106
Şekil 10.8 : %0-10 Aralığında Biyodiesel/Diesel Karışımı Soğukta Filtre Tıkanma Noktası Test Sonuçları °C	107
Şekil 10.9 : Biyodiesel/Diesel Karışımı Cetan Numarası Test Sonuçları °C ..	108
Şekil 10.10: %0-10 Aralığında Biyodiesel/Diesel Karışımı Cetan Numarası Noktası Test Sonuçları °C	108
Şekil 10.11: Biyodiesel/Diesel Karışımı SLBOCLE Yağlama Testi Sonuçları	110
Şekil 10.12: %0-10 Aralığında Biyodiesel/Diesel Karışımı SLBOCLE Yağlama Testi Sonuçları	110
Şekil 10.13: Biyodiesel/Diesel Karışımı Oksidasyon Stabilitesi Test Sonuçları	112
Şekil 10.14: %0-10 Aralığında Biyodiesel/Diesel Karışımı Oksidasyon Stabilitesi Test Sonuçları	112

DİSESEL MOTORLARDA ALTERNATİF YAKIT OLARAK BİYODİSESEL KULLANIMININ İNCELENMESİ

ÖZET

Yapılan bu yüksek lisans tez çalışmasında öncelikle tez konusu olan biyodiesel dışındaki halen kullanılmakta olan alternatif yakıtlar olan alkol, likit petrol gazı, doğal gaz, hidrojen ve elektrik hakkında özet bilgi verilmiş ve bunların yakıt özellikleri kimyasal ve fiziksel olarak birbirleri ile karşılaştırılmıştır.

Daha sonraki bölümde tezin esas konusu olan bitkisel veya hayvansal yağlardan elde edilen biyodiesel yakıtı incelenmeye başlanmıştır. Bu amaçla öncelikle standart diesel yakıtı ve diesel motorları hakkında kısa bilgi verilmiş daha sonra bitkisel yağlar, bitkisel yağ emisyonları, bitkisel yağ kullanımı ile motorda meydana gelen problemlerden bahsedilmiş ve problemlerin çözümü için bulunan yollardan olan bu yağların standart diesel ile karıştırılarak seyreltilmesi, transesterifikasyon ile esterlerinin elde edilmesi, mikroemülsiyon oluşturma ve piroliz işlemleri üzerinde durulmuştur. Daha sonra ise biyodieselin tanımına geçilmiş ve kimyasal olarak bitkisel veya hayvansal yağ esteri olan bu yakıtın genel özellikleri üzerinde durulmuştur.

Tezin dördüncü bölümünde ise biyodieselin nasıl üretildiği, biyodiesel üretiminde en popüler yöntem olan transesterifikasyon reaksiyonu ve biyodiesel üretimi sırasında yaşanan problemler üzerinde durulmuştur.

Tezin beşinci bölümünde ise biyodiesel emisyonları incelenmiş ve özellikle biyodiesel ile yaşanan önemli emisyon problemi olan azot oksitlerin nasıl azaltılabileceği üzerinde durulmuştur.

Tezin altıncı bölümünde ise yakıt olarak biyodieselin performans ve yakıt tüketimi değerleri araştırılmış ve oldukça ilginç sonuçlar elde edilmiştir.

Tezin yedinci bölümünde biyodieselin toplam yaşamsal döngüsü boyunca yarattığı etkiler üzerinde durulmuştur.

Tezin sekizinci bölümünde biyodieselin yakıt özellikleri başlığı altında biyodieselin soğukta akış özellikleri, yağlayıcı olarak biyodiesel kullanımının avantajları, depolanma, stabilite, çözünürlük gibi bir takım diğer özellikler ve biyodiesel istasyonunda dikkat edilmesi gereken hususlar üzerinde durulmuş, çeşitli ülkeler tarafından biyodiesel için uygun görülen standartlar ve biyodieselin maliyeti incelenmiştir.

Tezin dokuzuncu bölümünde ise biyodiesel de kullanılan soğukta akış özelliklerini iyileştirici yakıt katkı maddeleri, korozyon önleyici yakıt katkı maddeleri, yanmayı iyileştirici yakıt katkı maddeleri, stabilite iyileştirici yakıt katkı maddeleri, cetan sayısı artırıcı yakıt katkı maddeleri, antistatik yakıt katkı maddeleri, buzlanmayı önleyen yakıt katkı maddeleri, biyolojik oluşumları önleyici yakıt katkı maddeleri,

koku önleyici yakıt katkı maddeleri, sürtünmeyi azaltıcı yakıt katkı maddeleri ve bu katkı maddelerinin kullanımına alternatif çözümler üzerinde durulmuştur.

Tezin onuncu bölümünde ise biyodiesel diesel yakıt karışımlarının test edildiği çeşitli deneyler üzerinde durulmuştur. Bu deneylerde karışım yakıtın viskozite sonuçları, akma noktası test sonuçları, bulanma noktası test sonuçları, soğukta filtre tıkanma noktası test sonuçları, cetan numarası test sonuçları, SLBOCLE test sonuçları ve oksidasyon stabilitesi test sonuçları incelemiştir.

Tezin ‘Ülkeler ve Biodiesel’ başlıklı son bölümünde ise Avusturya’dan Nikaragua’ya pek çok ülkede biyodieselin tarihçesi, üretim kapasiteleri, o ülkede geçerli olan standartlar ve biyodiesel ile ilgili mali politika kısaca incelenmiş daha sonra buradan ülkemiz Türkiye’ye geçilmiştir. Bu amaçla öncelikle ülkemizin bitkisel yağ potansiyeli, biodiesel üretiminde çok popüler bir bitki olan kolza bitkisi ve Türkiye’nin arazi potansiyeli üzerinde durulmuş, ülkemizde petrol ürünlerinin üretim ve tüketim değerleri incelenmiş, daha sonra kabaca biyodiesel maliyetinin ön etüdü incelenmiş, ve en son biyodiesel kullanımı ile ilgili görüş ve önerilerle tez sonlandırılmıştır.

UTILIZATION OF BIYODIESEL AS AN ALTERNATIVE FUEL IN DIESEL ENGINES

SUMMARY

In this study, firstly the alternative fuels, alcohols, LPG, natural gas, hydrogen and electric have been briefly reviewed and their chemical and physical properties have been compared with gasoline and diesel.

In the next chapter, the review of the subject of the thesis biodiesel, which is manufactured from vegetable oils, recycled cooking grease, or animal fats, has been started. With this aim, firstly short information about conventional diesel fuel and diesel engines has been given, and vegetable oils, emissions of neat vegetable oil fuel, engine problems with neat vegetable oil fuel have been reviewed. Later the solutions to these engine problems, which are dilution of vegetable oils with conventional diesel fuel, transesterification, microemulsification, and pyrolysis, have been reviewed. After that, the definition of biodiesel has been made, and the general physical and chemical properties of this fuel have been reviewed.

At the fourth chapter of the thesis, the biodiesel production and problems, the most popular method in biodiesel production-transesterification has been reviewed.

At the fifth chapter of the thesis, the emissions of biodiesel have been investigated and the most critical biodiesel emission NO_x and the ways to reduce NO_x and other emission have been reviewed.

At the sixth chapter of the thesis, performance and fuel economy values of biodiesel have been investigated and the quite interesting results have been evaluated.

At the seventh chapter of the thesis, life cycle affects of biodiesel have been reviewed.

At the eight chapter of the thesis, biodiesel fuel characteristics such as cold flow properties, lubricity benefits, storage, stability, solvency, the points that should be paid attention at biodiesel fuel stations, biodiesel fuel cost and biodiesel standards which are given by various countries have been reviewed.

At the ninth chapter of the thesis, the additives such as pour point depressors, antioxidants/metal-passivates, ignition improvers and alternatives to additive usage have been reviewed.

At the tenth chapter of the thesis, biodiesel/diesel blend test results have been investigated. With this aim, biodiesel blend viscosity test results, biodiesel blend pour point test results, biodiesel blend cloud point test results, biodiesel blend cold filter plugging point test results, biodiesel blend cetane number test results, biodiesel blend scuffing load BOCLE test results have been reviewed. Testing indicated there are problems in operating with low temperatures (cloud point, cold filter plugging

point, and pour point), and that the minimum temperatures at which biodiesel are usable increase with the move from vegetable to animal sources, probably due to the greater degree of saturation.

At the last chapter of the thesis, the history, the production capacity, the taxation, the marketing and the quality of biodiesel has been investigated in different countries of the world. After that, biodiesel and Turkey has been reviewed. In addition, pre economical analysis has been made for Turkey. It has been concluded that since two years, the importance and the probable contribution of biodiesel to Turkey's economy started to be understood by the government and by the national private sector.

1. GİRİŞ

Ülkelerin kalkınmasında en önemli etkenlerden biri olan enerji konusu, günümüzde ülkemiz ve dünyamız gündemindeki önemli konumunu sürekli korumaktadır. En son istatistiksel değerlendirmelere göre; dünya enerji ihtiyacının % 38.5'ini karşılayan petrolün 41, % 23.7'sini karşılayan doğal gazın 62, %22.7'sini karşılayan kömürün ise 230 yıl rezerv kullanım süresi bulunmaktadır [1].

Geçmişte petrolün üretim ve kullanım kolaylığı işletme maliyetinin düşüklüğü ve sonsuz bir kaynak olduğu düşüncesi petrole olan eğilimi artırmıştır. Ancak, yukarıda da belirtildiği gibi yakın bir gelecekte petrol rezervlerinin sınırlı olması nedeniyle üretim tüketimi karşılayamayacaktır. Ayrıca 1973'te ve ardından 1978-79'da yaşanan petrol krizleri ve petrol fiyatlarındaki istikrarsızlıklar da bu konuda dışa bağımlı ülkelerin ekonomilerini olumsuz yönde etkilemektedir. Özellikle kalkınma çabasındaki ülkelerde ve diğerlerinde meydana gelen enerji talep artışları, petrol fiyatlarındaki artışlarda etkili olmaktadır. Bu artan enerji talebine karşı alınabilecek önlemlerin başlıcası enerjinin tasarrufu ve verimli kullanımıdır. Bir diğer önlem de yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmektir. Gerek 'Kyoto Protokolü' kapsamında gerek 'Johannesburg Sürdürülebilir Kalkınma Dünya Zirvesi' değerlendirilmelerinde yenilenebilir enerji kaynaklarının önemi ortaya konmuştur.

Petrol fiyatlarındaki geçici düşüncelere aldanarak bu alanda yapılan çalışmaların gevşetilmesi en büyük hata olacaktır. Gelecekte yeni petrol krizleriyle karşı karşıya kalma ihtimali göz ardı edilmemelidir. Toplam enerji ihtiyacının yaklaşık yaklaşık % 85'ini ithalatla karşılayan ülkemizde bu konunun önemi anlaşılmalı ve bu konuda yapılan çalışmaların niteliği ve niceliği artırılmalıdır.

İçten yanmalı pistonlu motorlarda, mekanik enerji eldesi için kullanılan enerji kaynaklarının başında petrol kökenli sıvı yakıtlar gelmektedir. Hem diesel ve hem de benzinli olmak üzere, neredeyse tüm motorlarda bu kimyasal enerji kaynakları kullanılmaktadır.

Fakat, yukarda da belirtildiği gibi günümüzde kullanılan geleneksel enerji kaynakları rezervleri azalmakta ve özellikle bilinen petrol rezervlerinin yakın bir gelecekte tükeneceği belirtilmektedir. Ayrıca dünya petrol kaynaklarının bulunduğu Ortadoğu'daki hassas siyasi ve ekonomik dengelerin değişkenliği, petrol fiyatları üzerindeki kontrolsüz değişimlere neden olmaktadır. Petrol ithal eden ülkeler, olabilecek bu kontrolsüz fiyat değişimlerinden en az etkilenebilmek için yeni arayışlar içindedirler. Bu ülkeler sahip oldukları enerji kaynaklarını, içten yanmalı motorlarda kullanılmak üzere uyarlamaya çalışmaktadırlar. Ayrıca hızla artan nüfus ve endüstrileşme dünya enerji tüketiminde de artışa yol açmakta, bunun sonucu olarak da enerji açısından yeni ve acil önlemlerin alınması zorunluluğu ortaya çıkmaktadır. Bu itibarla artık dünya üzerindeki bazı ülkeler hali hazırda kaynakları en rasyonel şekilde kullanmaya ve yeni-yenilenebilir enerji kaynaklarını üzerinde çalışmalarına hız vermeye başlamışlardır.

Ayrıca, son yıllarda artan çevre bilinci ile dünya üzerindeki milyonlarca taşıtın çevreye olan istenmeyen etkilerin azaltılmasıyla ilgili çalışmalar artmıştır. Bu çalışmalar, varolan şimdiki petrol türevlerine yeni kimyasal yapı vererek veya yeni ve daha az zararlı alternatiflerin geliştirilmesi şeklindedir. Bu konuda ayrıca çeşitli ülkeler için düzenlenmiş yasal yaptırımlara uyulması gerekmektedir.

Taşıtlardan beklenen performans özelliklerinin artması, performans geliştirici çalışmalardan tam sonuç alınması, taşıtlarda kullanılan yakıt ve özellikleri ile doğrudan bağlantılıdır. Hem performans artışını ve hem de performans artırıcı tasarımların gerektirdiği yeni özellikleri sağlayan yakıt ve içerikleri devamlı geliştirilmektedir. Burada yapılmaya çalışılan yanmanın mümkün olduğunca verimli olabilmesini sağlamaktır.

Sayılan ve daha da sayılabilecek sebeplerden dolayı, içten yanmalı motorlar için yakıt alternatifleri geliştirilmeli ve bunun yanı sıra bugün kullanılan petrol türevlerine kimyasal özellikler kazandırılmalıdır.

Yukarıdaki açıklamalar ışığında, özellikle taşıtlarda kullanılacak yenilenebilir yakıtlar konusunda çalışmalar gün geçtikçe ivme kazanmaktadır. 'Alternatif yakıt', taşıtlarda benzin ve diesel dışında, kullanımı tavsiye edilmiş herhangi bir yakıtı tarif etmek için kullanılan bir kavramdır. Günümüzde taşıtlarda kullanıma aday ve

halihazırda kullanılan alternatif yakıtlar arasında, alkoller, doğal gaz, likit petrol gazı (LPG), hidrojen, elektrik ve biyodieseli sayabiliriz.

Yapılan bu teorik tez çalışmasında, öncelikle tez konusu olan biyodiesel dışındaki alternatif yakıtlar hakkında bir özet niteliğinde bilgi verilmiş, daha sonra ise biyodiesel teknik fizibilite, üretim olanağı, maliyet v.b pek çok yönde detaylı bir şekilde analiz edilmiş, dünyada ve ülkemizde kullanım olanağı araştırılmıştır. Teorik olarak yapılan bu tez çalışmasının içeriğinde ayrıca özellikle teknik özelliklerinin irdelenmesi ve taşıtlarda kullanımın verdiği sonuçları incelemek açısından daha önceden yapılmış deneysel çalışmalara da yer verilmiştir.

2. ALTERNATİF YAKITLAR

2.1. Giriş

1970’li yılların başlarındaki enerji krizinde Petrol İhraç Eden Ülkeler Birliği’nin (OPEC) petrol ambargosuyla birlikte, taşıtlarda alternatif enerji kaynaklarının uygulanma ihtiyacı artmıştır. Buna ilaveten, alternatif yakıtlar yakın gelecekteki petrol kaynaklarının azalması sonucundaki sorunların da çaresi olacaktır.

Her ne kadar şu anda sabit sistemlerde alternatif yakıtlar kullanılsa da, bunların taşınabilir sistemlere uygulanmasında zorluklarla karşılaşılabilir. Enerji sistemlerinin ekonomik, çevresel ve uzun süreli sağlanabilme özellikleri birbirleriyle eşit öneme sahiptir. Bu açıdan, herbir alternatif yakıtın yararları olmakla birlikte, hiçbir alternatif yakıt kendinden beklenen bu şartların tümüne birden olumlu cevap verememektedir.

Motorlarda kullanılabilecek yakıtların istenen bazı özelliklere cevap vermesi gereklidir. Pahalı olmamalı ve kolayca elde edilebilmelidir. İyi bir enerji yoğunluğuna düşük buharlaşma basıncına sahip olmakla birlikte, soğuk hava şartlarında kolayca çalışabilmeyi destekleyecek kadar kolay buharlaşabilmelidir. Yüksek oktan sayısına sahip olmalı, emisyon zararları az olmalı ve turbo teknolojisine uygun olmalıdır.

Kısa bir dönemde, bir veya birden fazla alternatifin geliştirilmesi sayesinde, enerji tekelleşmesi azalacak, enerji güvenliği artacak ve petrol fiyatlarının kontrolü mümkün hale gelecektir. Potansiyel alternatif yakıtlar enerji tüketimini azaltırken, uzun dönemde çevreye olabilecek etkileri henüz tamamen bilinmemektedir.

Alternatif yakıtların emisyon profilleri genellikle pozitifdir. Bununla beraber, alternatif yakıtlar emisyonsuz değildir. Doğal gazdan elde edilen metanol, doğal gaz gibidir, en büyük faydası emisyon üzerindedir. Kömürden elde edilen metanol ise belirgin bir şekilde daha fazla karbondioksit (CO₂) emisyonu oluşturur. Etanolün üretim kaynağı olan tarımsal ürünlerin özellikleri, emisyondaki CO₂ değerleri üzerinde büyük bir öneme sahiptir. Doğalgaz temiz alternatiflerden biridir;

emisyonundaki azot oksit (NO_x) değeri eşdeğeri benzinli taşıttaki ile aynıdır. Buna ilaveten atmosferde yüksek oranda metan gazının bulunması ve doğalgaz dağıtım ağının artma gerekliliği çevreye olan yan etkileri, doğal gazın negatif yanları olarak sayılabilir.

Alternatif yakıtların ekonomik değerleri de oldukça önemlidir. Doğalgaz, eşit enerji seviyesindeki benzinin yaklaşık yarı maliyetindedir ve bu yakıt maliyet açısından çok önemlidir. Propan formundaki likit petrol gazı (LPG) da pahalı olmayan yakıtlardandır. 1990'lı yılların başı baz olarak alınacak olursa, diğer alternatif yakıtların enerji seviyesi için benzinden pahalı olduğu söylenebilir. Benzine göre, metanol biraz, etanol ise oldukça fazla maliyet değerleri gerektirir. Alternatif yakıt olarak düşünülen hidrojenin, henüz hangi fazda kullanılacağı netlik kazanmadığı için (sıvı, gaz), yakıt olarak hidrojenin maliyetini belirlemek zordur. Yapılan tahmini hesaplamalara göre hidrojen, benzine nazaran 6.60 \$/litre daha pahalıdır.

Bazı alternatif yakıtlar şu an kullanılan sistemlere uygulanabilirken, bazıları yeni harcamalar gerektirmektedir. Yakıt sisteminin ve taşıtın etanol ve metanole uyarlanması diğerlerine nazaran daha düşük harcama gerektirir. Bu tür sistemlerin fabrikasyon olarak yapılması halinde ortalama maliyet her bir araç için \$200 civarındadır.

Teknik uygulanabilirlik açısından en ümit verici alternatif yakıtlar, etanol, metanol, doğalgaz, LPG ve hidrojendir. En yoğun kullanım LPG, doğal gaz ve etanol dedir. Dünya üzerinde 4 milyon, Amerika Birleşik Devletleri'nde yaklaşık 400.000'nin üzerinde LPG kullanan taşıt vardır. Buna ilave olarak 700.000'nin üzerinde doğal gaz kullanan taşıt dünya üzerinde kullanılmaktadır. Brezilya'da 4 milyondan fazla taşıtta, şeker kamışından elde edilen bitkisel etanol kullanılmaktadır. Tablo 2.1'de önde gelen alternatif yakıt kullanıcılarının bir listesi verilmiştir.

Tablo 2.1 Önde Gelen Alternatif Yakıt Kullanıcıları

ÜLKE*	DOĞALGAZ	ETANOL	METANOL	HİDROJEN	ELEKTRİK	LPG
Brezilya	-	110	-	-	-	-
Japonya	-	-	-	-	-	79
ABD	1	34	9	-	-	18
İtalya	15	-	-	-	-	42
Yeni Zelanda	9	-	-	33	-	3
Hollanda	-	-	-	-	-	27

Kanada	1	-	-	-	-	7
İngiltere	-	-	-	-	2	-
Avusturya	-	-	-	-	-	2
Diğer	14	8	-	-	-	15

*(Aynı enerji değeri için gerekli olan benzin miktarı (10³ varil/gün))

Kullanılacak alternatif yakıtlardan istenen ilk özellik ekonomik olmalarıdır. Yapılan pompa satış fiyat tahminleri, rezerv maliyetleri, üretim ve nakliye maliyetleri, vergi politikası, taşıt sistemlerine uygulama maliyeti gibi birçok parametre baz alınarak yapılır. Eşit enerji değerleri için birçok alternatif yakıt sıvı yakıtın benzine nazaran değişik belirli oranlarda oldukça pahalı olduğu görülmüştür. En pahalı maliyet ise gaz karakteristikli yakıtlar, yakıt hücreleri ve elektrikli çözümler için hesaplanmıştır. En ucuz alternatif yakıt maliyeti ise doğalgazdan elde edilen metanol, doğalgaz ve LPG uygulamalarında elde edilmiştir. Tablo 2.2’de alternatif yakıtların ortalama fiyatları verilmiştir.

Tablo 2.2 Alternatif Yakıtların Ortalama Fiyatları

YAKIT	FİYAT	BİRİM
Metanol	0.264 - 0.417	\$/l
Etanol	0.256 – 0.454	\$/l
LPG	0.198	\$/l
Doğalgaz	7.28	\$/mm Btu

Alternatif yakıt fiyatı, satılan birim ünitenin içerdiği enerji miktarına göre ayarlanmalıdır. Benzinle karşılaştırıldığında, etanol, metanol ve LPG daha düşük volumetrik enerji içeriğine sahiptir. Bunun anlamı, hacim baz alınarak yapılan maliyet fiyat ayarlamaları sonucunda bu alternatif yakıtların kullanılması halinde alınan birim yol boyunca maliyet artacaktır. Tablo 2.3’de alternatif yakıtların enerji içeriklerine göre karşılaştırılması verilecektir.

Tablo 2.3 Alternatif Yakıtların Enerji İçeriği

YAKIT	OKTAN SAYISI	ENERJİ İÇERİĞİ	HACİMSEL ENERJİ EŞİTLİK ORANI*
Benzin	91-100	43.5 MJ/kg = 32.60 MJ/litre	1.00
Metanol	105-108	19.7 MJ/kg = 15.66 MJ/litre	2.09
Etanol	106-108	26.8 MJ/kg = 21.30 MJ/litre	1.54
LPG (propan)	111	46.3 MJ/kg = 23.61 MJ/litre (sıvı)	1.38
Doğalgaz	130	47.7 MJ/kg = 39.60 MJ/m ³ (1 atm)	3.20**

(* Aynı hacimdeki benzinle, aynı enerjiyi veren yakıt hacmi)

(** 20.7 Mpa basınç değerindeki enerji içeriği)

Günümüzde enerji sistemlerinin çevreye olan etkileri devamlı olarak artan bir öneme sahiptir. Değişik alternatif yakıtların meydana getirdiği zararlı ürünler de değişkenlik göstermektedir. Fakat genel olarak alternatif yakıtların negatif etkileri, diğer petrol bazlı yakıtlara göre daha azdır. Bu durum alternatif yakıtın elde ediliş yöntemine ve kullanılan taşıta göre değişkenlik gösterir. Doğal gazdan elde edilen metanol emisyonunda %10'luk bir iyileşme sağlar. Bununla beraber kömürden elde edilen metanol ise emisyondaki toplam CO₂ miktarını önemli ölçüde artırır. Metanol kullanılan bir taşıtın emisyondaki formaldehit 15-30 mg/km civarında azalma görülürken, kükürtlü emisyonlara rastlanılmamıştır.

Etanol oldukça düşük CO₂ emisyon değerine sahiptir. Bununla beraber, etanolün üretimi sırasında tarımsal üretim proseslerinden kaynaklanan CO₂ emisyonunun fazla olması toplamda sağlanacak bir emisyon azalmasına engeldir. Tablo 2.4'de alternatif yakıtların genel enerji verimleri ve emisyon değerleri karşılaştırılmıştır.

Tablo 2.4 Alternatif Yakıtların Genel Enerji Verimleri ve Emisyon Değerleri

Araç/Yakıt	Genel Verim (%)	Emisyon Değerleri (g/mil)*				
		SO ₂	NO _x	CO	HC	CO ₂
İçten Yanmalı						
Benzin	10.2	0.2	0.63	3.43	0.35	444
Metanol	8.5	-	0.86	1.71	0.13	408
Etanol	8.1	0.04	0.52	1.90	0.16	44
Doğalgaz	10.8	-	0.40	1.70	0.75	337
Hidrojen	9.4	-	0.61	0.02	-	388**
Yakıt Hücreli						
Metanol	17.6	-	0.27	0.01	-	236
Etanol	15.1	0.02	0.08	0.13	0.02	28
Doğalgaz	21.7	-	-	-	-	196
Hidrojen	21.0	-	0.11	0.01	-	197

* (g/mil*0.621 = g/km)

** (Doğalgazdan elde edilen hidrojen kabulü yapılmıştır)

Alternatif yakıt kaynaklarının taşıt sistemlerine optimizasyonu ile ilgili öğrenilecek daha pek çok bilinmeyen vardır. Benzinli taşıtların yanı sıra, etanol, metanol ve doğal gaz alternatiflerinin kullanımına başlanılmıştır. Bundan sonra alternatif yakıtların çeşitli parametreleri üzerine yapılacak çalışmalarla bu yeni kaynakların daha birçok bilinmeyen faydası ortaya çıkacaktır.

3. BİYODİESEL ve BİTKİSEL YAĞLAR

3.1. Giriş

Kanola, keten, pamuk, soya fasulyesi, yer fıstığı, kolza, hindistan cevizi ve palmiye bitkilerinden veya bu bitkilerin tohumlarından elde edilen yağlar, hayvansal yağlar, kullanılmış pişirme yağları ve bu yağların biyodiesel olarak da adlandırılan esterleri diesel motorlarda kullanılabilecek alternatif yakıtlardandır. Bu yağlar ve esterleri bugün artık, tamamıyla deneysel birer yakıt olmaktan çıkıp ticari bir yakıt olarak anılmaya başlanmışlardır [2].

Günümüzde kömür, petrol, doğal gaz gibi fosil kökenli, birincil enerji kaynakları yanı sıra, yeni-yenilenebilir enerji kaynaklarının enerji teknolojisinde değerlendirilmesi konusuna artan bir ilgi ve uygulama yoğunluğu gösterilmektedir. Yeni-yenilenebilir enerji kaynakları içinde en büyük teknik potansiyele “Biyokütle” sahiptir. Ana bileşenleri karbo-hidrat bileşikler olan bitkisel ve hayvansal kökenli tüm maddeler "Biyokütle Enerji Kaynağı", bu kaynaklardan üretilen enerji ise "Biyokütle Enerjisi" olarak tanımlanmaktadır. Bitkisel biyokütle, yeşil bitkilerin güneş enerjisini fotosentez yoluyla doğrudan kimyasal enerjiye dönüştürerek depolanması sonucu oluşmaktadır. Fotosentez ile enerji içeriği yaklaşık olarak 3.10^{21} J/yıl olan organik madde oluşmaktadır. Bu değer dünya enerji tüketiminin 10 katı enerjiye karşılık gelmektedir. Odun (enerji ormanları, çeşitli ağaçlar), yağlı tohum bitkileri (kolza, ayçiçek, soya v.b), karbo-hidrat bitkileri (patates, buğday, mısır, pancar, enginar, v.b.), elyaf bitkileri (keten, kenaf, kenevir, sorgum, miskantus, v.b.), protein bitkileri (bezelye, fasulye, buğday v.b.), bitkisel artıklar (dal, sap, saman, kök, kabuk, v.b.), hayvansal atıklar ile şehirselle ve endüstriyel atıklar biyokütle enerji teknolojileri kapsamında değerlendirilmekte ve mevcut yakıtlara alternatif çok sayıda katı, sıvı ve gaz yakıtlarına ulaşılmaktadır. Biyokütle kökenli, en önemli diesel motoru alternatif yakıtı biyodieseldir. Biyodiesel, Biyomotorin, Diesel-Bi, Yeşil Diesel adları ile de bilinmektedir [3].

1970’lerde ve 1980’lerin başlarında çıkan petrol krizi alternatif yakıtlar ile ilgili daha ciddi çalışmaların başlamasına sebep olmuştur. 1982 yılında ‘Amerikan Ziraat Mühendisleri Birliği’, ‘Bitki ve Yakıt Olarak Bitkisel Yağlar Evrensel Konferansı’ını düzenlemiştir. Bu konferansta, bitkisel yağların diesel motorlar için mükemmel bir alternatif yakıt olabileceği konusuna dikkat çekilmiştir. Hemen hemen aynı zamanlarda, özellikle Avusturya, Fransa, Almanya ve İtalya gibi Avrupa ülkelerinden bitkisel yağlar, sadece motor dinamometrelerinde değil ayrıca ve diesel motorlu ağır iş ve binek taşıtlarda test edilmektedir [4].

Oysa bitkisel yakıtların diesel motorda yakıt olarak kullanılması diesel motorun kendisi kadar eskidir. Diesel motorunun mucidi Rudolph Diesel 1900 yılında gösteri amaçlı olarak yer fıstığı yağını diesel motorda yakıt olarak kullanmıştır [2].

Bunun yanı sıra 1930’lu ve 1940’lı yıllarda da bitkisel yağların diesel motorlarda yakıt olarak kullanılmasına dair bazı çalışmalar yapılmıştır, örneğin İkinci Dünya Savaşı sırasında özellikle Güney Fransa’da bir çok araç bitkisel yağları, diesel yakıtına ikame yakıt olarak kullanmıştır [5].

Tarihi bu kadar eski olmasına rağmen belirli bir süre unutilan ve daha sonra çıkan petrol krizleri nedeni ile tekrar hatırlanan pek çok bitkisel yağ bugün ‘biyodiesel’ olarak test edilmektedir. Genellikle test edilen biyodiesel o ülkede, ürün rekoltesi yüksek olan bitkiden elde edilen olur. Bu sebeple biyodiesel için üretimi düşünülen kaynak bitki A.B.D’de soya fasulyesi olurken, Avrupa’da kolza bitkisi, tropikal iklimde sahip ülkelere hindistan cevizi veya palmye olur. Ayrıca ayçiçek ve yabani safran gibi bir takım bitkilerden elde edilen yağların da diesel motorlarda kullanımı incelenmektedir; bunun yanı sıra biyodiesel üretimi için hayvansal yağlar, kullanılmış veya artık pişirme yağları da diğer alternatifler olarak sayılabilir [2].

Başlangıçta bitkisel yağların en az işlem ve hazırlıkla doğrudan kullanılabileceği düşünülse de motorlar üzerinde yapılmış ayrıntılı deneyler göstermiştir ki, tam yanmanın gerçekleşmemesinden dolayı pratikte pek çok problem oluşmaktadır. Bu problemlere örnek olarak, enjektör memesinde karbon birikimi, aşırı miktarda motor tortusu, yağlayıcı yağ seyrilmesi, piston segmanı yapışması, silindir gömleğinin aşınması ve hatta bitkisel yağın polimerleşmesinden dolayı yağlamada oluşan aksaklıklar verilebilir. Bunun yanı sıra soğukta ilk çalışma problemi, ateşleme kalitesinin ve ısı verimin düşüklüğü gibi operasyonel faktörlerde bitkisel yağların,

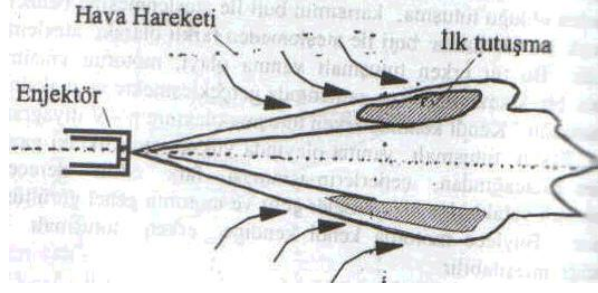
direk püskürtmeli diesel motorlarda ve özellikle bu operasyonel sorunların daha ciddi şekilde görüldüğü bölünmüş yanma odalı diesel motorlarda, doğrudan kullanımı önündeki en büyük engeldir [5].

İşte bütün bu sebeplerden dolayı bitkisel yağların yapısı, diesel yakıtı yakın olacak şekilde kimyasal değişikliğe uğratılmıştır. Üretim bölümünde bahsedilecek çeşitli işlemler sonucunda bitkisel yağlar kimyasal reaksiyonlar neticesinde esterleştirilmiş ve ‘biyodiesel’ olarak anılan ve diesel motorda kullanıldığında bitkisel yağ kullanımının yol açtığı problemleri ciddi oranda azaltan alternatif yakıt elde edilmiştir.

3.2. Standart Diesel Yakıtı ve Diesel Motorları

Diesel motorlarda yanma olayı, yanma odasına yakıtın püskürtülmeye başlandığı andan, yanma ürünlerinin dışarıya atıldığı egzoz zamanı başlangıcına kadar geçen süre içerisindeki karmaşık fiziksel ve kimyasal olayları kapsamaktadır. Diesel motorlarda yanma odası içinde homojen bir karışım yoktur. Yüksek sıcaklık ve basınçtaki ortama püskürtülen yakıtın buharlaşmaya başlaması ile birlikte reaksiyonlarda oluşmaya başlamaktadır. Ancak başlangıçta bu reaksiyonların hızı çok düşük olduğundan, basınçta belirgin bir artış görülmez. Tutuşma gecikmesi süresi sonunda, yanma odasındaki alev gözlenebilir ve p-V diyagramında basınç artışı belirgin hale gelir [6].

Diesel motorlarında, yanmanın tutuşma gecikmesinden sonraki aşamasında, benzin motorlarında olduğu gibi yanmış bölgeden yanan bölgeye enerji ve kütle iletimi sonucunda yanmanın belirli yön ve hızda gerçekleşmesi söz konusu değildir. Diesel motorunda yanma olayını etkileyen ve yanmayı devam ettiren, yanma bölgesindeki sıcaklık, basınç, karışım oranı ve oksijen miktarını belirleyen yerel koşullardır. Ancak yanmanın gelişimi yerel koşullara bağlı olmakla birlikte, komşu bölgelerden gelen ısı ve kütle iletimi ve yanma odasındaki hava hareketleri de bu gelişimde etkin olmaktadır. Pistonun üst ölü noktaya yakın bir konumunda yanma odasına sıvı halde püskürtülen yakıt demetini oluşturan damlacıklar ısınır ve buharlaşmaya başlar ve küçük damlacıklar demetin dış kısmına doğru yönelir. Tutuşma için gerekli hava-yakıt oranı sağlandığında ilk yanma burada başlar.



Şekil 3.1 Püskürtme Demetinde İlk Tutuşmanın Yeri

Buji ile tutuşturulan benzinden farklı olarak, diesel yakıtı, diesel motorundaki sıkıştırma ısısı ile tutuşturulur. Tutuşma mekanizmalarının farklılığından ötürü benzinden beklenen fiziksel ve kimyasal özellikler, diesel yakıtından beklenenden farklıdır [2].

Standart diesel yakıtı da tıpkı benzin gibi kraking yöntemi ile elde edilebilir. Bu işlemin esası büyük molekülü hidrokarbonların yüksek sıcaklık ve basınç altında daha küçük moleküllere dönüştürülmesidir. Bu yöntemle diğer elde yöntemlerine kıyasla aynı miktardaki ham petrolden daha fazla oranlarda benzin ya da mazot elde etmek mümkündür. Ayrıca parafinik yapıdaki ham petrol bileşenleri kraking sonucunda olefinik yapıya dönüşürler ki, bu da benzinin vuruntu direncini artırır. Esas olarak kraking daha çok benzin elde etmek için kullanılmaktadır bu arada oluşan diesel yakıt tutuşma gecikmesi süresinin uzun olması nedeni ile doğrudan kullanım için pek uygun değildir. Kraking işlemi iki türlü yapılabilir:

Bu işlem sırasında bir katalizör kullanılmıyorsa bu termal krakingdir. Basınç 1,5-10 Mpa, sıcaklık 500-600 °C civarındadır.

Kraking işlemi sırasında katalizör (alüminyum vb. metal oksitler) kullanılıyorsa buna katalitik kraking denilmektedir. Burada basınçlar ve sıcaklıklar termal kraking işleminden daha düşük tutulabilir. Bu şekilde vuruntu direnci yüksek olan, çatalı parafinler ve aromaları içeren benzin elde edilir. Ancak bu şekilde elde edilen benzinin maliyeti daha yüksektir.

Kraking işlemi sırasında elde edilen ürünlerin cinsi ve yapısı daha çok uygulanan sıcaklığa, basınca, katalizörün cinsine ve işlemin süresine bağlıdır.

Diesel yakıtının tutuşma meyli genellikle ASTM D613 ile ölçülür ve cetan sayısı olarak tabir edilir. Tutuşma meyli yakıtın motor içinde tutuşma gecikmesi ile tanımlanır. Tutuşma gecikmesi, yani yakıtın yanma odasına püskürtülmeye

başlaması ile yanmanın başladığı süre arasındaki zaman, ne kadar kısa ise cetan numarası o kadar yüksektir. Farklı bileşikler bir cetan skalasında sıralamak için, çok kısa tutuşma gecikmesine sahip ve cetan olarak da adlandırılan hegzadekanın ($C_{16}H_{34}$) cetan numarası 100 olarak kabul edilmiştir. Buna karşın skalanın diğer tarafında çok kötü tutuşma meyline sahip heptametilnonanın (HMN- $C_{16}H_{34}$) cetan sayısı da 15 olarak belirlenmiştir. Bu bilgiler ışığında da ASTM tarafından diesel yakıtı için verilen spesifikasyonda diesel yakıtının sahip olabileceği minimum cetan sayısı 40 olarak belirlenmiştir.

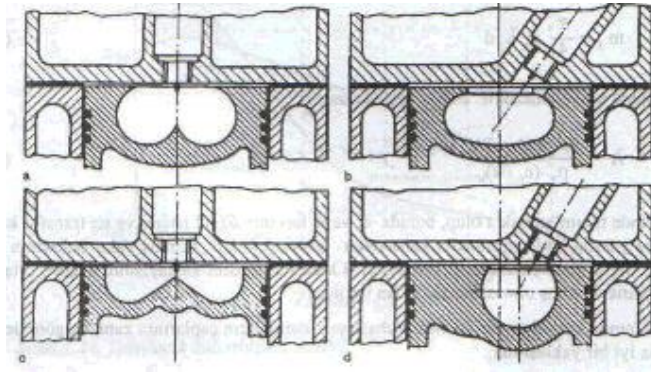
Cetan skalası bileşiklerin moleküler yapılarını temel düzeyde anlamaya yardımcı olabilir. Örneğin uzun zincirli, dallanmamış, doymuş hidrokarbonlar (alkanlar) yüksek cetan sayılarına ve yüksek tutuşma meyline sahip iken dallanmış (aromatikler) hidrokarbonlar düşük cetan sayısına ve düşük tutuşma meyline sahiptirler.

Çok yüksek ve çok düşük cetan sayıları operasyonel problemlere sebep olabileceği için örneğin çok yüksek cetan sayılarında yanmada, yakıt ve hava tam olarak karışamayabilir ve bu eksik yanmaya ve ise sebep olabilir, çok düşük cetan sayıları ise yüksek hava sıcaklıklarına, motorun yavaş ısınmasına ve tam yanma olamamasına sebep olabileceğinden motor üreticileri kendi motorları için gerekli cetan numarası aralıklarını belirlemişlerdir. Pek çok halde bu aralık 40-50 arasındadır.

Standart diesel ASTM D 975 ile çeşitli şekillerde sınıflandırılır. Şöyle ki 1 numara diesel yakıtı, kerosenin orta seviyede damıtılmasından elde edilen uçucu yakıtlardan elde edilir. Bunlar motor yükünde ve devrinde sık ve görece geniş değişiklikler içeren hallerde kullanılan yüksek devirli motorlarda kullanılabilir. Bu tip yakıtlara oldukça düşük hava sıcaklıklarında ihtiyaç duyulur. 2 numara diesel yakıtı ise düşük uçuculuktaki damıtma ürünlerinden oluşur ve bu itibarla görece yüksek ve üniform devirlerdeki yüksek devirli motorlar için kullanıma uygundur. 2 numara diesel yakıtı, yüksek uçuculuk ve 1 numara diesel yakıtından beklenen şartların olduğu şartlarda kullanım için uygun değildir. 2 numara diesel yakıtı taşımada çalışan araçların kullandığı yakıt iken genellikle biyodiesel ile karşılaştırılan 4 numara diesel yakıtı daha viskoz damıtma ürünlerini ve bunların artık yakıt yağları ile karışımlarını içeren bir yakıttır ve daha çok sadece düşük devirlerde, hemen hemen sabit devirli sürdürülebilir güç altındaki orta devirli motorlarda tatmin edici şekilde çalışır.

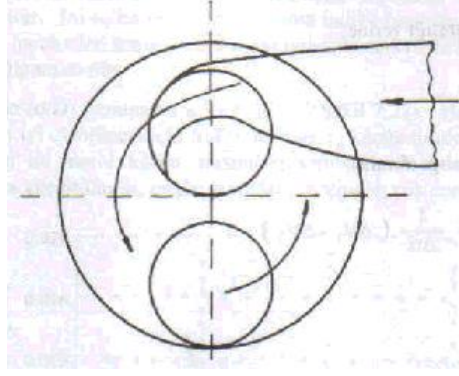
Yukarda bahsedilenlerin dışında diesel yakıtın akma noktası, bulanma noktası, soğukta filtre tıkanma noktası, viskozitesi ve yanma sonucu ortaya çıkan ısı değerleri de tatmin edici olmalıdır; biyodieselden beklenen de bu özellikleri tatmin edici bir şekilde sağlamasıdır.

Diesel motorlar bölünmüş yanma odalı ve direk püskürtmeli olmak üzere iki tiptir. Direk püskürtmeli diesel motorlarda, yakıt, pistonun üst yüzeyi, silindir cidarları ve motor kafası tarafından oluşturulan yanma odasının içine doğrudan püskürtülür. Bu tip yanma odalarında yakıt demetinin hava ile karışımını sağlayacak hava hareketlerinin oluşturulması için genellikle piston içine bir oyuk açılmaktadır [6].



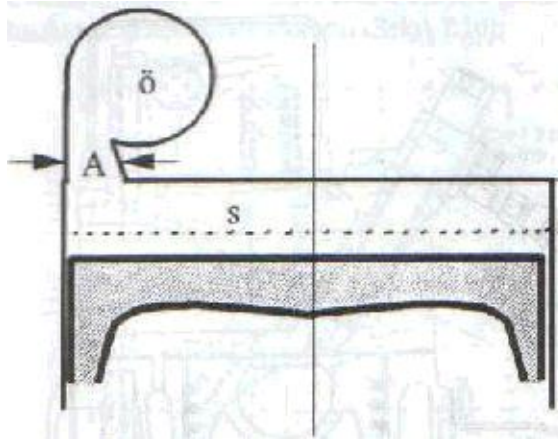
Şekil 3.2 Oyuk Pistonlu Yanma Odaları

Hava hareketlerinin oluşturulmasında kullanılan bir diğer yöntem de emme kanalına kıvrımlı şekil verilerek emme havasının silindire teğetsel olarak girmesinin ve burada bir dönme hareketinin oluşturulmasının sağlanmasıdır. Ancak büyük strok hacimli düşük dönme sayılı direk püskürtmeli yanma odalarında yakıt püskürtme sisteminin yapısı, genellikle gerekli hava-yakıt karışımını sağlayacak özelliklere sahiptir. Bu tip yanma odalarında, karışımın sağlanmasında hava hareketlerinin rolü, bölünmüş yanma odalarındaki kadar önemli değildir. Ancak motor boyutları küçüldükçe ve dönme hızı arttıkça, karışımın daha hızlı oluşabilmesi için hava hareketlerinden de yararlanılmaktadır.



Şekil 3.3 Teğetsel Girişli Yanma Odası

Direk püskürtmeli yanma odalarında yeterli hava hareketi sağlanamadığı için, karışımın oluşumu daha çok zaman almakta ve yüksek dönme sayılarına çıkılamamaktadır. Bu nedenle özellikle küçük boyutlu yüksek hızlı diesel motorlarda ek hava hareketleri ile karışımın oluşması ve yanma sürelerinin kısılması gerekmektedir. Bu da ana yanma odasında açılan ilave bir yanma odası ile sağlanabilir. Bu sistemde yakıt yardımcı yanma odası içine püskürtülür. Tutuşma ve yanma başlangıcı burada gerçekleştirilir. Daha sonra yanan gazlar büyük bir hızla, iki yanma odasını ayıran kanaldan geçerek ana yanma odasına ulaşır ve yanma burada tamamlanır. Ön yanma odasında başlayan yanma yüksek basınç üretir ve yakıtlar yüksek kesme kuvvetlerine maruz kalır. Bölünmüş yanma odalı diesel motorlar, direk püskürtmeli diesel motorlara göre daha düşük verimli oldukları ve daha yüksek yakıt tüketimine yol açtıkları için artık ağır otobüs ve iş makinalarında kullanılmamaktadır. Buna rağmen, yer altı gibi bazı özel koşullarda düşük egzoz emisyon özelliği sebebiyle hala kullanılmaktadır. Küçük arabalar ve hafif iş makinaları için, bölünmüş yanma odalı sistem geniş bir devir aralığında çalışabildiği için kullanılır. Düşük emisyon özelliklerinin yanı sıra geniş devir aralığında çalışabildiği için bölünmüş yanma odalı motorların kullanımı düşük emisyonun, düşük yakıt tüketimine göre önemli olduğu halkın yaşadığı alanlarda devam edebilir. Ayrıca bölünmüş yanma odalı motorlar yakıt kalitesine daha az duyarlıdır.



Şekil 3.4 Bölünmüş Yanma Odası Modeli

3.3. Bitkisel Yağlar

Yağ asitleri ve bunları içeren yağlar biyolojik maddeler içinde en yüksek ısı değere sahiptir. Örneğin, bu değerler selüloz için 18.83 MJ/kg, protein için 23.44 MJ/kg, odun için 17.58 MJ/kg, et için 24.28 MJ/kg, bitkisel yağ için 38.93 MJ/kg ve petrol için ise 43.95 MJ/kg'dır. Bu özellik iki hidrojen atomu taşıyan tek bir karboksil grubuna bağlanmış nispeten uzun hidrokarbon zincirine sahiptir. Bu nedenle bitkisel yağlar sıvı yakıtlara en yakın biyolojik maddelerdir ve yağsız biyolojik maddelere nazaran daha yüksek ısı enerjisine sahip olan yağlı biyolojik maddeler, biyoyakıt üretimi için sürekli bir potansiyel oluştururlar. Ayrıca bitkisel yağ kaynağı olarak değerlendirilebilecek bitkilerin geniş bir iklim aralığında yetişmeleri, özütlenme kolaylığı, bu işlemin artıklarının ve yan ürünlerinin değerlendirilebilmesi bitkisel yağların diğer avantajları arasında sayılabilir. Bitkisel yağların sıvı halde bulunmaları da taşıma ve depolamada avantaj sağlar. Bitkisel yağların, fosil kaynaklı alışılagelmiş enerji kaynaklarına göre en önemli avantajı ise yenilenebilir bir enerji kaynağı olmasıdır [7].

Bitkisel yağların doğrudan diesel yakıtı olarak kullanılmalarını olumsuz yönde etkileyen başlıca faktör yüksek viskoziteleridir. Modern diesel motorlarının enjeksiyon sistemleri, viskozite değişimlerine karşı hassasiyet gösterirler. Yüksek viskozite, yakıtın yanma odasındaki atomizasyonunu bozmakta, damlacık boyutundaki büyüme tam yanmayı önlemektedir. Tam yanmanın olmaması, yanma odasında birikmelere, enjektörlerde karbon birikimine ve tıkanmalara ayrıca yağlama

yağına karışmaya neden olmakta ve yağlama yağında kalınlaşma ile jelleşme görülmektedir .

Bitkisel yağların çoğu trigliserittir. Kimyasal olarak trigliseritler gliserollü çeşitli yağ asitlerinin triaklgliceril esterleridir. Trigliseritlerin (veya yağ asitlerinin) yakıt için en çok rastlanılan türevi metil esterlerdir. Bunlar trigliseritlerin metanolle genellikle bazik bir katalizör varlığında metil ester ve gliserol vermek üzere transesterifikasyonuyla oluşur. Etil, propil ve bütıl gibi diğer alkoller de ester oluşturmak üzere kullanılmışlardır. Biyodieselde kullanılan yağ asitlerinin yapısal formülleri Tablo 3.1’de verilmiştir [2].

Tablo 3.1 Biyodieselde Kullanılan Yağ Asitlerinin Yapısal Formülleri

Yağ Asiti	Karbon&Çift Bağ Sayısı	Kimyasal Yapı (= çift bağ)
Kaprılık	C8	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$
Kaprik	C10	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$
Defne Yağı	C12	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$
Miristik	C14	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$
Palmitik	C16:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$
Palmitoleik	C16:1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Stirik	C18:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$
Oleik	C18:1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Linoleik	C18:2	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Linolenik	C18:3	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$
Arachidic	C20:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$
Eicosenoic	C20:1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$
Behenik	C22:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$
Eurcic	C22:1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$

Tablo 3.2’de ise yağ asitlerinin yağ kaynaklarında ağırlıkça yüzdesi verilmiştir.

Tablo 3.2 Yağ Asitlerinin Yağ Kaynaklarındaki Ağırlık Yüzdesi

Yağ Asidi	C8:0	C10:0	C12:0	C14:0	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C20:0 C22:0	C20:1 C22:1	Diğer
Donyağı	-	-	0.2	2-3	25-30	2-3	21-26	39-42	2	0.4-1	0.3	0.5
Domuz Yağı	-	-	-	1	25-30	2-5	12-16	41-51	4-22	-	2-3	0.2
Hindistan Cevizi	5-9	4-10	44-51	13-18	7-10	-	1-4	5-8	1-3	-	-	-
Palmiye Çekirdeği	2-4	3-7	45-52	14-19	6-9	0-1	1-3	10-18	1-2	1-2	-	-
Palmiye	-	-	-	1-6	32-47	-	1-6	40-52	2-11	-	-	-
Yabani Safran	-	-	-	-	5.2	-	2.2	76.3	16.2	-	-	-
Yerfıstığı	-	-	-	0.5	6-11	1-2	3-6	39-66	17-38	5-10	-	-
Pamuk Tohumu	-	-	-	0-3	17-23	-	1-3	23-41	34-55	-	2-3	-
Mısır	-	-	-	0-2	8-10	1-2	1-4	30-50	34-56	-	0-2	-
Ayçiçeği	-	-	-	-	6.0	-	4.2	18.7	69.3	1.4	-	-
Soya Fasulyesi	-	-	-	0.3	7-11	0-1	3-6	22-34	50-60	5-10	-	-
Kolza	-	-	-	-	2-5	0.2	1-2	10-15	10-20	9	50-60	-
Keten Tohumu	-	-	-	0.2	5-9	-	0-1	9-29	8-29	-	-	-
Hardal	-	-	-	-	3.0	-	1.5	15-60	12	-	10-60	-

Yağların diesel yakıt olarak uygunluğu onların moleküler yapılarına ve enerji içeriklerine de bağlıdır. Uzun zincirli, doymuş, dallanmamış hidrokarbonlar cetan skalasına bakılır ise diesel yakıt olarak kullanım için çok uygundur. Yağ asitlerindeki, uzun, dallanmamış hidrokarbon zincirleri bu özelliklere sahiptir. Doymuş yağ bileşikleri yüksek cetan sayısına sahiptir. Ayrıca söylenmesi gereken

diğer bir husus yapıdaki çift bağların kaliteyi düşürdüğü ve aromatik bileşiklerden kaçınılması gerekliliğidir [2].

Bitkisel ve hayvansal yağların bazı özellikleri Tablo 3.3’de verilmiştir. Tabloda ayrıca bu hayvansal ve bitkisel yağların iyot değer aralıkları da (örneğin bir gramı tarafından santigram olarak absorbe edilen iyot) verilmiştir. İyot numarası ne kadar yüksek olursa yağda doymamışlık oranı o kadar yüksek demektir. Tablo 3.4’de ise yağ esterlerinin yakıt olarak özellikleri verilmiştir.

Tablo 3.3 Çeşitli Yağların Yakıt Özellikleri ve İyot Değerleri

Yağ	İyot Sayısı	Cetan Sayısı	Yanma Isısı (kj/kg)	Viskozite (mm ² /s)	CP (°C)	PP (°C)	FP (°C)
Hint Yağı	82-88	?	39500	297 (38 ⁰)	-	-31.7	260
Hindistan C	6-12						
Mısır	103-140	37.6	39500	34.9 (38 ⁰)	-1.1	-40.0	-277
Pamuk Tohumu	90-119	41.8	39468	33.5 (38 ⁰)	1.7	-15	234
Keten Tohumu	168-204	34.6	39307	27.2 (38 ⁰)	1.7	-15	241
Zeytin	75-94						
Palmiye	35-61	42					
Yer Fıstığı	80-106	41.8	39782	37.0 (38 ⁰)	12.8	-6.7	271
Kolza	94-120	37.6	39709	37.0 (38 ⁰)	-3.9	-31.7	246
Yabani Safran	126-152	41.3	39519	31.3 (38 ⁰)	18.3	-6.7	260
Yüksek Oleik Y.S	90-100	49.1	39516	41.2 (38 ⁰)	-12.2	-20.6	293
Susam	104-120	40.2	39349	35.5 (38 ⁰)	-3.9	-9.4	260
S.Fasulyesi	117-143	37.9	39623	32.6 (38 ⁰)	-3.9	-12.2	254
Ayçiçeği	110-143	37.1	39575	37.1 (38 ⁰)	7.2	-15.0	274
Donyağı	35-48	-	40054	51.15 (38 ⁰)	-	-	201
2. No Diesel		47	45343	2.7	-15.0	-33.0	52

Tablo 3.4 Yağ Esterlerinin Yakıt Özellikleri

Ester	Cetan Sayısı	Yanma Isısı (kj/kg)	Viskozite (mm ² /s)	CP (°C)	PP (°C)	FP (°C)
Metil						
Pamuk Tohumu	51.2	-	6.8 (21 ⁰)	-	-4	110
Kolza	54.4	40449	6.7 (40 ⁰)	-2	-9	84
Yalancı Safran	49.8	40060	-	-	-6	180
S.Fasulyesi	46.2	39800	4.082 (40 ⁰)	2	-1	171
Ayçiçeği	46.6	39800	4.22 (40 ⁰)	0	-4	-
Donyağı	-	39949	4.11 (40 ⁰)	12	9	96
Etil						
Palmiye	56.2	39070	4.5 (37.8 ⁰)	8	6	19
S.Fasulyesi	48.2	40000	4.41 (40 ⁰)	1	-4	174
Donyağı				15	12	
Propil						
Donyağı				17	12	
İsopropil						
S.Fasulyesi	52.6			-9	-12	
Donyağı ⁱ				13	9	
2-Bütil				-12	-15	

S.Fasulyesi						
Donyağı				9	0	

a) CN: Cetan Sayısı;

CP: Bulanma Noktası (Cloud Point) ,

PP: Akma Noktası (Pour Point),

FP: Alevlenme Noktası (Flash Point)

b) Bazı alevlenme noktaları çok düşük; bu, referanslardaki tipografik hatalardan olabilir ya da materyaller artık alkol içerebilir.

Trigliseritlerdeki gliseril parçacıklarının yanması, akrolin oluşumuna sebep olabilir ve bu da ön yanmada akrolin bulunmamasına rağmen aromatik oluşumuna sebep olabilir. Bu, bitkisel yağ esterlerinin diesel motorlarda trigliserit içeren yağlara göre neden daha iyi performans gösterdiğinin bir nedeni olabilir. Öte taraftan, yukarıda tartışıldığı gibi, oleik parçacıklarında dolaylı benzen miktarı artabilir.

Fakat bitkisel yağların kullanımını sınırlayan en büyük etken trigliseritlerin yüksek viskozitesidir.

Yukarıdaki tablolara bakarak varabileceğimiz sonuçlardan biri de, doymuş yağ bileşikler doymamış bileşiklere göre daha yüksek cetan numarasına sahiptirler. Cetan numaraları genellikle zincir uzunluğu ile artar. Karışımların cetan numaraları da bileşenlerinin doğasından etkilenir. Yukarıdaki tablolar incelenirse, yüksek cetan sayısına sahip bileşenler bitkisel yağlarda veya esterlerinde görece yüksek cetan sayılarına sebep olur.

Esterlerin cetan sayıları, kaynama noktaları ile iyi bir korelasyon gösterir. Sayısal korelasyonlar ve esterlerin pek çok fiziksel özelliklerinin karşılaştırılması göstermiştir ki kaynama noktası tahmini bir cetan sayısı bulmada kullanılabilir. Cetan sayısı belirleme de ASTM D613 kullanılır.

Cetan numarasının yanında, bir yağ bileşiğinin yanma ısısı da o bileşiğin diesel yakıt olarak kullanım uygunluğu için yararlanılabilecek bilgilerden biri olabilir. Burada karşılaştırma amaçlı bilgi vermek gerekirse, hegzadekanın (cetan) yanma ısısı 2559.1 kg-kal'dir (20 °C). Bunun gibi standart diesele yakın bileşiklerin yanma ısısı ise

örneğin metil palmitat için 2550 kg-kal, metil siterat için 2859 kg-kal ve doymamış metil oleat için 2828 kg-kal'dir.

Fakat çoğu halde cetan numarası ve yanma ısısı uygun bileşikler bile diesel yakıt olarak kullanım için uygun olmayabilir. Bu, pek çok bitkisel ve hayvansal yağın akma ve bulanma noktaları ile viskozitelerini veren Tablo 3.3'de gösterilmiştir. Yanma odasında düşük atomizasyona sebep olan yüksek viskozite, motorda oluşan enjektör memesinde karbon birikiminin ve tortuların baş sebebidir. Bu sebeple bunların alternatif yakıt olarak kullanımı sınırlıdır.

Viskozite problemine dört değişik çözüm getirilmiştir. Bunların içinde en çok bilineni metil esterlerinin transesterifikasyon yolu ile hazırlanmasıdır. Diğer üç çözüm ise yüksek viskoziteli bu yağları standart diesel ile veya diğer uygun hidrokarbonlar seyreltmek (karışım oluşturmak), mikroemülsifikasyon ve prolizdir. Bu yöntemler ileride incelenecektir. Tablo 3.4'de görüldüğü gibi, bitkisel ve hayvansal yağların metil esterleri 2 numara diesel yakıtı yakın viskoziteler sahiptirler.

Buna karşın metil esterler, oluşturuldukları bitkisel ve hayvansal yağlardan ve hatta standart dieselden daha yüksek bulanma ve akma noktasına sahiptir. Bulanma noktası, yakıtın kristallerin oluşmasından dolayı bulanık hale geldiği ve bundan dolayı yakıt filtresini ve diğer temin kanallarını tıkayabileceği sıcaklık olarak tanımlanır. Akma noktası ise yakıtın akabileceği en düşük sıcaklık olarak tanımlanır. Motor üreticileri tarafından verilen tavsiyeye göre bulanma noktası akma noktasından 6 °C fazla ve kullanım sıcaklığının altında olmalıdır.

3.3.1. Bitkisel Yağların Emisyonları

Bitkisel yağlar, bazı emisyon kategorilerinde standart dieselle hemen hemen aynı sonuçlar vermesine rağmen, bazı emisyon kategorilerinde problemlere rastlanmıştır. Örneğin görülmüştür ki PAH (polycyclic aromatic hydrocarbons), özellikle diesel motorlarda sıkça rastlanılan alkilli PAH (alkylated PAH) emisyonları bitkisel yağlarda çok düşük seviyededir. Fakat yüksek NO_x seviyelerinin yanı sıra, aldehitlerin de yüksek seviyelerde görülmesi bitkisel yağların kullanımı ile ortaya çıkan emisyon problemlerinden biridir. Toplam aldehitler dramatik bir şekilde bitkisel yağ kullanımı ile artmıştır. Formaldehit oluşumu da bitkisel yağ kullanımı ile buna koşut şekilde 2 numara diesel yakıtından daha yüksektir. Ayrıca gliserol

parçacıklarından gelen akrolin ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$) vasıtasıyla bitkisel yağlardaki trigliseritler, aromatik oluşumuna sebep olabilir. Bunun yanı sıra çeşitli kaynaklarda, kolza yağı metil esterinde kolza yağına göre oldukça düşük C3 aldehytlere (örneğin, akrolin) rastlanıldığı bilgisine rastlanılmıştır. Başka bir çalışmada ise bitkisel yağların yakıt olarak kullanılması sonucu oluşan keton ve aldehit emisyonlarının, yağların parçalanması sırasında asidik su oluşumuna sebep olduğunu belirtilmektedir. Bu asidik su, uzun-zincirli karbonca zengin yağ bileşiklerine göre kötü bir şekilde tutuşan kısa zincirli oksenatların oluşumuna bir gösterge olabilir [2].

Bu noktada kolza yağı ile yapılan bir test ile ilgili emisyon sonuçlarını vermek anlamlı olacaktır. Bu test sırasında motor uygulamasına bağlı olarak ECE R49 ve ECE R15 testleri kolza yağı kullanarak uygulanmıştır. ECE R49 testine tabi tutulan ağır iş motorları ile, HC emisyonları dieselden yaklaşık 1,5 kat daha yüksek, NO_x emisyonları %20 daha düşük, direk püskürtmeli motorlarda CO emisyonları diesele kıyasla 1,5 ile 2 kat, partikül madde ise yine 2 kata kadar daha yüksek çıkarken, bölünmüş yanma odalı diesel motorlarda partikül madde miktarı dieselden kaynaklanan partikül madde miktarına göre %30-50 daha düşük çıkmıştır [5].

Binek tipte diesel bir araçta kolza yağı ile yapılan testte ise HC emisyonları, dieselden 2,5 kat daha yüksek, NO_x emisyonları %15 düşük, CO ve parçacık emisyonu ise dieselden 3 kat daha yüksek çıkmıştır. Aldehit emisyonları ise dieselden 3-4 kat daha yüksek çıkmıştır. Hemmerlein Richter tarafından yapılan bu deneyi daha sonra güncellemiştir ve vardığı bir sonuç da PAH emisyonlarının kolza yağının büyük kapasiteli bölünmüş yanma odalı diesel motorlarda kullanıldığında azaldığı fakat direk püskürtmeli ve küçük bölünmüş yanma odalılarda arttığıdır.

US SAE 13 test prosedürüne göre ayçiçek yağı ile direk püskürtmeli tek silindirli Peter motorunda yapılan çalışma sonucuna göre ise CO emisyonlarında diesele göre %52'lik bir artış, NO_x emisyonunda %45'lik ve HC' de %35'lik bir azalma görülmüştür. Ortalama olarak işlenmemiş ayçiçek yağı en yüksek emisyon azalmasına motorun orta yüklerde çalıştığı koşullarda sahip olduğu görülmüştür .

3.3.2. Bitkisel Yağ Kullanımı ile Motorda Meydana Gelen Problemler

Bir çok kaynakta belirtildiği gibi, en azından kısa süreli denemelerde, bitkisel yağlar çoğu zaman diesel kullanımıyla elde edilene eşit hatta bazen daha iyi, oldukça tatmin edici motor performansı ve çıkış gücü değerleri elde etmemizi sağlar. Fakat

bitkisel yağlar uzun süreli kullanımlarda motorda bazı problemlerine yol açar. Bu, bitkisel yağların diesel yakıtı alternatif olarak kullanılması ile ilgili çalışmaların ilk safhalarında fark edilmiştir. Ayçiçek yağının yakıt olarak kullanılması ile ilgili çalışmalar esnasında enjektör memesinde karbon birikimi, piston segmanı yapışması, karter yağı seyrelmesi, yağlama yağının kirlenmesi ve buna benzer pek çok sorunla karşılaşmıştır. Bu problemler bilimsel çevreler tarafından geniş bir katılımımla onay görmüş ve bitkisel yağların karbon oluşturma eğilimini harici yollardan tespit için testler yapılmıştır. Bu problemlerin oluşumu, karbon tortularına, düşük uçuculuğa ve fakir atomizasyonun sebebi yüksek viskoziteye sebep olan trigliseritlerin çift bağları üzerinden polimerizasyonu ile ilişkilendirilmiştir. Ayçiçek yağının yakıt olarak kullanılması ile doğan, yağlama yağının kirlenmesine sebep olan trigliseritlerin polimerizasyonunu düzenlemek için oksidatif serbest-radikal bir mekanizma önerilmiştir. Propanla temizleme yöntemi (fumigation) üzerine enjektörde karbon birikimini azaltmada bir yol olarak çalışılmıştır. Emisyon problemlerinin yanı sıra motorda da doğan sebeplerden dolayı bitkisel yağların viskozite problemini daha önceden bahsedilen ve aşağıda detaylarına girilecek olan dört çözüm yolundan biri ile çözmeden alternatif yakıt olarak kullanmak çok zordur [2].

3.3.3. Bitkisel Yağların Standart Diesel ile Karıştırılarak Seyreltilmesi

Seyreltme, bitkisel yağların viskozite problemini azaltmak için seçilen yollardan birisidir. Bu yöntemde uygun bitkisel yağlar belirli oranlarda diesel yakıtına katılmakta ve viskozite düşürülmektedir. Fakat hala bitkisel yağlar ile yaşanan motor problemlerine benzer sorunlara rastlanılabilmektedir. Bitkisel yağların atomizasyonu ile ilgili yapılan bir çalışmada, eğer yeterli miktarda atomizasyon elde edilmek isteniyorsa, 2 numara diesel yakıtının %0 ile %34 arası bitkisel yağ ile karıştırılması gerektiği belirlenmiştir.

Hacimsel olarak %75:%25 oranında, 40 °C’de 4.88 mm²/s viskoziteye sahip, ASTM tarafından belirlenen maksimum viskozite limiti 4 mm²/s’yi aşan bir diesel-ayçiçek yağı karışımı 200 saatlik EMA (Engine Manufacturers Association) testine sokulmuştur. Karışımın uzun süreli olarak direk püskürtmeli diesel motorlarda kullanılması tavsiye edilmemiştir. Yine hacimsel olarak %75:%25 oranında, 40 °C’de 4.92 mm²/s viskoziteye sahip standart diesel ile yüksek oleik asitli yabancı safran yağı karışımı 200 saatlik EMA testine sokulmuş ve testi geçmiştir. Farklı

sonuçlar bitkisel yağın yapısındaki farklı doymamışlık oranına bağlanmıştır. Karterde ve sıcak motor parçalarında biriken doymamış yağ ne kadar çoğalırsa reaktifliğinden dolayı okside olmaya ve polimerleşmeye o kadar yatkındır. Böyle ürünlerin yağlama yağında birikmesi yağlayıcının da kalınlaşmasına sebep olur. 100 saatten sonra EMA testinde yağlama yağında bir değişme ve viskozitesinde bir değişiklik olmamıştır.

Buna benzer bir deney hacimsel olarak %70:%30 kış kolza tohumu yağı ile 1 numara diesel yakıtı karışımı ile yapılmıştır. %15 kolza tohumu yağı ile 2 numara diesel yakıtı ve %80:%20'lik yabani safran yağı karışımı CO ve hidrokarbon emisyonlarını düşürmüştür. %75:%25'lik diesel-ham ayçiçek yağı karışımı yağlama yağında en fazla katı parça kirlenmesine yol açmıştır. Yukardaki sonuçların yanında %75:%25'lik diesel-ayçiçek yağı karışımı ile de tatmin edici sonuçlar alınmıştır.

Hacimsel olarak %50:%50'lik yüksek oleik asitli yabani safranın bulanma noktası -13 °C ve akma noktası -15 °C'dir ve buna benzer yüksek oleik asitli yabani safran yağı ile yapılmış karışımların da bulanma noktası -13 °C ve akma noktası -15 °C'dir veya kış kolzası tohumu yağıyla yapılan karışımların bulanma noktası -11 °C ve akma noktası -18 °C'dir.

Hacimsel olarak %50:%50'lik Stoddart özücüsü (viskozitesi 0.95 mm²/s, tahmini cetan sayısı 50, yanma ısısı 46,800 kJ/kg, bulanma noktası < -16 °C, akma noktası < -35 °C, alevlenme noktası 42.2 olan kuru temizlemede kullanılan bir sıvı) ile soya fasulyesi yağı ile yapılan bir karışım daha düşük bulanma (-18.9 °C) ve akma (-31.7 °C) noktası değerlerine sahip iken 2 numara diesel yakıtına göre daha kötü bir performans sergilemiştir.

3.3.4. Transesterifikasyon

Trigliseritlerin çeşitli alkollerle basit alkil esterlerine dönüşmesi (transesterifikasyon) bitkisel veya hayvansal yağların yüksek olan viskozitelerini azaltır. Sodyum hidroksit gibi etken maddelerin varlığında bazların katalizörlüğünde gerçekleşen transesterifikasyon asit katalizörlüğünde olana göre daha hızlı olması sebebiyle tercih edilir. Transesterifikasyon tersinir bir reaksiyondur [2].

Metil esterler pek çok sebepten dolayı en 'popüler' esterlerdir. Bunun bir sebebi metanolün diğer alkollere göre daha ucuz olmasıdır. Genellikle esterlerin viskoziteleri oluştukları bitkisel veya hayvansal yağlara göre oldukça düşüktür. Buna

bağlı olarak, esterler, püskürtme işleminin daha sağlıklı yapılmasını ve yakıtın yanma odasında daha iyi bir şekilde atomize olmasını sağlar. Buna ilaveten olası polimerizasyon reaksiyonu etkisi de azalır. Esterlerin başka bir avantajı emisyonlarının yakıt olarak kullanım için gayet uygun olmasıdır. Örneğin esterden ayrılan gliserolün alınması ile, istenmeyen akrolin formasyonundan kaçınılabilir. Bu sebeplerin yanı sıra kolay ve hızlı olması bitkisel yağların viskozitesini düşürmek için kullanılan bu prosesin popülerliğini artırmıştır. Metil esterlerin bu popülerliği artık ‘biyodiesel’ teriminin diesel motorlarda kullanılan bitkisel yağlar yerine bu esterlerin yerine kullanılmasına yol açmıştır.

Ayçiçek esterleri ile yapılan ilk çalışmalarda transesterifikasyondan bahsedilmemiştir. Yapılan ilk çalışmalarda H_2SO_4 de transesterifikasyon katalizörü olarak kullanılmıştır. Daha sonra görülmüştür ki alkali katalizör asit katalizöre göre transesterifikasyon reaksiyonunda daha hızlı çalışmaktadırlar. 32 °C ‘de alkalik katalizör (NaOH veya NaOMe) kullanıldığında transesterifikasyonun %99’u 4 saatte bitmiştir. 60 °C’de alkolün yağa molar oranı 6:1 olduğu durumda (yağlar tamamen rafine edilmiş) reaksiyon 1 saat sonunda metil, etil veya bütil ester vermek üzere tamamlanmıştır. Bu reaksiyonun parametreleri olarak alkolün bitkisel yağa molar oranı, katalizör tipi (alkalin veya asidik), sıcaklık, reaksiyon süresi, bitkisel yağın rafinerizasyon derecesi ve nem ve serbest yağ asitlerinin varlığı sayılabilir. Her ne kadar ham bitkisel yağlar da transesterifikasyon prosesine tabi tutulabilirlerse de yapılarında bazı reçinemsiler ve diğer ekstra yabancı maddeler sebebiyle elde edilecek ester miktarı düşer.

Sodyum hidroksit ve sodyum metaksit yanında, potasyum hidroksit de çokça kullanılan transesterifikasyon katalizörlerinden biridir. Hem NaOH hem de KOH kolza tohumu yağı ile yapılan ilk transesterifikasyon çalışmalarında kullanılmıştır. Şu andaki çalışmalarda da oldukça sık biçimde (ayrıca kullanılmış kızarma yağı için de uygundur) KOH kullanılmaktadır. Stokiyometrik miktarlarda metanol kullanıldığında dahi ortam sıcaklığında ve basıncında yürütülen reaksiyonlarda 5 dakika içinde %80-%90'lara varan dönüşüm oranları elde edilmiştir. İki adımda elde edilen ester %99 mertebesinde. Ayrıca serbest yağ asit yüzdesinin %3 mertebesinde olması prosesi negatif yönde etkilememiş ve 300 ppm fosfora kadar olan fosfatlar kabul edilebilir sonucuna varılmıştır. Elde edilen metil ester Avusturya ve Avrupa biyodiesel kalite standartlarını herhangi başka bir işleme tabi

tutulmadan sağlamıştır. Soya fasulyesinin transesterifikasyonu ile ilgili yapılmış önceki çalışmaya benzer bir çalışmada, Türk orijinli yabani safranın transesterifikasyonunda KOH'un NaOH'a tercih edilebileceği sonucuna varılmıştır. Transesterifikasyon için verilen optimum koşullar, 69 ± 1 °C'de, ağırlıkça %1 KOH, 7:1 molar oranında alkol:bitkisel yağ 18 dakika içinde %97.7'lik oranda bir ester dönüşümüne sebep olmaktadır.

3.3.4.1. Diğer Metodlar

Burada bahsedilen metodların yanında başka tipte katalizörler de transesterifikasyon reaksiyonlarında kullanılmıştır. Son dönemde biyodiesel hazırlamak için uygulanan bu metodlardan burada kısaca bahsedilecektir [2].

Palmiye ve hindistan cevizi yağlarının metil ve etil esterleri, kazanlarda ham veya rafine edilmiş yağların, H_2SO_4 ve KOH katalizörlüğü ile alkolizi ile üretilmiştir %90'dan daha fazla miktarda yakıt, düşük nemli ve EtOH- H_2O azeotropu alkol kullanılarak elde edilmiştir.

Transesterifikasyon için başlangıç malzemesi olarak süzölmüş yağ kullanmak yerine, ayçiçek tohumu yağı metanolla yumuşatılmış tohumlarla H_2SO_4 varlığında yerinde transesterifikasyon işlemine sokulmuştur. Süzölmüş yağın transesterifikasyonuna kıyasla bu yöntemle daha yüksek oranda ürün elde edilmiştir. Tohumlardaki nem, elde edilen metil ester miktarını azaltmıştır. Yerinde hazırlanmış esterlerin bulanma noktaları standart metodlarca hazırlanılanlardan çok az daha düşüktür.

Pek çok katalizör (CaO , K_2CO_3 , Na_2CO_3 , Fe_2O_3 , $MeONa$, $NaAlO_2$, Zn , Cu , Sn , Pb , ZnO ve Dowex 2X (bir çeşit anyon değiştiren reçine) düşük erüsk asitli kolza tohumu yağının $MeOH$ ile transesterifikasyonunda katalitik aktivite için (genellikle 60-63 °C 'de) test edilmiştir. MgO üzerinde en iyi katalizör CaO 'dur. 200 °C ve 68 atm'de anyon değiştiren reçine önemli miktarda yağ metil esteri ve düz zincirli hidrokarbon üretmiştir.

Lipaz ve metanolü, etanolü, 2-propanolü, ve alkol olarak 2-metil-1-propanol kullanan bir enzimatik transesterifikasyon yağ asiti alkali esterlerini verir. Bu metod ürün izolasyonunu ve atık atma problemini elimine eder.

3.3.5. Mikroemülsifikasyon

Mikroemülsiyonlar oluşturmak bitkisel yağların viskozite problemini çözmek için mümkün olan yollardan birisidir. Bu yöntemde, bitkisel yağların metanol veya etanol gibi kısa zincirli alkollerle mikroemülsiyonları oluşturularak viskoziteleri düşürülür. Mikroemülsiyon, transparan, içindeki dağılmış fazdaki partiküllerin çapı görünür ışığın dalga boyunun dörtte birinden az olan boyutları 1-150 nm. arasında olan optikçe izotropik sıvı mikroyapılarının termodinamik olarak dengeli koloidal denge dağılımı olup, normalde karışmayan iki sıvı ve bir veya daha fazla amfifilin bir araya gelmesi ile oluşur. Bu konuda yapılacak çalışmalarda kullanılacak yağ, alkol, amfifil sisteminde faz dengelerinin karışabilme limitleri ve diğer fiziksel karakteristiklerinin geniş ölçüde incelenmesi gerekmektedir. Mikroemülsiyon bazlı yakıtlar, her ne kadar standart diesel yakıtın bitkisel yağlarla karışımları da hibrid yakıtlar olarak anılsa da bazen ‘hibrid yakıtlar’ olarak adlandırılabilir. Bu yakıtların bazıları 200 saatlik EMA testi de dahil pek çok teste tabi tutulmuşlardır. Soya fasulyesi yağı, metanol, 2-oktanol ve cetan artırıcı içeren bir mikroemülsiyon yakıt şimdiye kadar EMA testini geçen en ucuz bitkisel yağ bazlı alternatif yakıttır [2].

Mikroemülsiyonların bileşenleri standart diesel yakıtı, bitkisel yağ, bir alkol, bir yüzey aktif madde ve cetan geliştirici olabilir. Sulu etanolden elde edilmiş su da LPE (lower-proof etanol) kullanmak için içerikte bulunabilir ve böylece mikroemülsiyonun suya karşı toleransı artırılır ki bu çok önemlidir .

Yüzey aktif maddeye bağlı olarak mikroemülsiyonlar iyonik ve iyonik olmayan olmak üzere ikiye ayrılır. Örneğin bazik bir azot bileşiği içeren mikroemülsiyonlar iyonik olarak adlandırılırken örneğin sadece bitkisel yağ, sulu etanol veya 1-bütanol gibi başka bir alkol içeren mikroemülsiyonlar iyonik olmayan olarak adlandırılır. İyonik olmayan mikroemülsiyonlara genellikle yüzey aktif maddelerinin yokluğunu belirten bir şekilde deterjansız mikroemülsiyonlar da denir.

Viskozite düşüren katkı maddeleri C₁₋₃ alkollerini uzunluğundayken daha uzun zincirli alkoller ve alkilaminler yüzey aktif madde olarak kullanılırlar. n-bütanolün (cetanol numarası 42) mikroemülsiyonlar için en uygun alkol olduğu iddia edilir, çünkü metanol veya etanol ile yapılan mikroemülsiyonlara göre bulunduğu mikroemülsiyona daha fazla kararlılık ve daha düşük viskozite verir. Hekzanollü ve iyonik yüzey aktif maddeli mikroemülsiyonların emisyonlar veya verimlilik üzerine

önemli etkisi yoktur. Emülsiyonların, diesel yakıtı yakın viskoziteleri ile diesel yakıtı olarak kullanımlarının uygun olduğu söylenebilir.

Trigliseritlerin sulu etanol ve 1-bütanol ile karışımlarının fiziksel özelliklerinin incelenmesi göstermiştir ki deterjansız mikroemülsiyonlar oluştururlar. Hekzadekanın, 1-bütanın, ve %95 etanolün karışımları deterjansız mikroemülsiyonlar olarak görülmüştür. Burada ayrıca bahsedilmesi gerekli bir başka kanıt, 1-bütanol ile kombine haldeki etanol suyla mikroemülsiyonların özelliklerini gösteren sistemler oluşturmak üzere birleşir ve etkileşir.

Çeşitli doymamış yağ alkollerini ile çalışılırken görülmüştür ki, viskozite, kuyruk grubu yapısındaki çift bağ konfigürasyonundan neredeyse bağımsızdır. Fakat kuyruk grubundaki doymamışlık arttıkça, sabit metanol konsantrasyonunda viskozite azalmıştır. Genellikle, uzun zincirli yağ alkollerini eklemek, metanolün pek çok durumda susuz triolein/ doymamış uzun zincirli yağ alkollerini/ metanol çözeltilerinde, çözünürlüğü artırmıştır. Fiziksel özellikler ile ilgili veriler co-solvent özelliği gösteren sistemlerle çalışmamaktadır. Fakat, metanol konsantrasyonu hacimsel olarak %44'ü geçen sistemler için, sonuçlar göstermiştir ki metanolün büyük yığılımlar içinde çözünmesi mümkündür. Dört doymamış C₁₈ yağ alkollerini ve beş C₄-C₁₂ alkanollerini inceleyen karışık amfil sistemler göstermiştir ki, bir mikroemülsiyonu andıran amfil yığılımlar içindeki metanol sınırlı koşullarda uygulanabilir. Bu ikili sistem TG ve metanol arasındaki misibilitiyi çok kuvvetli etkiler. CMC (critical micelle concentration) üzerine çalışmalar göstermiştir ki doymamışlığın derecesi ve çift bağ konfigürasyonu, agregasyonu, amfil olarak altı C₁₈ yağ alkolünü kullanıldığında, önemli ölçüde etkiler. Bu bileşikler metanolde büyük ve polidisperse yığılımlar oluştururlar. Çözünmüş soya fasulyesi yağının etkisi incelenmiştir. Viskozite sonuçları mikroemülsiyon için bulunanlarla çalışmamaktadır.

3.3.5.1. Standart Diesel Yakıtı İçeren Mikroemülsiyonlar

Emülsiyon halinde standart diesel yakıtı içeren soya fasülyeli yakıt formülasyonları bir motor testine sokulmuştur. Etanollü bir emülsiyonda, böyle bir yakıt, daha uzun tutuşma gecikmesinden ve diesel yakıtı göre daha düşük seviyelerde difüzyon alevi yanmasından dolayı, daha yüksek seviyede ön karışimli yanma ile daha hızlı yanmış bu da daha yüksek termal verimliliklere, silindir basınçlarına ve basınç artış

oranlarına sebep olmuştur. Bu yakıtların kullanılması sonucu NO_x ve CO emisyonları artarken, is ve yanmamış hidrokarbon miktarı azalmıştır [2].

Hacmen %50 diesel yakıtı, %2 alkali rafine edilmiş soya fasulyesi yağı, %5 %95 sulu metanol ve %20 1-bütanol 200 saatlik bir EMA testine sokulmuştur. Bu yakıtla teste sokulan motor, testi zorlanmadan bitirmiştir. Mikroemülsiyon yakıt standart diesel yakıtı göre motorda daha az aşınma yapmış fakat enjektörde, emme valfinde ve silindir gömleklerinde daha büyük miktarlarda karbon ve lak oluşturmuş ve bunun yanında motor performansı test sonunda %5 düşmüştür. Alkollerin bitkisel yağlar ve standart diesel ile yapılan karışımları (bu çalışmada kullanılan 40:40:20 ve 30:40:30 diesel yakıtı/parafini alınmış soya fasulyesi yağı/etanol karışımı tamamen karıştırılabilir değildir ve yüzey aktif madde kullanılmamıştır) ile ilgili başka bir çalışmada böyle yakıtların performansının standart dieselle karşılaştırılabilir düzeyde olduğu onaylanmış fakat testlerin karbon oluşumu v.b gibi potansiyel tehlikeleri belirlemek için çok kısa olduğu sonucuna varılmıştır.

Mikroemülsiyonlarda alkoller diesel yakıtı ile karıştırmak için doymamış yağ asitleri kullanılır. Doymuş yağ asitleri bu iş için yetersizdir çünkü soğuma boyunca kristal fazlar ayrılır. N,N-dimetilamino etanol (DMAE) tatmin edici seviyede viskozite değerine sahip mikroemülsiyonlar oluşturmuştur. İki yakıt test edilmiştir. Bunlardan biri %66.7 2 numara diesel yakıtı, %16.7 %95 etanol, %12.5 soya fasulyesi asitleri, ve %4.1 DMAE (iyonik) içerir; diğeri ise %66.7 2 numara diesel yakıtı, %11.1 %95 EtOH ve %22.2 1-bütanol (iyonik olmayan) içerir. İki hibrid yakıt da gelişmiş termal verimlilik ve düşük egzoz sıcaklıkları gibi kabul edilebilir performanslar vermiştir. Is ve CO seviyeleri düşmüş fakat yanmamış hidrokarbon seviyeleri artmıştır. Deterjansız mikroemülsiyonlar iyonik olanlara göre motor performansının üstünlüğü ile ilgili bu SAE kriterleri bakımından üstündürler. Öte taraftan, mikroemülsiyonların reoloji, yoğunluk, suya tolerans ve kritik solüsyon sıcaklıkları ile ilgili kökten çalışmalar göstermiştir ki iyonik sistemlerin suya toleransları 1-bütanol sistemden daha büyüktür. Deterjansız mikroemülsiyonların görece viskoziteleri disperse haldeki su fazının hacimsel olarak yüzde oranıyla direk değişirken iyonik sistemler için görece viskoziteler teori ile tahmin edilen değerlerden büyük hacimsel olarak artan disperse su miktarı ile değişir.

Mikroemülsiyon teknolojisindeki son gelişmeler ile artık bitkisel yağ kullanılmamakta fakat diesel yakıtı kullanılmakta ve yüzey aktif maddelerin sadece

bir kısmı olarak yağlı bileşikler kullanılmaktadır. Bu emülsiyonlar genelde diesel yakıtından, sudan, bir alkolden (veya son iki bileşeni birleştirip sulu bir alkol çözeltisinden) ve yüzey aktif madde sisteminden oluşur. DMAE ve uzun-zincirli yağlı maddeyi (C₉-C₂₂) içine alan yüzey aktif maddeli böyle pek çok mikroemülsiyon patentlenmiştir. Küçük miktarda yağlı bileşik içeren bu mikroemülsiyon, suya yüksek miktarda tolerans göstermiş ve böylelikle diesel yakıtın görece yüksek miktarlarda sulu alkolle hibridleşmesini engellemiştir, ayrıca düşük sıcaklıkta kararlılık da göstermiştir. Diğer sistemler metanol ile amonyak, etanolamin, veya izo-propanolamin gibi azot baz ile kısmen nötralize edilmiş yağ asitinin yardımcı yüzey aktif madde kombinasyonlarıdır ve buna benzer bir sistemde yağ asitlerinin amonyak tuzlarının yardımcı yüzey aktif madde olarak kullanımı patentlenmiştir.

Bitkisel yağın kullanıldığı fakat standart diesel yakıtın kullanılmadığı mikroemülsiyonlar en geniş şekilde incelenen mikroemülsiyonlardır. İçeriğinde, bitkisel yağ, hafif (C₁-C₃) alkol, su, ve trialkil amin veya trialkilaminin uzun zincirli yağ bileşiğiyle reaksiyon ürününü ihtiva eden yüzey aktif madde sistemi bulunan bir mikroemülsiyon üzerine çalışılmaktadır. Yüzey aktif madde sistemine 1-bütanol eklenmesi opsiyoneldir. Başka bir patentte, mikroemülsiyon, bitkisel yağ, C₁-C₃ alkol, su ve iyonik olmayan yüzey aktif madde olarak 1-bütanolden oluşmaktadır. Bu yakıtların kabul edilebilir düzeyde viskoziteleri vardır ve motor performansları 2 numara diesel yakıtı ile kıyaslanabilir düzeydedir. Başka bir yakıt bileşimi, bitkisel yağdan, metanol veya etanolden, düz zincirli bir oktanol izomerinden, opsiyonel olarak sudan oluşur ve yine suya karşı yüksek tolerans, kabul edilebilir bir viskozite ve performans gibi 2 numara diesel yakıtı ile kıyaslanabilir özellikleri sahiptir. Başka bir paten, mikroemülsiyonların bitkisel yağlardan (tercihen kolza tohumu yağından), sudan ve yüzey aktif madde olarak alkaline sabun veya yağ asiti potasyum tuzundan oluşumundan söz eder. Başka bir mikroemülsiyon kompozisyonu yağ esterleri, sulu alkol ve küçük miktarda alkali metal sabunundan oluşur .

Mikroemülsiyonlar üzerine pek çok motor testi yapılmıştır. Rafine edilmiş alkali, 'winterize' edilmiş ayçiçek yağı (hacimsel olarak %53.3), %95 sulu etanol (hacimsel olarak %13.3) ve 1-bütanol (hacimsel olarak %33.4) içeren iyonik olmayan bir mikroemülsiyonda eksik yanma düşük yüklerde yaşanan önemli bir motor problemi olarak göze çarpmıştır. Yağlama yağı seyrelmesi ardından viskozitede anormal bir artış gözlenmiştir. Piston yüzeylerinde, segman yuvalarında ve emme supaplarında

karbon kalıntılara rastlanıldığı not edilmiştir. Buna ilaveten, enjektör iğnesi yapışması gözlemlenmiştir. Bu test edilen mikroemülsiyonun direk püskürtmeli diesel motorlarda uzun dönemli kullanımı önerilmemektedir fakat formülasyonunda yapılacak bazı modifikasyonlarla kabul edilebilir bir mikroemülsiyon üretilebilir.

Test edilen diğer iki hibrid yakıttan biri iyonik olmayan ve hacimsel olarak %53.3 soya fasulyesi yağı, %13.3 -%95 sulu etanol ve %33.4 1-bütanol içerirken diğeri iyonik ve hacimsel olarak %52.3 soya fasulyesi yağı, %17.4 -%95 sulu etanol ve %20.5 1-bütanol, %6.54 linolik asit, ve %3.27 trietilaminden oluşuyordu. Genel olarak, bu yakıtlar düşük cetan sayılarına, daha az enerji içeriklerine rağmen 2 numara diesel yakıtı kadar motor gücü üretmiş (iyonik olmayan emülsiyon) ve nerdeyse onun kadar performans göstermiştir. Hibrid yakıtların artan viskoziteleri maksimum güçte püskürtülen yakıt kütlesinde %16 artışa sebep olmuşsa da püskürtülenler 2 numara diesel yakıtı kıyasla %6 daha az enerji içermektedirler. Ayrıca termal verimlilik de %6'lık bir kazanç gözlenmiştir.

Yapılan başka bir çalışmada, normalde benzinde oktan artırıcı olarak kullanılan metil tert.-bütül eter, soyafasulyesinin veya kolza yağının etanolle karışımlarını homojenize etmek için kullanılmıştır ve herhangi bir motor testi yapılmamıştır.

Bir diğerinde ise, %5-10 su ve diesel yakıtlı palmiye yağı emülsiyonu, motor performansını ve aşınma karakteristiklerini belirlemek için bölünmüş yanma odalı diesel bir motorda geçici rejim koşullarında ve ayrıca 20 saatlik yorulma dayanımı ölçme testine sokulmuştur. Motor performansı ve yakıt tüketimi standart diesel ile karşılaştırılabilir düzeydedir. Karter yağında biriken aşınmış metal miktarı ise standart diesele göre daha düşük düzeydedir.

3.3.6. Piroliz

Piroliz (termik parçalanma) ve katalitik kraking kimyasal bağların daha küçük moleküller oluşturmak üzere kırılması prosesidir. 'Kapalı kapta piroliz' ve 'standart ASTM distilasyonu' olmak üzere bitkisel yağların pirolizi iki şekilde gerçekleştirilir.

Alkanlardan, alkenlerden ve karboksilik asitlerden oluşan, prolize uğramış damıtılmış soya fasulyesinden elde edilen yağın cetan numarası 43'tür, ve bu soya fasulyesi yağının cetan numarasını (37.9) ve ASTM tarafından belirlenmiş minimum değer olan 40 cetan numarasını aşan bir değerdir. Damıtma ürününün 38 °C'de viskozitesi 10.2 cSt'dir ve bu soyafasulyesinin asıl değeri olan 32.6 cSt'den oldukça

düşük, fakat ASTM tarafından 2 numara diesel yakıtı için belirlenen 1.9-4.1 cSt değerinden oldukça yüksektir. Bu yakıt üstünde kısa dönemli motor testleri yürütülmüştür [2].

Kızartma işleminden gelen kullanılmış pamuk tohumu yağı, 450 °C’de, katalizör olarak Na₂CO₃ kullanılarak, C₈-C₂₀ alkanlarından (%70) bunun yanında alkenlerden ve aromatiklerden oluşan prolizat vermek üzere parçalanır. Prolizatın daha düşük viskozitesi, alevlenme noktası, standart dieselden daha düşük bir akma noktası ve ona eşit bir ısı değeri vardır. Fakat prolizatın cetan sayısı standart dieselden daha düşüktür.

Kolza tohumu metil esterleri 550 ila 850 °C arasında azot seyrelticide prolize edilirler. Ana ürünler lineer 1-alkenler, düz zincirli alkenler ve doymamış metil esterlerdir. CO, CO₂, ve H₂ gaz kısmına dahildir. C₁₀-C₁₄ alkenleri ve kısa zincirli doymamış esterler optimal olarak 700 °C’de üretilirler.

Orta şiddette bir hidroproses rafine işlemi kullanılarak bitkisel yağların katalitik dönüşümü ile dieselın kaynama aralığında ve 75-100 cetan sayılarında bir ürün oluşur. Ana sıvı ürün, düz zincirli bir alkandır. Prosesin diğer ürünleri propan, su, ve CO₂’dir.

Soya fasulyesi, babassu ve bazı az kullanılan bitkisel yağlar, hidrojen basıncı altında saf kükürtle NiMo/γ - Al₂O₃ katalizörlüğünde hidrokrak edilirler. Çeşitli alkanlar, alkenler, ve alkilbenzenler gözlenir. Yağdaki oksijen, CO₂, H₂O, ve CO olarak serbest kalır. Dekarboksilasyon su ve CO₂ tarafından belirlenir. C1-4 formasyonu akrolin parçalanmasını gösterir. Doymuş ve doymamış yakıtlar arasındaki farklar gözlenmiştir. NiMo/γ - Al₂O₃ yanında NiSiO₂ katalizörü de, bitkisel yağların 10-200 bar hidrojen basınçlarında ve 623-673 °K’de hidrokrakinginde incelenmiştir . Ortaya çıkan ürün, çoğunluğu alkanlar olmak üzere bir hidrokarbon karışımıdır. Palmiye yağının, NiSO₂ veya CO üstünde 300 °C’de ve 50 barda hidrojene edilmesi, çoğunluğunu C15-17 alkanlarının oluşturduğu neredeyse renksiz bir yağ verir. Aynı işlem kolza tohumu yağına uygulanırsa %80.4 oranında C₁₇ alkanlarından oluşan yumuşak bir katı oluşur. Bir oktadekan modeli bileşiği Co/yağ katalizörlüğünde ana ürün C₁₇ alkan olmak üzere %50’lik bir dönüşüm geçirir.

Soya fasulyesinin 693 °K ve 40 bar hidrojen basıncında katalitik hidrokrakinki (Rh-Al₂O₃ katalizör) sonucu benzin ve gazyağı kaynama aralığındaki hidrokarbonlara damıtılan sıvı ürünler oluşur.

Ham ve kısmen hidrojene soya fasulyesi yağı ısı değişmesi ile katı asidik Al₂O₃ veya bazik MgO üzerinde parçalanır. Yağın doymamışlık derecesi ürün oluşumunu etkilemiştir. Kısmen hidrojene soya fasulyesi yağı daha fazla hidrokarbon verirken; ham soya fasulyesi oksijene ürünler ve ortalama moleküler ağırlığı daha düşük hidrokarbonlar vermiştir. MgO'nun parçalanmasından türemiş ürünler Al₂O₃'ten parçalanana göre daha doymamış ve daha fazla aromatik ürünler vermiştir.

3.4. Biyodiesel

Esas olarak 'Biyodiesel' teriminin kesin ve tek bir tanımı yoktur. Bu sebeple 'biyodiesel', diesel yakıtı olarak kullanılan bitkisel yağların yanı sıra bitkisel veya hayvansal yağlardan elde edilen esterler ve standart diesel bitkisel yağlar veya esterlerle olan karışımları olarak da tanımlanabilir. Fakat esterlerin diesel yakıtı olarak kullanımının artması ile 'biyodiesel' artık bitkisel veya hayvansal yağların kendisi yerine onların alkali esterleri yerine kullanılmaya başlanmıştır. ASTM standartları ile ilgili bir makalede biyodiesel, bitkisel veya hayvansal yağlardan türemiş, uzun zincirli yağ asitlerinin mono alkil esterleri olarak tanımlanmıştır [2].

Biyodiesel denilince akla ilk evvel genellikle biyodieselin %100, saf olarak kullanıldığı hal gelir. Biyodiesel karışımları BXX olarak anılır. Buradaki 'XX' temelde karışımda bulunan %XX biyodieseli göstermektedir. Örneğin B20 karışımı %20 biyodiesel, %80 diesel yakıtından oluşur. Diesel yakıt 1 numara, 2 numara veya JP8 tipinde olabilir. Bazı biyodiesel karışımları, karışımda bulunan biyodieselin miktarına bağlı olarak, ASTM D975 standartlarını sağlamayabilir. Biyodiesel karışımlarına su sızması olması durumunda dahi, karışım yapısı bozulmaz [8].

Biyodiesel ve biyodiesel karışımları sadece ASTM D 975 standardına uyan diesel yakıtların kullanıldığı diesel motorlarda kullanılmalıdır. Biyodiesel ve karışımları kesinlikle benzin motorlarında kullanılmamalıdır.

Biyodieselin yoğunluğu 0,88 kg/l, diesel ise 0.85 kg/l'dir. Biyodiesel diesel yakıtından çok az da olsa ağır olduğu için, karışım hazırlanırken biyodieselin diesel üstüne konularak karıştırılması (splash blending) çok sık rastlanılan bir karışım

oluşturma metoddudur. Bunun dışında kullanılan başka karışım oluşturma metodları da vardır.

Biyodiesel, azot veya aromatik madde içermez ve tipik olarak 15 ppm'den daha az miktarda kükürt içerir. Biyodiesel, kütleli olarak %11 oranında oksijen içerir, bu özelliği nedeniyle daha düşük ısı değere veya (enerji içeriğine) sahiptir ve karakteristik olarak daha az karbon monoksit, partikül madde, is ve hidrokarbon emisyonları üretir. Biyodieselin enerji içeriği 2 ve 1 numara diesel yakıtı kıyasla kabaca %10 daha azdır. Yakıt verimliliği ise bu yakıtlar ile aynıdır. Yakıt ekonomisi, güç ve tork değerleri ise biyodieselin veya karışımlarının ısı değerleri ile doğru orantılıdır. Örneğin, B20 kullanıldığı takdirde, güç, tork ve yakıt ekonomisi %2'den çok az miktarda azalır.

Aşağıda Tablo 3.5'te diesel ve biyodiesel yakıtlarının bazı özellikleri karşılaştırılmalı olarak verilmiştir.

Tablo 3.5 Diesel ve Biyodiesel Yakıtlarının Bazı Yakıt Özellikleri

Yakıt Özelliği	Diesel	Biyodiesel
Yakıt Standardı	ASTM D975	ASTM D 6751
Yakıt İçeriği	C10-C21 HC	C12-C22 FAME
Alt Isıl Değer, Btu/gal	131,295	117,093
Özgül Ağırlık kg/l @ 60 °F	0,85	0,88
Yoğunluk lb/gal 15 °C	7,079	7,328
Su ppm (ağırlıksal)	161	maksimum % .05
Karbon (% ağırlıksal)	87	77
Hidrojen (% ağırlıksal)	13	12
O ₂ (% ağırlıksal fark)	0	11
Kükürt (% ağırlıksal)	maksimum % .05	0,0-0,0024
Kaynama Noktası, ° C	188-343	182-338
Alevlenme Noktası, ° C	60-80	100-170
Bulanma Noktası, ° C	-15 ile 5 arası	-3 ile 12 arası
Akma Noktası, ° C	-35 ile -15 arası	-15 ile 10 arası
Cetan Sayısı	40-55	48-65
Stokiyometrik Hava/Yakıt (ağır.)	15	13,8
SLBOCLE Test Sonucu (gr)	3,600	<7,000
HFFR, mikron	685	314
Kin. Viskozite, @40 ° C	1,3-4,1 mm ² /s	1,9-6,0 mm ² /s

Biyodiesel genellikle bitkisel yağlardan üretilse de hayvansal yağlardan ve kullanılmış bitkisel yağlarından üretildiği de olur.

Biyodiesel olarak kullanım için öne çıkan hayvansal yağlardan en önemlisi donyağıdır. Donyağı yüksek miktarlarda doymuş yağ içerir ve ortam sıcaklığının üzerinde bir ergime noktası vardır. Donyağı esterlerinin (metil, etil, ve bütül) standart diesel ile karışımları bu sebeple incelenmiştir. İS emisyonları esterlerle, özellikle bütül esterler ile azalmıştır. Tork, güç, ve termal verimlilik gibi diğer özellikler her durumda standart dieselden %3'den fazla sapmamıştır. Özgül yakıt tüketimi sadece temiz esterler kullanılırsa daha yüksektir fakat 50:50 bütanol ile elde edilmiş don yağı esterinin standart dieselle olan karışımı ile yakıt tüketimi sadece %1.8 yüksek çıkmıştır. Sığır donyağı ilgili bir çalışma yürütülmüş ve ağırlıkça 1:1 oranlarında yapılan bir donyağı diesel yakıtı karışımı direk püskürtmeli ve bölünmüş yanma odalı diesel motorda kısa süreli bir teste tabii tutulmuştur. Tortular referans yağ olan pamuk tohumundan elde edilen yağın bıraktığına göre daha yumuşak fakat miktar olarak aşırı miktardadır. 200 saatlik bir EMA testi sonunda ise, tortular piston segmanı yapışmasına ve silindir aşınmasına yol açmışlardır. Bu sebeple, bitkisel yağlar gibi, hayvansal yağlar da modifiye edilmedikleri takdirde uzun dönem kullanımı için uygun değildirler [2].

Bazı araştırmacılar da metil alkolle elde edilen don yağı esterini %35 etanol ile standart dieselin viskozitesini elde etmek ve 2 numara diesel yakıtına yakın yakıt özellikleri elde etmek üzere karıştırmışlardır. 2 numara diesel yakıtı'nın (%80), metil alkolle elde edilen don yağı esterinin (%13) ve etanol (%7) ile karışımları ile yapılan çalışmalarda emisyonlar, motor gücünde önemli bir düşme olmadan, en düşük değerine düşmüştür.

Biyodiesel olarak kullanım için öne çıkan yağlardan birisi de kullanılmış bitkisel yağlardır. Bitkisel yağlar herkesin bildiği üzere besinlerde ham madde olarak ve pişirme yağı olarak da önemli oranlarda kullanılırlar. Özellikle pişirme yağı olarak kullanılması sonucu aşırı miktarda kullanılmış bitkisel yağ oluşur. Bu bitkisel yağlar, bitkisel yağlar ve yabancı materyallerin çözünme ürünlerini içerir. Bunlarla birlikte, kullanılmış bitkisel yağların analizleri göstermektedir ki kullanılmış ve kullanılmamış yağlar arasındaki farklar çok büyük değildir ve pek çok durumda basit bir ısıtma işlemi ve katı parçacıkların filtreleme ile alınması bir sonraki transesterifikasyon işlemi için kafidir. (Kullanılmış kızartma yağı metil esterinin cetan sayısı 49 olarak verilmiştir). Kullanılmış pişirme yapından elde edilmiş ester formdaki biyodiesel test edilmiş ve emisyonlarının uygun olduğu sonucu rapor

edilmiştir. Kullanılmış kanola yağı (sadece filtreleme ile saflaştırılmış) 2 numara diesel yakıtı ile karıştırılmıştır. Yakıt özellik testleri, motor performans testleri ve egzoz emisyon değerleri tatmin edici sonuçlar vermiştir. Filtrelenmiş kızartma yağı, hem asidik hem de bazik koşullar altında farklı alkollerle (metanol, 1-etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-bütanol, ve 2-ethoksietanol) transesterifikasyon edilmiştir. Baz bir katalizörle (KOH) metil ester oluşumu en iyi ürünleri vermiştir. Burada elde edilen metil, etil, ve 1-bütül laboratuvarlarda yüksek devirli diesel motorlarıyla yapılan kısa süreli testlerde iyi performans göstermişlerdir.

3.4.1. Bitkisel Yağ Esterlerinin Genel Özellikleri

Bitkisel yağların transesterifikasyon ile elde edilen esterleri ile yapılan 100 saatlik testler sonunda görülmüştür ki bitkisel yağlara göre viskoziteleri azalmış ve bitkisel yağların motor ile kullanımda rastlanılan eski sorunlar ile karşılaşılmamıştır [2].

Tablo 3.4'te bazı esterlerin yakıt özellikleri karşılaştırılmıştır. Bütün hallerde viskozite önemli miktarda düşmüş ve 2 numara diesel yakıtının viskozite değerine oldukça yaklaşılmıştır. Ayrıca cetan sayıları da geliştirilmiş artık 2 numara diesel yakıtından daha yüksek sayılara erişilmiştir.

Yakıt filtresinde probleme yol açan gam oluşumunu saymazsak soya fasulyesi yağının hem metil hem de etil esterlerinin 2 numara diesel yakıtı ile karşılaştırılması sonucu gayet iyi sonuçlara erişilmiştir. Başka bir çalışmada belirtildiğine göre kolza tohumunun ve yüksek linoleik asitli yabani safran yağının metil esteri standart diesel yakıt standardına kıyasla eşit ve daha az miktarlarda tortular oluşturmuş; fakat kolza tohumu yağı diğerine göre daha az miktarda tortu oluşturmuştur. Soya fasulyesi yağı metil ve etil esterleri 200 saatlik EMA motor testine sokulmuş ve sonuçlar 2 numara diesel yakıtı ile karşılaştırılmıştır. Soya fasulyesi esterleri ile motor performansı standart diesel yakıttan biraz farklı çıkmıştır. O çalışmada, ayrıca az bir güç düşüşü gözlenmiş, bununla birlikte esterlerin daha düşük ısı değerleri sebebiyle yakıt tüketiminde de bir artma gözlenmiştir. NO_x dışında bütün emisyonlar olumlu çıkmıştır. Motorda ve yakıt püskürtme sistemlerinde herhangi bir anormalliğe hiç bir yakıt için rastlanılmamıştır. Tortu miktarları mukayese edilebilir olmasına karşın metil ester pistonlar üzerinde daha çok karbon tortusu göstermiştir.

Direk püskürtmeli diesel motorların soya fasulyesi yağ esterleri ile belirli koşullarda çalıştırılması ile ön yanma odalı diesel motorlarda gözlenmeyen yağlama yağı seyreilmesi gözlenmiştir.

3.4.2. Yakıt Kalitesi ve Karışım Oluşturma

Standart diesel yakıtının bitkisel yağ esterleri (genellikle metil esterler) ile olan karışımları şu an biyodiesel en fazla rastlanılan halidir. En çok rastlanılan karışım %80 diesel yakıtını %20 bitkisel yağ esteri ile karıştırılması ile oluşan 'B20' karışımıdır. Bu yolla önemli miktarlarda emisyon azalması olduğunu onaylayan çok sayıda çalışma vardır.

Büyük skalalarda yapılan testlerde, örneğin B20 ile çalışan halk otobüsü filolarında herhangi bir motor problemine rastlanmamıştır. Yakıt tüketimi standart diesel kullanıldığı hale göre %2-5 arası artmıştır. Biyodiesel karışımlarının başka bir avantajı bu yöntemin basitliğidir çünkü sadece bileşenleri karıştırmak yeterlidir.

Ester karışımları kararlıdır. Örneğin %20 yer fıstığı yağı, %80 diesel yakıtı ile yapılan bir karışım oda sıcaklığında 3 ay boyunca ayrışmamıştır. Bu kararlılık aynı şekilde yer fıstığı ile diesel yakıtın %50-%50'lik başka bir karışımında da sürmüştür [2].

Bu noktada esterlerin diesel yakıtı ile karıştırılmalarının uygunluğunu göstermek açısından literatürden bir kaç örnek vermek yerinde olacaktır. Madenlerde kullanılan bölünmüş yanma odalı diesel motorlar ile yapılan emisyon deneylerinde kullanılan soya fasulyesi metil esterinin cetan numarası 54.7, viskozitesi 40 °C'de 3.05 mm²/s ve bulanma noktası -2 °C'dir. Kullanılan 2 numara diesel yakıtının cetan numarası 43.2, viskozitesi 40 °C'de 2.37 mm²/s ve bulanma noktası -21 °C'dir. %70:%30'luk bir diesel:soya fasulyesi metil esteri karışımının cetan numarası 49.1, viskozitesi 40 °C'de 2.84 mm²/s ve bulanma noktası -17 °C'dir. Karışımında %4'lük bir güç kaybı ve yakıt tüketiminde 2 numara diesel yakıtı kullanıldığı duruma göre %4'lük bir artma görülmüştür. Öte taraftan işlenmiş esterlerle yapılan çalışmalarda %9'luk bir güç kaybı ve 2 numara diesel yakıtı kullanıldığı duruma göre %13 daha fazla yakıt tüketimi görülmüştür. Hidrokarbon ve CO emisyonlarının yanı sıra pek çok materyalin miktarında düşme görülmüştür ayrıca karışımların direk püskürtmeli motorlarda kullanılması halinde NO_x miktarının arttığı pek çok çalışmada belirtilse de ön yanma odalı diesel motorun kullanıldığı bu çalışmada NO_x artmamıştır .

Ester karışımlarına kıyasla, soya fasulyesi yağı izopropil esterinin karışımı kullanıldığında bir takım düzensizlikler gözlemlenmiştir. Enjektörde tortular oluşmuştur. Bunun sebebi izopropil esterin ihtiva ettiği ve izopropilden ayrılması zor olan 5.2 mol-%monogliserite bağlanmıştır.

3.4.2.1. Doğru Karışım-B20 Kullanımının Avantajları

Biyodiesel, saf veya 1 veya 2 numara diesel yakıtı ile herhangi oranda karışım olarak kullanılabilir. Bu karışımlardan en popüler olanı %20 biyodiesel ile hazırlanan B20 karışımıdır. Bunun sebepleri şöyledir:

- B20 kullanılarak , diesele göre pahalı olan biyodieselin getirdiği maliyet artışı en aza indirilir.
- %20'lik bir karışımında NO_x'teki artış %1-4 seviyelerindedir ve bu motorlar için verilen yasal emisyon sınırlarındadır.
- Ayrıca B20 ile bile hala is, partikül, hidrokarbon, karbon monoksit, ve karbon dioksit emisyonlarında %10'nun üzerinde bir azalma elde edilmektedir.
- B20 ile filtrede tıkanma veya kalıntı oluşumu gibi sorunlar çok azdır.
- B20 ile bulanma ve akma noktalarındaki artış katkı maddesi kullanılarak kontrol edilebilir seviyelerdedir.
- Biyodiesel yüksek miktarda kullanıldığında bazı materyaller (contalar, hortumlar) üzerinde zararlı etkisi olabilir. Ancak B20 görece düşük oranda bir karışım olduğu için bu tür problemlere daha az rastlanılır.

Maliyet, emisyon, soğukta akış özellikleri ve bulunduğu yerdeki materyale daha az zarar verme gibi avantajları sebebiyle B20 kullanılması akıllıcadır.

B35 ve B100 ile emisyonda (karbon dioksit, partikül, is, hidrokarbon) önemli sayılabilecek avantajlar elde edilebilir. Yüksek oranda biyodiesel kullanılmış yakıt karışımlarda, egzozda görülen polisilik aromatik hidrokarbonlar (PAH) ve diğer toksik ve kanserojen bileşiklerde önemli azalmalar görülür. Bu karışımlar ayrıca sera gazlarını önemli ölçüde azaltır.

Tablo 3.6 B100 ve B20 kullanılması ile egzoz gazı emisyonlarındaki değişimleri vermektedir [8].

Tablo 3.6 B100 ve B20 ile Egzoz Gazı Emisyonlarındaki Değişimler

Emisyon**	B100	B20
Karbon Monoksit	-% 43.2	-% 12.6
Hidrokarbonlar	-% 56.3	-% 11.0
Partiküller	-%55.4	-% 18
Azot oksitler	% 5.8	% 1.2
Toksikler	(-% 60) – (-% 90)	(-% 12) – (-% 20)
Mutajenik Maddeler	(-% 80) – (-% 90)	-% 20
Karbondioksit*	-% 78.3	- % 20

* Yaşamsal Döngü Emisyonları

** Çeşitli ağır iş motorlarından alınan ortalama değerler

Yüksek oranda biyodiesel ile hazırlanmış yakıt karışımlarının önemli dezavantajlarından biri NO_x emisyonundaki artmadır. Yüksek oranda doymamış yapı içeren biyodiesel, doymuş yapı içerenlere göre daha fazla NO_x üretirler. Fakat daha fazla NO_x emisyonuna sebep olan tipte biyodiesellerin soğukta akış özellikleri, daha düşük NO_x emisyonu üretenlere göre daha iyidir. Bu sebeple yaz ve kış olmak üzere iki tip biyodiesel karışımı kullanılması başlangıçta düşünülse de şu anki strateji bu değildir. Şu anki strateji daha çok katkı maddeleri ile ilgilidir. Örneğin B20 karışımında hacimsel olarak %1 oranında kullanılacak DTBP (ditertiary butyl peroxide) ile NO_x bakımından nötr bir yakıt elde edinilebilir.

Yüksek oranda biyodieselin katıldığı karışımların kullanımı çevre hassasiyeti bakımından da oldukça önemlidir. Çünkü bu yakıtların biyolojik olarak bozunabilirliği oldukça yüksektir ve dieselin toksikliğini azaltır. Bu sebeple B100 ticari filolarda, deniz taşıtlarında, ve madencilikte kullanılabilir. Fakat bu seferde çözünürlük ve soğuk havada akış özelliklerinden dolayı ek önlemler alınması gerekmektedir.

4. BİYODİESEL ÜRETİMİ

Bitkisel ve hayvansal yağlardan kimyasal yolla biyodiesel elde etmek için üç temel yol vardır [9]:

- Yağların baz katalizör ile transesterifikasyonu
- Yağın direk asit katalizörlüğünde transesterifikasyonu
- Yağın, önce yağ asitlerine sonra biyodiesele dönüşümü

Bitkisel yağlardan transesterifikasyon reaksiyonu (alkoliz) ile biyodiesel elde edilmesi reaksiyonunda yağ, monohidrik bir alkolle (etanol, metanol), katalizör (asidik, bazik katalizörler ile enzimler) varlığında ana ürün olarak yağ asiti esterleri ve gliserin vererek esterleşir. Ayrıca esterleşme reaksiyonunda yan ürün olarak di- ve monogliseritler, reaktan fazlası ve serbest yağ asitleri oluşur. Biyodiesel üretiminde bitkisel yağ olarak kolza, ayçiçek, soya ve kullanılmış kızartma yağları, alkol olarak metanol, katalizör olarak alkali katalizörler (sodyum veya potasyum hidroksit) tercih edilmektedir. Üretim teknolojisinde zorluk bulunmamaktadır. Üretimdeki en önemli nokta biyodieselin saflık derecesidir. Bu nedenle rafinerizasyon aşaması önem kazanmaktadır. Biyodiesel %99 değeri üzerinde saf üretilmelidir [3].

Biyodiesel üretiminde kullanılması düşünülen yağlar, içerdikleri serbest yağ asiti (FFA) miktarına göre şu şekilde sınıflandırılabilir [10]:

- Soya ya da rafine edilmiş kanola yağı gibi rafine yağlar ($FFA < \%1.5$)
- Düşük serbest yağ asitli sarı gres yağları ve hayvansal yağlar ($FFA < \%4$)
- Yüksek serbest yağ asitli gres yağları ve hayvansal yağlar ($FFA < \%20$) .

Bu sayılanların dışında biyodiesel üretimi için başka aday yağlar veya kaynaklar da vardır ancak bunların serbest yağ asiti miktarı %50'nin üzerinde olabilmektedir. Bu itibarla bunların biyodiesel üretiminde kullanılabilmeleri için teknolojik olarak daha ileri tekniklerin geliştirilmesi gerekmektedir .

Ticari biyodiesel üretim teknolojileri ise şu şekilde gruplanabilir:

- Rafine yağların baz katalizörlüğünde transesterifikasyonu
- Düşük serbest yağ asitli gres ve hayvansal yağların baz katalizörlüğünde transesterifikasyonu
- Düşük veya yüksek serbest yağ asitli greslerin ve hayvansal yağların, asit esterifikasyonunu takiben transesterifikasyonu.

Bütün bu teknolojilerin temel amacı biyodiesel için belirtilmiş olan ASTM D 6751 spesifikasyonunda belirtilen şartları sağlamaktır. Burada kilit nokta, alkolün, katalizörün, suyun, sabunun, gliserinin ve reaksiyona girmemiş veya kısmen girmiş trigliseritlerin ve serbest yağ asitlerinin ayrıştırılabilmeleridir. Burada yapılacak bir hata metil esterin, yakıtla ilgili verilmiş olan spesifikasyondaki bir ya da bir kaç standartı sağlayamamasına neden olur.

Halen endüstride kullanılan pek çok metil ester ürünü vardır. Fakat bunların pek çoğu biyodiesel için verilen spesifikasyonu sağlayamazlar. Genellikle bu esterlerin ortak problemi, viskoziteyi, bulanma ve akma noktalarını yükselten, ürün ayrışmasına ve motorda zarara sebep olan yüksek seviyelerde reaksiyona girmemiş veya kısmen girmiş trigliseritler ve gliserinlerdir. Sadece ASTM D 6751 ile belirtilmiş şartları sağlayan metil esterler biyodiesel olarak sayılabilir.

Rafine yağların baz katalizörlüğünde transesterifikasyonu işleminde alınan verim %99.9 mertebelerine erişir. Ürün olarak, fazla metanol, baz katalizör, ve gliserini aldıktan son derece kaliteli bir yakıt elde edilir .

Reaksiyonun temel kimyası, her molekül trigliserit (bitkisel veya hayvansal yağ gibi) için 3 molekül metanol (veya diğer tip alkoller) gerektirir (kabaca söylemek gerekirse yağ miktarının kütleli olarak %10'u civarında metanol gerekir). Buna bağlı olarak gerekli katalizör kütlesi ise, gerekli metanolün %10'u civarındadır. Gliserin, prosesin ana yan ürünüdür. Reaksiyon için gerekli madde miktarları ve sonuçta çıkan ürün miktarları şu şekildedir:

Girişte Kullanılan Madde Miktarları

Rafine Yağ: 1000 kg

Metanol : 107 kg

KOH %88 : 10 kg

Asit (sülfürik, asetik, HCL) : 8 kg

Su: 17 kg

Elektrik :20 kWh

Çıkışta Alınan Ürünler

Biyodiesel : 1000 kg

Gliserin (%88) : 125 kg

Gübre: 23 kg

Yan Ürün Kimyasalları : 0

Serbest yağ asitlerinin küçük bir miktarı (%1.5'den az) sabuna dönüşür. Bu sabunlar ya gliserinle ya da ham yağın rafine işlemi sırasında yok edilir. Diğer kullanılan baz katalizörler sodyum hidroksit veya sodyum peroksit içerirler. Sodyum katalizörler yan ürün olarak gübre üretmezler. Kullanılan asit ise yan ürün olan gliserindeki emülsifikasyonları parçalayıp, kısmi proses ve baz katalizörü nötrleştirmek için kullanılır.

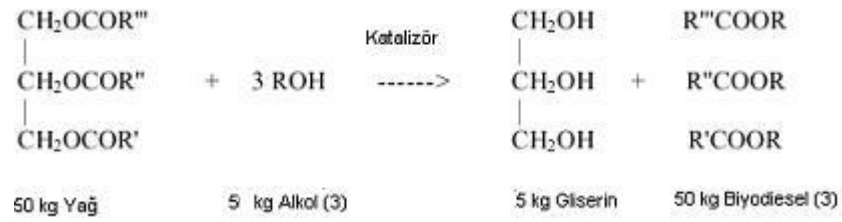
Bu temel teknolojiye çeşitli değişikliklere gidilebilir. Alkalın olmayan katalizörler gibi farklı katalizörler kullanılabilir. İzopropil veya bütül alkol metanolün yerine kullanılabilir, fakat reaksiyon zamanı yavaşlar ve ek işlemler gerektirecek düşük kalitede ürün elde edilebilir. Elde imkanlara bağlı olarak çeşitli derecelerde gliserin üretilebilir. Ham gliserin genelde daha büyük imkanlara sahip olan yerlere rafine edilmek üzere gönderilir. Genellikle transesterifikasyon işlemi standart atmosferde ve 60 °C'de yapılır. Fakat özellikle metanolün süper kritik oranlarda bulunduğu hallerde bu şartların dışında, daha yüksek sıcaklıklarda bu işlem yapılabilir. Damıtma bazen kalite kontrol için yapılır fakat her zaman gereklidir.

Düşük serbest yağ asitlerini kullanarak baz katalizörlüğünde transesterifikasyon yapmak yukarda bahsedilen teknolojinin bir başka çeşididir. Tipik olarak, küçük miktarda baz katalizör serbest yağ asitleri ile reaksiyona girmek ve sabun oluşturmak üzere eklenir. Sabunlar yok edilir, ve transesterifikasyon işlemine devam edilir.

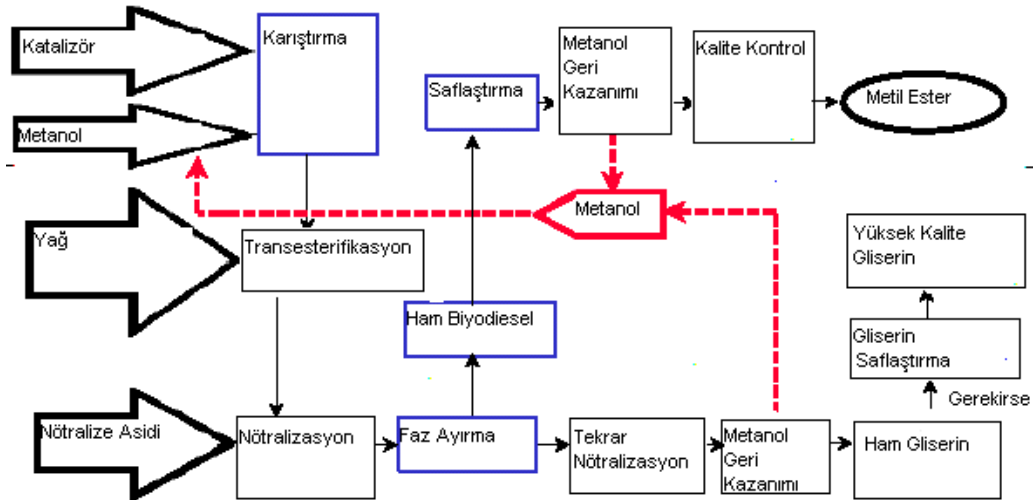
Bugün biyodieselin çoğu baz katalizörlüğünde reaksiyonlarla üretilir. Bunun çeşitli sebepleri vardır [9]. Bunlar:

- Reaksiyon düşük ısı ve basınçta gerçekleşir
- Daha kısa zamanda %98'e varan bir ürün dönüşümü sağlanır
- Ara bileşikler olmadan biyodiesele direk dönüşümü sağlar
- İşlemin uygulanması kolaydır, temini zor materyaller gerektirmez.

Baz katalizörle biyodiesel üretimin sırasında gerçekleşen kimyasal reaksiyon aşağıda verilmiştir. Yüz pound bitkisel veya hayvansal yağ, 5 kg kısa zincirli bir alkolle katalizör varlığında, 5 kg gliserin ve 50 kg biyodiesel vermek üzere reaksiyona girer. 'ROH' ile belirtilen kısa zincirli alkol (genellikle metanol, bazen etanol olabilir) dönüşümün çabuk olması için gereğinden fazla kullanılabilir. Metanol ile henüz karıştırılmış katalizör, genellikle sodyum veya potasyum hidroksittir. R', R'' ve R''', büyük oranda palmitik, stearik, oleik, ve linoleik asit olan ve bitkisel veya hayvansal yağ ile ilişkili yağ asitini gösterir. Sonraki şemada ise basit bir üretim akış şeması verilmektedir.



Şekil 4.1 Biyodiesel Oluşum Reaksiyonu



Şekil 4.2 Biyodiesel Üretimi

Biyodieselin baz katalizör ile üretimi genellikle aşağıdaki adımların takibi ile olur:

Alkol ve Katalizörün Karıştırılması: Katalizör tipik olarak sodyum hidroksit veya potasyum hidroksittir. Standart bir karıştırıcı kullanılarak alkol içinde çözülür.

Reaksiyon: Alkol / katalizör karışımı kapalı bir reaksiyon kazanının içine konur ve bitkisel ya da hayvansal yağ eklenir. Bundan sonra sistem alkol kaybını önlemek için tamamen kapalı durumdadır. Reaksiyon karışımı, reaksiyonun oluşumunu sağlamak reaksiyonu hızlandırmak için alkolün kaynama noktasının (160 °F civarında) hemen üzerinde tutulur. Tavsiye edilen reaksiyon süresi 1 ile 8 saat arası değişir ve bazı sistemler reaksiyonun oda sıcaklığında gerçekleştirilmesini tavsiye ederler. Gereğinden fazla alkol, bitkisel ya da hayvansal yağların, estere dönüşümünün tam anlamı ile sağlanabilmesi açısından kullanılır.

Reaksiyona giren bitkisel ya da hayvansal yağdaki su ve serbest yağ asiti miktarının dikkatle izlenmesi gerekmektedir. Eğer serbest asit veya su seviyesi çok yüksek olur ise bu sabun oluşumu ve gliserinin yan ürün olarak ayrıştırılamaması gibi sorunlara yol açabilir.

Ayrıştırma: Reaksiyon tamamladığında gliserin ve biyodiesel olmak üzere iki ana ürün vardır. Her ikisi de bünyelerinde reaksiyon sırasında kullanılmış, gereğinden fazla alkol içerirler. Reaksiyona girmiş karışım eğer gerekirse bu adımda nötralize edilir. Gliserin fazı, biyodiesel fazına kıyasla çok daha yoğun olduğu için gliserin yer çekimi etkisi ile kazanın dibine çöker. Bazı durumlarda bu iki materyali daha hızlı ayırabilmek için santrifüj kullanılır.

Alkolün Geri Kazanımı: Gliserin ve biyodiesel fazları ayrıştırıldığında, her fazdaki fazla alkol, flash buharlaştırma veya damıtma işlemi ile alınır. Başka sitemlerde, alkol alınır ve karışım gliserin ve ester ayrıştırılmadan nötralize edilir. Her iki durumda da, alkol, damıtma ekipmanı kullanılarak geri kazanılır ve tekrar kullanılır. Alkolün içine su kaçmamasına dikkat edilmelidir.

Gliserinin Nötralizasyonu: İşlem sonucu yan ürün olarak ortaya çıkan gliserin, kullanılmamış katalizör ve sabun içerir. Bunlar asit yardımı ile nötralize edilirler ve depoya ham gliserin olarak gönderilirler. Bazı durumlarda, bu faz sırasında oluşan tuz, gübre olarak kullanım için geri kazanılır. Çoğu durumda, tuz gliserinde bırakılır. Su ve alkol alınır ve bu sayede ham gliserin olarak satılmaya hazır %80-88 saflığında

gliserin üretilir. İleri seviyede işlemlerde, gliserin %99 veya daha yüksek saflığa gelinceye değin damıtılır ve kozmetik veya ilaç sektörüne satılır.

Metil Esterin Yıkanması: Gliserin ayrıştırıldıktan sonra, biyodiesel, sıcak suyla bünyesindeki kalan katalizör veya sabunlardan arındırılmak üzere dikkatli bir şekilde yıkanır, kurutulur ve depoya yollanır. Bazı proseslerde, bu adım önemsizdir. Bu normal olarak temiz, amber sarısı renginde ve petrodieseale yakın viskozitede sıvıyı elde ettiğimiz prosesin sonudur. Bazı sistemlerde, renksiz bir biyodiesel elde etmek amacıyla ek bir adım daha işlenir ve küçük miktarlardaki renkli parçaları yok etmek için biyodiesel damıtılır.

Ürün Kalitesi: Ticari yakıt olarak kullanılmazdan önce, elde edilen biyodiesel çok iyi bir şekilde analiz edilip, incelenmelidir.

Biyodiesel üretiminde, yakıtın diesel motorlarda sorunsuz olarak çalışabilmesi için dikkat edilecek en önemli hususlar şunlardır:

- Tam bir reaksiyon
- Gliserinin yok edilmesi
- Katalizörün yok edilmesi
- Alkolün yok edilmesi
- Serbest yağ asitlerinin ortamda olmaması

Bu parametreler ayrıca ASTM D 6751 standardı ile de tanımlanmıştır. Bu standart, saf biyodieselin (B100) saf yakıt olarak kullanılmadan önce veya petrodiesel ile karıştırılmadan önce sağlaması gereken parametreleri belirtir.

Aşağıda Tablo 4.1’de B100 için yayınlanan ASTM D 6751 spesifikasyonu verilmektedir.

Tablo 4.1 Biyodiesel-B100 ASTM D 6751 Spesifikasyonu

Özellik	ASTM Metod	Limit	Birimler
Alevlenme Noktası	D93	130.0 min.	Derece C
Su&Tortu	D2709	0.050 maks.	% vol.
Kinematik Viskozite, 40 C	D445	1.9-6.0	mm ² /sn
Kükürtlü Kül	D874	0.020 maks.	% Kütle

Kükürt	D5453	0.05 maks.	% Kütle
Bakır Korozyonu	D130	No.3 maks.	
Cetan Sayısı	D613	47 min.	
Bulanma Noktası	D2500		Derece C
Kalıntı Karbon, %100 Örnek	D4530	0.050 maks.	% Kütle
Asit Sayısı	D664	0.80 maks.	mg KOH/m
Fosfor Oranı	D4951	0.001 maks.	% Kütle
Damıtma Sıcaklığı	D 1160	360 maks.	Derece C
Serbest Gliserin	D6584	0.020 maks.	% Kütle
Toplam Gliserin	D6584	0.240 maks.	% Kütle

Yüksek serbest yağ asitli hammaddelerle yapılan bir başka çalışma olan asit esterifikasyonunu takiben transesterifikasyon incelenecek son teknolojidir. Serbest yağ asitleri metanolla (1:1 oranında) sülfürik asit gibi asit katalizörler ile metil ester oluşturmak üzere reaksiyona girer. Burada ürün yüzdesi %96 civarlarındadır bu demek oluyor ki ham madde tarafında geride kalan % 4 civarındaki serbest yağ asiti, baz katalizörle sabun oluşturmak üzere reaksiyona girecektir. Bazen köpüklendirme kontrol prosesi eğer sabun transesterifikasyondan önce yok edilmedi ise gerekebilir. Prosesin geri kalanı yukarıda anlatıldığı gibidir. Orijinal hammaddedeki serbest yağ asiti miktarına ve üretilen yan ürün miktarına bağlı olarak son ürün yüzdesi %99'ları geçebilir.

4.1. Biyodiesel Spesifikasyonunun Değerlendirilmesi

- Alevlenme noktası önemli bir ölçüdür ve spesifikasyonun bir parçası olarak kalmalıdır. Çünkü yakıtı kullananların emniyetini sağlar ve yakıtın kalitesinin bir ölçüsüdür. Yüksek alevlenme noktası metil esterin iyi şekilde yıkandığının kalan alkolü iyi bir şekilde yok edildiğinin bir ölçüsüdür [10].
- Su ve tortu, yakıt kalitesini ölçmenin başka bir yoludur ve spesifikasyonda kalmalıdır. Yüksek değerler, yakıtın temizliği hakkında şüpheye düşmemize sebep olur ve yakıtın filtre boyunca ve diğer komponentler boyunca akışı sırasında problemlere sebep olabilir.

- Karbon birikmesi, yakıtın motorda karbon tortusu oluşturma eğiliminin belirleyicisidir. Her ne kadar örneğin soya yağından elde edilen biyodieselle elde edilen karbon birikmesi standart diesel için verilen D 975 spesifikasyonunda belirtilenin yedide biri oranında olsa da bu konuda daha çok çalışma yapılması gerekmektedir.
- Sülfatlı kül miktarı yağlardan ve katkı maddelerinden gelen atışkılarının bir ölçüsüdür. Sülfatlı kül, örnek karbonize edildikten, sülfürik asite tabi olduktan ve sabit bir ağırlığa ısıtıldıktan sonra kalan artık kısımdır. Tipik olarak, yeni yağlarda var olan ve baryum, kalsiyum, magnezyum, çinko, potasyum, sodyum gibi katkı maddeleri içeren, bilinen metalin konsantrasyonunu belirlemek için kullanılır. ASTM, katkı maddesi içermeyen yağlama yağları için D 874 yerine D 482 şartnamesinin kullanılmasını önermektedir. Biyodiesel üretimi sodyum, potasyum ve diğer metalik katalizörleri kullanır; bu sebeple bu veya D 482 spesifikasyonda kalmalıdır.
- Kinematik viskozite biyodieselin akış özelliklerinin en önemli ölçüsüdür. Çünkü yüksek viskozite püskürtülen yakıtın kötü atomizasyonu ve motorda oluşabilecek tortularla yakından ilgilidir ve bu sebeple spesifikasyonda bulunmalıdır. Spesifikasyonda belirtilen değer hem yakıtın iyi bir işlemde geçtiğinin hem de kabul edilebilir bir viskozite değerine sahip olduğunun bir ölçüsüdür.
- Kükürt, yakıttaki kükürtün bir ölçüsüdür. Özellikle ham madde olarak yüksek serbest yağ asiti kullanmak için katalizör olarak kükürt kullanılan işlemlerde bu değer göz önüne alınmalıdır.
- Cetan sayısı, yakıtın tutuşma gecikmesinin bir ölçüdür bu sebeple yakıt kalitesini belirlemede kullanılacak önemli kriterlerden biridir. Genellikle biyodieselin cetan sayısı pek çok deneyin de gösterdiği üzere standart diesel gösterdiği değerlerin üzerindedir. Bu sebeple spesifikasyonda bulunmalıdır.
- Bulanma noktası, yakıtın akış özelliklerindeki potansiyel problemleri belirlemede kullanılan üç sıcaklıktan biridir (diğerleri akma ve soğukta filtre tıkanma noktalarıdır) ve bu sebeple spesifikasyonda bulunmalıdır.
- Bakır korozyonu, yakıtın çeşitli metaller üzerinde korozyon özelliğini belirtir. Biyodiesel ile yapılan tüm deneylerde yakıt, minimum korozyon göstermiştir.

- Asit sayısı, yakıttaki asidik veya bazik bileşenlerin bir ölçüsüdür. Ayrıca proses ve temizleme kalitesi hakkında da aynı şekilde iyi bir belirteç olduğu için spesifikasyonda bulunması önemlidir.
- Serbest ve toplam gliserin yakıtın temizliğini ve reaksiyonun tamamlanma derecesini belirten iyi bir belirteçtir. Bu sebeple spesifikasyonda kalmalıdır.

4.2. Transesterifikasyon Ürünlerinin Analizi

Transesterifikasyon da dahil olmak üzere pek çok kimyasal reaksiyon nadiren tam olarak biter. Bu sebeple, transesterifikasyon sonucu elde edilen ürün olan ‘biyodiesel’ başka materyaller de içerir. Bunlar arasında reaksiyona girmemiş trigliseritler ve artan alkolün yanı sıra kısmen reaksiyona girmiş mono ve digliseritler ve yan ürün olarak gliserolü sayabiliriz [2].

Transesterifikasyona girmiş bitkisel yağlardan elde edilen yağ etkiyen değişkenleri inceleyen çalışmalarda da kullanılan gliserit karışımları ince tabaka kromatografisi (TLC-thin layer chromatography) ve alev iyonizasyon tespiti (FID-flame ionization detection) ile analiz edilir. Reaksiyon karışımlarının kapiler GC ile analizi ile esterler, trigliseritler, digliseritler ve monogliseritler tek seferde belirlenir. Serbest gliserol transesterifikasyona girmiş bitkisel yağda belirlenir. Bitkisel yağlarda ve çeşitli gliseritlerde minör bir komponent olan steroller için esterlerin analizinin yanı sıra, son zamanlarda GC metodu gliserol analizini de tek seferde yapabilecek şekilde geliştirilmiştir. Literatürdeki pek çok yayınca da onaylandığı gibi gliserit ve gliserolün hidroksi grubu N-methyl-N-trimethylsilyltrifluoroacetamitli sillilasyonla türetilmiştir. Metanol ve gliserolün simultane analizi de yakın zamanda rapor edilecektir.

GC yöntemini trigliseritlerin metil esterlerine dönüşümünü belirlemek için kullanan bazı bilim adamları, TLC/FID yöntemi ile belirlenen yapısal gliserol miktarı ile GC yöntemiyle belirlenen asil dönüşümü ile belirlenen asil dönüşümü arasında bir korelasyon verirler. Gliserol, yüksek performanslı sıvı kromatografisi (high performance liquid chromatography-HPLC) denilen ve refraktometreye kıyasla daha hassas yöntem olan ve ayrıca GC için uygun olmayan küçük miktarlardaki gliserolün tespitinde kullanılan darbeli amperometrik tespit (pulsed amperometric detection) metodunu kullanan yöntemle de tespit edilebilir

Son zamanlarda sözü edilmeye başlanılan ve GC yöntemiyle elde edilen sonuçlarla çelişmeyen, ve metil ester içeriğini viskozite ölçümünü baz alarak yapan alternatif bir yöntemde vardır. Bu yöntem GC'ye kıyasla daha hızlıdır ve bu sebeple özellikle proses kontrolü için uygundur.

4.3. Biyodiesel Üretimi ve Problemleri

Özet olarak biyodiesel üretiminde karşılaşılan temel sorunlar ve çözümleri şöyledir [10]:

1) Serbest yağ asitleri ve diğer bileşikler transesterifikasyon işlemine karışır ve baz ile sabun oluşturmak üzere reaksiyona girer. Kaybolan bazın yerine yeni baz sağlamak ve prosesin istenilen zamanda bitirilmesini sağlar. Fakat bu proses maliyetini artırır. Bunun yanında baz ve serbest yağ asitinin reaksiyonu sırasında su oluşur ve bu transesterifikasyon işlemine bulaşır. Buna çözüm olarak:

- Serbest yağ asitlerini yok etmek için bir ön proses yapılabilir. Bu sebeple belki maliyet artabilir fakat elde edilen ürün verimi bu maliyeti kompanse edebilir. Özellikle yüksek serbest yağ asitli yağlarda bu yöntem izlenmelidir.
- Fiziksel veya kimyasal olarak ayrıştırma yapılabilir. Bu, yine maliyeti, serbest yağ asit başka bir yerde kullanılmazsa veya satılamazsa artırabilir.
- En sonda yapılacak yeterli miktarda proses ile biyodiesel için zararlı farz edilen bileşenlerin yok edilmesi sağlanabilir. Örneğin, ek bir yıkama, ilk safhalarda var olan toplam gliserin miktarını düşürmüştür.

2) Prosesin her safhasının tamamlandığından emin olmak için yeterli test yapılması gereklidir.

5. BİYODİESEL EMİSYONLARI

Biyodiesel, emisyonları bakımından standart diesele pek çok bakımdan üstünlük sağlamaktadır. Ayrıca biyodiesel oldukça sıkı emisyon protokollerinin olduğu Amerika Birleşik Devletleri'nde, emisyon sonuçları ve insan sağlığına olası etkileri eksiksiz olarak yayınlanmış ve Birleşik Devletler Çevre Koruma Ajansı'na (U.S. Environmental Protection Agency-EPA) gönderilmiş ilk ve tek alternatif yakıttır. Sonuçlar şu şekildedir [11]:

Tablo 5.1 Biyodiesel Egzoz Emisyon Değerlerinin Diesel ile Karşılaştırılması

Emisyon Tipi	B100	B20
Regüle Edilmiş		
Toplam Yanmamış Hidrokarbonlar	- % 67	- % 20
CO	- % 48	- % 12
Partikül Madde	- % 47	- % 12
NO _x	+ % 10	+ % 2
Regüle Edilmemiş		
Sülfat	- % 100	- % 20
PAH	- % 80	- % 13
NPAH	- % 90	- % 50

Bu tablodaki sonuçlara göre:

- Kükürt emisyonları, saf biyodiesel kullanımıyla nerdeyse tamamen yok edilmektedirler. Kükürt oksitlerin ve sülfatların (asit yağmurlarının ana bileşeni) egzoz emisyonları, standart diesele kıyasla, biyodiesel kullanımı ile önemli miktarda yok edilmektedirler.

Testler göstermiştir ki, biyodieselin, diesel motorlarda kullanımı ile yanmamış hidrokarbon, karbon monoksit, ve partikül madde miktarında önemli düşüşler elde edilmiştir. Azot oksitlerin emisyonları aynı veya biraz artmıştır. Buna göre:

- Karbon monoksitin (zehirli bir gaz) egzoz emisyonları, biyodiesel kullanımı ile diesel kullanımına kıyasla %47 oranında azalmıştır.
- Partikül maddeleri solumak insan sağlığı için son derece zararlıdır. Biyodiesel kullanımı ile diesel kullanımına kıyasla, partikül madde miktarında %47 oranında bir azalma görülmüştür.
- Biyodiesel kullanımı ile toplam hidrokarbon (yerel olarak sis ve ozon oluşumuna katkı yapan faktörlerden biri) miktarı, diesel kullanılması ile ortaya çıkan miktardan %67 daha düşüktür.
- NO_x emisyonları (yerel olarak sis ve ozon oluşumuna katkı yapan faktörlerden biri), biyodiesel kullanımı ile motor tipine ve test prosedürüne bağlı olarak azalır veya artar. Fakat, biyodieselin kükürt içermemesi standart diesel ile kullanılamayan NO_x kontrol tekniklerinin biyodiesel ile kullanılabilmesini sağlar. Bu sebeple biyodieselin NO_x emisyonu efektif bir şekilde kontrol ve yok edilebilir.

Biyodiesel kullanımı ile, kanser oluşumuna sebep olan PAH ve nPAH (nitratlı PAH) emisyonlarında da ciddi azalmalar görülmüştür. PAH emisyonları %75 ile %85 oranında azalmıştır, bunlardan kabaca %50'lik bir azalmanın olduğu benzo(a)anthracene bir istisnadır. Hedeflenen nPAH bileşiklerinden 2-nitroflüoren ve 1-nitropiren ile %90'lara varan oranlarda emisyonda azalmalar görülmüştür, diğerlerinde de aynı şekilde emisyonlar oldukça aşağı seviyelere çekilmiştir.

Biyodiesel ilgili yapılan başka çalışmalarda da tam bu sonuçlar elde edilememesine rağmen, bunlarla çelişmeyen başka sonuçlar alınmıştır. Aşağıda verilen tablo böyle bir çalışmanın ürünüdür. Tabloda yine, diesel yerine B100 ve B20 kullanılması halinde emisyonda sağlanacak azalmalar verilmektedir. Saf biyodiesel veya biyodieselin diesel ile karışımının kullanımı ile CO, PM, HF, SO_x, ve CH₄ emisyonlarında azalma, NO_x, HCl ve HC emisyonlarında ise artma görülmektedir. Ayrıca biyodiesel, biyolojik karbon döngüsünü hızlandırırken, sera etkisini artırıcı yönde etki yapmaz [3].

Tablo 5.2'den görüldüğü üzere, HCl ve HF emisyonları diesel ve biyodiesel için oldukça düşük seviyede ve kömürün yarattığı emisyonlardan çok daha düşük değerde olup, çevre için asit tehlikesi oluşturmazlar. Biyodieselin HC emisyonu, dieselinkinden yüksektir. Bu değer, biyodieselin üretim süreç aşamalarından (yağlı

tohumun ziraatı ve işlenmesi) kaynaklanmaktadır. Ancak biyodiesel, dieselden daha düşük HC egzoz gazı emisyonu vermektedir. Egzoz gazı emisyonu yönünden incelendiğinde CO, HC, SO_x, PM emisyonlarının dieselden daha az, NO_x emisyonlarının ise fazla olduğu görülmektedir. NO_x emisyonu katalitik konvertör kullanımı gibi ilerde bahsedilecek yollarla azaltılabilir.

Tablo 5.2 Biyodieselin Yaşamsal Döngü Emisyon Değerlerinin Diesel ile Karşılaştırılması

Emisyonlar	B20	B100
CO:Karbonmonoksit	- % 6.90	- % 34.50
PM: Partikül Madde	- % 6.48	- % 32.41
HF: Hidroflorik Asit	- % 3.10	- % 15.51
SO _x :Kükürt Oksitler	- % 1.61	- % 8.03
CH ₄ : Metan	- % 0.51	- % 2.57
NO _x : Azot Oksitler	% 2.67	% 13.35
HCl: Hidroklorik Asit	% 2.71	% 13.54
HC: Hidrokarbonlar	% 7.19	% 35.96

Amerika’da (National Center for Agricultural Utilization Research, Agricultural Research Service, U.S Department of Agriculture) Gerhard Knothe, Robert O. Dunn ve Marvin O. Bagby tarafından yapılan başka bir çalışmada da benzer sonuçlar elde edilmiştir. Örneğin soya yağı etil ve metil esteri ile yapılan bu çalışmada elde edilen sonuçlara göre CO ve hidrokarbonlar azalmış fakat NO_x her defasında daha yüksek seviyelerde görülmüştür. Egzoz gazı sıcaklıklarındaki farklılıklar NO_x seviyesindeki farklılıklar ile ilişkilendirilmiştir. Buna benzer sonuçlar kolza tohumu yağı metil esteri ile yapılan çalışmalarla da elde edilmiştir. NO_x emisyonları bir miktar artmış, hidrokarbon, CO, partikül ve PAH emisyonları diesele benzer seviyelerde görülmüştür. Yukarda da bahsedildiği gibi, esterler, bitkisel yağlara göre daha az aldehit yayarlar. Rafine edilmemiş kolza tohumu yağı metil esteri rafine edilmişe göre biraz daha fazla aldehit yayarken tersi bir durum PAH emisyonunda görülmüştür. Kolza tohumu yağı metil esteri yakıt olarak kullanıldığında, artan akrolin ve formaldehite bağlı olarak keton ve aldehit emisyonlarında %31’lik bir artış, hidrokarbon ve PAH emisyonunda ciddi bir azalma , NO_x emisyonunda az bir artış görülmüştür, CO emisyonunda ise hemen hemen bir değişme olmamıştır.

Ayçiçek yağı etil esterinin PAH emisyonu değeri üzerine yapılan çalışmalarda, kullanılan motorun etkisi de hesaba katılarak elde edilen sonuçlarda, PAH emisyon değeri diesel ile ilgili bitkisel yağın verdiği değer arasında çıkmıştır. PAH'daki bu azalma, kolza tohumu yağı metil esteri kullanımı ile parçacıkların ters hareketinin azalması ile ilişkilendirilebilir. NO_x dışında diğer emisyonlarda görülen bu azalma daha sonraki çalışmalarca da teyit edilmiştir. Direk püskürtmeli bir diesel motorda ayçiçek yağı metil esteri 75:25 oranında bir ayçiçek yağı diesel karışımına göre hemen hemen eşit miktarda hidrokarbon emisyonu yaratmış fakat daha düşük miktarda bir is yaratmıştır. Bununla birlikte özellikle madencilik endüstrisinde büyük bir problem olan emisyon sorununu azaltmak için soy metil esterle birlikte motorda bir diesel oksidasyon katalizörünün (diesel oksidation catalyst-DOC) kullanılması tavsiye edilmiştir. Son olarak bu çalışmada soy metil esterlerin motor parametrelerine diesel yakıtı göre daha duyarlı oldukları gözlenmiştir [2].

Yine Amerika'da Mayıs 2003'te C.Lindhjem and A.Pollack tarafından yapılan başka bir çalışmada biyodieselin gerek saf gerekse karışım olarak, otobüslerde ve çeşitli iş makinalarında bulunan çeşitli motor tiplerinde kullanıldıkları zaman elde edilen emisyon sonuçları incelenmiştir. İncelenen motor tipleri 2 ve 4 stroklu olmak üzere 1991'den önceki yıllara, 1991-1993 yılları arasına 1994'e ve sonrasına aittir. Sonuçlar Tablo 5.3'de verilmiştir [12].

Tablo 5.3 Biyodiesel ve Biyodiesel/Diesel Karışımlarıyla Çeşitli Motor Tiplerinde Elde Edilen Emisyon Değerleri

Motor Tipi/Senesi	Yakıt Çifti	Motor lar	NO _x	PM	CO	THC	THC+PM
2 Strok <1991	D-2/ B-20	6	% 3.2	-% 1.8	-% 13.9	-% 20.9	-% 14.8
2 Strok 1991 +	D-2/ B-20	2	% 3.9	-% 17.8	-% 12	-% 17.5	-% 17.6
4 Strok <1991	D-2/ B-20	3	% 2.9	-% 15.7	-% 13.6	-% 12.2	-% 13.5
4 Strok 1991-3	D-2/ B-20	4	-% 0.9	-% 15.7	-% 12	-% 2.8	-% 12.0
4 Strok 1994 +	D-2/ B-20	5	% 2.8	-% 9.8	-% 15.2	-% 24	-% 19.2
Toplam Ortalama	D-2/ B-20	20	% 2.5	-% 9.0	-% 13.3	-% 18.2	-% 15.1
2 Strok 1991 +	D-2/ B-100	1	% 19.6	-% 33	-% 542.4	-% 72.7	-% 59.2
4 Strok 1991-3	D-2/ B-100	2	% 13.2	-% 68.3	-% 41.8	-% 38.7	-% 58.8
4 Strok 1994 +	D-2/ B-100	5	% 9.9	-% 36.6	-% 41.5	-% 76.3	-% 62.8
Toplam Ortalama	D-2/ B-100	8	% 11.8	-% 51	-% 42	-% 69.7	-% 61.5

Yine L. G. Schumacher, D. Fosseen, W. Goetz, S.C Borgelt, W. G. Hires tarafından metil ester/diesel karışımları kullanılarak gerçekleştirilen deneysel bir çalışma sonucunda daha önce yapılan çalışmalara benzer sonuçlar alınmıştır. Deneyde 1991 DDC 6V-92 TA otobüs motoru kullanılmıştır. Deney sonunda biyodiesel/diesel karışımı kullanılması sonucu diesele göre, partikül madde (PM), toplam hidrokarbon (THC) ve karbon monoksit (CO) miktarı düşmüş azot oksitler (NO_x) artmıştır. B10, B20, B30 ve B40 ile çalışmalar yapılmış ve en optimum karışımın(yani NO_x miktarındaki artma ile diğer emisyonlardaki azalmanın en tercih edilebilir olduğu) 20/80'lik karışım olduğu belirlenmiştir. Yakıt püskürtmesinin geciktirilmesi ile NO_x emisyonları düşmüş ve diğer emisyonlardaki azalma korunmuştur. Çünkü böylece püskürtme üst ölü noktaya daha yakın bir yerde olmuş, silindirde gerçekleşecek yanma için gerekli zamandaki bu azalma, NO_x oluşumunu artıran maksimum basınçları ve sıcaklıkları düşürmüştür [13].

Geçmiş dönemlerde yapılan çalışmalarla çelişmeden, yakıttaki biyodiesel miktarının artması NO_x emisyonlarını artırmış fakat PM miktarını düşürmüştür. Oransal olarak PM miktarındaki azalış NO_x miktarındaki artıştan daha yüksektir. CO ve THC miktarındaki azalmanın karışıma konulan biyodiesel miktarına lineer olarak bağlı olduğu görülmüştür. Bu azalmalar yanmanın dieselin yanmasına göre daha 'tam' bir yanma olduğunu sonucunu getirir. Yakıttaki oksijenin varlığının yanmayı daha iyileştirdiği düşünülmektedir. Deneyler sonunda özgül yakıt tüketiminde ve CO' miktarında önemli bir değişikliğe rastlanılmamıştır.

5.1. Biyodiesel Emisyonlarını İyileştirme Yolları

Yukarda anlatılan pek çok test sonucundan da görülebileceği gibi, biyodiesel genel olarak emisyonları yönünden oldukça avantajlı bir yakıttır. Fakat yine de bu emisyon değerlerini, özellikle NO_x değerlerini aşağıya çekmek üzere pek çok çalışma yapılmaktadır [14].

Bu yapılan çalışmaların biri SwRI (Southwest Research Institut) tarafından 1988 model 6V-92TA tipi 2 stroklu V tipi, aşırı doldurmalı bir motor ile yapılmıştır. Bu motorda ilk olarak elektronik kontrol ünitesi olarak standart DDEC II kullanılmıştır. Fakat Tablo 5.4'den de görülebileceği, standart bir püskürtme zamanlaması kullanıldığında NO_x'teki artış % 10.7'yi bulmuştur ve bu kabul edilebilir bir değer değildir. DDC (Detroit Diesel Company) tarafından sağlanan geliştirilmiş tipte

DDEC II elektronik kontrol ünitesi kullanılması ile püskürtme zamanı 3 derece geciktirilmiş ve böylece NO_x emisyonu %8 oranında azaltılmıştır, fakat PM emisyonları sert bir şekilde artmıştır. SwRI, 3 derecelik bir geciktirmenin çok fazla olduğuna ve bu motor için uygun gecikmenin 1.5 derecelik bir açı ile sağlanabileceği sonucuna varmıştır. Bunun yanı sıra biyodiesel kullanırken katalitik konvertör kullanmak da emisyonların azalmasına oldukça büyük katkıda bulunacaktır.

Tablo 5.4 DDC 6V-92 TA Motoru ile B-20 ve B-30 Geçici Emisyonları

Yakıt	HC	CO	NO _x	PM	Sülfat	Aldehitler	İş
	g/Hp-Hr				mg / hp-hr		Hp-Hr
# 2D	0.5	1.69	8.76	0.21	13	26.2	20.31
B20	0.48	1.36	9.41	0.19	8.8	23.4	19.5
B20M	0.48	1.75	8.06	0.25	12	74.3	19.97
B30M	0.47	1.65	8.36	0.24	11	54.5	19.36
# 2DM	0.53	1.89	7.81	0.24	10	123	20.02

Aynı konu ile ilgili olarak FMD (Fosseen Manufacturing and Development, Inc.) tarafından B20 ile 1977 DDC 6V-71N tipi bir motorda yapılan testte, püskürtme 4 derece geciktirilmiş ve bunun yanı sıra katalitik konvertör kullanılmıştır. Bunun sonucunda, motorda toplam partikül %24.5, NO_x %27.7, CO %70, toplam hidrokarbon %51 azalmış fakat CO %6 artmıştır.

Madencilik sektöründe kullanılan yakıtın yaratacağı emisyonun önemi çoktur. Bu amaçla USBM (United States Bureau Mines) tarafından emisyonları azaltma yönünde çalışmalar yapılmaktadır. USBM tarafından yapılan bu çalışmalar göstermiştir ki biyodiesel, partikül maddelerin uçucu olmayan, karbonlu is miktarını azaltmış buna karşın uçucu organik miktarını artırmıştır. Bu sebeple DOC'ler (diesel oxidation catalytic convertor) çalışmaya dahil edilmişlerdir. NO_x miktarında küçük düşmelere bazı durumlarda rastlanılmış fakat biyodiesel kullanıldığı için olması gereken yüksek artış bu sefer NO_x'de gözlenmemiştir. NO_x çoğunlukla değişmemiş sadece transient testlerde saf biyodiesel kullanılması ile azalmıştır.

DOC'nin B100 ve B30 ile ayrı ayrı denendiği başka bir çalışmada PM miktarında sırasıyla %60-65 ve %30-40 civarlarında azalmalar görülmüştür. Bu sebeple DOC çok başarılı sayılmaktadır ve oksijene yakıt katalizörü olarak pazarlanmaktadır.

Biyodiesel emisyonlarını azaltmak için kullanılan başa bir yol ise EGR (exhaust gas recirculation) kullanmaktır. Şöyle ki EGR'siz durumda 6.7 g/KWH olan NO_x miktarı EGR kullanılması ile 6 g/KWH mertebelerin inmiştir ve bu azalma beraberinde yakıt tüketiminde, partikül madde miktarında veya diğer gaz emisyonlarında bir artma getirmemiştir.

Yakıttaki ekstra oksijenin emisyonlara ne gibi etkileri olduğunu anlama için CRC (Coordinating Research Council) tarafından Proje VE-10 adı altında bir çalışma yapılmıştır. Bundan önceki yıllarda cetan sayısının, aromatiklerin, ve oksijenleştirici maddelerin emisyonlar üzerindeki etkilerini inceleyen pek çok çalışma yapılmıştır.

Genel olarak artan cetan sayısının HC, CO, PM ve NO_x miktarını azalttığı sonucuna varılmıştır. Buna karşın yakıttaki oksijen CO ve PM miktarını azaltmış, fakat NO_x'i artırıcı yönde hafif bir etkisinin olduğu sonucuna varılmıştır.

CRC tarafında oksijene diesel yakıtı ile elde edilen sonuçlar bu bakımdan biyodiesel ile elde edilen emisyon değerleri ile paralellik göstermektedir. Biyodieselde aromatikler yoktur ve saf biyodieselin oksijen miktarı %11'dir. Bu yüzden B20 karışımında %2.2, B30 karışımında %3.3 civarında oksijen bulunur .

R.L. McCormick, J.R. Alvarez, and M.S. Graboski tarafından NO_x emisyonunu azaltmak için çeşitli yaklaşımlar öne sürülmüştür. Örneğin karışımdaki dieselin aromatik içeriğini azaltarak NO_x oranını azaltmak mümkündür. Eğer bütün diğer faktörler eşitse ve yakıttaki aromatiklerin etkisi lineer ise, % 25.8 aromatik içeriğe sahip bir diesel kullanmak NO_x bakımından nötr B20 yakıt elde etmemizi sağlar (sertifikalı bir diesel yakıtta aromatik yüzdesi nominal olarak % 30 civarındadır). Elde edilen sonuçlar göstermiştir ki diesel yakıt olarak kerosen lineerliği de göz önünde bulundurarak %40'lık oranda biyodiesel ile karıştırılır ise NO_x bakımından nötr bir karışım yakıt elde edilir. DTBP (di-tert-butyl peroxide) ve EHN (ethyl hexyl nitrate) gibi cetan sayısının artırıcı yönde etki eden maddelerin ikisi de biyodieseldeki NO_x oranını düşürücü yönde etkilidir. Antioksidant olarak kullanılan TBHQ maddesi ise NO_x oranını düşürücü yönde az miktarda etkili olabilmıştır ve PM miktarında artmaya sebep olmuştur. Katkı maddesi olarak A1 denilen bir katkı maddesi kullanılması da NO_x oranını düşürücü yönde etkili olmuştur ancak PM miktarında kabul edilemez bir artışa sebep olmuştur. Bu sonuçlara göre, şu anda DTBP ve EHN gibi katkı maddeleri kullanmak NO_x oranını düşürmek için atılabilecek en pratik

adımdır. Hacimsel olarak %1 oranında kullanılacak DTBP, galon başına maliyeti 0.16 \$ artırmaktadır; aynı şekilde hacimsel olarak %0.5 oranında kullanılacak DTBP, galon başına maliyeti 0.05 \$ artırmaktadır [15].

Bu çalışmada ayrıca soy ve sarı gres yağı bazlı iki biyodiesel yakıt incelenmiştir. Bu iki yakıt arasındaki kilit fark ikisi arasındaki doymamışlık düzeyidir. Bu iki yakıtın iyot numaraları sırası ile 127 ve 79'dur. Sarı gres yağının cetan numarası daha yüksektir. Soya yağı ile yapılan B20 karışımında diesele kıyasla NO_x miktarında önemli miktarda (%2) artma gözlemlenirken sarı gres yağı için bu kadarlık bir artış konusu olmamıştır. DTBP eklenmesi NO_x miktarını iki karışım için de aynı oranda azaltmıştır. Yakıtlar B100 halindeyken ise PM miktarları nerdeyse aynı fakat sarı gres yağı daha düşük düzeylerde NO_x oluşumuna sebebiyet vermiştir. Fakat bu azalma B20 için NO_x'de görülen azalma ile orantılı değildir. Bu sonuçlar da göstermektedir ki DTBP biyodiesel kullanımı ile oluşan NO_x emisyonunu azaltmada oldukça etkili bir katkı maddesidir. Tablo 5.5'de B20 soy diesel ile yapılmış B20 yakıt karışımına eklenen katkı maddelerinin NO_x emisyonundaki azalmadaki etkileri verilmektedir.

Tablo 5.5 Çeşitli Katkı Maddelerinin B20 Yakıtı İçin NO_x Emisyonundaki Etkileri

Katkı Maddesi	NO _x , g/bhp-h	Azalma %**
Diesel	4.85	-
B20 (katkısız)	4.93	-
Aromatik %10*	4.61	6.49
%1 DTBP	4.75	3.65
0.5% EHN	4.83	2.03
0.2% TBHQ	4.89	0.08***
2.5% A1	4.85	1.62 ***

*:Bu değer diesel yakıtta nominal olarak bulunan değer altındadır ve standart dieseldeki miktardır

**:B20 yakıt karışımına kıyasla

***: Bu katkı maddeleri ayrıca PM miktarını da artırır.

Bu çalışmadan elde edilen sonuçları bir liste halinde vermek gerekirse:

- DTBP ve EHN gibi cetan artırıcı maddeler B20 karışımlarında NO_x miktarını %4 düzeyinde düşürürler ve hacimsel olarak %1 oranında DTBP kullanmak galon

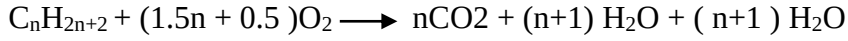
başı \$0.16'lık bir artışa sebep olur aynı şekilde hacimsel olarak %0.5 oranında DTBP kullanmak galon başı \$0.05'lik bir artışa sebep olur.

- DTBP, B100 yakıtlarında da NO_x miktarını düşürmek için kullanılabilir. Fakat bu B20'de gözlemlenen azalma ile orantılı değildir. Bu göstermektedir ki cetan sayısını artırıcı katkı maddeleri standart diesel'in yanması sonucu ortaya çıkan NO_x miktarını azaltır.
- Aromatik miktarı düşük olan standart diesel ile karışım hazırlamak da NO_x miktarını azaltır.
- Antioksidan TBHQ, NO_x miktarını önemli oranda düşürmüştü fakat PM miktarında küçük bir artışa sebep olmuştur.
- Karışımda kısa zincirli yağ esterleri kullanmak NO_x miktarını azaltmada etkili değildir.
- A1 katkı maddesi NO_x miktarını azaltmada etkili olmuş fakat PM miktarını önemli oranda artırmıştır.
- En düşük NO_x emisyonu %10 aromatik içeren yakıtın eklenmesiyle sağlanmıştır. Benzer bir sonuç %25 oranında aromatik içeren yakıtta cetan artırıcı katkı maddesi konularak elde edilebilir.

5.2. Yanma Kimyası ve Emisyonlar

Genellikle, standart diesel ile bitkisel yağlardan türetilmiş yakıtların egzoz emisyonlarında benzer tipte bileşikler gözlenmiştir. Bu, bitkisel yağlardan türetilmiş yakıtların, yanma davranışlarında diesel'in yanma davranışlarına benzerlik göstereceğini de kanıtlar [2].

Herhangi bir motorda oluşan emisyonlar, motorda süren yanmanın sonucudur. Yanmanın tam yanma olup olmaması ve yakıt özellikleri, biyodiesel kullanımı ile oluşabilecek, tortu oluşumu v.b sorunların oluşumunu etkileyen en önemli etkilere sahiptir. Emisyonların ve tortuların oluş sebeplerini anlamak ve yanmada oluşan bu istenmeyen olguları önlemek için yakıtın yanma kimyasını anlamak çok önemlidir. İdeal olarak, hidrokarbonların tam yanması sonucu oluşan ürünler, doymuş hidrokarbonlardan alkanlar için verilen aşağıdaki denklemden de görüldüğü gibi, karbondioksit (CO₂) ve sudur (H₂O) :



Diesel motorlarda yanma, temelde difüzyon alevi boyunca olur ve bu sebeple tam yanma değildir. Bu karbonmonoksit (CO), diğer oksijenli türler (aldehitler,v.s) ve hidrokarbonlar gibi kısmen oksijenli materyallerin oluşumuna sebep olur.

Biyodieselin yanmasında, CO₂'nin serbest kalması (dekarboksilasyonu), biyodieseldeki hidrokarbon kısmın yanmasının yanı sıra trigliseridlerdeki ester parçacıklardan veya metil esterlerden gelir. Yüksek oksijen oranına sahip olmasına rağmen yakılamaz bir bileşik olan CO₂'nine oluşması (bazen yanlış bir şekilde, içeriğindeki yüksek miktardaki oksijen yüzünden, yanmayı zenginleştirici bir bileşik olduğu sanılır) göstermiştir ki yanmayı zenginleştirici bileşikler seçilirken dikkatli olunmalı, sadece içeriğinde yüksek miktarda oksijen var diye bir bileşiğin yanmayı zenginleştirici özellikleri olduğu düşünülmemelidir çünkü yanmayı zenginleştirme özelliği oksijenin doğasına (bağ yapısına v.s) bağlıdır. Bu yüzden biyodieselin yüksek miktarda içerdiği oksijen yüzünden, yanma özelliklerini iyileştirme bakımından, standart diesele kıyasla çok önemli bir üstünlüğü yoktur çünkü bu oksijen serbest kalarak, dekarboksilasyonla, yanma işleminden ayrılır, fakat CO₂ yanmaya başka şekillerde katkıda bulunabilir.

Diesel yakıtının kullanılması sonucu ortaya çıkan partikül maddenin içeriği incelenmiştir ve sonuçta diesel yakıtının kullanılması sonucu ortaya çıkan partikül maddelerin, 10:1 gibi yüksek bir karbona hidrojen oranına sahip olduğu görülmüştür. Buradaki partiküller, temelde kristalit formdaki karbonlardır. Sıcaklık 500 °C'nin altına düştükçe, partiküller, yanmamış hidrokarbonlar, çeşitli oksijenli hidrokarbonlar, PAH'lar ve azot dioksitler (diesel kullanıldığında bunlara ilaveten kükürt içeren bileşikler) gibi, bileşiklerle bileşir. Örneğin direk püskürtmeli diesel motorda, kolza tohumu metil esteri kullanıldığında, partikül maddeler, ise emilmiş vaziyette büyük oranda uçucu ve ekstrakt edilebilir bileşikler göstermiştir, bu bileşikler biyodieselde oluşan partikül madde emisyonunun diesele kıyasla daha yüksek olmasına sebep olmuştur.

PAH'lar, metil gruplar gibi alkil bileşen taşıyabilen yanıcı aromatik halkalardan oluşan bileşiklerdir. Bunlara kanserojen maddeler olduklarından önemle incelenmeleri gerekir.

Hidrokarbonlar, içinde hem hidrokarbonların hem de içeriğinde oksijen olan aldehitler, ketonlar ve eterler gibi bileşiklerin olduğu geniş kategoride bileşikleri temsil eder.

Azot oksitler (NO_x), azot ile havadaki oksijenin, yanma işleminin ilk safhalarında reaksiyonu ile artar. NO_x emisyonlarını kontrol etmek , diğer emisyonları ve yakıt tüketimini etkileyebileceği için çok zordur.

6. BİYODİSELİN PERFORMANS ve YAKIT TÜKETİMİ DEĞERLERİ

Biyodiesel ısı değeri dieselin ısı değerine oldukça yakın değerde olup, biyodieselın cetan sayısı dieselin cetan sayısından daha yüksektir. Biyodiesel kullanımı ile dielele yakın özgül yakıt tüketimi, güç ve moment değerleri elde edilirken, motor daha az vuruntulu çalışmaktadır. Biyodiesel motoru güç azaltıcı birikintilerden temizleme ve dieselden çok daha iyi yağlayıcılık özelliklerine sahiptir. Tablo 6.1’de çeşitli firmalarının biyodiesel için verdikleri garanti bilgileri sunulmaktadır [3].

Tablo 6.1 Çeşitli Firmaların Biyodiesel İçin Verdikleri Garanti Bilgileri

Firmalar	Taşıtlar
Audi	Otomobiller:Tüm TDI Modelleri– 1996’dan beri
Case-IH	Traktörler:Tüm Modeller-1971’den beri
BMW	Otomobiller: Model 525 tds-1997’den beri
Claas	Bıçerdöverler-Traktörler
Farvman Diesel	Motorlar
Fiatagri	Traktörler: Yeni modeller için
Ford AG	Traktörler: Yeni modeller için
Holder	Traktörler
Iseki	Traktörler: 3000 ve 5000 serileri
John Deere	Traktörler-1987’den beri
John Deere	Bıçerdöğeler-1987’den beri
KHD	Traktörler
Kubota	Traktörler: OC, Süper Mini, 05, 03 serileri
Lamborghini	Traktörler: 1000 Serisi
Mercedes-Benz	Otomobiller: C, E220, C200 ve 220 CDI serileri
Mercedes-Benz	Kamyon-Otobüs: BR 300, 400, Unimog Serileri-1988’den
Volvo	Otomobiller: S80-D, S70-TDI ve V70-TDI Ser.
Volkswagen	Otomobiller: Tüm yeni SDI Serisi (EURO-3)
Volkswagen	Otomobiller : Tüm TDI Serisi- 1996’dan beri
Valmet	Traktörler-1991’den beri

Stevr	Traktörler- 1988'den beri
Stevr	Botlar : M 16 TCAM ve M 14 TCAM Serileri

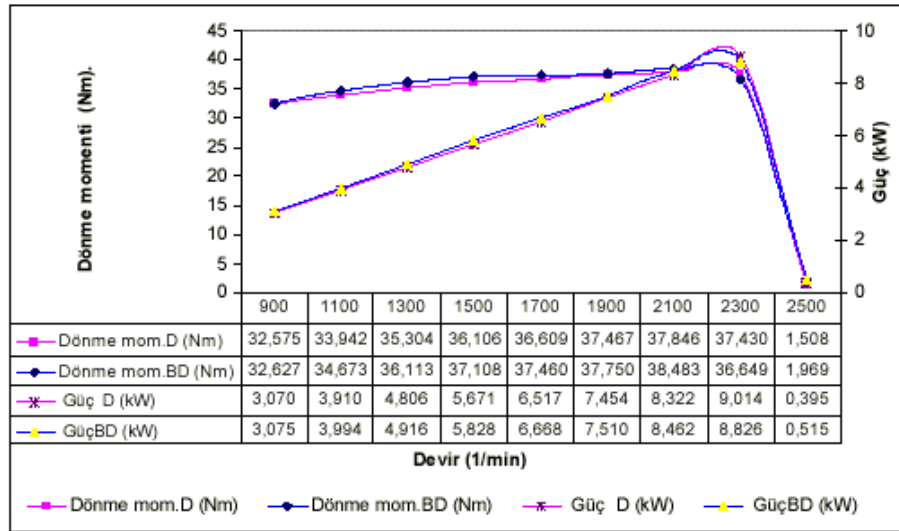
Amerika Birleşik Devletleri'nde National Biodiesel Board tarafından B100 ve B20 şehir içi otobüslerde kullanılarak, yakıt ekonomisi sonuçları diesel yakıtının kullanıldığı hallerle ile volumetrik enerji yoğunluğu baz alınarak karşılaştırılmıştır. B100 ve B20, yakıt ekonomisi bakımından diesel yakıtla benzer sonuçlar vermişlerdir. Bu çalışmada açıklanan, genellikle yakıt tüketimi, yakıtın alt ve üst ısıl değerine bağlı olarak, yakıtın volumetrik enerji yoğunluğu ile doğru orantılıdır. Diesel yakıtı yaklaşık 131,295 Btu/gal'luk bir ısıl değere sahip iken, biyodiesel 117,093 Btu/gal'luk bir ısıl değere sahiptir, yani oran 0.892 düzeyindedir. Eğer biyodieselin, motorun verimi üzerinde bir etkisi yok ise, volumetrik yakıt tüketimi biyodiesel için %10 düzeyinde daha kötü olacaktır. Fakat buna rağmen, biyodiesel ile görülen yakıt tüketimindeki artış, 2 numara diesel yakıtı kıyasla sadece % 2-3 düzeyindedir [16].

2002 yılında Yahya Ulusoy ve Kamil Alibaş tarafından , ayçiçek yağı metil esteri (AME) ile yapılan deneysel bir çalışmada şu sonuçlar alınmıştır. Deneyde kullanılan deney motorunun teknik özellikleri Tablo 6.2'de verilmiştir [17].

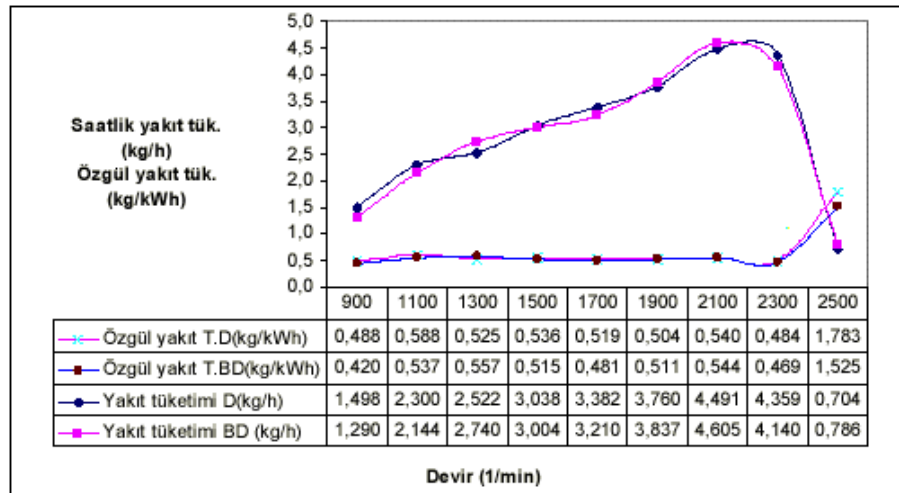
Tablo 6.2 AME ile Yapılan Deneyde Kullanılan Motorun Teknik Özellikleri

Genel Teknik Bilgiler	Tipi: Pancar Motor E89
Silindir Çapı x Strok (mm)	90 x 105
Sıkıştırma Oranı	21 : 1
Püskürtme Basıncı (Bar)	110
Püskürtme Başlangıcı Üst Ölü Noktadan Önce (Derece)	23 ⁰

Diesel ve biyodiesel yakıtları için deney motorunun dönme momentinin belirlenmesinde, mekanik kuvvet ölçme düzeneğine sahip hidrolik fren düzeneğinden, motorun devir sayısının ölçülmesinde mekanik takometreden, yakıt tüketiminin ölçülmesinde ise ölçekli cam tüpten ve dijital kronometreden yararlanılmıştır. Deney sonrası alınması amaçlanan sonuçlar, 'diesel ve biyodiesel ile çalışmada dönme momenti ve güç değerleri' ile 'diesel ve biyodiesel ile çalışmada saatlik ve özgül yakıt tüketimi değerleridir. Şekil 6.1'de diesel ve biyodiesel ile çalışmada dönme momenti ve güç değerleri, Şekil 6.2'de ise diesel ve biyodiesel ile çalışmada saatlik ve özgül yakıt tüketimi değerleri verilmiştir.



Şekil 6.1 Diesel ve Biyodiesel ile Çalışmada Dönme Momenti ve Güç Değerleri



Şekil 6.2 Diesel ve Biyodiesel ile Çalışmada Saatlik ve Özgül Yakıt Tüketimi

Şekil 6.2 incelendiğinde motor dönme momenti, efektif gücü saatlik yakıt tüketimi ve özgül yakıt tüketimi değerleri açısından biyodiesel ve diesel yakıtları arasında bariz bir farklılığın olmadığı görülmektedir. Bazı araştırma sonuçları, biyodieselın diesel motorlarda hiç bir değişiklik yapmadan diesel yakıtın yerine doğrudan kullanılabileceğini gösterse de özellikle artan azot oksit emisyonlarını azaltmak için küçük modifikasyonlara gidilmesi gereklidir.

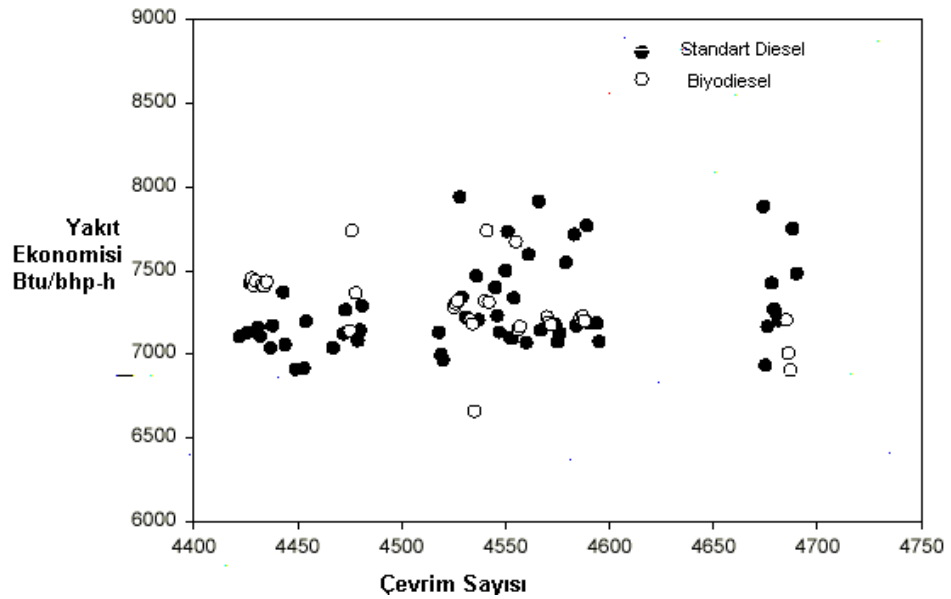
L. G. Schumacher, D. Fosseen, W. Goetz, S. C. Borgelt, W. G. Hires tarafından Amerika'da Missouri Üniversitesi'nde %10, 20, 30, 40 oranlarında soy metil ester (yoğunluğu 21 °C'de 0,884 kg/l) ile 2 numara diesel yakıtı (yoğunluğu 21 °C'de 0,832 kg/l) içeren yakıt karışımlarının Detroit Diesel Corporation tarafından sağlanan

1991 model DDC 6V-92 TA tipi bir otobüs motorunda yapılan testlerinde şu sonuçlar alınmıştır [18]:

a) Biyodieselin %10, 20, 30 oranlarda olduğu karışımlarda torkun eriştiği en yüksek değer dieselın eriştiği en yüksek değer ile aynıdır ancak %40 oranında bir biyodiesel kullanımı ile çıkılabilen maksimum tork değerinde hafif bir düşme oluşmuştur.

b) Bütün oranlardaki karışımlarda, özellikle tork değerinin maksimuma çıktığı noktalarda geçici olarak egzoz gazları sıcaklıklarında bir düşme görülmüştür bu daha kısa bir tutuşma gecikmesinin olduğunun göstergesidir. Böylece maksimum basınç üst ölü noktaya doğru kayar. Genel olarak daha düşük egzoz sıcaklıklarının termal verimliliğin artmasıyla sağlanabileceğini söyleyebiliriz. Tutuşma gecikmesinin azalması, maksimum basınçların ve sıcaklıkların artması azot oksit miktarının artması ile yakından ilintilidir. Bütün karışımları için, kütleli yakıt tüketimi hemen hemen eşittir.

M.S Graboski, R.L McCormick, T.L. Alleman ve A.M Herring tarafından Kolarado’da ‘Colorado Institute for Fuels and Engine Research’ bünyesinde yapılan bir başka çalışmada ise sertifikalı diesel yakıtı ile çeşitli tipte bitkisel yağlardan elde edilmiş yağ esterleri ve bunların karışımları bir diesel motorda yakıt tüketimi ve emisyon değerlerini ölçmek üzere test edilmiştir. Şekil 6.3’te sertifikalı diesel ile biyodiesel yakıt ekonomileri bakımından karşılaştırılmaktadırlar [15].



Şekil 6.3 Standart Diesel ile Çeşitli Tipte Biyodieselin Yakıt Ekonomisi Karşılaştırılması

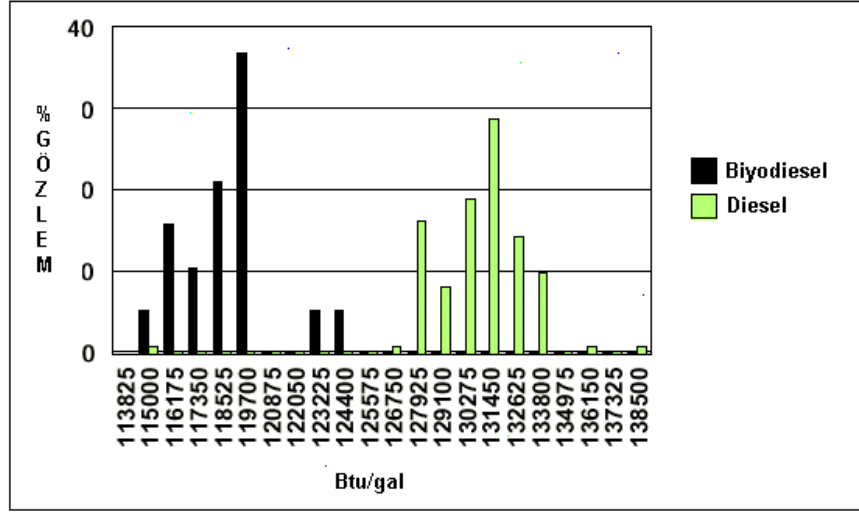
Bu şekilden okunabilecek değerlerden, örnekler vermek gerekir ise, örneğin kullanılan sertifikalı diesel ile yakıt ekonomisi 7219 btu/bhp-h iken, aynı yakıtta %20 metil soy ester katıldığında bu değer 7433 btu/bhp-h değerine, yine %20 düşük oranda serbest yağ asiti içeren gres yağı esteri ile karıştırılırsa 7416 btu/bhp-h değerine ve %20 don yağı esteri ile karıştırılırsa 7414 btu/bhp-h değeri elde edilmiştir. Şekilden de açıkça görüldüğü gibi yakıt ekonomisi açısından biyodiesel yakıtlar ile diesel yakıtlar arasında çok önemli bir fark yoktur .

Yine Amerika Birleşik Devletlerin Çevre Koruma Ajansı (U.S Enviromental Protection of Agency) tarafından yayınlanan yakıt ekonomisi ile ilgili yapılmış deneylerin yer aldığı teknik bir raporda belirtildiğine göre biyodiesel kullanımı genellikle bir taşıtın gidebileceği yol miktarını aynı miktar diesele kıyasla düşük enerji içeriğine sahip olmasından dolayı azaltır. Bu raporda 19 değişik tipte biyodieselin ortalama net enerji içerikleri çıkarılmıştır. Tablo 6.3’de %100 biyodieselin ortalama net enerji içeriği verilmektedir [19].

Tablo 6.3 Saf (% 100) Biyodieselin Ortalama Net Enerji İçeriği

Yakıt	Ortalama Net Enerji İçeriği, Btu/gal
2 Numara Diesel Yakıtı	131,000
Bütün Biyodieseller	118,296
Hayvansal Bazlı Biyodieseller	115,720
Kolza/Kanola Bazlı Biyodieseller	119,208
Soya Bazlı Biyodieseller	119,224
Kolza veya Soya Bazlı Biyodieseller	119,216

Bu sonuçlara göre hayvansal bazlı biyodieselin net enerji içeriği 115,720 Btu/gal olurken bu değer dieselin ortalama net enerji içeriğine kıyasla % 10.6 daha düşüktür, aynı şekilde bitkisel bazlı biyodieselin net enerji içeriği 119,216 Btu/gal olurken bu değer de dieselin ortalama net enerji içeriğine kıyasla % 7.9 daha düşüktür. Biyodiesel ve standart diesel için net enerji içeriği dağılımı Şekil 6.4’te verilmektedir.



Şekil 6.4 Biodiesel ve Standart Diesel İçin Net Enerji İçeriği Dağılımı

7. BİYODİESELİN YAŞAMSAL DÖNGÜ ETKİLERİ

Mayıs 1998’de Amerika Birleşik Devletleri’nde DOE (Department of Energy) ve USDA (US Department of Agriculture) tarafından biyodieselin yaşamsal döngü sonuçları verilmiştir. Bu çalışmada biyodiesel üretimi için kullanılan materyal, tüketilen enerji kaynakları, hava ve su ile biyodiesel ve standart diesel kullanılması durumunda ortaya çıkacak emisyonlar ve iki yakıtın toplam yaşamsal döngüsü boyunca sağladıkları avantajlar ve dezavantajlar verilmiştir. Bu çalışmaya göre [16]:

- Diesel ve biyodiesel yakıtı için toplam enerji verimlilik oranı (total energy efficiency ratio) yani yakıtın toplam enerjisinin yakıtın üretiminde, nakliyesinde ve dağıtımında kullanılan toplam enerjiye oranı, sırasıyla diesel için %83.28 ve biyodiesel için %80.55’tir. Bu sonuca göre biyodiesel ve diesel benzer enerji verimliliklerine sahiptirler.
- Diesel ve biyodiesel yakıtı için toplam fosil yakıt enerji verimlilik oranı (total fossil fuel energy efficiency ratio), yani yakıtın toplam enerjisinin yakıtın üretiminde, nakliyesinde ve dağıtımında kullanılan toplam fosil enerjisine oranı, biyodiesel için 3,125 diesel için ise 0.8337’dir. Yani fosil enerji kullanma açısından biyodiesel, diesel yakıtına kıyasla 4 kat daha verimlidir. Bu açıdan bakıldığında biyodiesel kısıtlı enerji kaynaklarını kullanmak açısından son derece verimli bir yakıttır.
- Şehir içi kullanılan otobüslerde yapılan denemelerde, iki yakıtın volumetrik enerji yoğunlukları baz alındığında B100 veya B20 yakıt ekonomisi açısından diesel ile benzer sonuçlar vermişlerdir. Bu çalışmada belirtildiği gibi genellikle yakıt ekonomisi kullanılan yakıtın alt ve üst ısı değeri baz alınarak yakıtın volumetrik enerji yoğunluğu ile doğru orantılıdır. Diesel ortalama olarak 131.295 Btu/gal, biyodiesel ise yaklaşık olarak 117,093 Btu/gal ısıl değere sahiptir. Aradaki oran 0,892’dir. Eğer biyodieselin motorun verimliliği üzerinde bir etkisi yok ise, volumetrik yakıt ekonomisi biyodiesel için petrodieseale kıyasla %10

daha kötü olacaktır. Fakat biyodieselin yakıt verimliliği ve yakıt ekonomisi 2 numara diesel yakıtından sadece %2-3 daha kötüdür.

- Biyodieselden kaynaklanan toplam (overall) karbondioksit emisyonu dieselden kaynaklanan karbondioksit emisyonuna kıyasla %78 daha azdır. Bu azalma bitkilerdeki karbon geri dönüşümünün direk bir sonucudur.
- Bunun yanı sıra biyodieselden kaynaklanan karbon monoksitin (zehirli bir gaz ayrıca havadaki isi yaratan bileşenlerden biri yaşamsal döngü emisyonları diesele kıyasla %35 daha düşüktür. Biyodiesel ayrıca egzoz gazı emisyonları da diesele kıyasla %46 daha düşüktür.
- Biyodieselden kaynaklanan partikül maddelerin (solunum yolu hastalıklarına yol açan bir etken) yaşamsal döngü emisyonları diesele kıyasla %32 daha düşüktür. Biyodieselin kaynaklanan ayrıca egzoz gazı emisyonları da diesele kıyasla %68 daha düşüktür. Özellikle taşıtlardan kaynaklanan partikül madde 10 (PM 10) solunum yolları için son derece zararlıdır. Bu sebeple biyodieselin özellikle insanların yoğun olarak yaşadığı alanlarda kullanılması hem genel hem de egzoz emisyonlarını azaltmada etkili yollardan biri olacaktır.
- Bu çalışmada belirtilen bir başka nokta ise biyodiesel kullanımı ile partikül maddeden kaynaklanan isin, egzoz gazı emisyonu olarak miktarının %83.6 azalacağıdır. İs, egzozun ağır, siyah dumanlı kısmıdır ve genellikle yakıtın yanması sırasında piroliz sonucu olarak oluşur ve %100'e yakın karbondur. İs kanserojen bir maddedir ve bu nedenle azaltılması insan sağlığı açısından son derece gereklidir.
- Biyodieselden kaynaklanan kükürt oksitlerin (asit yağmurlarının ana bileşeni) toplam yaşamsal döngü emisyonları, diesele kıyasla %8 daha azdır ve biyodiesel egzoz gazı emisyonları bakımından kükürt oksit emisyonlarını tamamen yok eder.
- Biyodieselden kaynaklanan metanın (en kuvvetli sera gazlarından biri) toplam yaşamsal döngü emisyonları dieselden kaynaklanana kıyasla %3 daha azdır.
- Biyodieselden kaynaklanan ve is oluşumunda önemli bir etken olan azot oksitlerin toplam yaşamsal döngü emisyonları, dieselden kaynaklanana kıyasla %13 daha düşüktür. Ancak egzoz gazı emisyonları açısından düşünüldüğünde ise

biyodieselden kaynaklanan azot oksit emisyonu dieselden kaynaklanana kıyasla %8.89 daha yüksektir.

- Biyodieselden kaynaklanan ve yine is oluşumunda önemli bir etken olan hidrokarbonların egzoz gazı emisyonları dieselden kaynaklanana kıyasla %37 daha azdır. Fakat toplam yaşamsal döngü emisyonları düşünüldüğünde, biyodieselden kaynaklanan hidrokarbon emisyonu dieselden kaynaklanana kıyasla %35 daha fazladır.
- Biyodieselin toplam yaşamsal döngüsü içinde ortaya çıkan atık su, dieselin toplam yaşamsal döngüsü içinde ortaya çıkan atık sudan %79 daha azdır bu demek oluyor ki diesel biyodieselden kabaca 5 kat daha fazla atık su üretimine sebep olur.
- Biyodieselin toplam yaşamsal döngüsü içinde ortaya çıkan zararlı katı atık madde, dieselin toplam yaşamsal döngüsü içinde ortaya çıkan zararlı katı atık maddeden %96 daha azdır. Fakat biyodieselin toplam yaşamsal döngüsü içinde ortaya çıkan zararsız katı atık madde, dieselin toplam yaşamsal döngüsü içinde ortaya çıkan zararsız katı atık maddenin 2 katıdır. Zararlı atık madde ile zararsız atık madde arasında genel bir kıyaslama yapılacak olursa bunun yine de biyodieselin lehine bir durum olduğu sonucuna varılabilir.

8. BİYODİSEL YAKIT ÖZELLİKLERİ, STANDARTLAR ve MALİYET

8.1. Standartlar ve Maliyet

Biyodiesel saf ve diesel-biyodiesel karışımları şeklinde yakıt olarak kullanılmaktadır. Bu yakıtlar aşağıdaki gibi adlandırılmaktadır [3]:

B5 : % 5 Biyodiesel + %95 Diesel

B20 : % 20 Biyodiesel + % 80 Diesel

B50: % 50 Biyodiesel + %50 Diesel

B100: %100 Biyodiesel

Biyodiesel için geliştirilmiş ülke standartları Tablo 8.1’de verilmektedir. Çok yakın bir zamanda Avrupa Birliği biyodiesel standardının kullanıma açılması beklenmektedir.

Tablo 8.1 Çeşitli Ülkelerdeki Biyodiesel Standartları

Özellikler	Avusturya	Fransa	Almanya	İtalya	İsveç	A.B.D
Standartlar	ONC 1191	Journal Officiel	DIN V 51606	UNI 10635	SS 155436	ASTM D-6751
Uygulama	YAME*	BYME*	YAME*	BYME*	BYME*	YAMAE*
Yoğunluk 15 °C, g/cm ³	0.85-0.89	0.87-0.90	0.875-0.90	0.86-0.90	0.87-0.90	-
Viskozite mm ² /s	3.5-5	3.5-5	3.5-5	3.5-5	3.5-5	1.9-6
Alevlenme Noktası, °C	100	100	110	100	100	100
Soğukta Filtre Tıkanma Noktası, °C	0/-15	-	0/-10/-20	-	-5	-
Akma Noktası, °C	-	£-10	-	£ 0 £-15	-	-

Bakır Korozyon, 3 saat, 50 °C	-	-	1	-	-	£No.3
Cetan Numarası	49	49	49	-	48	40
Alkaliti mg/kg	-	£5	£5	-	£10	-
Su, mg/kg	-	£200	£300	£700	£300	£%0.05
Fosfor, mg/kg	£20	£10	£10	£10	£10	-
Belirlenememi ş Bileşenler	-	-	£20	-	£20	-
Kükürt, Ağır. %’si	-	-	-	£0.01	£0.01	-
C18:3 ve Yüksek Doymamış Yağ Asitleri, Ağır. %’si	£15	-	-	-	-	-
Okside Kül, Ağır. %’si	-	-	-	£0.01	£0.01	-
Sülfat Kül, Ağır. %’si	£0.02	-	£0.03	-	-	£0.02
Metanol, Ağır. %’si	£0.2	£0.1	£0.3	£0.2	£0.2	-
Monogliseritle r, Ağır. %’si	-	£0.8	£0.8	£0.8	£0.8	-
Digliseritler, Ağır. %’si	-	£0.2	£0.4	£0.2	£0.1	-
Trigliseritler, Ağır. %’si	-	£0.2	£0.4	£0.1	£0.1	-
Serbest Gliserin, Ağır. %’si	£0.02	£0.02	£0.02	£0.05	£0.02	£0.02
Toplam Gliserin, Ağır. %’si	£0.24	£0.25	£0.25	-	-	£0.24
Ester, Ağır. %’si	-	96.5	-	98	98	-
İyot Sayısı	£120	£115	£115	-	£125	-

Nötralizasyon Sayısı, mgKOH/g	£0.8	£0.5	£0.5	£0.5	£0.6	£0.8
-------------------------------	------	------	------	------	------	------

*YAME: Yağ Asiti Metil Esteri

KME: Kanola Yağı Metil Esteri

BYME: Bitkisel Yağı Metil Esteri

YAMAE: Yağ Asiti Mono Alkil Esteri

Biyodiesel fiyatını, üretim ilkel maddelerinin fiyatı (bitkisel yağ, alkol vb), üretim süreci verimi, ülkenin vergi ve alternatif yakıt politikası belirlemektedir. “Biodiesel Development Corporation-USA” tarafından yapılan “Otobüslerde Alternatif Yakıt Kullanımında Maliyet Karşılaştırılması” çalışması sonuçları Tablo 8.2’de verilmektedir. Tablodan görüldüğü gibi, biyodiesel diesel motorunda kullanılabilecek en ucuz alternatif yakıttır [3].

Tablo 8.2 Yakıt Maliyetlerinin Karşılaştırılması (Amerikan Doları)

Maliyetler	Diesel	Biyodiesel	Doğal Gaz (CNG)	Elektrik
İlk Yatırım Maliyeti	50000	50000	75000	200000
Yıllık Maliyet	9650	9650	14475	38600
Mil/Yıl/Otobüs	16500	16500	16500	16500
Yakıt Maliyeti	0.70	1.00	0.47	0.11
İşletme Maliyeti/Yıl/Otobüs	1540	2200	1156	1815
Toplam Maliyet	11190	11850	15631	40415
Yıllık Maliyetteki Değişimler	Temel	660	4441	29235

8.2. Biyodiesel Yakıt Özellikleri

8.2.1. Biyodieselin Soğukta Akış Özelliklerine Etkisi

Diesel yakıtı, tipik olarak bir çok rafinerizasyon ve damıtma işleminin sonunda ham petrolden elde edilir. Ham petrol, metandan, propana, benzine, diesele, asfalta ve diğer ağır bileşenlere değin pek çok sayıda bileşenden oluşur. Rafinerizasyon işlemi ile, ham petroldeki bileşenler, uçuculukları baz alınarak ayrıştırılır. Diesel ağır bir

yakıttır. Bu, dieselin yüksek bir ısı değeri ve güce sahip olmasını sağlarken, soğuk havalarda jelleşmesine ve taşıtlarda kullanımında sorunlara yol açar. Bu duruma benzinde rastlanmaz [2].

Yukarıda da tartışıldığı gibi metil esterlerde dahil olmak üzere biyodiesel kullanımı ile ortaya çıkan problemlerden en önemlilerinden biri Tablo 3.3 ve Tablo 3.4 ile de veilen bu yakıtların yüksek bulanma ve akma noktası sebebi ile soğukta akış özelliklerinin kötü olmasıdır. Bitkisel yağ ve esterlerinin bulanma ve akma noktaları, bu yakıtların çeşitli bileşiklerin karışımı olmasının bir sonucudur. Örneğin doymuş yağ bileşikleri doymamış yağ bileşiklerine göre oldukça yüksek ergime noktasına sahiptir ve bu sebepten bir karışımda doymuş yağ bileşikleri doymamışlara göre daha yüksek sıcaklıklarda kristalleşirler. Akma noktasına göre daha yüksek sıcaklıkta oluşan bulanma noktası, yağ bileşiğinin kristal oluşumundan dolayı bulanıklaştığı ve katılaşmaya doyduğu sıcaklık olarak tanımlanır. Bu katı maddeler yakıt yollarını tıkayabilir. Azalan sıcaklıkla, daha fazla madde katılır ve bileşik artık akışkanlığını kaybettiği akma noktasına yaklaşır.

Bulanma noktası (ASTM D2500) ve akma noktası (ASTM D97) yanında diesel yakıtın düşük sıcaklık özelliklerini incelemek için iki test metodu vardır.

Bunlardan biri Kuzey Amerika'da kullanılan düşük sıcaklık akış testi (Low-Temperature Flow Test-LTFT; ASTM D4539) diğeri ise Avrupa'da kullanılan soğukta filtre tıkanma noktası kriteridir (Cold-Filter Plugging Point-CFPP). Bu metodlar ayrıca biyodiesel ile ilgili incelemelerde de kullanılır. Düşük sıcaklıkta filtrelenebilme testleri de çok önemlidir çünkü bu testler bulanma ve akma noktasına göre uygulama testleri ile daha iyi korelasyon gösterirler. Son sonuçlar göstermiştir ki %10 metil ester içeren yakıt formülasyonu için hem düşük sıcaklık akış testi hem de soğukta filtre tıkanma noktası bulanma noktasının lineer fonksiyonlarıdır. Daha ileri istatistiksel çalışmalar göstermiştir ki düşük sıcaklık akış testi ve soğukta filtre tıkanma noktası arasında 1:1'lik bir korelasyon vardır.

Esterlerin düşük sıcaklık problemlerine çözüm için çeşitli yollar önerilmiştir. Bunlar, standart diesel yakıtı ile karışım oluşturma, katkı maddeleri katma, dallanmış zincirli ester oluşturma, zincirde büyük hacimli atom grubu oluşturma ve 'winterization' olarak sayılabilir. Esterlerin standart diesel ile karışımlarının yapılması düşük-sıcaklık özelliklerini geliştirmek için halen kullanılan bir yöntemdir.

Bulanma ve akma noktalarını düşürdüğü iddia edilen pek çok sayıda katkı maddesi sentez edilmiştir. Bu katkı maddeleri genellikle karboksi içeren interpolimerler, stiren-maleik anhidrid kopolimer, polimetil akrilatlar, poliakrilatlar, azot içeren poliakrilatlar, poli[alkil (metil)akrilatlar], etilen-vinil ester (asetat) kopolimerler, fumarat veya itakonat polimerler ve kopolimerler, polioksialkilen bileşikler gibi çeşitli viskozite modife edici polimerlerdir. Polar azot bileşikleri de katkı maddesi olarak sayılabilir. Buna benzer katkı maddeleri diesel yakıt için de denenmiştir. Bazı katkı maddelerinin yararlı özellikleri sınırlı olabilmektedir. Çünkü bunlar akma noktasını bulanma noktasına kıyasla daha kuvvetli etkilemişlerdir ve bulanma noktası düşük sıcaklık akış özelliklerini geliştirmek açısından düşünüldüğünde akma noktasına göre daha önemlidir .

İzlenebilecek başka bir yol, zincirde büyük hacimli atom grupları olan yağ bileşiklerinden türemiş materyaller sentezlemektir. Buradaki amaç tek yönde oryente olmuş katıların harmonilerini büyük hacimli atom grupları vasıtası ile yok etmektir. Fakat bu materyallerin bulanma ve akma noktaları üzerinde çok az bir etkisi vardır.

Sekonder alkollerin transesterifikasyon reaksiyonunda kullanılması metil ester yerine izopropil ve 2-bütül ester gibi dallanmış zincirli esterlerin oluşmasını sağlar. Bu esterlerin kristalizasyona başlama sıcaklığı DSC (differential scanning calorimetry) ile belirlenmiş ve edinilen sonuca göre izopropil ester için 7-11 °C ve 2-bütül ester için 12-14 °C derece daha düşük kristalizasyon başlama sıcaklığı elde edilmiştir. Bulanma ve akma noktaları da dallanmış zincirli esterler tarafından düşürülebilir. Fakat maliyet düşünüldüğünde sadece izopropil soyat ekonomik olarak çekici bir dallanmış zincirli ester olabilir. %30 oranında izopropil soyat içeren biyodieselin fiyatı litre başı \$0,02/l artarken kristalizasyon başlama sıcaklığı 15 °C düşer.

‘Winterization’ metodunda, bitkisel yağların soğuması sırasında oluşan katı parçacıklar filtreleme ile yok edilir, böylece daha düşük bulanma ve akma noktasına sahip daha fazla doymamış yağ bileşikli bir karışım kalır. Bu prosedür istenilen bulanma ve akma noktası elde edilene kadar tekrar edilebilir. Daha yüksek cetan sayısına sahip doymuş yağ bileşikleri, ‘winterization’ sırasında yok edilen başlıca bileşikler arasındadır. Böylece biyodieselin cetan sayısı azalır. Örneğin metil soyatın kristalleşmeye başladığı sıcaklık ‘winterization’ ile 3.7 °C’den -7.1 °C’ ye düşürülmüştür fakat elde edilen ürün %26’ya düşmüştür. Fakat düşük palmitik asitli metil soyat ile yapılan işlem sonucunda da kristalleşmenin başladığı sıcaklık -6.5 °C

olarak belirlenmiş ve elde edilen ürün %86 düzeyinde olmuştur, aynı şekilde hekzanda seyreltilmiş metil soyatın ‘winterization’u soncunda kristallenmenin başladığı sıcaklık 5.8 °C olarak belirlenmiş ve elde edilen ürün %77 düzeyinde olmuştur. Bu yöntemde, kristal oluşumu aseton ve kloroformlu (winterization için uygun değildir) çözücünün doğasından büyük oranda etkilenir.

8.2.1.1. Bulanma Noktası (ASTM D 2500)

Standart test kabında düzenli soğutulan yakıt örneğinde, kabın tabanında ilk bulanıklığın görüldüğü sıcaklıktır.

8.2.1.2. Soğukta Filtre Tıkama Noktası

Bu, yakıtın yakıt filtresinde, yakıttaki kristalleşmeye veya jelleşmeye başlayan bileşenlerden dolayı, yakıt filtresinde tıkanmaya yol açtığı sıcaklık olarak tanımlanır. Soğukta filtre tıkama noktası, bulanma noktasına göre daha kullanılabilir bir kriterdir ve pek çok kaynakça tarafından da düşük sıcaklık çalışmalarında ölçüt olarak alınır. Genellikle, 2 numara diesel yakıtı, zaman zaman kerosen de denilen 1 numara diesel yakıtı kıyasla soğukta çalışmada daha problemlidir. 2 numara diesel yakıtın soğukta çalışma problemleri, diesel kullanıcıları tarafından bilinen bir durumdur ve bu durumu azaltmak için şu yollar tavsiye edilir:

- Kerosen ile karıştırmak
- Soğukta akış özelliklerini iyileştiren katkı maddesi kullanmak
- Kullanımda olmadığında taşıtı mümkünse kapalı yerlerde saklamak

Bugün diesel yakıtından beklenen özellikler iklim durumuna, coğrafi durumlara göre değişiklik göstermektedir. Ancak, pek çok durumda 2 numara diesel yakıtının kerosen ile olan karışımlarıyla veya uygun miktarda katkı maddesi kullanılarak tatmin edici sonuçlar alınmıştır.

8.2.1.3. Akma Noktası (ASTM D 97)

Akma noktası, bir sıvının akıcı kaldığı yani hala sıvı olarak davrandığı en düşük sıcaklık olarak tanımlanır. Deneysel olarak ise, standart kaptaki düzenli soğutulan yakıtın hareketinin gözlemlendiği en düşük sıcaklık olarak tanımlanır.

8.2.1.4. Biyodiesel ve Soğukta Akış Özellikleri

Son yıllarda, biyodiesel ve biyodiesel karışımlarının soğukta akış özellikleri, çeşitli diesel yakıtları ile, katkı maddeleri ile test edilmektedir. Aşağıdaki tabloda biyodieselin kerosen ile hazırlanmış karışımlarının bulanma noktası sıcaklıkları görülmektedir. Buradan da görüldüğü gibi, yakıt karışımı, biyodieselin konsantrasyonu artırıldıkça daha erken jelleşmeye başlamıştır. Özellikle %20'nin üzerinde biyodiesel kullanımının soğuk havalar için uygun olmadığı açıktır. Tablodan da görüldüğü gibi eğer biyodiesel konsantrasyonu %20'nin altında olursa bulanma noktasına etkisi çok az olmaktadır [20].

Tablo 8.3 Biyodiesel Karışımlarının Bulanma Noktası Değerleri

Biyodiesel (Soy Metil Ester) (% Konsantrasyon)	Bulanma Noktası (⁰ F)
0	3
10	5
20	7
30	14
50	18
100	32

* Karışımlar 2 numara diesel yakıtı ile Missouri Üniversitesi tarafından hazırlanmış, ve deney Cleveland Technical Center, Kansas City tarafından yapılmıştır.

Buna benzer yapılan başka bir çalışmada ise önce %50:%50 1 numara diesel yakıtı ile 2 numara diesel yakıtı karıştırılmış daha sonra bu karışıma %2 ve %5 oranlarında biyodiesel karıştırılarak soğukta filtre tıkama noktaları tespit edilmiş ve sonuçlar Tablo 8.4'de verilmiştir. Bu tablo göstermektedir ki bu karışımların soğukta filtre tıkama noktası arasında çok büyük bir fark yoktur.

Tablo 8.4 Biyodieselin Soğukta Filtre Tıkama Noktasına Etkisi

Yakıt Karışımı	Soğukta Filtre Tıkama Noktası (⁰ F)
%50 #1 %50 #2	-22
% 2 Biyodiesel	-20
%5 Biyodiesel	-28

Katkı maddelerinin biyodiesel karışımlarının soğukta filtre tıkkama noktaları üzerindeki etkisinin incelendiği başka bir çalışmada ise şu sonuçlar alınmış ve sonuçlar Tablo 8.5’te verilmiştir.

Tablo 8.5 Katkı Maddesinin Soğukta Filtre Tıkkama Noktasına Etkisi

Yakıt	Katkı Maddesi	Katkı Oranı (ppm)	CFPP (°F)
Diesel		-	+4
B20	LZ7670	1000	-12
B10	LZ7670	1000	-22

*CFPP:Soğukta Filtre Tıkkama Noktası

Sonuç olarak bu tablolardan anlaşıldığı gibi, B20 yakıtı kullanılır ise soğuk havalarda herhangi önemli bir sorun ile karşılaşılabilme olasılığı yoktur ve B20 veya daha düşük oranda yakıt karışımları kullanıldığında karışımın soğukta akış özellikleri diesel yakıt tarafından belirlenmektedir, karışımdaki biyodieselin akış özelliklerine etkisi yok ya da çok azdır.

8.2.1.5. Soğuk Havada Karışım Oluşturma ve Depolama

Her diesel yakıt gibi, biyodiesel düşük sıcaklıklarda jelleşebilir. Bazı tip biyodiesel, diğer tiplere göre, yapısında içerdiği doymuş bileşenlerin seviyesine göre, daha yüksek sıcaklıkta donabilir. Bu sebepten şunların bilinmesi önemlidir [8]:

- Saf biyodiesel, akma noktasından (30 °F-50 °F) en az 15 derece daha yüksek sıcaklıklarda saklanmalıdır. 45 °F-50 °F arası bir sıcaklık pek çok B100 için iyi bir depolanma sıcaklığıdır.
- Biyodiesel ile diesel karışımları, karışım yakıtın akma noktasından en az 15 derece yüksek sıcaklıklarda saklanmalıdır.
- Saf biyodiesel, yer altında pek çok soğuk iklimde depolanabilir, fakat eğer yakıt sistemi yer seviyesinde ise izolasyona ve gerekli sıcaklığın sağlanması için ısıtma sistemlerine ihtiyaç vardır.
- Eğer dieselin sıcaklığı 50 °F veya daha fazla ise biyodiesel bu diesel ile sorunsuz olarak çalkalama yöntemi ile karıştırılabilir. Eğer biyodiesel, soğuk bir diesel ile karıştırılıyorsa (yakıt sıcaklığı 50 °F’ın altında ise), biyodieseldeki doymuş bileşenler kristalleşebilir ve yakıt hattını ve filtresini tıkkayabilir. Eğer kristaller oluşursa:

* Yakıt ortam sıcaklığına ulaştığında bu kristallerin yok olup olmadığına bakılabilir

* Yakıt 100 °F'ın üzerine, kristaller çözününceye kadar ısıtılabilir

*Kristaller filtrelenebilir

- Kristallerin oluşumunu engellemek için, biyodiesel kerosen ile %50:%50 karıştırılmalı (bu esnada kerosenin sıcaklığının 45 °F'ın üzerinde olmasına dikkat edilmeli), daha sonra biyodiesel-diesel karışımı, soğuk diesel yakıtı ile karıştırılmalıdır. Böylelikle problemleri azaltılmış bir B20 yakıtı elde edilebilir.
- Karışımındaki kerosen oranını artırmak, karışımın bulanma ve akma noktası sıcaklıklarını düzeltebilir.
- 1 numara diesel yakıtının (kerosen) ve akma noktasını düşürücü katkı maddelerinin B20 yakıtı ile kullanılmaları sonucu gayet etkili sonuçlar alınmıştır. Akma noktasını düşürücü katkı maddeleri, biyodiesel karışımının sadece diesel kısmı üzerinde çalışır ve karışım halde bulunan yakıtın jelleşme ve bulanma noktası özelliklerini düşürür. Hiç bir katkı maddesi şu ana kadar B100 üzerinde etkili olamamıştır.

8.2.2. Biyodiesel ve Yağlama Özellikleri

Diesel yakıt püskürtme sistemlerinin daha sağlıklı çalışabilmesi için, kullanılan diesel yakıtının yağlayıcı özelliklere sahip olması gerekmektedir. Diesel yakıtının yağlama özelliği, özellikle dönen ve dağıtan tipte yakıt püskürtme pompaları için önemlidir. Bu pompalarda, hareketli parçalar, motor yağı tarafından değil yakıt pompa boyunca hareket ettikçe yakıtın kendisi tarafından yağlanır. Diğer diesel yakıt sistemlerinde yakıt yağlamadan kısmen sorumludur. Bu sistemlerde mekanizma tipik olarak, karşılıklı hareket eden parçalar ve onları saran yapılar arasındaki duvarları yağlamak için yakıtın kullanıldığı, bir pompa pistonu veya iğneden oluşur. Yakıtın yağlayıcılığı, iki metal parçanın yakıtın yağlayıcı etkisi altında bulunduğu aralarında oluşan aşınma veya sürtünme miktarı ile ölçülür. Düşük yağlama özelliğine sahip ise yakıt, yüksek aşınma, çizilme meydana gelir bu sebeple bu aşınma ve çizilmeyi azaltmak ve parçaların ömrünü uzatmak için yakıtın yüksek yağlama özelliğine sahip olması gerekir [21].

Yakıtın yağlama özelliği bazen yanlış bir şekilde de olsa o yakıtın viskozitesi veya kalınlığı ile karıştırılır fakat bu tamamen yanlış bir düşüncedir çünkü yakıtın

yağlama özelliğinin viskozitesi ile değil, temas halindeki metal yüzeylerdeki aşınmayı önleyen yakıt içindeki bileşenler ile yakından ilintilidir.

Diesel yakıtın yağlama özelliği çeşitli şartlara bağlı olarak çeşitlilik gösterebilir. Bu şartlar arasında, yakıtın üretildiği ham petrolün kaynağını, yakıtın üretildiği rafinerizasyon işlemini, yakıtın nasıl taşındığını ve dağıtıldığını, ne tür yağlayıcı özelliği artırıcı katkı maddelerinin katıldığını, bu katkı maddelerinin yalnız veya diğer katkı maddeleri ile birlikte katılıp katılmadığını sayabiliriz. Tipik olarak soğukta iyi özelliklere sahip olan 1 numara diesel yakıtı (kerosen), 2 numara Diesel yakıtı kıyasla daha kötü yağlama özelliğine sahiptir.

8.2.2.1. Yağlayıcı Olarak Biyodiesel Kullanımının Avantajları

Biyodieselin, çok küçük oranlarda dahi mevcut yakıtı katılması, yakıtın yağlayıcılık özelliklerinin artmasına çok büyük katkıda bulunmuştur. Yağlama özelliğini belirlemek için kullanılan en popüler testler BOCLE (Ball on Cylinder Lubricity Evaluator) ve HFFR (High Frequency Reciprocating Rig) testleridir. BOCLE genellikle yakıtların veya yakıt karışımlarının yağlama özelliğini belirlemek için kullanılsa da yağlama özelliğini artırıcı katkı maddesi içeren yakıtların yağlayıcı özelliğini belirlemede zayıf kalmaktadır. Fakat HFFR metodu hem saf hem de yağlama özelliğini artırıcı katkı maddesi içeren yakıtların yağlayıcı özelliğini belirlemede kullanılabilir [21].

Amerika'daki yakıt püskürtme ekipmanları üreticileri (Fuel Injection Equipment Manufacturers) HFFR testini (ISO 12156-2:1998) BOCLE testine kıyasla daha sık kullanmaktadırlar ve bütün diesel yakıtların maksimum 460 mikronluk aşınma çapına (WSD-Wear Scar Diameter) sahip olması gerektiğini tavsiye etmektedirler. HFFR için, daha düşük bir sayı demek daha iyi yağlama özelliği demektir. Biyodieselin çeşitli konsantrasyonlarda 1 ve 2 numara diesel yakıt ile hazırlanmış karışımlarının HFFR test metodu ile yapılan yağlama testleri sonucu elde edilen aşınma çapına değerleri aşağıdaki Tablo 8.6'da verilmektedir.

Tablo 8.6 Biyodiesel Karışımları HFFR Test Sonuçları

% Biyodiesel	HFFR (WSD-mikron)	
	2 Numara Diesel	1 Numara Diesel
0.0	536	671
0.4	481	649
1.0	321	500
2.0	322	355
20.0	314	318
100.0	314	314

2 numara diesel yakıtı, %1 oranında katılacak biyodiesel istenilen özelliği sağlamada ve yağlama özelliğinin artmasında yardımcı olmaktadır, fakat 1 numara diesel yakıtı için buna yakın bir sonuç almak ancak %2 oranında bir biyodiesel katılması ile elde edilmiştir.

Burada sonuçlarını gördüğümüz HFFR testine dayanarak söylenilebilir ki %2 oranında, herhangi türden bir diesel, biyodiesel katmak daha önceden diesel yakıtı ile ilgili yaşanan yağlama özelliği ile ilgili kaygıların yok olmasını sağlayacaktır.

Burada belirtilmesi gereken bir diğer husus, az miktarlarda kullanılan biyodiesel ile diğer katkı maddeleri ile elde edilemeyen tatmin edici sonuçlar elde edilmektedir. Biyodieselin fazla kullanılması ise katkı maddelerinin fazla kullanılmasının yol açabileceği istenmeyen etkilere yol açmaz. Ayrıca yeni çıkan çevre koruma yasaları gereği yakıttaki fazla kükürtün atılması zorunluluğu, yakıtın yağlama özellikleri azalmaktadır bu da biyodieselin daha geniş çapta kullanımının önünü açmaktadır.

Amerika’da NBB (National Biodiesel Board) tarafından Biyodiesel karışımlarının BOCLE test metodu ile test edildiği bir çalışma yapılmıştır. Bu rapora göre, iyi bir yağlama özelliğine sahip diesel yakıtı 4,500 ile 5,000 gram arası BOCLE sonucu verecektir, fakat yağlama özellikleri kötü bir diesel ile ancak 1,500 gram’lık bir sonuç alınabilmektedir. Saf biyodiesel ile BOCLE testinde ise 6,100 gramlık bir sonuç alınmıştır. Tablo 8.7 Biyodieselin düşük kükürtlü, düşük ve yüksek aromatikli diesel yakıtları ile olan karışımlarının BOCLE testi ile alınan yağlama sonuçlarını vermektedir [14].

Tablo 8.7 Biyodiesel Karışımları ile SLBOCLE Test Sonuçları

Biyodiesel (%)	Düşük Aromatikli Diesel (gram)	Yüksek Aromatikli Diesel (gram)
0,0	3,500	4,200
0,2	3,300	3,900
2,0	3,500	4,400
5,0	3,600	4,500
10,0	3,800	5,200
20,0	4,100	5,200
100,0	6,100	6,200

8.3. Diğer Özellikler

8.3.1. Depolanma Özellikleri

Kullanım ve depolanma güvenliği bakımından, bitkisel yağların ve onların esterlerinin yüksek alevlenme noktalarına sahip olmaları sebebi ile, biyodiesel kullanmak standart diesel yakıta kıyasla avantajlıdır [2].

Genellikle, yağlı bileşiklerin stabilitesi, havanın mevcudiyeti, ısı, metal kalıntıları, peroksitler, ışık veya bileşiklerin kendi yapısal özellikleri (temelde çift bağların varlığı) gibi faktörlerden etkilenir.

İlk yapılan testlerde farklı bitkisel yağlar, farklı rafinerizasyon işlemine tabii tutulmuş ve azalan sırada şu sonuçlar alınmıştır: Soya fasulyesi yağı >> gamı alınmış soya fasulyesi > rafine edilmiş soya fasulyesi = rafine edilmiş ayçiçek yağı > gamı alınmış ayçiçek yağı = ham ayçiçek yağı. Ham ve gamı alınmış yağların stabilitesi diesel yakıtı eklenmesi ile (1:1 karışımlarda) önemli ölçüde artmıştır; fakat bu artış rafine yağlarda görülmemiştir. 1:1 karışımların depolanma stabilitesi şöyledir: Ham soya fasulyesi yağı > ham ayçiçek yağı > gamı alınmış soya fasulyesi yağı > gamı alınmış ayçiçek yağı >> rafine edilmiş ayçiçek yağı. Stabilitesi, rafine edilmiş yağ/ diesel karışımından daha iyi bir gamı alınmış yağ / diesel karışımı hazırlanabilir. Son olarak gamı alınmış yağların saflığı istenen yakıt spesifikasyonunu karşılamak için diesel yakıt eklenmesi ile geliştirilebilir.

Ayçiçek yağı metil ve metil esterlerinin stabilitesi ile ilgili bir çalışmada belirtilmektedir ki ester yakıtlar hava geçirmez konteynırlarda tutulmalı, depolanma sıcaklığı < 30 °C olmalı ki dökme çelikler (paslanmaz) kullanılabilsin, ve TBHQ

(tert.-butylhydroquinone) ve oksidasyon önleyici kullanılmasının oksidasyon stabilitesine olumlu yönde katkısı vardır. Metil esterler etil esterlere oranla biraz daha stabildirler. Işığın, yüksek sıcaklıkta depolanmış esterler üzerinde, oksidasyon parametrelerini artırıcı etkisi çok azdır. Örneklerdeki değişimler artan asit ve 50 °C depodaki peroksit değerleri tarafından yansıtılır ve ultraviyole absorpsiyonunda artma olur.

Sıcaklık ve depolamanın yapıldığı konteynırın doğası gibi iki parametrenin depolanma stabilitesi üzerinde en büyük etkisi olduğu iddia edilir. Demir varlığında, sekonder oksidasyon ürünleri daha büyük oranlarda oluşurken cam içinde primer oksidasyon ürünleri konsantrasyonu daha yüksektir. Bu çalışmada asidite değerlerine de bakılmıştır. 40 °C'de depolanan örnekler için dahi, serbest asit miktarındaki artış teknik spesifikasyonlarca belirtilen limitler dahilindedir. Serbest asitlerin kontrol edilmesi gerekir çünkü bu maddeler korozyonun esas sorumlusudur.

8.3.2. Stabilite Özellikleri

Oksidatif kararlılık biyodiesel ve diesel için çok önemli noktalardan biridir. Bazı biyodieseller diğerlerinden daha stabildir ve stabil olmayan biyodiesellerde ise katkı maddesi katılarak daha iyi performans sağlanabilir. Yakıtın stabil olmama eğilimi iyot numarası (ASTM D 1510) ile tahmin edilebilir. İyot numarası temelde, oksidasyona meyilli C=C bağlarının varlığını ölçer. Genel kaide, kararsızlığın, her yağ asidi zincirindeki her C=C bağı için 1 faktör arttığıdır, örneğin 18:3, C18:0'a kıyasla 3 kat daha reaktiftir. Yağ asidi zincirinde C18:2 ve C18:3 içeren yakıtlar yakıtın stabilitesine eğer katkı maddesi kullanılmazlar ise önemli ölçüde zarar verebilirler. Hızlandırılmış stabilite testi (ASTM D 2274) yakıtın stabilitesinin kötü, ortalama veya iyi olduğuna dair fikir verebilir. Tablo 8.8'de bu testin sonuçları verilmektedir [8].

Tablo 8.8 Hızlandırılmış Stabilité Test Sonuçları* (ASTM D 2274)

Biyodiesel	Katkı Maddesi	Toplam Çözünmeyen Madde, (mg/l)**
Soy 1	-	13,60
Soy 2	-	14,32
Soy 1	Tenoks 21	0,09
Soy 3	Tocepherol	1,87
Sarı Gres 1	-	0,89
Sarı Gres 2	-	12,37

*Bilgiler Soutwest Research Institute'den alınmıştır

** Yüksek miktarda çözünmeyen madde, stabilitede azalmaya sebep olur

Stabilitenin az olması, asit numarasının artmasına, viskozitenin artmasına, ve filtreleri tıkayan gam ve tortu birikimine sebep olur. Yakıtın baştaki asit numarası ve viskozitesi ile sonraki asit numarası ve viskozitesi karşılaştırılarak yakıtın oksitlenip oksitlenmediğine anlaşılabılır .

Burada vurgulanması gerekli diğer bir nokta, biyodiesel, biyodiesel karışımları ve diesel yakıtının 6 aydan fazla ek tedbirler almadan bekletilmemesidir. Eğer bu yakıtları 6 aydan uzun süre tankta saklamak gerekli ise ve depolanma koşulları kötü ise, antioksidleyici kullanmak gereklidir. Biyodieselle en çok kullanılan antioksidleyiciler arasında TBHQ (t-butyl hydroquinone), Tenox 21, ve tocopherol (E vitamini) sayılabilir. Toz halindeki katkı maddelerini biyodiesel ile karıştırmak oldukça güçtür. Bunu aşmak için biyodieselden küçük bir miktar (örneğin 1 galon) 100 °F ısıya veya toz halindeki bütün katkı maddesi çözünene kadar ısıtılır, sonra biyodieselin işleme tabii tutulan bu miktarı geri kalan biyodiesel ile karıştırılır.

8.3.3. Çözücülük Özellikleri

Biyodiesel çözücü bir yakıttır. Boyalı yüzeylerle belli süreler teması halinde, bazı boyalara zarar verebilir [8].

Biyodiesel ile sık sık karşılaşılan problemlerden biri, biyodieselin depolama tanklarını 'temizleme' özelliğidir. 2 numara diesel yakıtı, depoya yapışan ve biriken tortular bırakmaya meyillidir. Sistem eskidikçe ve gerekli bakımları yapılmadığı takdirde bu tortu miktarında daha büyük seviyeler erişir. Biyodiesel ise bu tortuları çözer ve taşıtın yakıt sistemine taşır. Yakıt filtresi bunların pek çoğunu tutar ama bazen yetersiz kalır ve yakıt enjektörü bozulur.

Karışımlarda 1 veya 2 numara diesel yakıtı kullanılması biyodieselin çözücülüğünden dolayı meydana gelen problemleri değiştirmez. Ancak B20 kullanılırsa, karışımdaki biyodiesel oranı azalacağı için karşılaşılan problemler azaltılır. Artık yakıt filtresinde tıkanmaya nadiren rastlanılır.

Eğer, özellikle 2 numara diesel yakıtı depolanmış bir tanka B30 ve daha yüksek oranda biyodiesel içeren karışımlar, depo temizlenmeden konulursa, biyodiesel depodaki kalan kalıntı ve tortularını çözüp, yakıt hattı vasıtası ile taşıyıp yakıt filtresine getireceği için bu tipte biyodieselin depolanacağı tanklar önceden çok iyi temizlenmelidir.

Genellikle kullanıcılar, bir süre B20 kullandıktan sonra daha yoğun oranda biyodiesel içeren karışımlara geçebileceklerini çünkü yakıt tankının B20 tarafından temizlendiği düşünebilirler. Oysa bu yanlış bir düşüncedir çünkü B20 seyreltilmiş bir karışımdır bu nedenle tankı tam anlamıyla temizlemesi ondan beklenemez. Burada bir kez daha belirtmek gerekirse eğer yoğun oranda biyodiesel içeren karışımlar kullanılmak isteniyorsa depo önceden çok iyi temizlenmelidir.

8.3.4. Diğer Materyaller Üzerindeki Etkileri

Pirinç, bronz, bakır, kurşun, kalay, çinko, diesel ve biyodiesel yakıtlarını oksitlerler ve tortu oluşumuna sebep olurlar. Bu maddelerin kullanıldığı lehimlerin, fittinglerin yakıtla temasından kaçınılmalıdır. Yakıt veya fittingler renk değiştirebilir ve tortular oluşabilir. Bu da tekrardan yakıt filtresinde tıkanmaya yol açar. Bu sebeple ekipmanlar yerine, alüminyum, çelik, fluorinated polyethylene, fluorinated polypropylene ve teflon kullanılmalıdır. Tablo 8.9’de bazı maddelerin biyodiesel üzerindeki etkileri verilmiştir [8].

B20 seyreltilmiş bir yakıt olduğu için, oksidasyon çok yavaş gerçekleşir. Yine de B20 kullanılsa dahi çok dikkatli olunmalı çünkü biyodiesel yakıt tankının yanı sıra doğal veya nitril kauçuktan yapılmış bazı parçaları da (conta v.s) etkiyebilir. Bu, özellikle 1993 öncesi üretilmiş motorlarda sıkça rastlanılan bir sorundur. İşte bu sebeple, 1994 sonrası yapılan motorlarda biyodieselin bu etkisi göz önün alınarak taşıt ve depolama ekipmanının modifikasyonunun yanı sıra bu konuya da dikkat edilmiş ve motorda biyodiesele dirençli malzeme kullanılmıştır. Çünkü daha eski tarihlerde üretilen motorlarda, örneğin contalarda veya diğer kauçuk esaslı malzemede şişme ve akma gibi problemlerle karşılaşmıştır.

Tablo 8.9 Biyodieselin Bazı Materyallerin Üzerindeki Etkileri

Materyal	BXX	Dieseile Kıyasla Etkisi
Teflon	B100	Değişim Az
Naylon 6/6	B100	Değişim Az
Nitril	B100	Sertlikte %20 Azalma
Nitril	B100	Şişme %18 arttı
Viton A401-C	B100	Değişim Az
Viton GFLT	B100	Değişim Az
Florosilikon	B100	Sertlikte Değişim Az
Florosilikon	B100	Şişme %7 arttı
Poliüretan	B100	Sertlikte Değişim Az
Poliüretan	B100	Şişme % 6 arttı
Polipropilen	B100	Sertlikte %10 Azalma
Polipropilen	B100	Şişme % 8-15 arttı
Polivinil	B100	Çok Daha Kötü
Polivinil	B50	Kötü
Polivinil	B40	Kötü
Polivinil	B30	Kötü
Polivinil	B20	Yakın
Polivinil	B10	Yakın
Tygon	B100	Kötü

8.3.5. Biyolojik Olarak Bozunabilirlik

Biyodieseli oluşturan C16-C18 metil esterleri doğada kolayca ve hızla parçalanarak bozunur ve 10 000 mg/l'ye kadar herhangi bir olumsuz mikrobiyolojik etki göstermezler. Suya bırakıldığında biyodieselin 28 günde %95'i, dieselinde ise %40'ı bozunabilmektedir. Biyodieselin doğada bozunabilme özelliği dekstroza (şeker) benzemektedir [3].

8.3.6. Toksik Etki

Biyodieselin olumsuz bir toksik etkisi bulunmamaktadır. Biyodiesel için ağızdan alınmada öldürücü doz 17.4 g biyodiesel/kg vücut ağırlığı şeklindedir. Sofra tuzu için bu değer 1.75 g tuz/kg vücut ağırlığı olup, tuz biyodieselden 10 kat daha yüksek öldürücü etkiye sahiptir. İnsanlar üzerinde yapılan elle temas testleri biyodieselin

ciltte %4'lük sabun çözeltisinden daha az toksik etkisi olduğunu göstermiştir. Biyodiesel toksik olmamasına karşın, biyodiesel ve biyodiesel-diesel karışımlarının kullanımında, diesel için zorunlu olan standart koşulların (göz koruyucular, havalandırma sistemi v.b.) kullanılması önerilmektedir.

8.4. Yakıt İstasyonunda Dikkat Edilmesi Gereken Hususlar

8.4.1. Yakıt Tankı

Biyodiesel, halen diesel için kullanılan çelik ya da fiberglas tanklarda depolanabilir ve diesel için konulması uygun yerlere güvenle konulabilir. Diesel yakıt tankları için yapılan bütün yer altı ve yer üstü düzenlemeleri biyodiesel taşıyan tanklar için de yapılabilir. Dönüşüm nefesliklerine (vent) biyodieselin buhar basıncı diesele göre daha düşük olduğu için ihtiyaç duyulmaz.

8.4.2. Boru Hattı Tertibatı

Biyodiesel için kullanılacak borular çelik (galvanizli veya siyah), fiberglas, veya plastik olabilir. Metal parçaları birleştirmek için dişli bağlantılar, flanşlar, kaynak, ve lehimleme; fiberglas ve plastik parçaları birleştirmek için ısı veya çözücü ile birleştirme veya dişili bağlantılar kullanılabilir. Bütün hallerde bağlantı noktalarında, akıntı olup olmadığı kontrol edilmelidir.

Biyodiesel az da olsa düşük oranlarda alkol içerdiği için özellikle bağlantı noktalarında boru hattında oluşabilecek zararları önlemek için teflon tipi malzemeler kullanılabilir.

8.4.3. Pompalar

Diesel için kullanılan pompalar, biyodiesel için de kullanılabilir. Fakat, pompaların yapısında bulunan elastomer yapılar eğer yüksek miktarda florin içermiyor iseler, biyodieselden kötü yönde etkilenebilirler. Bu sebeple özellikle yapısında elastomer bulunan conta gibi parçalar dikkatli bir şekilde incelenmelidir.

Şu ana kadar, diesel için kullanılan pompaların filtrelerinin biyodiesel ile kullanılamayacağına ilişkin olumsuz bir görüş öne sürülmemiştir.

Burada yine bünyesinde elastomer madde içeren hortumlara ve hortum başlarına çok dikkat edilmeli, kontrolleri sık sık yapılmalıdır.

8.4.4. Kontrol Sistemleri

Pompa üzerinde başlatma-durdurma düğmesi dışında herhangi bir kontrol sistemine ihtiyaç yoktur. Acil durumlarda istasyondaki tüm elektriği kapatacak uzaktan kumandaki bir sistem ise sistemde bulunmalıdır.

8.4.5. Sızıntı Kontrol Sitemi

Yer altında depo ve boru tertibatı bulunan sitemlerde, sisteme sızacak su ilerde büyük sorunlara sebep olur. Bu sebeple sızıntı kontrol sitemine ihtiyaç vardır.

8.4.6. Yangın Söndürme Sistemi

Yangın söndürme sistemleri, genellikle infrared detektör kullanan kuru kimyasallardır ve benzin ve diesel yangınlarında olduğu gibi biyodieselin sebep olabileceği yangınlarda da gayet etkili bir şekilde çalışırlar. Bu sistemleri, biyodiesel ile kullanmak için özel yenilikler yapılmasına gerek yoktur.

8.4.7. Yıldırım Koruması

Bütün biyodiesel istasyonlarında yıldırım sisteme zarar verebilir veya yangına sebep olur. Bu sebeple yıldırımdan korunmak için bir takım standart önlemler alınmalıdır.

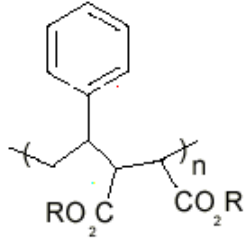
9. KATKI MADDELERİ

9.1. Soğukta Akış Özelliklerini İyileştirici Katkı Maddeleri

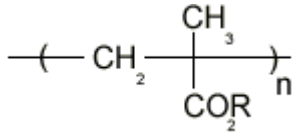
Yapılan çalışmalar göstermiştir ki hiç bir katkı maddesi, biyodieselin soğukta akış özelliklerini örneğin soğukta kritik filtre tıkanma noktasını düşürmede, biyodieseli kerosen de denilen 1 numara diesel yakıtı ile karıştırmak kadar etkili olamamıştır. Fakat biyodieselin kerosen ile karışımı cetan sayısını düşürdüğü için ayrıca bir cetan sayısına artırmak için katkı maddesine gerek duyulmaktadır [22].

Soğukta akış özelliklerini artırıcı katkı maddeleri genelde şu yapılardadır:

1) Melan-Stiren Esterler:



2) Polymethacrylate :



3) Etilen Vinilasetat :

Etilen vinilasetat kopolimeri, yanma boyunca, çok sayıda farklı düz zincirli hidrokarbona dönüşecek ve diğer uçucu organik bileşikler gibi havaya karışacaktır. Bu katkı maddesinin yanması sonucu ortaya çıkan koku, keskin, acı ve rahatsızlık vericidir.

Belçika'daki VITO (Vlaams Instelling voor Technologisch Onderzoek) araştırma enstitüsünde, hindistan cevizi yağı metil esterinin %20 oranında kolza tohumu metil

esterine katılması ile kritik soğukta filtre tıkama noktası -15°C düşmüştür. Karışımında kullanılan bu metil esteri Fina Oleochemicals adlı bir şirket üretmiştir. Fakat VITO, bu araştırmaya daha fazla devam etmemiştir, çünkü tropik bir bitki olan olan hindistan cevizinin ülkeye getirilmesi çok pahalıya mal olmaktadır.

9.2. Deterjanlar

Yakıt püskürtme sisteminde, özellikle enjektörlerde biriken kalıntılar, yakıtın püskürtülmesini kötü yönde etkilemektedir. Eğer bu kalıntıların artarsa, yakıt tüketimi, güç kaybı ve partikül madde emisyonu artar, motor ilk çalıştırılmaya çalışılırken sorunlara rastlanılabilir. Deterjanlar, yanma odası, emme supabı ve yakıt enjektörü gibi metal yüzeyler üzerindeki kalıntıları yok etmek için kullanılır. Enjektör ağzının tıkanmasının egzoz emisyonlarına ve yakıt tüketimine etkisi Tablo 9.1’de verilmiştir. Aynı motor ve yakıtlar ile iki ayrı test yapılmıştır. Birincisinde temiz, ikincisinde ise kirlenmiş enjektörler kullanılmıştır. Kirli enjektörle yapılan deneyde, emisyondaki HC, CO ve parçacık miktarının arttığı ve yakıt tüketiminin %3.7 daha fazla olduğu görülmüştür.

Tablo 9.1 Enjektör Tıkanmasının Egzoz Emisyonlarına ve Yakıt Tüketimine Etkisi

Yöntem	ECE 15 Çevrim Testi, 1.6 Binek Taşıt
Program	Aynı Yakıtla İki Test Süreci, Birincisi Temiz, İkincisi Kirli
Ölçüm	Kirli Enjektördeki Artış (%)
HC	78
CO	33
NO	4
Partikül Madde	51
Yakıt Tüketimi	3,7

Diesel motorlarda kullanılan deterjanlar ile benzin motorlarında kullanılan deterjanlar aynı yapıya sahiptirler. Bu yüzey etkili katkı maddelerinin bir ucu kutupsal olup, koruyucu film tabakası oluştururken, diğer ucu da yakıt içinde çözünür. Böylece metal yüzeyler kalıntılara karşı korunmuş olurlar. Aynı zamanda bu deterjan katkı maddeleri paslanmaya karşı da koruma yaparlar.

Kullanılacak katkı maddesinin cinsinin ve miktarının seçiminde yakıt karakteristikleri ve istenilen temizlik ve koruma performansı değerleri belirleyicidir.

Polimerik çözücüler de sık sık deterjan amaçlı kullanılırlar. Bu çözücüler kimyasal olarak oldukça yüksek moleküler ağırlığa sahiptirler.

9.3. Korozyon Önleyici Katkı Maddeleri

Biyodiesele korozyon önleyici katkı maddesinin karıştırılmasında amaç, yakıt sistemindeki filtre ve boru düzenlerini pasa karşı korumaktır.

Bu katkı maddelerinin bir ucu sistemdeki metal yüzeye yapışırken diğer ucu da yağsı bir tabaka oluşturarak suyu metal yüzeyden uzaklaştırır.

Bu tür katkı maddeleri oldukça geniş kimyasal çeşitliliğe sahiptir. Birçok durumda yakıt sistemlerinde yalnızca koruma amaçlanıyorsa da, bu katkı maddeleri 1 ppm seviyelerinde bulunur. Genel bulunma seviyesi 5 ppm değerlerindedir. Kullanılacak katkı maddesinin cinsi ve seviyesi genellikle paslanma testi yardımı ile belirlenir. Cilalanmış çelik çubuk, 9:1 oranında yağ-su karışımına daldırılır ve 24 saat boyunca 60 °C'de bekletilir. Elde edilen neticeler kontrol edilerek karıştırılır.

9.4. Yanmayı İyileştirici Katkı Maddeleri

Cetan numarası, biyodiesel yakıt kalitesini belirten en önemli göstergelerden biridir. Püskürtme ile yakıtın yanma odasında spontane olarak yanmaya başlaması arasında oluşan gecikmeyi belirtir. Tutuşma gecikmesi ne kadar kısa ise cetan numarası o kadar yüksektir. Cetan kalası iki standart bileşiği kullanır, bunlardan birisinin cetan numarası 100 (n-hekzadekan), diğerinin ise 15'tir (heptanonilnonan). Biyodiesel için Avusturya'da belirlenen minimum cetan numarası 48'dir. Pek çok standart diesel yakıt 40'ın altındaki cetan sayılarında iyi performans göstermezler. Soğuk havada, soğuk motoru çalıştırmanın zorluğu, yakıtın cetan numarasının ve sıcaklığın azalması ile artar. Cetan sayısını artırıcı kimyasallar, kolayca serbest radikallere parçalan ve bu sayede yanmayı ivmelendiren bileşiklerdir. Alkil nitratlardan, bazı peroksitlerden, tetraazollerden, tiyoaldehitlerden seçilen bazı kimyasallar cetan artırıcı olarak kullanılabilir. Düşük maliyetlerinden dolayı, alkil nitratlar ticari olarak en çok. 2-etilhekzil nitrat da pek çok yıldan beri cetan sayısını artırmak için kullanılmaktadır

ve şu an ticari olarak kullanımı gün geçtikçe artmaktadır. Yanmayı iyileştiren katkı maddeleri ve onların çevresel etkileri Tablo 9.2’de verilmiştir.

Tablo 9.2 Yanmayı İyileştiren Katkı Maddeleri ve Çevresel Etkileri

Bileşik	Çevresel Etki
1,1-di-(t-bütilperoksi)-3,3,5-trimetilsikloheksan	Toksik,patlayıcı
2,5-dimetil-2,5-di-(t-bütilperoksi)-hekzan	Toksik,patlayıcı
di-t-bütil peroksit	Toksit,patlayıcı
2-etilhekzil nitrat	NO _x emisyonu
O,O-t-bütil-O-(2-etilhekzil)-monoperoksit-karbonat	Toksak, patlayıcı
t-bütil perbenzoat	Toksik,kanserojen

Di-t-bütil peroksit (DTBP) biyodiesel için de çok etkili bir cetan sayısını artırıcı katkı maddesidir. Cetan sayısını artırıcı katkı maddeleri ayrıca, diesel yakıtların yanması sonucu oluşan CO, partikül madde ve NO_x emisyonlarını azaltıcı yönde etki ederler. Aynı durum DTBP için de geçerlidir ve biyodiesele konulduğu takdirde hem partikül hem de NO_x emisyonlarında belirgin miktarda azalmalar görülmüştür. Fakat Tablo 9.2’de örneği 2-etilhekzil nitratlar olan organik nitratlar, içeriklerinde azot taşıdıkları için, yanmaları sonucu atmosfere NO_x yayarlar.

Çeşitli poliaromatik nitratlar, örneğin 3-nitro-benzanthrone potansiyel cetan geliştirici olarak incelenmektedir. Bu bileşiklerin pek çoğu yüksek oranda kanserojendir.

Peroksitlerin pek çoğu yüksek oranda toksik, deriye ve göze teması halinde zararlıdır, bunun yanı sıra ısıya maruz kaldıklarında son derece patlayıcı olabilmektedirler.

Genel olarak her türlü diesel motorunda kullanılan yanmayı iyileştirici katkı maddeleri, yanma olayına katalitik etki gösterirler. Bu grupta sayılabilecek en etkili katkı maddeleri, baryum, kalsiyum, manganez ve demir içeren bileşiklerdir. 1960’lı yıllarda bu bileşikler duman oluşumunu engellemek için kullanılmışlardır. Hacmin %2’si kadar kullanılacak baryumun siyah duman emisyonunu da gözle görülür ölçüde azalttığı tespit edilmiştir.

Yasal zorunluluklar çerçevesinde diesel motoru egzoz emisyonundaki partikül miktarının sınırları bellidir. Manganez ve bakır gibi kalıntılar kendiliğinden tutuşma sıcaklığını düşürür ve sıcak egzoz gazlarının kendiliğinden tutuşmasına yol açar. Bu metalik kalıntıların yanması parçacık üretilmesine neden olsa da oksidasyon sonucundaki toplam net partikül sayısını azaltır.

9.5. Stabilite İyileştirici Yakıt Katkı Maddeleri

Bazı tip esterler, örneğin kolza yağı metil ester, yüksek oranda doymamış yağ asidi metil ester içerir. Çift bağlar oksidasyonda etkilidir. Metalle oluşabilecek bir temas, yakıtın stabilizesini azaltır. Çok çeşitli antioksidantlar ve metal-pasivatörler (metallerle uyumu artıran), yakıtın raf ömrünü artırmak için kullanılmaktadır.

Antioksidantlar ve metal aktivasyonunu önleyen yakıt katkı maddeleri, bileşikteki oksidasyon veya termal düzensizlikler nedeniyle kullanılan katkı maddelerindendir. Bu katkı maddeleri, serbest zincir reaksiyonlarını dağıtarak çalışırlar. Eğer herhangi bir yerde oksidasyon olursa, motor çalışması, filtre sisteminin bloke olması, yapışkan kalıntılarının püskürtme sistemini tıkaması gibi nedenlerle kötü yönde etkilenir.

Petrolün parçalanması ile daha olefinik bir yapı ve daha fazla azot bileşikleri meydana gelir. Bunun sonucu daha az kararlı, oksidasyona yatkın serbest zincir yapılar oluşur. Bu durum oksidasyon limitleri ile diesel yakıtının özellikleri arasındaki bağıntıyı göstermektedir.

Antioksidantlar, diesel yakıtlarında genellikle yüksek sıcaklıktaki yapışkan form reaksiyonlarının önlenmesi için kullanılır. Azot içeren temel stabilite sağlayıcılar ise, çevre sıcaklık değerlerinde asit tabanlı reaksiyonların tortu oluşturmaya engel olunması amacıyla kullanılır.

Oksitlenmeyi önleyen yakıt katkı maddeleri, yüksek sıcaklık değerlerindeki reaksiyonların önlenmesi amacıyla hem benzin ve hem de diesel yakıtlarında kullanılırken, stabilite sağlayan yakıt katkı maddeleri daha özeldir ve seçilen durum için daha uygun olarak değerlendirilebilir.

Kullanılan katkı maddesinin etkinliği, büyük ölçüde yakıt karakteristiklerine bağlıdır. Kullanılan yakıt için seçilecek yakıt katkı maddesinin tayininde kullanılacak en iyi

yöntem deneme yanılma metodudur. Kullanılacak miktar ise 25-100 ppm arasındadır.

Metal aktivasyonunu önleyen yakıt katkı maddeleri, petrolde bulunan bakır gibi ağır metal iyonlarının oksidasyon reaksiyonlarını engelleyerek stabilitenin artmasını sağlarlar.

En çok kullanılan metal aktivasyonunu önleyen yakıt katkı maddesi azottur ve bulunma miktarı 10 ppm mertebelerindedir.

Tert-bütil hidrokuinon (TBHQ) biyodieselde kullanılan antioksidleyici katkı maddelerinden biridir. Fakat bu katkı maddesi orta seviyede damıtılmış petrol ürünlerinde sınırlı bir çözünürlüğe sahip olduğu için biyodiesel karışımlarında kullanmaya uygun değildir ve karışım içinde çökebilir. Tert-bütil hidrokuinon oldukça toksik bir maddedir ve kanserojendir .

Sıkça kullanılan katkı maddelerinden birisi de bütili hidroksi toluendir.(BHT-butylated hydroxy toluene). BHT zehirlidir ve deri ve gözle temas etmemesi gerekir. Kullanılan diğer bir katkı maddesi ise, doğal bir madde (E vitamini) olan ve pek çok yağ tohumunda bulunan tosoperoldur (tocopherol). Fenilendiamin (phenylenediamine) ‘International Society for Stability and Handling of Liquid Fuels’ tarafından en etkili korozyon önleyici katkı maddesi olarak belirtilmiştir. Fakat fenilendiaminin o-,p- ve m- izomerleri insan sağlığına son derece zararlı kanserojen maddeler olduğundan hala kullanılması ile ilgili bazı çekinceler vardır. Çünkü bu maddelerin hepsi yanmaları sonucu NO_x oluşumuna sebebiyet verirler. O-fenilendiamin buna ek olarak hayvanlar için de kanserojen bir maddedir. P-fenilendiamin, Amerika Birleşik Devletleri’nde zararlı hava kirleticileri listesindedir (Hazardous Air Pollutants-HPA).

9.6. Cetan Sayısını Artırıcı Yakıt Katkı Maddeleri

Diesel motorunda yakıt buharı-hava karışımının sıkıştırma sonu basınç ve sıcaklıklarında kendi kendine tutuşabilmesi için diesel yakıtlarının tutuşma meyillerinin benzinin aksine yüksek olması istenir. Tutuşma meylinin düşük, yani tutuşma gecikmesinin zaman olarak büyük olması durumunda yanma için kalan krank mili açısı aralığı azalır. Ayrıca tutuşma gecikmesi süresince yanma odasında biriken ve ani olarak yanan yakıt miktarı da artacağından mekanik zorlanmalara

neden olan yüksek basınç değerleri ortaya çıkar. Diesel yakıtının tutuşma meylinin ölçüsü cetan sayısı olarak kullanılmaktadır. Cetan ($C_{16}H_{34}$), düz zincir yapıda parafin grubundan bir yakıt olup, cetan sayısı 100 olarak kabul edilmiştir. Alfametilnaftenin ($C_{10}H_7CH_3$) ise cetan sayısı 0'dır. Bu iki yakıtın karışımının cetan sayısı, hacimsel olarak karışımdaki % cetan miktarı ile bellidir.

Diesel yakıtın tutuşma özelliği diesel indeksi ile verilebilir. Anilin'in ($C_6H_5NH_2$) tutuşma meyli çok düşüktür. Anilin kendi gibi aromatik grubundan olan yakıtlarla düşük sıcaklıklarda bile kolayca karışır. Parafin grubu ile karışması ise daha zordur. Diğer taraftan tutuşma meyli yüksek olan diesel yakıtı parafinik yapıda olup bu yakıt içinde parafin yüzdesi ne kadar yüksek ise anilinle karışma sıcaklığı o kadar yüksek olacaktır. Ölçülen yakıtın diesel indeksini bulmak için eşit miktardaki anilin ve diesel yakıtı karıştırılarak ısıtılır, anilinin tamamen erimesi sağlanır. Tekrar soğuma sırasında anilinin ayrışmaya başladığı noktaya anilin noktası denir. Bu anilin noktası yardımı ile diesel indeksi tamamlanır. Bu indeks ne kadar büyükse söz konusu yakıt o kadar parafinik yapıda olup tutuşma meyli o kadar büyüktür.

Alkali ve ester nitratlar cetan sayısının artışında kullanılan etkili kimyasallardır.

Cetan sayısını artırıcı maddelerin etkinliği yakıtın karakteristik özelliklerine ve cetan sayısına bağlıdır. 3 sayılı bir cetan artışı için 500 ppm, 5 sayılı bir cetan sayısı artışı için 1.000 ppm değerleri ortalama bir değer olarak verilebilir.

9.7. Antistatik Yakıt Katkı Maddeleri

Antistatik ya da daha doğru bir şekilde statik dağıtıcı katkı maddeleri, hızlı pompalama değerlerinde ya da yüksek miktarda yakıt doldurulurken meydana gelen statik elektrik yükünün getirebileceği riskleri ortadan kaldırmak için diesel yakıtlara eklenir.

Bu yakıt katkı maddeleri, eklendikleri yakıtın iletkenliğini artırarak, elektrostatik yükün pompalama sırasında akmasına çalışırlar.

Bu amaçla kullanılan yakıt maddeleri krom bazlıdır ve bulanma miktarı 2 ppm gibi düşük değerlerdedir.

9.8. Buzlanmayı Önleyen Yakıt Katkı Maddeleri

Bu katkı maddeleri, yakıttan ayrılabilen çok az miktarda suyun, donma noktasını düşürerek yakıt yollarında oluşabilecek buzlanmayı önlerler.

Bu amaçla kullanılan yakıt katkı maddeleri, düşük moleküler ağırlığa sahip alkoller olup, yakıtta çözünbilme özelliklerine sahiptir. Bulunma oranları 30 ppm seviyelerindedir.

9.9. Biyolojik Oluşumları Önleyici Yakıt Katkı Maddeleri

Bu katkı maddelerinin kullanım amacı, yakıt tankının tabanında bakteri ve mantar oluşumlarını engellemektir. Bu organizmalar yakıt tabanına çöken suda yaşarlar. Bunlar yakıt kanallarında yakıtın akışını engelleyen birikintilere neden olurlar. Ilık ortam koşulları bu organizmaların gelişimlerini destekler.

Yakıt tankının dibindeki suyun devamlı olarak süzülmesi bakterilerin oluşma riskini azaltsa da, bu her zaman mümkün olmamaktadır.

Kullanılan katkı maddeleri geniş kimyasal çeşitliliğe sahiptir. Bunlardan istenilen su ve yakıt içerisinde çözünbilmesidir. Bor bileşikleri, aminler ve iminler bunlara örnek olarak verilebilir. Bu katkı maddelerinin kullanılmasında görülebilecek problem, bakterinin direnç kazanması sonucunda kullanılan katkı maddesi cinsinin zaman geçtikçe değiştirilmesi gerektiğidir. Bu katkı maddelerinin bulunma seviyeleri 200 ppm mertebelerindedir.

9.10. Koku Önleyici Yakıt Katkı Maddeleri

Diesel yakıtlar benzine göre daha az uçuculuk özelliklerine sahiptir. Bu yüzden kokular daha kalıcı olmaktadır.

Koku davranışları daha fazla değişkenlik gösterebilir ve bu durum subjektiftir. Burada kabul edilebilir koku derecesi ise pazar tarafından belirtilen seviye olarak tariflenebilir. Kullanılan katkı maddesi seviyesi 10-20 ppm seviyelerindedir.

9.11. Sürtünmeyi Azaltıcı Katkı Maddeleri

Yüksek moleküler ağırlıkta yağda çözünebilen polimerler sürtünmeyi azaltıcı etkilerinden dolayı katkı maddeleri olarak kullanılırlar. 50 ppm seviyelerindeki kullanım oranları oldukça yüksek değerlerde etkinlik göstermiştir.

9.12. Katkı Maddesi Kullanımına Alternatif Çözümler

Katkı maddesi kullanmanın yanı sıra, özellikle biyodieselin soğuktaki özelliklerini artırmak için bazı metodlar geliştirilmiştir. ‘Winterizing’ ve ‘de-clouding’ terimleri yüksek sıcaklıkta eriyen yağ asidi metil esterlerinin biyodieselde yok edilmesi için kullanılan prosesler için kullanılır. Bu yüksek moleküler ağırlığa sahip yağ asidi metil esterlerinin, belirli bir kritik sıcaklığa kadar yavaş bir soğutma ile, çözeltinin altına çökerttirilmesi ile yapılır. Çöken tortu alınır ve daha yüksek bir kritik soğutma filtre tıkama noktasına sahip olan yakıt olarak yazın kullanılır. Kritik soğukta filtre tıkama noktası -38°C olan özel bir kış biyodieseli bu yöntem ile yapılabilir. Fakat bunun mümkün olabilmesi ancak %1 oranında katkı maddesinin kullanılması ile mümkündür. Tablo 9.3’te kolza tohumu metil esterinin (RME), kış için özel olarak hazırlanmış kolza tohumu metil esterinin (KRME) ve yüksek oleik asitli kolza tohumu yağının (HORO) içerdiği yağ asidi bileşimi verilmektedir. Bu işleme tabii tutulmuş biyodiesel ile tutulmamış biyodieseldeki yağ asidi bileşimi Tablo 9.3’te verilmektedir. Burada özellikle dikkat edilmesi gereken husus C16:0’ın doymuş yağ asidi metil ester oranının düştüğüdür.

Biyodieselin geliştirilmesi gereken diğer bir özelliği, yakıtın polimerizasyonu sebebiyle tortu oluşturma eğilimidir. Bu, özellikle kısmen yağ asidindeki doymamışlık derecesi ile belirlenir. Polimerleşmiş yakıtın düşük uçuculuğu, onun silindir duvarlarında yikanıp, motor yağına karışmasına ve orada seyrelmesine sebep olur. Bu problemi azaltmak için, örneğin kolza tohumunun çeşitli melezleri üretilmeye çalışılmaktadır. Örneğin, 118 iyot numarasına sahip normal kolza yerine iyot sayısı 100 olan yüksek oleikli kolza tohumu yağı şu an ticari olarak satılmaktadır. Tablo 9.3’te de görüldüğü gibi bu kolza tohumu yağı %72 oleik asit (C18:1) ve daha az doymamış yağ asitleri C18:2 ve C18:3 içerir.

Tablo 9.3 RME, KRME ve HORO'nun İçerdiği Yağ asidi Kompozisyonu

Yağ asidi	% Kütle		
	RME	KRME	HORO
C _{16:0}	4	1	4
C _{18:0}	1	-	2
C _{18:1}	60	61	72
C _{18:2}	22	25	15
C _{18:3}	10	11	2
C _{20:0}	-	-	1
C _{20:1}	1	2	-
C _{20:2}	-	1	1

10. BİYODİSEL/DİSEL YAKIT KARIŞIMI TESTLERİ

Soy metil ester (soy methyl ester-SME), kanola metil ester (canola methyl ester-CME), domuz yağı metil esteri (pork lard methyl ester-LME), yenilebilir ve yenilemez sığır donyağı metil esteri (edible beef tallow methyl ester-ETME, inedible beef tallow methyl ester-ITME), düşük serbest yağ asitli ($< \% 4$) sarı gres yağı metil esteri (low free fatty acid yellow grease methyl ester-LYGME), ve yüksek serbest yağ asitli ($\% 10$) sarı gres yağı metil esterleri (high free fatty acid yellow grease methyl ester-HYGME) özellikleri belirli şartları sağlayan standart diesel yakıtı ile belirli oranlarda karıştırılmış ve çeşitli testlere sokulmuştur.

Fakat bu noktada seçilecek standart diesel yakıtının belirli şartları sağlaması, sonuçların genel geçer bir öneme sahip olabilmesi açısından önemlidir. Burada kullanılan referans yakıt Phillips Petroleum (Lot D434) tarafından sağlanmış ve diesel yakıtlar için belirlenen spesifikasyonları sağlayan bir yakıttır.

Bu yakıt karışımları ile yapılacak olan fiziksel ve kimyasal testler ise Tablo 10.1’de verilmiştir.

Tablo 10.1 Biyodiesel Karışımlarının Fiziksel ve Kimyasal Testleri

Özellik	ASTM Metodu	Önem
Viskozite, mm ² /sn @ 40 °C	D445	Yakıtın akışa karşı direnci; yüksek viskozite kötü atomizasyonlu ilgilidir ve tortu birikimini artırır, bu da daha fazla enerji harcanmasına sebep olur
Akma Noktası, °C	D 97	Yakıtın akışkanlığını koruduğu min. sıcaklıktır, yani pompa tarafından hala pompalanabilir ve soğukta akış özellikleri ile ilgilidir
Bulanma Noktası, °C	D 2500	Yakıtın bulanmaya başladığı sıcaklıktır ve vaksın tıkanma için potansiyel oluşturduğunu belirtir
Soğukta Filtre Tıkanma Noktası, °C	D 4539/ IP 309	Yakıtın, yakıt filtresini tıkayacağı sıcaklıktır
Cetan Sayısı	D 613	Diesel motorlarda tutuşma gecikmesinin

		ölçüsüdür, yüksek değerler kısa tutuşma gecikmesi, daha az tortu, daha düşük çalıştırma sıcaklığı, daha az motor yıpranması demektir
Oksidasyon Stabilitesi	D 2274	Yakıtın raf ömrünü belirler
Yağlama	D 6078	Yakıtın, yağlama kalitesinin ölçüsüdür; yüksek değerler daha iyi yağlama demektir

10.1. Biyodiesel/ Diesel Yakıt Karışımı Test Sonuçları

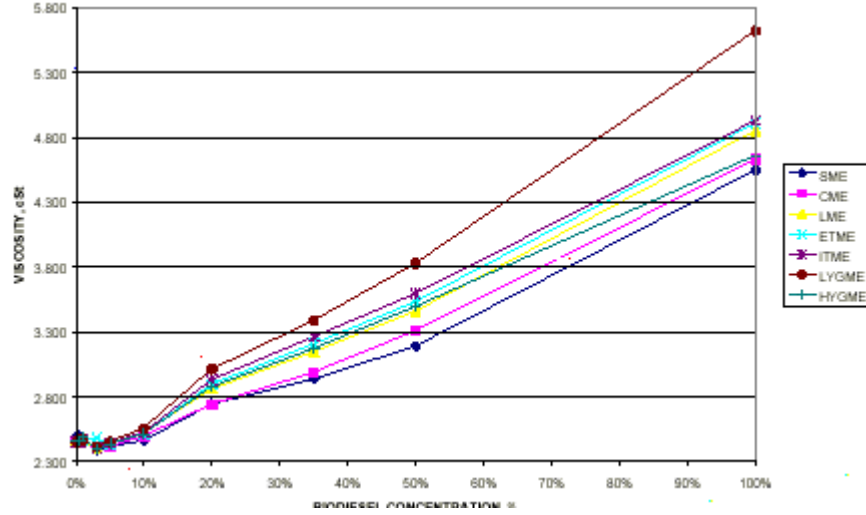
Aşağıdaki tablolar, çeşitli biyodiesel/diesel karışımları ile yapılan testlerin sonuçlarını göstermektedir. % 0 biyodiesel konsantrasyonu saf diesel yakıtının test sonuçlarını % 100 ise saf biyodieselin test sonuçlarını göstermektedir. Tablo 10.2, yakıt karışımının viskozite testlerinin sonuçlarını göstermektedir.

Tablo 10.2 Biyodiesel/Diesel Karışımı Viskozite Test Sonuçları

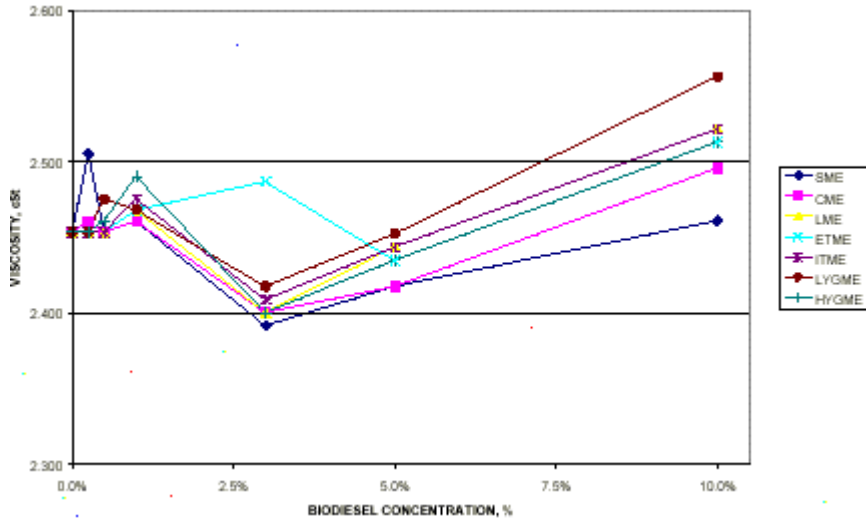
Biyodiesel Konsantrasyonu	SME	CME	LME	ETME	ITME	LYGME	HYGME
% 0	2.453	2.453	2.453	2.453	2.453	2.453	2.453
% 0.25	2.505	2.461	2.453	2.453	2.453	2.453	2.453
% 0.5	2.453	2.453	2.453	2.453	2.453	2.476	2.461
% 1	2.461	2.461	2.468	2.468	2.476	2.468	2.490
% 3	2.392	2.400	2.400	2.487	2.409	2.418	2.400
% 5	2.418	2.418	2.444	2.435	2.444	2.452	2.435
% 10	2.461	2.496	2.522	2.513	2.522	2.556	2.513
% 20	2.743	2.743	2.859	2.894	2.930	3.011	2.876
% 35	2.936	2.988	3.145	3.208	3.267	3.387	3.172
% 50	3.189	3.308	3.459	3.531	3.593	3.826	3.495
% 100	4.546	4.63	4.85	4.908	4.93	5.62	4.66

Şekil 10.1 viskozite test sonuçlarını her biyodiesel karışımı için verirken, Şekil 10.2, karışımda %0-%10 oranında biyodiesel kullanıldığı zaman oluşan sonuçların genişletilmiş bir gösterimini getirmektedir. Viskozite, yakıt atomizasyonunu azaltır ve buna bağlı olarak motorda biriken tortuları artırır (artan viskozite motor tortusunda artmayı beraberinde getirir) ayrıca enerji kullanımı da artar çünkü daha

yüksek viskozitede yakıt pompası daha fazla güç harcar. Şekil 10.2 göstermektedir ki düşük konsantrasyonlar ($<10\%$), önemli miktarlarda ($1\% - 5\%$) viskozite düşüşüne sebep olur. En fazla miktarda 2.5% düşüş ile 3% oranında soy metil ester kullanıldığında elde edilmiştir. İlginçtir ayrı ayrı biyodiesel hammaddeleri için yine 3% oranında karışımlarda en yüksek oranlarda viskozite azalması görülmüştür. Fakat bu azalma çok az miktarda biyodiesel kullanımı ile görüldüğü için çok büyük bir avantajı yoktur.



Şekil 10.1 Biyodiesel/Diesel Karışımı Viskozite Test Sonuçları



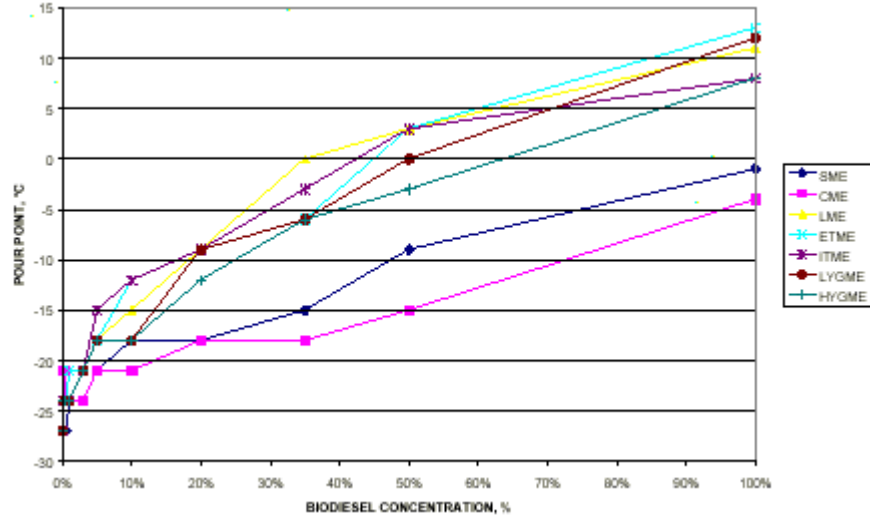
Şekil 10.2 %0-10 Aralığında Biyodiesel/Diesel Karışımı Viskozite Test Sonuçları

Tablo 10.3 ise biyodiesel karışımlarının akma noktası test sonuçlarını vermektedir.

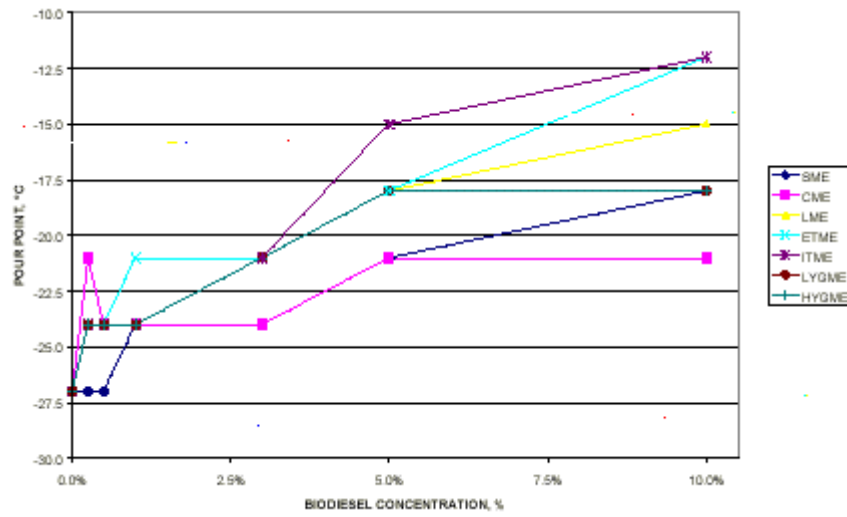
Tablo 10.3 Biyodiesel/Diesel Karışımı Akma Noktası Test Sonuçları, °C

Biyodiesel Konsantrasyonu	SME	CME	LME	ETME	ITME	LYGME	HYGME
% 0	-27	-27	-27	-27	-27	-27	-27
% 0.25	-27	-21	-24	-24	-24	-24	-24
% 0.5	-27	-24	-24	-24	-24	-24	-24
% 1	-24	-24	-24	-21	-24	-24	-24
% 3	-24	-24	-21	-21	-21	-21	-21
% 5	-21	-21	-18	-18	-15	-18	-18
% 10	-18	-12	-15	-12	-12	-18	-18
% 20	-18	-18	-9	-9	-9	-9	-12
% 35	-15	-18	-0	-6	-3	-6	-6
% 50	-9	-15	3	3	3	0	-3
% 100	-1	-4	11	13	8	12	8

Şekil 10.3 akma noktası için test sonuçlarını vermekte, Şekil 10.4 ise , karışımda %0-%10 oranında biyodiesel kullanıldığı zaman oluşan sonuçların genişletilmiş bir gösterimini getirmektedir. Akma noktası yakıtın soğuk iklimlerde kullanımı ile ilgilidir. Çünkü bu noktadan daha yüksek bir sıcaklıkta yakıt akışkanlık kazanır. Düşük konsantrasyonlardaki karışımlar daha iyi akma noktası sıcaklıkları gösterirler. Viskozite sonuçlarından farklı olarak, %10 konsantrasyona kadar akma noktasındaki artışlar çok ani değil aksine oldukça lineer bir artıştır. Bu belirtmektedir ki, biyodiesel düşük konsantrasyonlarda dahi standart diesel katkısı maddesi olarak kullanıldığı durumda, karışım durumundaki yakıtın akma noktası 5 °C civarında artar.



Şekil 10.3 Biyodiesel/Diesel Karışımı Akma Noktası Test Sonuçları °C



Şekil 10.4 %0-10 Aralığında Biyodiesel/Diesel Karışımı Akma Noktası Test Sonuçları °C

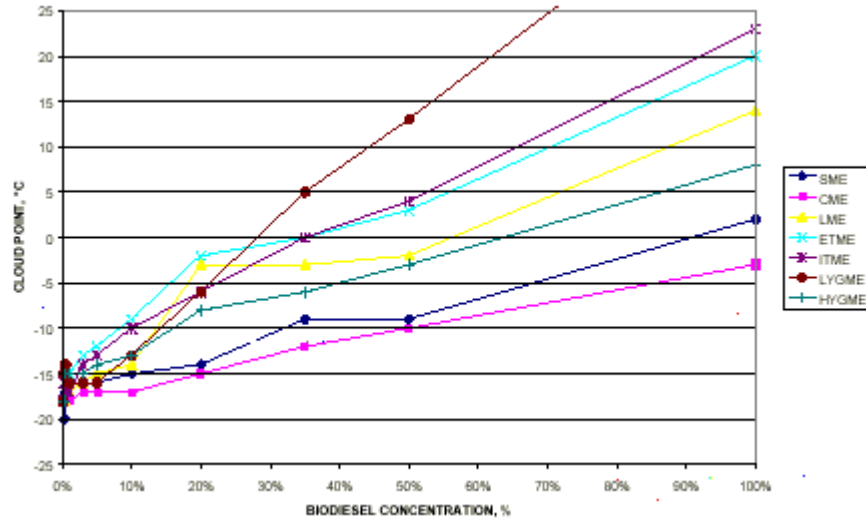
Tablo 10.4 ise biyodiesel karışımlarının bulanma noktası test sonuçlarını vermektedir.

Tablo 10.4 Biyodiesel/Diesel Karışımı Bulanma Noktası Test Sonuçları, °C

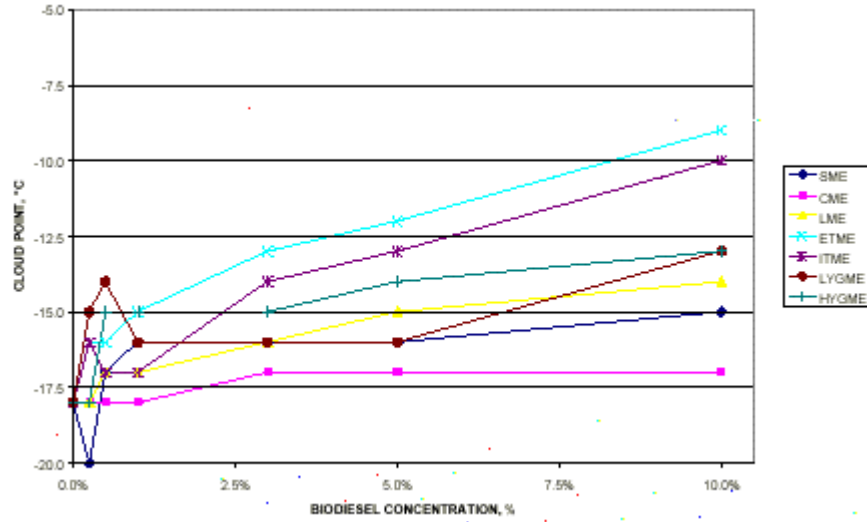
Biyodiesel Konsantrasyonu	SME	CME	LME	ETME	ITME	LYGME	HYGME
% 0	-18	-18	-18	-18	-18	-18	-18
% 0.25	-20	-18	-18	-16	-16	-15	-18
% 0.5	-17	-18	-17	-16	-17	-14	-15

% 1	-16	-18	-17	-15	-17	-16	-15
% 3	-16	-17	-16	-13	-14	-16	-15
% 5	-16	-17	-15	-12	-13	-16	-14
% 10	-15	-17	-14	-9	-10	-13	-13
% 20	-14	-15	-3	-2	-6	-6	-8
% 35	-9	-12	-3	0	0	5	-6
% 50	-9	-10	-2	3	4	13	-3
% 100	2	-3	14	20	23	42	8

Şekil 10.5 bulanma noktası için test sonuçlarını vermekte, Şekil 10.6 ise , karışımda %0-%10 oranında biyodiesel kullanıldığı zaman oluşan sonuçların genişletilmiş bir gösterimini getirmektedir. Bulanma noktası önemli bir ölçüdür çünkü yakıtın bileşenlerinin kristalize olmaya başladığı, yakıtta görünür bir bulanmanın başladığı sıcaklıktır. Bulanma noktası, düşük konsantrasyonlarda her ne kadar akma noktasına göre daha düşük artışlar gösterse de oldukça yüksek oranda artmaya uğramıştır.



Şekil 10.5 Biyodiesel/Diesel Karışımı Bulanma Noktası Test Sonuçları °C



Şekil 10.6 %0-10 Aralığında Biyodiesel/Diesel Karışımı Bulanma Noktası Test Sonuçları °C

Tablo 10.5 biyodiesel karışımlarının soğukta filtre tıkanma noktası test sonuçlarını vermektedir.

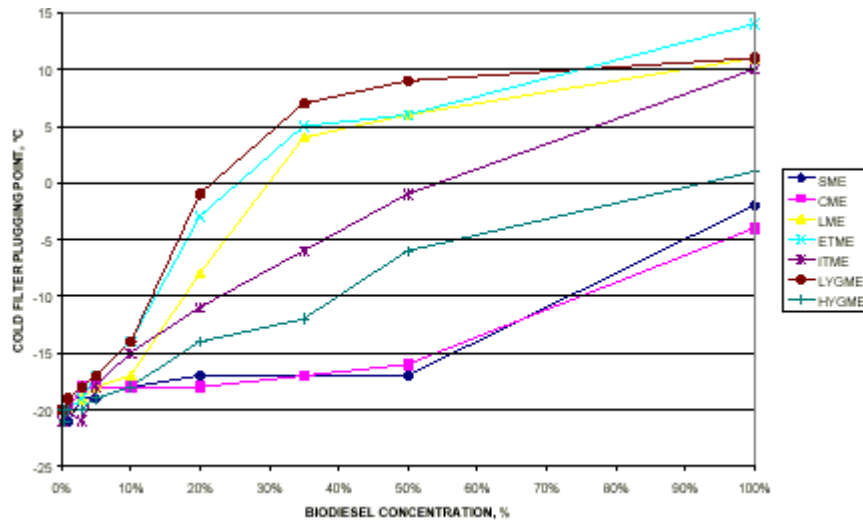
Tablo 10.5 Biyodiesel/Diesel Karışımı Soğukta Filtre Tıkanma Noktası Test Sonuçları, °C

Biyodiesel Konsantrasyonu	SME	CME	LME	ETME	ITME	LYGME	HYGME
% 0	-20	-20	-20	-20	-20	-20	-20
% 0.25	-20	-20	-20	-20	-21	-20	-20
% 0.5	-20	-20	-20	-20	-20	-20	-21
% 1	-21	-20	-20	-20	-20	-19	-20
% 3	-19	-18	-19	-19	-21	-18	-20
% 5	-19	-18	-18	-17	-18	-17	-19
% 10	-18	-18	-17	-14	-15	-14	-18
% 20	-17	-18	-8	-3	-11	-1	-14
% 35	-17	-17	4	5	-6	7	-12
% 50	-17	-16	6	6	-1	9	-6
% 100	-2	-4	11	14	10	11	1

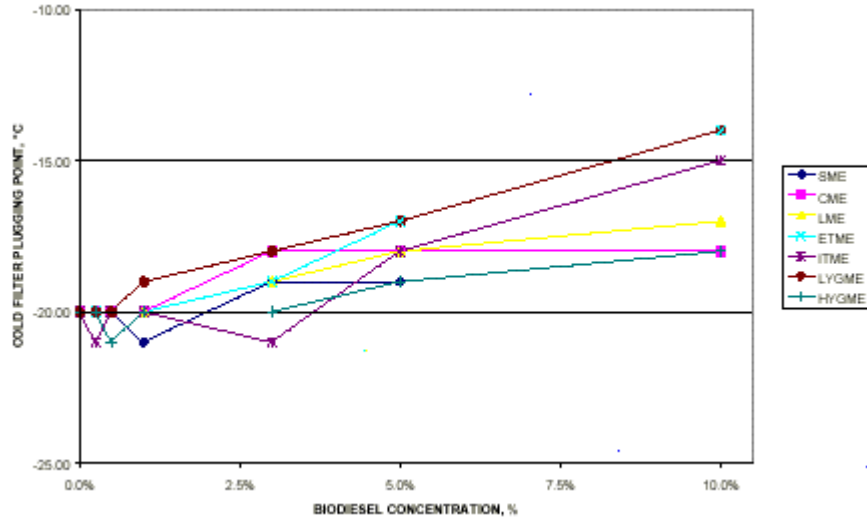
Şekil 10.7 soğukta filtre tıkanma noktası için test sonuçlarını vermekte, Şekil 10.8 ise, karışımda %0-%10 oranında biyodiesel kullanıldığı zaman oluşan sonuçların

genişletilmiş bir gösterimini getirmektedir. Düşük konsantrasyonlarda, sıcaklığın artması ile biyodiesel karışımları arasındaki ilişki, soğukta filtre tıkama noktası deneylerinde, akma ve bulanma noktası deneylerine göre daha lineer bir özellik gösterir. Fakat, domuz yağı, yenilebilir sığır don yağı, ve düşük serbest yağ asitli sarı gres yağı metil esterleri %20-%50 konsantrasyon aralığında beklenenden daha yüksek artışlar göstermişlerdir. Buna karşın soy ve kanola metil esterleri bu konsantrasyon aralığında bir sıcaklık düşüşü göstermişlerdir ve bu karışımların %50 konsantrasyona kadar gösterdikleri sıcaklık değerleri standart diesele oldukça yakındır. Bu testte göze çarpan en enteresan nokta karışımlardan üçünün soğukta filtre tıkama noktası sıcaklığını artırıcı, ikisinin azaltıcı kalan ikisinin de lineer yönde etki yapmasıdır. Testte kullanılan don ve sarı gres biyodiesellerinin aynı kaynaklardan elde edildiği düşünülürse bu farklılığın kaynak maddeden olmadığı sonucuna varılabilir. Özellikle yüksek serbest yağ asitli sarı gres diğerlerinden farklı olarak iki adımda işleme tabii tutulduğu için bu farklılığın kaynak maddeden değil proses tekniği farklılığından doğduğu sonucuna varılabilir.

Araştırmalar katkı maddelerinin akış karakteristiklerini artırmadaki verimini keşfetmişlerdir. Sonuçlar göstermektedir ki katkı maddeleri, soğukta filtre tıkama sıcaklığı düşük olan kristallerin birleşmesini engellemektedir. Ayrıca düşük akma noktasının bir sonucu olan jetleşme de uygun katkı maddesi kullanımı ile azaltılabilir.



Şekil 10.7 Biyodiesel/Diesel Karışımı Soğukta Filtre Tıkanma Noktası Test Sonuçları °C



Şekil 10.8 %0-10 Aralığında Biyodiesel/Diesel Karışımı Soğukta Filtre Tıkanma Noktası Test Sonuçları °C

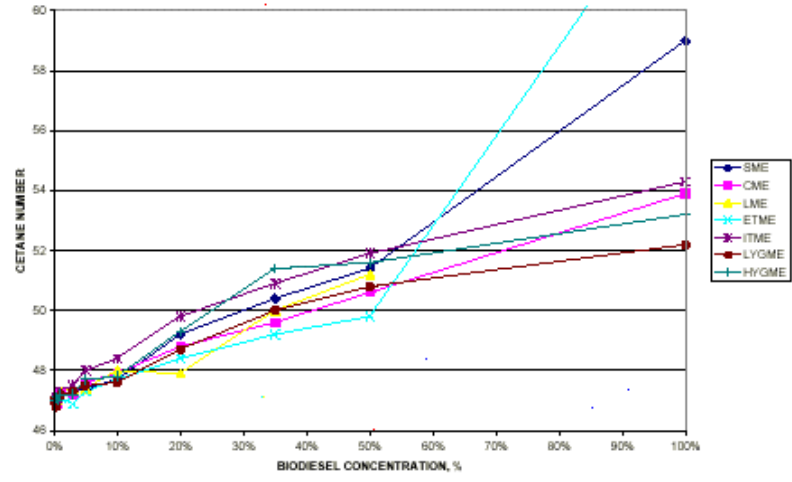
Tablo 10.6 biyodiesel karışımlarının cetan numarası test sonuçlarını vermektedir.

Tablo 10.6 Biyodiesel/Diesel Karışımı Cetan Numarası Test Sonuçları

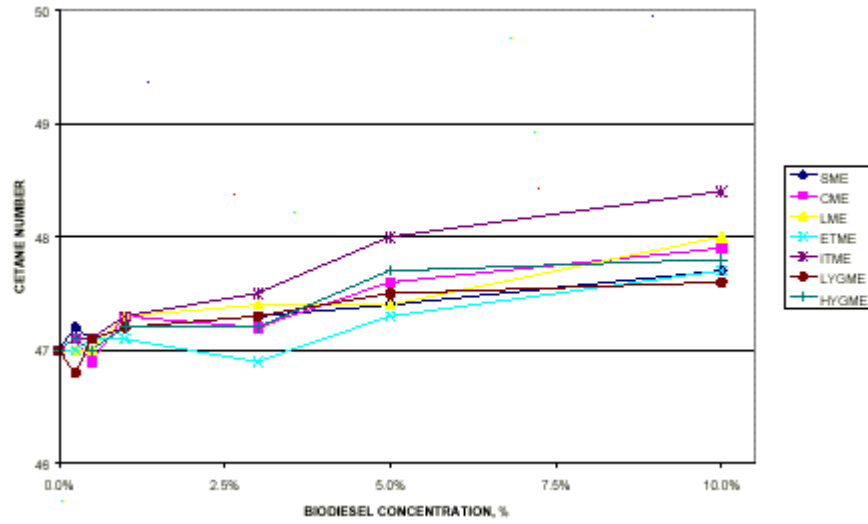
Biyodiesel Konsantrasyonu	SME	CME	LME	ETME	ITME	LYGME	HYGME
% 0	47	47	47	47	47	47	47
% 0.25	47.2	47.1	47	47	47.1	46.8	47.1
% 0.5	47.1	46.9	47	47.1	47.1	47.1	47
% 1	47.2	47.3	47.3	47.1	47.3	47.2	47.2
% 3	47.3	47.2	47.4	46.9	47.5	47.3	47.2
% 5	47.4	47.6	47.4	47.3	48	47.5	47.7
% 10	47.7	47.9	48	47.7	48.4	47.6	47.8
% 20	49.2	48.8	47.9	48.4	49.8	48.7	49.3
% 35	50.4	49.6	50	49.2	50.9	50	51.4
% 50	51.4	50.6	51.2	49.8	51.9	50.8	51.6
% 100	59	53.9		64.8	54.3	52.2	53.2

Şekil 10.9 cetan numarası için test sonuçlarını vermekte, Şekil 10.10 ise, karışımda %0-%10 oranında biyodiesel kullanıldığı zaman oluşan sonuçların genişletilmiş bir gösterimini getirmektedir. Yüksek cetan sayıları yüksek ateşleme oranını belirtir bu da karbon, lake ve motorda tortu oluşumunu azaltır. Genellikle soy ve yenilebilir

sığır don yağı metil esterlerindeki belli noktalar dışında biyodiesel konsantrasyonu ile cetan sayısı lineer olarak artmıştır.



Şekil 10.9 Biyodiesel/Diesel Karışımı Cetan Numarası Test Sonuçları $^{\circ}\text{C}$



Şekil 10.10 %0-10 Aralığında Biyodiesel/Diesel Karışımı Cetan Numarası Noktası Test Sonuçları $^{\circ}\text{C}$

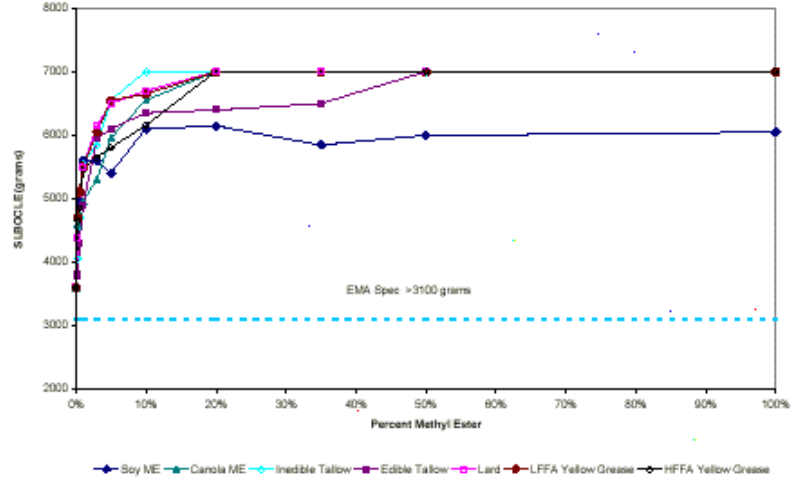
Tablo 10.7 SLBOCLE yağlama testlerinin sonuçlarını vermektedir. Üst ve alt referans sonuçları testin güvenilirliğini kontrol etmek üzere konulmuşlardır.

Tablo 10.7 Biyodiesel/Diesel Karışımları SLBOCLE Yağlama Testi Sonuçları

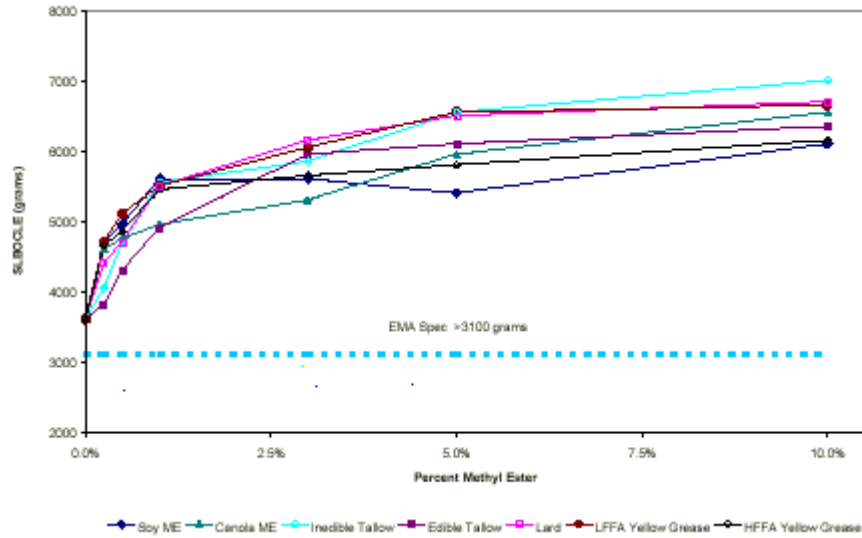
Biyodiesel Konsantrasyonu	SME	CME	ITME	ETME	LME	LYGME	HYGME
% 0	3600	3600	3600	3600	3600	3600	3600
% 0.25	4700	4600	4050	3800	4400	4700	4650
% 0.5	4950	4750	4700	4300	4700	5100	4850
% 1	5600	4950	5550	4900	5500	5500	5450
% 3	5600	5300	5850	5950	6150	6050	5650
% 5	5400	5950	6550	6100	6500	6550	5800
% 10	6100	6550	>7000	6350	6700	6650	6150
% 20	6150	>7000	>7000	6400	>7000	>7000	>7000
% 35	5850	>7000	>7000	6500	>7000	>7000	>7000
% 50	6000	>7000	>7000	>7000	>7000	>7000	>7000
% 100	6050	>7000	>7000	>7000	>7000	>7000	>7000
Üst Referans Cat 1K	5950	6200	6250	6250	6000	6000	6100
Alt Referans Isopar M	1900	2200	2000	2000	2100	1900	2050

Şekil 10.11 SLBOCLE yağlama testi sonuçlarını vermekte, Şekil 10.12 ise , karışımında %0-%10 oranında biyodiesel kullanıldığı zaman oluşan sonuçların genişletilmiş bir gösterimini getirmektedir. Sınırlamalardan dolayı test 7000 gramda durdurulmuştur. Referans çizgisi 3100 gramdır ve diesel yakıtı EMA spesifikasyonu için gerekli minimum kabul edilebilir seviyeyi göstermektedir. Philips tarafından alınan referans yakıtta bu seviye 3600 gram seviyesindedir. Şekil 10.12 çok az miktarda kullanılan biyodiesel ile dahi elde edilen, yüksek seviyelerde yağlama özelliğinin artmasını göstermektedir. Zaten bu da biyodieseli savunanlar tarafından sık sık dile getirilen konulardan biridir. Genel olarak, yağlama %0.25’lik bir biyodiesel kullanımı ile %10, %0.5’lik bir biyodiesel kullanımı ile de %30 seviyelerinde artmıştır . Karışımların pek çoğu %1 düzeyinde bir biyodiesel karışımı ile %50’ye varan yağlamada artmayı gözlemlemişlerdir. %3 miktarında biyodiesel kullanımı ile de hepsi %50’lik bir artışı sağlamışlardır. Maksimum değeri sağlayan ilk karışım %10 yenilemeyen sığır don yağıdır, bunu domuz yağı ve %20’lik kullanım işe kanola ile sarı gres yağı metil esterleri izlemiştir. Her ne kadar soy metil

ester diesel yakıtının yağlama özelliğini üçte iki oranında artırsa da diğer yakıtlarda görülen maksimum test değerine bu yakıtta erişilememiştir. Eğer sığır, domuz, veya sarı gres yağından elde edilecek biyodiesel soy ya da kanola biyodiesele göre daha düşük maliyetle yapılabilirse biyodiesel katkı maddesi olarak dahi oldukça çekici bir hale gelir.



Şekil 10.11 Biyodiesel/Diesel Karışımı SLBOCLE Yağlama Testi Sonuçları



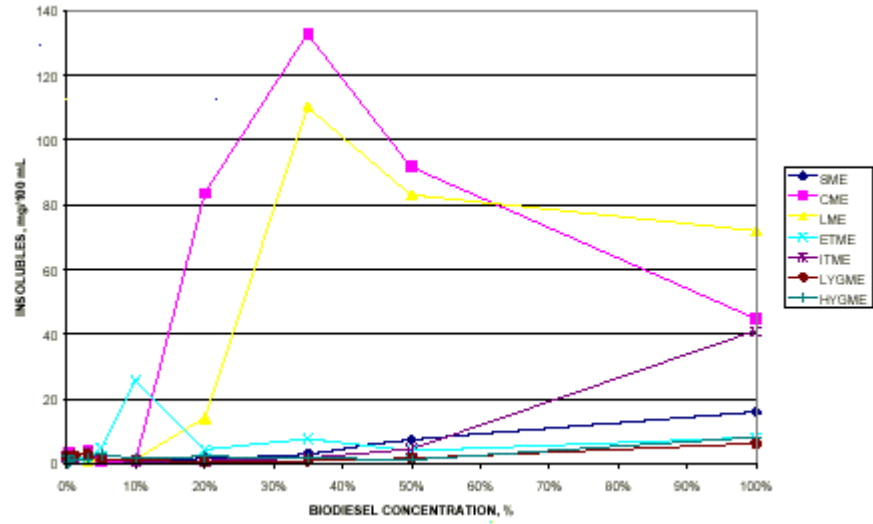
Şekil 10.12 %0-10 Aralığında Biyodiesel/Diesel Karışımı SLBOCLE Yağlama Testi Sonuçları

Tablo 10.8 biyodiesel karışımları oksidasyon stabilitesi test sonuçlarını vermektedir.

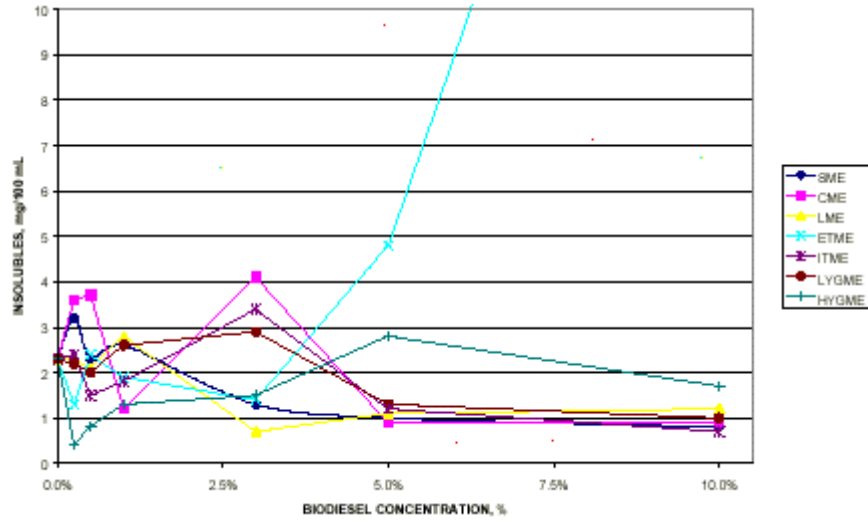
Tablo 10.8 Biyodiesel/Diesel Karışımları Oksidasyon Stabilitesi Test Sonuçları

Biyodiesel Konsantrasyou	SME	CME	LME	ETME	ITME	LYGME	HYGME
% 0	2.34	2.34	2.34	2.34	2.34	2.34	2.34
% 0.25	3.2	3.6	2.3	1.3	2.4	2.2	0.4
% 0.5	2.3	3.7	2.1	2.4	1.5	2	0.8
% 1	2.6	1.2	2.8	1.9	1.8	2.6	1.3
% 3	1.3	4.1	0.7	1.4	3.4	2.9	1.5
% 5	1.0	0.9	1.1	4.8	1.2	1.3	2.8
% 10	0.8	0.9	1.2	25.7	0.7	1.0	1.7
% 20	1.6	83.4	14.0	4.4	0.8	0.7	2.2
% 35	3.0	132.9	110.3	7.6	1.8	0.9	1.8
% 50	7.4	91.8	83.1	4.0	4.5	1.6	1.2
% 100	16.0	44.9	72.0	8.1	41.0	6.2	8.2

Şekil 10.13 ve Şekil 10.14 oksidasyon stabilitesi test sonuçlarını vermektedir. Sonuçlar göstermektedir ki biyodieselin miktarı pek çok biyodiesel için sonuca lineer olarak az bir etkide bulunmuştur. Kanola metil ester ve domuz yağı metil esterlerinin gösterdikleri tepe noktalar birbirine benzer şekilde ve aynı miktar biyodiesel oranları ile elde edilmiştir. Bu göstermektedir ki biyodiesel:diesel oranı 1:2 ise, diesel ile reaksiyona giren bir şey bulunmaktadır. Bunun genel bir gidişat olup olmadığı veya sadece bu iki tip yakıtın gösterdiği bir özellik olup olmadığını anlamak için daha fazla çalışma gereklidir. Ancak diğer yakıtların bu tip özellikler göstermediği figürlerden görüldüğüne göre bu yakıtlara özel bir durum olduğu daha akla yakın gözükmemektedir.



Şekil 10.13 Biyodiesel/Diesel Karışımı Oksidasyon Stabilitesi Test Sonuçları



Şekil 10.14 %0-10 Aralığında Biyodiesel/Diesel Karışımı Oksidasyon Stabilitesi Test Sonuçları

11. ÜLKELER ve BİYODİESEL

11.1. Dünya Ülkeleri

11.1.1. Avusturya

Avusturya biyodiesel uygulamasında önder ülkelerden biridir. 1982’de saf kolza tohumu yağı ile diesel bir motorda Wieselburg’da Ziraat Mühendisleri Federal Enstitüsü’nde (Federal Institute for Agricultural Engineering) ilk test yapıldı. Burada saf yağın, modifiye edilmemiş diesel motorlarda kullanmak için transesterifikasyon işlemine sokulması kararı verildi. Pilot bitkiler Wieselburg’da ve Silberberg zirai okulunda ve ardından Margarethen’de denendi [23].

Kapasite: İki tip model vardır. Birisi, küçük ölçekte çiftçi koparatifi ölçeğinde ve kapasiteleri 1.000-3.000 ton aralığında olan 5 üretim yeri diğer tip ise endüstriyel ölçekte ve kapasiteleri 10.000 ile 17.000 aralığında iki üretim yeri şeklindedir. Son olarak 3 üretim yeri de kurulma aşamasındadır.

Üretim: 1991 yılında dünya çapında, endüstriyel ölçekte kolza tohumu yağından biyodiesel üreten ilk fabrika açılmıştır. Bu fabrikayla beraber biri küçük çapta ayçiçek yağı da işleyen iki küçük tesis de açılmıştır. 1994 yılından beri, BDI tarafından Mureck’de kurulan çok amaçlı tesis de, bölgeden toplanan kullanılmış kızartma yağından biyodiesel üretilmektedir. 2000 yılında Avusturya’da 30 000 ton /yıl üretim biri pilot ölçekte olan 7 ticari tesiste yapılmakta ve en büyük üretici firma yılda 22 000 ton kapasite ile çalışmaktadır.

Vergiler: Biyodiesel şayet, diesel motorlar için %100 yakıt olarak kullanılırsa %95 oranda vergiden muaftır. Fakat eğer çiftçiler eğer kendi ürettikleri biyodieseli kullanırlarsa %100’lük vergi indirimine sahip olurlar.

Pazarlama: Büyük otobüs firmalarına, filolarına, taksi servislerine yönelik oldukça sofistike bir pazarlama stratejisi gözlenmektedir. Ayrıca bunun yanı sıra çiftçiler kendi yakıtlarına üretebilmekte ve çevreye duyarlılığın gerektiği yerlerde biyodiesel kullanımı özendirilmektedir.

Kalite: Avusturya biyodiesel ile ilgili ilk standardı ON C 1190 olarak belirleyen ülkedir. Bu standart kolza tohumu yağı metil esteri için verilmiştir ve pek çok diesel motoru üreticisince baz alınmıştır. Daha sonra bunu, yağ asidi metil esteri için verilen ON C 1191 izlemiştir.

11.1.2. İtalya

İtalyan şirketleri Avrupa Birliği tarafından kısmen finanse edilen 1992 yılında yapılan GEEIE projesinde yer almışlardır. Daha sonra Novamont ismini alan Novaol ve Estereco firmaları İtalya'dan bu projeye katılan firmalardır [23].

Kapasite & Üretim: İtalya ilk olarak üretime aslında var olan fakat metil ester üretmek için özel olarak yapılmamış küçük ölçekli tesislerle Kuzey İtalya'da başlamıştır. Bunu Novaol tarafından Livorno Limanı'nda yaptırılan amaca yönelik hem kolza tohumu hem de ayçiçek işleyebilen tesis izlemiştir.

Toplam 44 tesisin olduğu Batı Avrupa'da, İtalya 11 tesis ile bu bölgede liderdir. Bu 11 tesis, ülke kotası olan 125.000 ton/yılı paylaşmaktadır bunlar arasında Solbiate'deki Bakalite Şirketi, Bari'deki Oleifici Şirketi, Milano'daki IGS Şirketi, Ankona'daki Petroli Şirketi, Castelnedolo'daki Comblube Şirketi, Estereco ve bir süre önce Napoli'deki üretimine son veren Bitolea ve Distilleri Palma Şirketi sayılabilir.

Vergiler: Ülke kotası olan 125.000 ton dahilinde vergi muafiyeti vardır bunun dışındaki hallerde hem taşıtlarda hem de ısınmada kullanılacak yakıta oldukça yüksek oranda vergiler uygulanmaktadır.

Kalite: İtalya'da kalite standardı olarak UNI 10635 kullanılmaktadır.

11.1.3. Fransa

Fransa, biyodiesel ve biyometanole destek verilmesini Avrupa Birliği içinde en kuvvetli savunan ülkedir. Sofiproteol, Rouen, Novaol, Onidol gibi çok kuvvetli tarımsal gruplar, ELF ve TOTAL gibi çok kuvvetli şirketlerle güç birliği yapıp bu yakıtların üretimi ve pazarlanması ile ilgili planı pratiğe geçirmeğe çalışmışlardır. Bunlara daha sonra Peugeot, Citroen, Renault gibi otomotiv üreticileri katılmıştır. Bunlara ilaveten başka bir destek Devlet Çevre ve Energy Komisyonu (ADEME) tarafından gelmiştir [23].

Kapasite & Üretim : İlk olarak biyodiesel var olan metil-ester üretim yerlerinde üretilmiştir. Bu üretim yerlerinden biri Castrol'a ait Peronne'de bir tesis, diğeri ise Henkel'in bir alt kuruluşu olan Sidobre-Sinova'ya ait Boussens'deki tesistir.

İlk olarak küçük ölçekte başlayan üretim daha sonra Robbe firmasına ait ve Institute Francais Du Petrole (IFP) tarafından geliştirilen tesisin 1993 yılında Compeigne'de devreye girmesi ile ticari boyut kazanmıştır.

Daha sonra bunu 1995 yılında İtalyan kökenli bir şirket olan Novaol'un, Verdun'da yaptığı 70.000 ton kapasiteli bir tesis izlemiştir. En son olarak Rouen'de 120.000 ton kapasiteli dünyanın sadece biyodiesel üretmek üzere kurulan en büyük tesisi yapılmıştır. Bu tesis Sofiproteol ve Vamo Mills ortak girişimdir. (Bu çalışmanın hazırlandığı tarihlerde Vamo Mills şirketi hisselerini Fransız şeker ve un ürünleri şirketi olan Eridania Beghin – Say şirketine satmıştır) .

Rouen firması 1999/2000 sezonunda 180 000 ton biyodiesel üretmiştir. Biyodieselin satış fiyatı 0.3 ECU (2 FF) olup, bu fiyatın 2005 yılında 1 FF değerine indirilmesi planlanmaktadır.

Vergiler: İtalya'da devlet tarafından uygulanan kotaya benzer burada da 235.000 m³'lük miktarlara kadar üretim için vergi muafiyeti vardır. 32 üye şehri olan "Club de Ville" adlı biyodiesel şehirler arası ağı ile toplu taşıma otobüslerinde biyodiesel ve biyodiesel-diesel karışımları vergi indirimi desteği ile kullanılmaktadır.

Pazarlama: Biyodiesel'in pazarlanması Rouen, Boussens ve Compiegne'de 3 tesisi olan Diester Endüstri ve Verdun ve Peronne'de 2 tesisi olan Novaol şirketleri tarafından yapılmaktadır.

Biyodieselin büyük çoğunluğu sayıları toplamda 13 olan rafinerilerin 7'sine götürülmektedir ve pazara genelde dieselle yapılmış %5'lik karışımlar halinde sunulmaktadır.

İlgi çelici bir pazarlama taktiği olarak, otobüs filolarında çevreye olan duyarlılıkları gereği, emisyonları düşürmek için %30 oranında karışımlar kullanılmasını destekleyen şehirler 'Club de Ville' adlı bir oluşum oluşturmuşlardır.

Institute Francais Du Petrole (IFP) ayrıca biyodieselin, düşük kükürtlü dieselde yağlamaya yardımcı katkı maddesi olarak kullanılması ile ilgili araştırmalar

yapmıştır. Böylece enjeksiyon pompasında yeterli yağlama sağlanabilmesi amaçlanmıştır.

Kalite: Standartlar 20 Aralık 1993 tarihli kararname ile Journal Officiel tarafından belirlenmiştir.

11.1.4. A.B.D

Moskova'daki Idaho ve Kolombiya'daki Missouri Üniversiteleri'ndeki ilk çalışmalara dayanılarak USB (United Soybean Board) Amerikan Biyodiesel Projesi'ne ilgi göstermiş 1992 yılında NSDB (National Soydiesel Development Board) kurulmuştur daha sonra bunu NBB (National Biyodiesel Board) izlemiştir. Bu kurum Jefferson şehrinde kurulmuştur ve halen biyodieseli geliştirmek ve kullanımını yaygınlaştırmak için profesyonel çapta çalışmaktadırlar [23].

Bu kurumları konuyla ilgili açılan başka kurumlar izlemiştir. Bunların arasında NREL (National Renewable Energy Laboratory), FPRF (Fat and Protein Research Foundation), ve NRA (National Renderers Association) sayılabilir.

Kapasite & Üretim : Biyodiesel üreten ilk tesisler özel olarak bu iş için kurulan tesisler değildiler. Ülkede biyodiesel ilk olarak, 1992 yılında Kansas şehrinde Procter & Gamble'a ait bir tesiste üretilmiştir. Bunu 1994 yılında, Quincy şehrindeki Twin Rivers Technologies adlı şirket izlemiştir. Daha sonra 1996 yılında, kullanılmış kızartma yağı ile Pacific Biyodiesel adlı şirket Havai'deki Kahului şehrinde biyodiesel üretmeyi başarmıştır. Buna ilaveten ülkede daha sonra çeşitli üretim kapasitelerinde tesisler kurulmuştur. Bunlar arasında Lakeland'da Nopec tesisini (73.000 ton kapasiteli), Lenexa'da Ag-Enviromental Processing tesisini (18.000 ton kapasiteli) ve sayabiliriz. Halen Kuzey Amerika'da 8 tesis üretim yapmaktadır.

Vergiler & Düzenlemeler : Vergi muafiyeti ile bir karar yoktur. Fakat bazı özel düzenlemeler ve kampanyalar mevcuttur ve bu düzenlemeler alternatif yakıtların gelişip yayılabilmesine katkıda bulunurlar. Bu düzenlemeler arasında emisyonları düşürmeyi amaçlayan 'The Clean Air Act ' programı, alternatif yakıt pazarını geliştirmeyi amaçlayan 'Clean City Program'(Temiz Şehir Programını) ve insanları alternatif yakıt kullanana araçlar kullandırmaya özendiren 'Alternative Fuelled Vehicles- AFV' programı sayılabilir.

Pazarlama: Pek çok sektörde %100 ve %20'lik karışımlar halinde pazarlanması sürmektedir. Bunların kullanıldığı yerler arasında yatçılık sektörü, madencilik sektörü, devlete ait otobüs filoları, milli parklar ve hatta ordu araçları sayılabilir. Biyodiesel galon satış fiyatı 2 \$'dır.

11.1.5. Belçika

Belçika'da De Smet şirketi tarafından 1992 yılında ilk pilot üretim yeri kuruldu; bunu daha sonra metil-ester üretmek üzere kurulan büyük ölçekte 2 üretim yeri izledi [23].

Kapasite: Belli başlı iki tane biyodiesel üreten şirket vardır. Bunlardan biri, mineral yağ firması olan FINA şirketine aittir. Bu şirket bir süre kendi tescilli markası FINAGREEN adı altında biyodiesel üretimi yapmasına rağmen bu alandaki ticari faaliyetlerini şu an için durdurmuştur. Diğeri ise Belçika-Feluy'daki SISAS tarafından kurulmuştur. Bu şirketin genel müdürlüğü Milano'dadır ve 200.000 tonluk metil ester üretim kapasitesi vardır.

Üretim: SISAS 1994 yılında yaklaşık 12.000 ton üretim yapmıştır ve bu üretimi 1997 yılında 20.000 tona, 1998 yılında 30.000 tona çıkarmıştır. Şu an için sadece gamı alınmış kolza tohumu yağını işlemektedirler.

Vergiler: Şu an için spesifik bir vergi politikası yoktur. Fakat hükümet tarafından biyodiesel lehine bir vergi indirimi düşünülmektedir.

Pazarlama: Ana pazarlama hedefleri Almanya, Fransa ve özellikle İtalya gibi ihracat ülkeleridir. Bu ülkelerden İtalya'ya, SISAS şirketi, devlet tarafından belirlenen kotalar dahilinde 17.500 tonluk ihracat gerçekleştirmiştir.

Kalite: Almanya, İtalya ve İsveç için kullanılan biyodiesel standartlarına burada da erişilmiştir.

11.1.6. Kanada

Kanada'da, özellikle Saskaaton Üniversitesi gibi 'kanolanın' yuvası olarak tabir edilen okulda çalışan bilim adamları çok uzun zamandır biyodiesel ile ilgilenmektedirler fakat fosil bazlı yakıtların fiyatlarının çok düşük olması sebebiyle yıllarca biyodiesel bir laboratuvar yakıtı olmaktan öteye gidememiştir. Bugün yeni

yeni, özellikle Saskatchewan Kanola Geliştirme Komisyonu (Saskatchewan Canola Development Commission), Kanada’da biyodiesel üretimini başlatmıştır [23].

Kapasite & Üretim : 1997 yılında 1.000, 1998 yılında 20.000 tonluk bir üretim yapılmıştır.

Vergiler: Vergiden muafiyeti ile ilgili herhangi bir yasa henüz çıkmamıştır.

Pazarlama: İlk etapta ana pazarlama hedefleri Vancouver çevresi, Rocky Mountain tren hattındaki trenler ve madencilik sektöründe çalışan makineler olarak tespit edilmiştir. Biyodiesel %100 saf halde, karışım halde veya yağlamaya yardımcı olarak kullanılabilir.

Kalite: Avusturya tarafından belirlenen ON C 1191 standardı kullanılmaktadır.

11.1.7. Çin

Liaoning Eyaleti Enerji Kaynakları Araştırma Enstitüsü (The Liaoning Province Research Institute of Energy Resources) 1991 ile 1994 yılları arası hem saf hem de transesterifikasyona girmiş bitkisel yağlarla deneme çalışmaları yapmıştır. Ham madde olarak ‘Guang-Pi’ denilen bir ağaç üzerine yoğunlaşmışlardır. 1998 yılında Avusturya Biyoyakıt Enstitüsü (Austrian Biofuels Institute) ile birlikte Avrupa Komisyonu tarafından finanse edilen bir çalışmaya başlamışlardır [23].

11.1.8. Çek Cumhuriyeti

İlk olarak Avusturya ile yoğun ilişkilerin sonucunda kooperatif bazında küçük ölçekte üretim başlamıştır. Hem tarımsal hem de çevresel avantajlar önce Çekoslovakya daha sonra Çek Cumhuriyeti biyodieselinin üretilmesine sebep olmuştur. Doğu Avrupa’nın en büyük traktör fabrikası olan ‘ZETOR’ çok detaylı testler sonunda kendi traktörlerinde biyodieselin kullanımının garantisini vermiştir. Bunun yanında bugün Prag’da Ziraat Mühendisleri Enstitüsü (VOZT) tarafından kurulmuş Biyodiesel Üreticileri Derneği de vardır [23].

Kapasite & Üretim : İlk olarak 1996 yılında Olomuk kentinde 30.000 ton kapasiteli bir tesis kurulmuştur, bunun Mydlovary’de 12.000 tonluk bir tesis, Jihlava’da 3.000 tonluk (%80’i kolza tohumu % 20’si soya fasulyesi işlemek üzere) bir tesis, ve her birinin kapasitesi 1.000 tondan biraz az 13 tesis izlemiştir. Çek Cumhuriyeti toplam 29 tesisin bulunduğu Doğu Avrupa’da liderdir.

Vergiler: Çevreye dost bir yakıt olduğu için hem biyodiesel hem de lineer alfa olefinli karışımlar için vergiden muafiyet vardır, buna ilaveten katma değer vergisi seviyesi de biyodiesel için %5 seviyesine çekilmiştir.

Pazarlama: İlk başlarda %100, saf olarak kullanılan biyodiesel bugün karışımlar halinde de kullanılmaktadır. Standart diesel ile olan %30'luk bir karışım ve doğada çözünebilir lineer alfa olefinlerle yapılan pek çok karışım sıkça kullanılmaktadır. Diesel motorlarda, kolza tohumu yağı metil eteri kullanıma Skoda tarafından garanti verilmiştir. Ayrıca Skoda-Liaz kamyonetlerinin ve Zetor traktörlerinin her modeli için %30'luk karışım kullanılmasına garanti verilmiştir.

Kalite: Avusturya ile iş birliği içinde CSN 65 6507 denilen bir standart geliştirilmiştir.

11.1.9. Danimarka

90'lı yılların başlarında Kopenhag'daki HT otobüs firması tarafından ilk testler yürütülmüştür. Fyn Adası'ndaki bir aileye ait Emmelev Molle yağ presi tesisinde bir zaman biyodiesel ile ilgili çalışmalar yürütülmeye çalışılmış fakat yeterli politik destek alınamamıştır. Danimarka Teknoloji Enstitüsü tarafından tamamlanan ve yayınlanan raporlar emisyon bakımından oldukça cesaretlendirici sonuçlar vermektedir [23].

Kapasite & Üretim : Pek çok yerde olduğu gibi Danimarka'da da Arthus Olje Şirketi tarafından kurulmuş fakat biyodiesel üretimine yönelik yapılmamış bir metil ester üretim yeri vardır.

Vergiler: Vergide teşvik söz konusu değildir. Danimarka biyoyakıtlara vergi uygulanmasının yanında olan son fakat bunu en kuvvetle savunan ülkedir.

11.1.10. Almanya

Almanya'da biyodiesel ile ilgili ilk deneme çalışmaları 1982 yılında Braunschweig'da bulunan 'Institut für Biosystemtechnik' adlı kuruluştaki diesel motorla çalışan traktörler üzerinde gerçekleştirilmiştir [24].

Bunu daha sonra biyodiesel denemeleri için kolza tohumu metil esterlerinin Henkel tarafından Düsseldorf'da, özel olarak biyodiesel üretimi için kurulmamış bir tesiste

üretilmesi izlemiştir, fakat bu zamanda var olan bütün üretim kapasitesi oleokimyasal üretimi için kullanılmaktadır [23].

Kapasite & Üretim: Henkel'den sonra ilk deneme amaçlı tesis Kuzey Denizi kıyılarında kurulan Conneman tesisidir, bu tesisi daha sonra 1994 yılında 60.000 ton kapasiteli endüstriyel ölçekte yine aynı şehirde kurulu başka bir tesis izlemiştir.

Bunlara ilaveten biri Bavyera biri de bir çiftçi kooperatifi olarak Plauen'de küçük ölçekte 2 tesis de tarımsal alanda ve şehir içi otobüslerde kullanılacak biyodieseli üretmek üzere hizmete açılmıştır. Son olarak Wittenberg'de 60.000 tonluk yeni bir tesisin açılması çalışmaları sürdürülmektedir.

2001 yılı rakamlarına göre, irili ufaklı 20 tesisi ile 1.100.000 tonluk bir üretim kapasitesine erişilmiştir [24].

Vergiler: Biyodiesel %100 olarak, karıştırılmadan kullanıldığında tamamen vergiden muaftır.

Pazarlama: UFOP'un (The Union For Oil and Proteinplants) etkileyici ve profesyonel çabasını takiben biyodiesel geniş çapta tanındı. Bunların sonuçlarından biri olarak Almanya'da halen 600'ün üzerinde biyodiesel istasyonu vardır ve şehir otobüs filoları, taksi filoları, yapı firmaları, sürücü okulları, tarımsal kooperatifler v.b pek çok müşteri grubu tarafından kabul edilmektedir.

Belli başlı pek çok Alman araba üreticisi örneğin Mercedes-Benz, Volkswagen, Audi ve son olarak BMW bazı model ve tip arabaları için biyodiesel kullanıldığı durumda motor garantisi vermiştir.

Kalite: Önce Avusturya ON C 1190 daha sonra ON C 1191 Avusturya Standardını model olarak alıp bunu daha sonra o ana kadar çıkarılmış en özenli standart olan yağ asidi metil esterleri standardı olan (FAME) DIN E 51606 yayınlamak üzere kullanmışlardır. Şu an ise biyodiesel için DIN V 51606 kullanılmaktadır.

11.1.11. Yunanistan

Çalışmalar henüz çeşitli ham maddelerin bulunabilirliği ve uygulanabilirliği ve deneme aşaması ile sınırlıdır. Uygulanması düşünülen bitkiler pamuk tohumu yağı, üzüm tohumu yağı, zeytin yağı ve diğer kullanılmış hayvansal ve bitkisel yağlardır [23].

11.1.12. Macaristan

Bundan bir kaç sene önce ülkenin batısında Gyor şehrinde 18.000 tonluk bir biyodiesel tesisi kuruldu, fakat teknik olmayan nedenlerden dolayı üretime geçirilemedi. Bu bölgede biyodiesel üretimi için uygun bitki olarak ayçiçeği düşünülmektedir [23].

11.1.13. İrlanda

İrlanda Cumhuriyeti'nde uygulanabilirlik ve makroekonomik çalışmaları çeşitli ham maddeleri baz alarak düşünen bir hazırlık çalışması yürütülmüştür [23].

İrlanda'da kolza tohumunun preslenmesi için bir tesis olmadığından kullanılmış kızartma yağı, kullanılmış don yağı gibi diğer hayvansal ve bitkisel yağların da kullanılması düşünülmüştür. 'Camelina' ve 'Cruciferae' denilen kolzaya benzer iki bitki de denenmiştir.

Bununla ilgili başka bir deneme çalışması Avusturya Biyoyakıtlar Enstitüsü ile birlikte Carlow'daki Teagasc Oak Park Araştırma Enstitüsü tarafından yapılmıştır.

Kapasite & Üretim : Şimdiye kadar sadece küçük ölçekte laboratuvar çalışmaları yapılabilmektedir.

11.1.14. Malezya

İlk olarak deneme amaçlı Mercedes otobüslerinde palmiye yağı esterinden yapılan yakıt kullanılmış ve sonuçlar memnunkluk vermiştir [23].

Yüksek doymuş yağ asidine sahip olmasına ve hemen katılaşmasına rağmen palmiye yağından yapılmış biyodiesel yüksek sıcaklıklarda oldukça memnun edici şekilde çalışmıştır.

Kapasite & Üretim : Yukarda bahsedilen 10.000 ton kapasiteli tesisten başka, özel olarak sadece bu amaç için yapılmış herhangi bir tesis yoktur.

11.1.15. Nikaragua

Avusturya geliştirme programı tarafından desteklenen ve yerel olarak yetiştirilen 'jatropha cufcas' adlı bitkiyle biyodiesel üretimi için çalışmalar başlamıştır. Bu bitki her ne kadar yetiştirilebilse de genelde doğada kendi kendine yetişir ve bol yağlı

findık benzeri bir ürün verir. Bu ürün biyodiesel üretimi için uygun olmasına rağmen insan ve hayvan sağlığı için yenilmesi uygun değildir değildir [23].

Kapasite & Üretim: Bünyesinde kalite kontrol laboratuvarı da olan 3.000 tonluk yeni bir tesis hizmete açılmıştır.

Kalite : Avusturya tarafından belirlenen ON C 1191 standardı burada da geçerlidir.

11.1.16. Norveç

Bir İskandinav ülkesi olarak çevresel kaygılar Norveç'te de üst seviyedir ve şu an için çok önemli bir üretim olmamasına rağmen Hydro-Texaco tarafından biyodiesel ithal edilmektedir [23].

Vergiler: Biyodiesel her hangi bir vergiye tabii değildir.

11.1.17. Polonya

Her ne kadar Avrupa'da geleneksel olarak büyük miktarda kolza tohumu üreten ve çevresinde biyodiesel ile ilgili cesaret verici gelişmeler yaşayan ülkeler olsa da Polonya'da Bydgoszcz yakınlarında Mochelek'te sadece bir adet tesis vardır. Bu tesis 1996 yılında çalışmaya başlamış ve Polonya Bilimsel Araştırma Komitesi tarafından finanse edilmektedir [23].

Kapasite & Üretim : Her ne kadar şu an üretim 296.000 ton ile sınırlı ise de uzmanlar üretimin 2020 yılında 690.000 tonu bulmasını beklemektedirler.

Vergiler: Şu an için vergiden muafiyet söz konusu değildir.

Pazarlama: Pazarlama açısından önü en açık ürün %10'luk karışımlardır.

Kalite: Avusturya tarafından belirlenmiş ON C 1191 standardı burada da kullanılmaktadır.

11.1.18. Slovakya

İlk olarak Çekoslovakya zamanında daha çok ağır silahlar ve tanklar yapan ZTS-Martin firmasında çalışan bir kaç Slovak teknisyenin öncülüğünde ve Bratislava Üniversitesi'nin kalite kontrolü ile küçük çapta biyodiesel üretimi yapan bir tesis kurulmuştur. Biyoyakıtlar ile ilgili bir dernek halen aktif olarak çalışmaktadır [23].

Kapasite & Üretim: İlk küçük ölçekteki tesis 1992 yılında açılmış bunu kapasiteleri 500 ile 1.500 ton arasında değişen ve toplam kapasitesi 7.100 tonu bulan 9 tesis daha

izlemiştir. Tesisler çoğunlukla kolza tohumu işleseler de küçük ölçekte ayçiçek yağı işleyenler de vardır.

Vergiler: Biyodiesel vergiden muaftır.

Kalite: Esas olarak Çek Cumhuriyeti'nde geliştirilen CSN 65 6507 standardı değiştirilmiş ve PN 010395 (PN 7601 olarak da bilinir) olarak kullanılmaya başlanmıştır.

11.1.19. İspanya

Şu anda Katalan Bölgesi'nde kurulması muhtemel 2 tesis ve yine Bilbao'da küçük ölçekli bir tesis vardır [23].

11.1.20. İsveç

Her ne kadar güney İsveç kolza tohumu yetiştirmeye çok uygun olsa da emisyon azaltmak için çoğunlukla etan karışımları kullanılmaktadır [23].

Kapasite & Üretim : 1997 yılı kapasitesi 8.000 ton olan ve ilerde bunu 18.000 tona çıkarmayı amaçlayan Svenska Ecobransle AB firması ülkede en büyük üreticidir. En fazla kullanılan bitki kolza olmasına rağmen başka bitkilerle de deneme çalışmaları yürütülmektedir.

Vergiler: 2001 yılına kadar üretimi 30.000 tonluk kota sınırları içinde kalması koşulu ile tamamen vergiden muafiyet söz konusudur.

Pazarlama: Üretimin %80'ine yakını %100 biyodiesel olarak, %15'i %2'lik diesel karışımı olarak yapılmaktadır. Küçük bir bölümü ise boya kimyasalı olarak kullanılmaktadır. Pazarlama hedefleri geniş bir sektöre dağılmış fakat çoğunlukla taşıma sektörü ile ilgilidir. Ülkede kurulu pek çok firma biyodiesel kullanılması halinde motorlarına garanti vermişlerdir.

Kalite : İsveç standardı olan SS 1554 36 SS kullanılmaktadır.

11.1.21. İsviçre

Tanikon'daki FAT ve Dübendorf'daki EMPA gibi İsviçre'deki bir takım enstitüler 90'lı yılların başında beri biyodiesel üzerinde çalışmalar yapmışlar hatta ilk aşamada bir otobüs filosunda kullanmayı denemişlerdir [23].

Kapasite & Üretim : 1996 yılından beri Etoy'da 2.000 ton kapasiteli (%80'i kolza tohumu, %20'si ayçiçek işlemektedir) küçük ölçekli bir tesis biyodiesel üretmektedir.

Vergiler: Biyodiesel tamamen vergilendirilir fakat çiftçiler bu vergilendirilmiş biyodieselden vergi iadesi alırlar.

Pazarlama: Biyodiesel %100 halde tarımsal makinalarda kullanılır. Case, Deutz-Fahr, Fendt, Fiat, Ford, John Deere, Lamborghini, Landini, Same, Steyr, Zetor gibi pek çok traktör üreten firma biyodiesel için garanti vermiştir.

Kalite : Tanikon'daki FAT enstitüsü aynı zamanda kalite kontrol laboratuvarı olarak da çalışır; kalite standardı olarak DIN V 51606 Alman standardı kullanılır.

11.1.22. İngiltere

Kasım 1992'de Avusturya'ya bir ziyaretin ardından BABFO (British Association For Biofuels) denilen bir biyoyakıt kurumu kurulmuştur. Bu kurum biyodiesel kullanımının gelişmesi için çalışmaktadır. Orijinal ismi 'cargill' olan bir bitkiden biyodiesel üretmek için Hull şehrinde yoğun bir çaba sürmektedir [23].

Biyodiesele destek veren diğer şirketler arasında Massey- Fergusun marka traktörler için motor garantisi veren 'Perkins Diesel', kış şartlarında biyodieselin çalışabilmesini kolaylaştıran katkı maddesini geliştiren 'Lubrizol', ve tohum endüstrisinden 'Semundo and Dalgety' şirketlerini sayabiliriz.

Aberdeen'de SAC (The Scottish Agricultural College) kolza tohumu yetiştirilmesi ile ilgili bilimsel çalışmalar yapılmaktadır. Bu bölge kolza tohumu yetiştirmek için Avrupa'nın en uygun yerlerinden biri olmasına rağmen, kolza tohumunun yetiştirilmesi karşısında oldukça olumsuz bir devlet politikası vardır.

Kapasite & Üretim : Chemoxy Ltd. tarafından Kuzey İngiltere'de deneme amaçlı miktarlarda üretim yapılmıştır ve yine deneme amaçlı bir kaç yerel filoda kullanılmıştır. Ayrıca İrlanda'ya ihraç edilip City of Corg'da otobüs filosunda denenmiştir.

Vergiler: Herhangi bir vergi muafiyeti yoktur.

11.1.23. Yugoslavya

Yugoslavya bu alanda verilebilecek ilginç örneklerdendir. Çünkü bu ülkede biyodieselin kullanılıp yaygınlaşması Balkan Savaşı sırasında bu ülkeye uygulanan

petrol ambargosu sonucu oluşmuştur. Yeterli derecede petrolün ülkeye gelmemesi ve artan ihtiyaç sonucu düşük kalitede bir biyodiesel üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu olaydan çıkarılabilecek başka bir sonuç çok kritik durumlarda dahi temel seviyede bir biyodiesel üretiminin çok kaliteli olmasa da bir ülkenin sıvı yakıt ihtiyacını karşılayabileceğidir [23].

Kapasite & Üretim : Prva Iskra'daki tesiste 26.00 tonluk ilk üretim, 1995 yılında 36.000 tona ulaşmıştır. İkinci bir tesis Jugoinsect firması tarafından Novi Sad'da 1994 yılında kurulmuştur. Tesisin kapasitesi 13.200 tondur ve kolza tohumu ile ayçiçek yağı işler.

Vergiler: 50.000 tonluk maksimum miktarı geçmemek kaydı ile vergiden muaftır.

Kalite: Bu ülkede de Avusturya tarafından kullanılan ON C 1191 standardı kullanılmaktadır. Yakıtın kalite kontrolü ve teknik destek Novi Sad şehrindeki Ziraat Fakültesi tarafından verilmektedir.

11.2. Türkiye

11.2.1. Türkiye'nin Bitkisel Yağ Potansiyeli

Bitkisel yağlar ülkemizde halen yemeklik yağ olarak tüketildiğinden ekiliş ve üretim miktarları bu alana cevap verebilecek düzeydedir. Bitkisel yağların motor yakıtı olarak kullanılabilir duruma gelmesiyle, bu alandaki üretimin artırılma olanağı vardır [17].

Ayrıca Güneydoğu Anadolu Projesi'nin (GAP) faaliyete geçmesiyle 1.7 milyon hektar alan sulanır hale gelecektir. GAP bölgesinde yetiştirilecek bitkiler içerisinde, yağ bitkileri yönünden de önemli bir potansiyel olacaktır. Ülkemizde yağ bitkilerinin ekiliş alanları, yağ oranları, üretim verimleri ve üretim miktarları Tablo 11.1 'de verilmiştir.

Tablo 11.1 Yağ Bitkilerinin Ekiliş Alanları, Yağ Oranları, Üretim Miktarları

Yağ Bitkisinin Adı	Ekiliş Alanı (ha)	Yağ Oranı (%)	Üretim Verimi (kg/ha)	Üretim Miktarı (ton)
Yer fıstığı	28 000	35-55	2679	75 000
Soya	24 000	13-25	2750	66 000
Kanola	187	40-45	1765	330
Aspir	50	9-28	1000	50
Ayçiçeği	595 000	40-50	1597	950 000
Keten Tohumu	385	30-40	590	227

Susam	51 000	45-59	45-59	28 000
Haşhaş	55 000	44-50	570	899117
Pamuk Tohumu	731 362	16-24	1798	1 314 660
Mısır	518 000	17-18	4434	2 297 000
Kenevir Tohumu	536	-	103	55
Türkiye Toplamı	2 003 520	-	-	5 630 439

11.2.2. Kolza Bitkisi ve Türkiye

Yurdumuzda üretilen bitkisel ve hayvansal yağlar tüketimi karşılayacak düzeyde değildir. Yemeklik yağ üretiminde bitkisel yağların önemi çok daha fazla olmasına rağmen yağ bitkilerinin ekiliş alanları sınırlıdır. Bu da yağ bitkilerinin hasat ve harman işlerinin zor olması ve maliyetteki yükselmelerden kaynaklanmaktadır. Bu bakımdan tohumlarında % 38-50 oranında yağ bulunan, tarımı son derece kolay, kolza bitkisinin gereken ilgiyi görmesiyle ülkemizde yağ açığının kapatılmasına önemli oranda katkıda bulunulabilir. Ülkemizde, yılda 500 bin ton bitkisel yağ ithal edilmektedir. Nüfus artışına bağlı olarak artan yağ ihtiyacının karşılanabilmesi için yağ üretiminin de artırılması zorunludur. Kolza, bu bitkisel yağ açığının kapatılmasında önemli rol üstlenebilecektir [25].

Kolza küspesi % 67 oranında protein ihtiva etmesi nedeniyle aynı zamanda hayvan yemi için iyi bir hammadde. Kolza tohumu hiçbir işlem görmeden besi rasyonuna % 10, kanatlı rasyonuna % 20 oranında katılarak doğrudan besi materyali olarak kullanılabilir. Aynı zamanda nisan ayından hasada kadar ki 4 aylık dönem boyunca çiçekliliğini muhafaza etmesi nedeniyle iyi bir bal bitkisidir.

Dünyada yaklaşık 220 milyon hektar alanda ekimi yapılan kolzanın anavatanı Anadolu'dur. Ülkemiz arazilerinde çok yaygın olarak görülen hardal bitkisi, kolzanın yabani formudur .

Son yıllarda gelişmiş ülkelerdeki ekimi ve üretimi devamlı artan kolza, 1970'li yıllarda ülkemiz çiftçisi tarafından üretimi yapılmış bir bitkidir. Ancak 1977 yılında Sağlık Bakanlığının yaptığı kontroller sonucu insan sağlığı için zararlı olduğu bilinen erüsik asit muhtevasının % 5 sınırını aştığının görülmesiyle kolza ekimine yasak getirilmiştir. Bununla beraber kolza bitkisinin ekonomik ve tarımsal önemi yanı sıra yağ bileşiminin kalitesine ilişkin bazı gelişmiş ülkelerde yapılan çalışmalar sonucu erüsik asitten arındırılmış yeni çeşitler üretilerek geçtiğimiz yıllar içerisinde kanola adıyla piyasaya sürülmüştür .

Kanola, *brassica rapa* (Polonya kanolası) ve *brassica napus* (Arjantin kanolası) aşılanmasından oluşan ve Kanada' da yetiştirilen kanola bitkisinin tohumlarından elde edilen bitkisel bir yağdır. İnsanların besinlerle linoleik asit alması gerekir. Çünkü vücudumuz bunu sentezleyemez. Lifli sebzelerde, fındıkta, tohumlarda, anne sütü, balık (tuna, karides, somon, sardalya, ringa balığı) ve tohumlardan yapılan yağlarda (kanola yağı) bulunur. Kanola bitkisinde bu yağ asitleri diğer yağlara oranla daha fazladır. Linoleik asit merkezi sinir sistemi, göz ve trombositler için gereklidir. Kolesterol seviyesini ve trigliserit seviyesini düşürür. Kan hücrelerinin akışkanlığını artırır. Bağışıklık sistemini güçlendirir. Dolayısıyla damar tıkanıklıklarının oluşmasını engeller. Çoklu doymamış yağları daha çok yedikçe en güçlü anki oksidan olan E vitaminini alma imkanımız artar. E vitamini, kanola yağı, ayçiçek yağı gibi yağlarda, yumurta ve fındıkta bulunur. Daha az miktarda meyve, sebze, et ve balıkta bulunur. Kanola yağının 2 çay kaşığında 1.9 mg E vitamini bulunur ki bu da almamız gereken miktarın 1/5'idir. Kanola bitkisinin yetiştirildiği toprağın özelliklerine bağlı olarak, bazı bölgelerde elde edilen yağların, insan vücuduna zarar verebilecek bazı toksik maddeleri içerebileceği şeklinde uyarı yayınları da vardır .

Sıfır erüsik asitli kolza, diğer adıyla kanola yağı doymuş ve yarı doymuş yağ bileşimi itibariyle oldukça sağlıklı ve kaliteli özelliktedir. Sağlık için zararlı doymuş yağları, diğer yemeklik yağlara kıyasla % 7 ile en düşük oranda, doymamış yağ asitlerini ise zeytinyağından sonra en az miktarda içerir. Buna karşılık kalbin dostu sayılan yarı doymuş yağları % 61 oranında bulundurur ki, bu da yine zeytinyağından sonra en fazla kolza yağında mevcuttur.

İnsan beslenmesinde kullanılacak bitkisel yağların organizmanın normal büyüme gelişimini sağlayacak kalitede olması gerekmektedir. Yağı meydana getiren öğelerden gliserol bütün yağ bitkilerinde aynı, buna karşın yağ asitleri her yağ bitkisinde değişik kompozisyonda bulunmaktadır. Bu nedenle, bitkisel yağların kalitesi ihtiva ettiği yağ asitleri kompozisyonu tarafından belirlenmektedir .

Bitkisel yağların en önemli kalite faktörü olan yağ asitleri türe özgü karakteristik farklılıklar göstermesi, ayrıca içsel ve dışsal faktörlerin etkisi altında sürekli değişime uğrayacağını bilmesi, özellikle yağ kalite ıslahı çalışmaları ve saflık kontrolünde oldukça önemli kolaylıklar sağlayacaktır. Kolzada yağ asitleri sentez zincirinde oleik asitten erüsik asite olan döngünün genetiksel olarak bloke edilmesiyle düşük erüsik asit içeren genotipler geliştirilmiştir. erüsik asit

engellendiğinde doğal olarak oleik asit sentezinde bir birikim ortaya çıkmış böylece erüsik asit tip yağ yerine oleik asit tip kolza yağı (kanola) elde edilmiştir. Son yıllarda laurik asit grubu yağlara alternatif olarak yüksek laurik asit içeren kolza çeşitleri geliştirilmeye çalışılmaktadır .

Oleik asitçe zengin olan kolza yağı, hafiflik, yüksek tutuşma sıcaklığı ve tortu bırakmama gibi üstün özellikler göstermeleri nedeniyle, kızartmalık yağ üretimi için ayrı bir önem taşır.

11.2.3. Türkiye'nin Arazi Potansiyeli

Türkiye'nin ekilebilen, nadasa bırakılan ve toplam arazi varlığı yıllara göre Tablo 11.2'da verilmiştir. Tabloda verilen bilgilere göre toplam ekilebilecek arazi varlığının yaklaşık %15-%20'si iki yılda bir değerlendirilebilmektedir. İleri tarım tekniklerinin bir arada uygulanması ile nadastan vazgeçilmektedir. Bu tekniklerden biri de münavebedir. Ülkemizde bu alanda yapılacak araştırmalarla diğer tarım tekniklerinin yanında yağ bitkilerinin münavebe olanakları artırılarak nadas alanları azaltılabilir [17].

İşlenen tarla alanının kullanımına göre dağılım değerleri ise Tablo 11.3'de verilmiştir. Tablo'da yağlı tohumlu bitkilerin toplam arazi varlığı içerisindeki payı %6,31 olarak gözükmemektedir. Yağ bitkilerinden biyodiesel üretilmesi durumunda, üreticisinin ürettiği ürüne alım garantisi sağlanacağından, bu oranın artırılma şansı olacaktır. Ayrıca, pancar,tütün, fındık üretiminin destek kapsamından çıkarılması bu alanlarda alternatif bitki olarak yağ bitkilerinin yetiştirilmesine olanak sağlayacaktır.

Tablo 11.2 Türkiye'nin Ekilebilen, Nadasa Bırakılan ve Toplam Arazi Varlığı (ha)

Yıl	1990	1995	1998	1999
Ekilen Alan	18,868,000	18,464,000	18,751,000	18,448,000
Nadasa Bırakılan Alan	5,324,000	5,124,000	4,905,000	4,900,000
Toplam Alan	24,192,000	23,588,000	23,348,000	23,656,000

Tablo 11.3 İşlenen Tarla Alanının Kullanılışına Göre Dağılımı (%) (Anonim 2000)

Yıl	1990	1995	1998
Nadas	22,1	21,72	20,27
Tahıl	56,67	58,57	58,35
Baklagiller	9,45	7,93	6,87
Endüstriyel Bitkiler	5,76	5,94	6,87
Yağlı Tohumlu Bitkiler	6,43	6,52	6,31
Yumru Bitkiler	1,18	1,51	1,33

11.2.4. Ülkemizde Petrol Ürünlerinin Üretim ve Tüketim Değerleri

1999 yılı için yaklaşık olarak 2.534.982 adet aracın diesel yakıt ile çalıştığı söylenebilir. Bu miktar toplam araç içerisinde %49.37'lik paya sahiptir. Ülkemizde üretilen ve ithal edilen petrol ürünleri miktarları ile, petrol türevlerinin üretim değerleri Tablo 11.4'de verilmiştir. Tüm petrol türevleri içerisinde diesel yakıtların tüketimi %28'dir. Petrol ihtiyacımızın yaklaşık %80-%85'i dış alımla karşılanmaktadır.

Tablo 11.4 Ham Petrol Üretimi ve İthalatı ile Seçilmiş Petrol Türevleri Tüketimi (ton)

Yakıtın Adı/Yıllar	1995	1997	1998	2000
Ham Petrol Üretimi	3.513.799	3.427.814	3.223.625	2.749.111
İthalat	23.510.776	23.357.173	24.629.084	21.894.858
Petrol Türevleri (Tüketimi)				
Benzin	3.721.744	3.939.824	3.713.125	2.758.369
Diesel	7.983.315	7.406.023	8.024.175	6.919.080
Fuel Oil	7.815.546	7.209.003	6.729.485	6.537.380
Jet Yakıtı	1.465.399	1.639.026	1.736.003	1.410.302
Diğerleri	6.038.571	4.802.323	7.649.921	7.018.838
Toplam	27.024.575	27.784.987	27.852.709	24.643.969

11.2.5. Ülkemizde Biyodiesel Maliyetinin Ön Etüdü

Yurdumuzda biyodiesel üretimin maliyet açısından incelenmesi kullanılan verilere göre değişiklik gösterebilir. Buradaki ön maliyet incelenmesindeki amaç, çiftçinin ürettiği kanola tohumunu doğrudan satması yerine, bunu biyodiesele dönüştürerek kendi araçlarında diesel yakıtı yerine kullanılması durumunda, elde edilebilecek gelir hakkında bilgi vermektedir. Yurt dışında biyodieselin çiftçi birlikleri aracılığı ile üretilmesi ve çiftçinin kendi araçlarında kullanması durumunda, petrol kökenli

yakıtlar üzerine uygulanan vergilerden muaf tutulduğu belirtilmektedir. Ülkemizde de biyodiesel ile ilgili yasal düzenlemenin henüz yapılmamış olması nedeniyle, bugün için biyodieseli kendi traktör ve araçlarında kullanmak üzere üretmesi durumunda, biyodiesel üzerinde petrol ürünlerine uygulanan vergi yükü bulunmamaktadır. Yine yurt dışında kendi biyodieselini üreten tarım işletmelerinin büyük bir kısmında, küçük kapasiteli yağ presi de bulunmaktadır. Bu nedenle ön maliyet unsurları arasında yer alan vergi yükleri ve taşıma giderleri dikkate alınmamıştır [17]. Buna göre ;

-1 dekardan üretilen kanola miktarı literatür bilgisine göre ortalama 275 kg'dır. Kanola tohumu satış fiyatı olan 330.000 T.L / kg değeri dikkate alındığında, 1 dekar alandan elde edilen kanola geliri; 90.750.000 T.L / da olacaktır. (2002 yılı değerlerine göre)

-1 kg kanoladan ortalama 450 gram biyodiesel üretilmektedir. Bunun geri kalan 550 gramı küspe olarak değerlendirilmektedir. Bu değerler dikkate alındığında, 1 dekardan 123,75 kg (140,625 L) biyodiesel ve 151,25 kg küspe elde edilmektedir.

-Çiftçi üretmiş olduğu kanola tohumunu doğrudan satmak yerine biyodiesele dönüştürmüş olsa idi, bu ürününü diesel yakıtı olarak değerlendirmiş olacaktı. Bu durumda diesel yakıtının birim fiyatı 939.000 T.L / L, kanola küspesinin birim fiyatı 120.000 T.L / L, değerleri göz önüne alındığında, 1 dekardan elde edilecek olan biyodiesel ücreti 132.046.875 T.L, 1 dekardan elde edilecek olan küspe ücreti ise 18.150.000 T.L olacaktır. Yağ fabrikaları ile yapılan görüşmede yağın elde edilmesi için kanola tohumunun preslenme ücretinin 30.000 T.L / kg olduğu belirtilmektedir. Yapılan çalışmada yağın biyodiesele dönüştürme ücreti ise ortalama 15.000 T.L / kg olmuştur. Bu masrafların bir dekara karşılık gelen miktarları sırasıyla 8.250.000 T.L ve 1.856.250 T.L'dir. Gelir ve masraf unsurları göz önüne alındığında kanola üretiminden bu yolla elde edilebilecek toplam gelir 140.090.625 T.L / da'dır. Ön maliyet incelenmesinden de görüldüğü gibi kanola tohumunun doğrudan satışına göre, kanolanın biyodiesel olarak değerlendirilmesi durumunda çiftçi 1 dekardan 49.340.625 T.L daha fazla gelir elde edebilecektir. Ayrıca bu gelire, burada değerlendirmeye alınmayan, biyodiesel üretiminde ortaya çıkan sabun ve kozmetik sanayiinin önemli bir ham maddesi olan gliserinin, satışından elde edilecek gelirde ilave olacaktır. (Ön maliyet analizin yapıldığı sırada dolar kuru 1.400.000 T.L / \$dır)

Sonuç olarak ülkemizde petrol kaynaklarının yetersiz olması, diğer yandan yaşanan enerji krizleri, alternatif enerji kaynaklarını gündeme getirmektedir. GAP projesi ile her yıl 150.000 hektar alanın sulu tarıma açılarak, toplam 1.7 milyon alanın sulanması planlanmaktadır. Uygun bir planlama ile bu alandan yağlı tohum üretiminde oldukça büyük artışlar sağlanabilir. .

Özellikle kanola ve soya yağının üretim maliyetinin diğer yağlara göre daha düşük olması nedeniyle, biyodieselin üretildiği ülkelerde, biyodiesel ham maddesi olarak kullanılmaktadır. Ülkemizde de bu yağlardan biyodiesel üretilmesi durumunda çiftçimizin ürettiği ürünü satma garantisi olacaktır. Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı'nın 2002 yılında kanola ve soya bitkisini destekleme kapsamına alması, biyodieselin Türkiye'deki gelişimi açısından sevindiricidir.

Biyodieselin kullanımı Türkiye açısından değerlendirilirse şu neticeler ön plana çıkmaktadır:

- Türkiye'de diesel yakıtına alternatif bir yakıt üretilecektir.
- Üretilen yakıt çevre dostu olarak, çevre kirliliğine çözüm olacaktır.
- Türkiye'nin petrole olan ihtiyacı açısından dışa bağımlılıktan kurtulmasına katkı sağlayacaktır.
- Türkiye'deki tarımsal potansiyel daha doğru ve faal olarak kullanılabilir ve yeni iş olanaklar açılacaktır.

Biyodieselinin üretimi ve kullanımı ile ilgili yasal düzenlemelerin ve teşviklerin gecikmeksizin sağlanması hem tarımsal üretim planlanması hem de enerji ihtiyacının karşılanması açısından önemlidir.

11.2.6. Ülkemiz ve Öneriler

Biyodiesel Türkiye'de mevcut olanaklarla uygulamaya alınabilecek en önemli alternatif yakıt seçeneklerinden biridir. Ülkemizde kara taşımacılığının önemli bölümünde ve deniz taşımacılığında diesel motorlu taşıtlar kullanılmaktadır. Ayrıca endüstride jeneratörler için önemli miktarda diesel kullanılmaktadır. Petrol tüketimimizin ancak %15'i yerli üretimle sağlanabilmektedir. Petrol ürünleri tüketimi içinde ise, en büyük pay %34 değeri ile diesele aittir. Biyodiesel kullanımı ile petrol tüketiminde ve egzoz gazı kirliliğinde azalma gerçekleşecektir [3].

Biyodiesel üretmek ve kullanmak için Türkiye yeterli ve uygun alt yapıya sahiptir. Türkiye’de kolza (kanola) , ayçiçek, soya, aspir gibi yağlı tohum bitkilerinin enerji amaçlı tarımı mümkündür. Hükümetimizin aldığı son tasarruf önlemleri kapsamında tarımda sadece kanola ve soya ekimine destek verilme kararı alınmıştır. Bu durum, çiftçiye bir yön vermektedir. Kanola ve soya ekimi ek bir bedelle desteklenmektedir. Kışı ılıman geçen bölgelerimizde kanola ikinci ürün olarak da ekilebilir. Tarımı sorunsuz ve maliyeti buğday ve ayçiçeğinden az olan kanola, Türk çiftçisi için önemli bir kurtarıcı olacaktır. GAP Bölgesi’nde 10 Milyon Dekar alanda sulu tarım olanağı vardır; bölgede pamuk yanı sıra dönüşümlü olarak kanola ve/veya soya ekimi olumlu olacaktır. Çok genel bir hesaplama ile, GAP Bölgesi’nde kanola ve/veya soya ekimi ve biyodiesel üretimi ile yılda 1.5 Milyon Ton biyodiesel üretilebileceği söylenebilir. Enerji amaçlı tarımın, Türkiye tarım politikası içinde yer alması, çiftçinin yönlendirilmesi yararlı olacaktır.

Türkiye biyodiesel üretimini gerçekleştirebilecek teknolojiye ve yakıtın kullanımına kolaylıkla uyum sağlayabilir. Çeşitli kapasitelerde biyodiesel üretim tesisleri öncelikle kırsal kesimde konuşlandırılarak, tarım makinelerinin, kamyonların yakıtı kullanımı özendirilebilir. Ayrıca egzoz kirliliğinin yoğun olduğu büyük şehirlerde toplu taşımacılıkta biyodiesel kullanımı yararlı olacaktır. İlk aşamada diesele , % 5-50 değişen oranlarında biyodiesel katılarak kullanmak yakıtta kademeli geçişi sağlayacaktır.

Biyodieselin ilgili bakanlıklarca ve devlet kurumlarınca tanımlanması, mevzuatının oluşturulması, yatırım teşvikleri ve vergi indirimleri ile desteklenmesi gereklidir. Konunun başarılı uygulamasının olduğu ülkelerde, devlet-petrol firmaları-biyodiesel üreticileri ve tüketicileri koordinasyonu düzgün ilerlemektedir. Biyodiesel çevre dostu-yenilenebilir enerji alternatifi olarak devletimizce desteklenmelidir. Örneğin, Dünya Bankası mali desteği “Biyodiesel Üretim Fonu” oluşturularak kullanılabilir.

Türkiye’de biyodiesel ilk olarak Bursa’da üretim gerçekleştiren bir firmada üretilmiştir. Firmanın Ar-Ge çalışmaları TTGV Projesi olarak desteklenmiştir. 13 Nisan 2002’den beri Trakya’da 4 köyde B50 (%50 biyodiesel + %50 diesel), dieselden %20 oranında ucuza satılmaktadır. Ülkemizde EN 14214 standartlarında ilk soya yağlı kökenli biyodiesel Şubat 2003’te Gebze’de PROKEM Firması tarafından üretilmiş olup, gerekli izinler için resmi mercilere başvurular yapılmıştır [26]. Yakın bir zamanda 11 yeni üreticinin devreye girmesi gerçekleşecektir.

BURÇEV-Bursa Firması, TTGV tarafından desteklenen bir proje ile Ar-Ge çalışmalarını yürütmeyi ve 2004 başında biyodiesel üretimine geçmeyi planlamaktadır. Çok sayıda yeni girişimci adayı da yakıtın basında yer alması sonucu oluşmuştur. ‘EKOVAĞİ Projesi’ adlı DPT projesi kapsamında, ODTÜ-İTÜ öğretim üyelerince Balaban Vadisi Ankara’da kanoladan biyodiesel üretim projesi yürütülecektir. T.C Sanayi ve Ticaret Bakanlığı, T.C Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, T.C Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı, TÜGEM, GAP İdaresi, Elektrik İşleri Etüd İdaresi, Petrol İşleri Genel Müdürlüğü ve Türk Standartları Enstitüsü gerek ülkemizdeki tarım sektörünün gelişmesinde etkili olacak gerekse, dışa bağımlı enerji sektörümüze destek olacak biyodieselin öneminin farkında olup, biyoyakıt üzerinde çalışmalar hızla devam etmektedir.

Türkiye’de 2000’den beri biyodiesele ticari girişimcilerce, medyada ve devlet kurumlarında artan bir ilgi mevcuttur; böylece biyodiesel popüler bir konuma ulaşmıştır. T.C. 59. Hükümeti Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanı Dr. M. Hilmi GÜLER biyodieselin Türkiye için önemini anlamış ve bakanlığın öncelikli yeni icraatları arasına koymuştur. Bu kapsamda, EİEİ bünyesinde “Biyoenjeri Proje Grubu” oluşturulmuş, bu grup, konuya ilişkin olarak “Türkiye-Biyodiesel Kullanımı” konusunda senaryo çalışmaları yapmış ve pilot ölçekte biyodiesel üretim sistemi ve laboratuvarı Ekim 2003’te hizmete alınarak, aspir-kanola enerji tarımı deneme üretimi de başlatılmıştır. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı’ndaki gelişmelerin yanı sıra, Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı’nda “Yağlı Tohum Bitkileri İçin Sözleşmeli Tarım Modeli Uygulaması” ve kanola ekiminin arttırılması çalışmaları, Sanayi ve Ticaret Bakanlığı’nda da “Yağlı Tohum Bitkilerinin Alternatif Alanlarda Değerlendirilmesi” çalışmaları da sürdürülmüştür. Biyodiesele ilişkin yasal çalışmalar PİGM koordinasyonundaki bir kurul bünyesinde geliştirilerek Bakanlar Kurulu’na arz edilmiş ve biyodiesel 5015 Sayılı “Petrol Piyasası Kanunu” kapsamında tanımlanmıştır. Bu kanun, 20 Aralık 2003 tarihli 25322 Sayılı T.C. Resmi Gazetesi’nde yayımlanarak yürürlüğe girdi. Biyodiesel kanunda Madde 2–7’de tanımlanmaktadır. Bu madde “Akaryakıtla Harmanlanan Ürünler: Metil tersiyer bütıl eter (MTBE), Etanol v.b. (yerli tarım ürünlerinden denatüre üretilenler ile biyodiesel hariç) akaryakıt ile eşdeğer vergiye tabi olan ve olacak ürünleri” ifade etmektedir. Böylelikle biyodiesel akaryakıt ile eşdeğer vergiye tabi olmaksızın tanımlanmakta, yerli kaynaklardan biyodiesel üretimi teşvik edilmektedir. Bu durum Türkiye

ekonomisini, yakıt üretim–tüketim-ithalat dengelerini, çevre kirliliğini ve tarımsal üretim ve istihdamı olumlu yönde etkileyecektir. Türkiye birincil enerji kaynakları rezerv değerleri incelendiğinde; Türkiye kömür rezervi ile jeotermal ve hidrolik enerji potansiyelinin dünya kaynak varlığının %1’i civarında, petrol ve doğalgaz rezervlerinin son derece kısıtlı olduğu, toryum rezervinin ise, dünya rezervinin %54’ünü oluşturduğu görülmektedir. Türkiye kara ve deniz taşımacılığında yoğun olarak dizel yakıtı kullanılmaktadır. Bu nedenle biyodiesel üretimi, dizel yakıt tüketimini ciddi olarak destekleyecektir. Türkiye iklimi ve florası çeşitli yağlı tohum bitkisi tarımına (kanola, ayçiçek, aspir, pamuk v.b.) uygun olup, enerji tarımı kolaylıkla “tarıma” entegre edilebilir. Biyodieselin yasallaştırılmasının ardından ilgili yönetmelik ve mevzuatın hazırlanması ve standart hazırlama çalışmaları sürmekte olup, kullanımda öncelikle B20’nin uygulamasına geçiş planlanmaktadır. TSE standardının oluşturulmasında EN 14214 normunun temel alınması öngörülmektedir [3].

Biyodieselin alternatif diesel olarak tescil edilmesi ve yakıt için en kısa sürede TSE standartlarının oluşturulması ve yürürlüğe girmesi şarttır. Taşıt üreticileri de biyodiesel kullanımını garanti kapsamına almalıdırlar .

KAYNAKLAR

- [1] **Karaosmanoğlu, F. ve Çetinkaya, M.**, 2003. Türkiye enerji profili ve hidrojen, *II. Ulusal Hidrojen Kongresi*, Ankara, 9 Temmuz, s. 25-40.
- [2] **Knothe, G., Dunn, R.O., Bagby, M.O.**, 1996. *Biodiesel: The use of vegetable oils and their derivatives as alternative diesel fuels*, Oil Chemical Research, National Center for Agricultural Utilization Research, Agricultural Research Service, U.S Department of Agriculture, U.S.A.
- [3] <http://www.biyomotorin-biodiesel.com/>
- [4] **Bechtold, R.L.**, 1997. *Alternative Fuels Guidebook*. Society of Automotive Engineers, Inc., Warrendale, Pa.
- [5] **Poulton, M.L.**, 1994. *Alternative Fuels for Road Vehicles*. Computational Mechanics Publications, Southampton.
- [6] **Safgönül, B., Ergeneman, M., Arslan, E., ve Soruşbay, C.**, 1995. İçten Yanmalı Motorlar, Birsen Yayınevi Ltd. Şti., İstanbul
- [7] **Sipahier, A.N.**, 1990. Kullanılmış kızartma yağının diesel yakıtı olarak değerlendirilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [8] **Tyson, K.S.**, 2001. *Biodiesel Handling and Use Guidelines*, National Renewable Energy Laboratory, U.S.A
- [9] http://www.biodiesel.org/pdf_files/prod_quality.pdf
- [10] **Kinast, J.A.**, 2003. *Production of biodiesels from multiple feedstocks and properties of biodiesels and biodiesel/diesel blends*, National Renewable Energy Laboratory, Colorado, U.S.A
- [11] [http:// www.biodiesel.org/pdf_files/emissions.PDF](http://www.biodiesel.org/pdf_files/emissions.PDF)

- [12] **Lindhjem, C. and Pollack, A.**, 2003. *Impact of Biodiesel Fuels on Air Quality and Human Health: Task 1 Report*, National Renewable Energy Laboratory, Colorado, U.S.A
- [13] **Schumacher, L.G.**, 1997. *6V-92TA DDC Engine exhaust emission tests using methyl ester*, National SoyDiesel Development Board, U.S.A
- [14] **Gavett, E.**, 1996. *Biodiesel: A Technology, Performance, and Regulatory Overview*, National Biodiesel Board, U.S.A
- [15] **Graboski, M.S., McCormick, R.L., Alleman, T.L., Herring, A.M.**, 2003. *The Effect of Biodiesel Composition on Engine Emissions from a DDC Series 60 Diesel Engine*, National Renewable Energy Laboratory, Colorado, U.S.A
- [16] www.biodiesel.org/pdf_files/LifeCycle_Summary.PDF
- [17] **Ulusoy, Y. ve Alibaş, K.**, 2002. Diesel motorlarda biodiesel kullanımının teknik ve ekonomik olarak incelenmesi, *Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, **16**, 37-50
- [18] <http://web.missouri.edu/~pavt0689/6V1995.htm>
- [19] *A Comprehensive Analysis of Biodiesel Impacts on Exhaust Emissions*, **Draft Technical Report**, EPA document number EPA420-P-02-001, October 2002. U.S.A
- [20] www.biodiesel.org/pdf_files/Cold%20Flow.PDF
- [21] www.biodiesel.org/pdf_files/Lubricity.PDF
- [22] **Andersen, O., Lundli, H.E., Brendehaug E. and Simonsen, M.**, 1998. *Biodiesel in heavy-duty vehicles in Norway– Strategic plan and vehicle fleet experiments*, Final report from European Commission ALTENER, Norway.
- [23] *Biodisel- Documentation of the World Wide Status*, 1997. A Report Prepared by The Austrian Biofuels Institute, Wieselburg, Austria.
- [24] *The Development of Biodiesel in Germany*, 2002. Report for The International Energy Agency, Vienna, Austria.

- [25] **Tüzün, A.M., Yenigün, R., Almasulu, S., Er, G.P. ve Kellecicioğlu, V.A.**, 2002. Kolzanın tarımı, önemi ve GAP Bölgesin’de yapılan araştırmalar, *GAP-BKİ Bölge Araştırma Özetleri Çalışması*
- [26] **Karaosmanoğlu, F. ve Çetinkaya, M.**, 2003. Türkiye enerji profili ve hidrojen, *II. Ulusal Hidrojen Kongresi*, Ankara, 9 Temmuz, s. 25-40.

ÖZGEÇMİŞ

22 Mart 1979 Burdur doğumluyum. İlköğrenimimi Burdur Şeker İlkokulu'nda, Ortaöğrenimimi Eskişehir Fatih Fen Lisesi'nde başlayıp Burdur Cumhuriyet Lisesi'nde tamamladım. 1997 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi, Makine Fakültesi Makina Mühendisliği bölümünü kazandım. 2002 yılında mezun olup Makine Mühendisliği diploması almaya hak kazandım. Aynı yıl İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, Otomotiv Programında Yüksek Lisans eğitime başladım. Yapmış olduğum bu tez çalışması ile lisansüstü eğitimimi tamamladım.