

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİMDALI

BAZI BİTKİSEL YAĞLARDAN BİYODİZEL ÜRETİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hakkı Türker AKÇAY

**TEMMUZ 2006
TRABZON**

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİMDALI

BAZI BİTKİSEL YAĞLARDAN BİYODİZEL ÜRETİMİ

Hakkı Türker AKÇAY

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
“Yüksek Lisans (Kimya)”
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarihi : 07.06.2006

Tezin Savunma Tarihi : 07.07.2006

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Selami KARSLIOĞLU

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Halit KANTEKİN

Jüri Üyesi : Prof. Dr. İlhan DENİZ

Enstitü Müdürü: Prof. Dr. Emin Zeki BAŞKENT

Trabzon 2006

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilimdalı Yüksek Lisans programında hazırlanmıştır.

Çalışmada soya yağından elde edilen biyodizel için optimum reaksiyon şartları incelenmiş ve bu şartlar fındık, mısır ve zeytin yağlarına uygulanarak elde edilen biyodizellerin yakıt özellikleri araştırılmıştır.

Tez konumun belirlenmesinden başlayarak, her aşamada karşılaştığım bütün sorunların çözümünde bana yol gösteren, daima bilgisinden ve tecrübelerinden faydalandığım saygıdeğer danışman hocam sayın Prof. Dr. Selami KARSLIOĞLU'na saygı ve şükranlarımı sunarım. Çalışmalarım sırasında elde ettiğim numunelerin ^1H NMR ve GC-MS spektrumlarının alınmasında emek veren sayın Uzman Dr. Miraç Nedim MISIR ve Arş. Gör. Ahmet YAŞAR'a, elde edilen biyodizellerin yakıt testlerinin yapılmasında yardımını esirgemeyen sayın Uzman Mustafa MURSALLI'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Öğrenim hayatım boyunca benden manevi desteklerini hiç esirgemeyen ve başarımlarım için bütün maddi imkanlarını seferber eden aileme sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Hakkı Türker AKÇAY

Temmuz 2006

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET.....	V
SUMMARY.....	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VIII
TABLolar DİZİNİ.....	X
SEMBOLLER DİZİNİ.....	XI
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Bitkisel Yağların Yakıt Olarak Doğrudan Kullanımı.....	2
1.3. Yağların Mikroemülsiyonlarının Dizel Yakıt Olarak Kullanımı.....	4
1.4. Piroliz Reaksiyonuyla Dizel Yakıt Eldesi.....	5
1.5. Yağ Asidi Metil Esterlerinin Dizel Yakıt Olarak Kullanımı.....	8
1.5.1. Biyodizelin Yakıt Özellikleri.....	10
1.5.2. Türkiye’de Biyodizelin Durumu.....	15
1.5.3. Ester Değişimi Reaksiyonları.....	17
1.5.3.1. Bazık Katalizli Ester Değişimi Reaksiyonları.....	18
1.5.3.1.1. Bazık Katalizli Ester Değişimi Reaksiyonunu Etkileyen Faktörler.....	20
1.5.3.2. Asidik Katalizli Ester Değişimi Reaksiyonları.....	23
1.5.3.3. Süper Kritik Sıcaklıkta Alkollerle Ester Değişimi Reaksiyonu.....	24
1.5.3.3.1. Trigliseritlerin Ester Değişiminde Suyun Metil Ester Verimi Üzerine Etkisi.....	26
1.5.3.3.2. Yağ Asitlerinin Esterleşmesinde Suyun Metil Ester Verimi Üzerine Etkisi.....	27
1.5.3.3.3. Biyodizel Üretiminde Serbest Yağ Asidi Miktarının Metil Ester Verimi Üzerine Etkisi.....	28
1.5.3.3.4. Süper Kritik Metanol Yönteminde Suyun Etkisi.....	29
1.5.3.4. Lipaz Katalizli Ester Değişimi Reaksiyonları.....	31
1.6. Biyodizel Konusunda Yapılan Bazı Çalışmalar.....	32

1.6.1.	Asidik Katalizli Yöntemle Doğrudan Tohumdan Biyodizel Elde Edilmesi.....	32
1.6.2.	Ultrasonik Enerji Kullanılarak Bitkisel Yağlardan Yağ Asidi Metil Esteri Elde Edilmesi.....	33
1.6.3.	Katalizör Olarak Metal Komplekslerin Kullanıldığı Ester Değişimi Reaksiyonu ile Yağ Asidi Metil Esteri Eldesi.....	38
1.6.4.	Kalay Bileşiklerine Dayalı Heterojen Katalizle Bitkisel Yağların Ester Değişimi Reaksiyonu.....	41
1.6.5.	Lewis Asit Katalizörleriyle Biyodizel Sentezi.....	42
1.6.6.	Biyodizel Yakıtlar İçin Akma Noktası Düşürücü Olarak Ozonize Bitkisel Yağlar.....	45
1.6.7.	Bitkisel Yağların Metil Esteri Dönüşüm Verimlerinin H ¹ ile Belirlenmesi.....	47
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR VE BULGULAR.....	50
2.1.	Kullanılan Cihazlar.....	50
2.2.	Kullanılan Kimyasallar.....	50
2.3.	Soya Yağı Metil Esterinin Sentezi.....	50
2.3.1.	Değişen Reaksiyon Süresinin Dönüşüm Verimi Üzerindeki Etkisi.....	51
2.3.2.	Değişen Katalizör Miktarının Dönüşüm Verimi Üzerindeki Etkisi.....	52
2.3.3.	Değişen Reaksiyon Sıcaklığının Dönüşüm Verimi Üzerindeki Etkisi.....	53
2.3.4.	Değişen Metanol Miktarının Dönüşüm Verimi Üzerindeki Etkisi.....	55
2.4.	Fındık, Zeytin, Mısır, Soya Yağı Biyodizelinin Yakıt Özellikleri.....	56
3.	TARTIŞMA.....	61
4.	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	65
5.	KAYNAKLAR.....	67
6.	EKLER.....	70
7.	ÖZGEÇMİŞ.....	85

ÖZET

Bu çalışmanın amacı soya yağının bazik katalizli ester değişimi reaksiyonunda, reaksiyon şartlarını değiştirerek soya yağı metil esteri için en uygun reaksiyon koşullarının belirlenmesidir. Bu amaçla reaksiyon süresi, sıcaklık, katalizör ve metanol miktarları değiştirilerek soya yağının ester değişimi reaksiyonu yürütüldü. Elde edilen optimum reaksiyon koşulları 50 g ham soya yağı için; 60°C sıcaklıkta, 13 g metanol ve 0,5 g KOH'dir. Bu şartlar fındık, zeytin, mısır yağları için kullanılarak ester değişimi reaksiyonu gerçekleştirildi. Fındık, zeytin, mısır ve soya yağlarından elde edilen biyodizellerin yakıt özellikleri belirlendi.

Anahtar Kelimeler: Bazik katalizli ester değişimi, Soya Yağı Metil Esteri, Biyodizel

SUMMARY

The Production of Biodiesel from Some Vegetable Oils

The aim of this work is to determine the optimum reaction conditions to obtain soybean oil methyl ester from soybean oil by basic transesterification reaction in basic catalyst solution. For this purpose, the transesterification of soybean oil was conducted using different quantities of catalyst and methanol, different reaction times and reaction temperatures. The optimum reaction conditions are 60°C, 13 g methanol, 0,5 g KOH for 50 g soybean oil. These reaction conditions were tried on hazelnut, olive and corn oil. Fuel specifications of biodiesels obtained from hazelnut, olive, corn and soybean oils were determined.

Key Words: Basic Transesterification, Soybean Oil Methyl Ester, Biodiesel

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. Bir trigliserit molekülü örneği.....	2
Şekil 2. Trigliseritlerin pirolizlenme reaksiyonu.....	6
Şekil 3. Bitkisel yağların sabunlaşması ve sabunların piroliz reaksiyonu.....	7
Şekil 4. Ayçiçek yağı, ayçiçek yağı sabunu ve ayçiçek yağı metil esterinin piroliz reaksiyon verimlerinin sıcaklıkla değişimi.....	8
Şekil 5. Bir alkol ile trigliseritin reaksiyonu (a) Genel reaksiyon denklemi (b) üç ardışık denge reaksiyonu.....	18
Şekil 6. Bazik katalizli ester değişimi reaksiyonunun mekanizması.....	19
Şekil 7. Bazik katalizli ester değişimi reaksiyonuna ait genel proses.....	19
Şekil 8. (a) Trigliserit molekülünün sabunlaşma reaksiyonu (b) Yağ asidinin sabunlaşma reaksiyonu.....	20
Şekil 9. Asidik katalizli ester değişimi reaksiyonunun mekanizması.....	24
Şekil 10. Süper kritik sıcaklıkta ester değişimi reaksiyon düzeneği.....	25
Şekil 11. Süper kritik sıcaklıkta ester değişimi reaksiyonun mekanizması.....	26
Şekil 12. Trigliseritlerin ester değişiminde su miktarının ester değişimi verimi üzerindeki etkisi.....	27
Şekil 13. Oleik asidin asidik ve süper kritik reaksiyon ortamlarında metil esterine dönüşümünün reaksiyon sisteminde ki su içeriğine bağlı değişimi.....	28
Şekil 14. Biyodizel üretiminde serbest yağ asidi miktarının reaksiyon verimine etkisi.....	28
Şekil 15. Süper kritik metanol yönteminde reaksiyon sistemindeki su miktarının ester verimi üzerindeki etkisi.....	29
Şekil 16. Süper kritik sıcaklıkta su varlığında metanolün kolza yağı ile reaksiyon döngüsü.....	30
Şekil 17. Bitkisel yağ üzerinden biyodizel eldesi ile doğrudan tohum üzerinden biyodizel eldesinin reaksiyon proseslerinin karşılaştırılması.....	32
Şekil 18. Sıvı içindeki kabarcığın ultrasonik etkiyle büyümesi ve patlaması.....	35
Şekil 19. Metal kompleksleriyle gerçekleştirilen ester değişimi reaksiyonunun Mekanizması.....	41
Şekil 20. Kalay bileşiğinin katalizör olarak kullanıldığı ester değişimi reaksiyonunda reaksiyon veriminin reaksiyon süresine bağlı değişimi.....	42

Şekil 21. Soya yağının ester değişimi veriminin çeşitli metal asetatlarının dibenzoil metan ile komplekslerinin kararlılık sabitlerinin logaritmasına ($\log \beta_{DBM}$) karşı grafiği.....	44
Şekil 22. Metal asetat katalizörleriyle değişik yağ bileşimlerinde yapılan reaksiyonların verimleri.....	45
Şekil 23. Bir bitkisel yağın metil esterine dönüşümü reaksiyonunda 5 dak. reaksiyon süresi sonunda kaydedilen 1H NMR spektrumu.....	48
Şekil 24. 1H NMR spektrumunda ki karakteristik piklere metil esteri ve trigliserit molekülüne karşılık gelen protonlar.....	48
Şekil 25. H^1 NMR spektrumundan metil esteri dönüşüm verimini veren formül.....	49
Şekil 26. Soya metil esteri sentezinde reaksiyon süresinin dönüşüm verimine etkisi.....	52
Şekil 27. Soya metil esteri sentezinde katalizör veriminin dönüşüm verimine etkisi.....	53
Şekil 28. Değişen reaksiyon sıcaklığının dönüşüm verimi üzerindeki etkisi.....	54
Şekil 29. Soya metil esteri sentezinde metanol miktarının reaksiyon verimine etkisi.....	56

TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Çeşitli yağların yağ asidi içerikleri.....	2
Tablo 2. Çeşitli yağ asitlerinin sistematik isimleri ve formülleri.....	3
Tablo 3. Çeşitli bitkisel yağların yakıt özellikleri.....	4
Tablo 4. Soya yağı ve yüksek oleik asitli aspir yağının piroliz reaksiyonu ürünleri.....	6
Tablo 5. Soya yağı ve bu yağın piroliz reaksiyonu ürününün yakıt özellikleri.....	7
Tablo 6. Çeşitli bitkisel yağ sabunlarının piroliz veriminin sıcaklığa bağlı değişimi.....	8
Tablo 7. Yağ asidi metil esterine ait TSE 14214 standardının belirlediği genel özellikler.....	14
Tablo 8. Çeşitli bitkisel yağ metil esterlerinin yakıt özellikleri.....	14
Tablo 9. Alkali katalizi ester değişimi reaksiyonu ile lipaz enzimi katalizli ester değişimi reaksiyonlarının karşılaştırılması.....	31
Tablo10. Doğrudan tohum üzerinden ester değişimi reaksiyonunda farklı koşullara bağlı olarak reaksiyon veriminin ve yakıt özelliklerinin değişimi.....	33
Tablo 11. Mekanik ve ultrasonik etkiyle karıştırmanın sekonder ve tersiyer alkollerde ester değişimi üzerindeki etkisi.....	35
Tablo 12. Ester değişimi reaksiyonunda izole edilen metil esteri veriminin farklı frekanslarda, değişen katalizör miktarına bağlı değişimi.....	36
Tablo 13. Ester değişimi reaksiyonunda izole edilen etil esteri veriminin farklı frekanslarda, değişen katalizör miktarına bağlı değişimi.....	36
Tablo 14. Ester değişimi reaksiyonunda izole edilen n-propil esteri veriminin farklı frekanslarda, değişen katalizör miktarına bağlı değişimi.....	37
Tablo 15. Ester değişimi reaksiyonunda izole edilen n-bütül esteri veriminin farklı frekanslarda, değişen katalizör miktarına bağlı değişimi.....	37
Tablo 16. Çeşitli yağların içerdikleri yağ asidi gruplarının miktarı.....	39
Tablo 17. (1),(2),(3) numaralı metal kompleksleri ve H ₂ SO ₄ 'in katalizörlüğünde farklı bitkisel yağların benzer reaksiyon koşullarında metanolizi.....	39
Tablo18. Kalay bileşiği katalizörünün geri kazanılarak tekrar kullanılması ve reaksiyon verimleri.....	42
Tablo 19. Ayçiçek yağı biyodizeline ozonize ayçiçek yağının etkisi.....	46
Tablo 20. Soya yağı biyodizeline ozonize ayçiçek yağının etkisi.....	46
Tablo 21. Hurma yağı biyodizeline ozonize ayçiçek yağının etkisi.....	46
Tablo 22. Kolza yağı biyodizeline ozoize ayçiçek yağının etkisi.....	47

Tablo 23. Değişen reaksiyon sürelerinde elde edilen metil esterine ait H^1 NMR spektrumlarında $-OCH_3$ ve $\alpha-CH_2$ piklerinin alanları, dönüşüm ve izolasyon verimleri.....	51
Tablo24. Değişen katalizör miktarlarında elde edilen metil esterine ait H^1 NMR spektrumlarında $-OCH_3$ ve $\alpha-CH_2$ piklerinin alanları, dönüşüm ve izolasyon verimleri.....	53
Tablo 25. Değişen reaksiyon sıcaklıklarında elde edilen metil esterine ait H^1 NMR spektrumlarında $-OCH_3$ ve $\alpha-CH_2$ piklerinin alanları, dönüşüm ve izolasyon verimleri.....	54
Tablo 26. Değişen metanol miktarlarında elde edilen metil esterine ait H^1 NMR spektrumlarında $-OCH_3$ ve $\alpha-CH_2$ piklerinin alanları, dönüşüm ve izolasyon verimleri.....	55
Tablo 27. Soya yağı metil esterinin yağ asidi bileşimi.....	57
Tablo 28. Fındık yağı metil esterinin yağ asidi bileşimi.....	57
Tablo 29. Mısır yağı metil esterinin yağ asidi bileşimi.....	58
Tablo 30. Zeytin yağı metil esterinin yağ asidi bileşimi.....	58
Tablo 31. Çeşitli yağlardan elde edilen metil esterine ait H^1 NMR spektrumunda $-OCH_3$ ve $\alpha-CH_2$ piklerinin alanları, dönüşüm ve izolasyon verimleri.....	59
Tablo 32. Ester değişimi reaksiyonunda kullanılan yağların yakıt özellikleri.....	59
Tablo 33. Fındık, zeytin mısır ve soya yağı metil esterlerinin yakıt özellikleri.....	60
Tablo 34. Biyodizel üretiminde çeşitli endüstriyel yöntemlerin genel özellikleri.....	64

SEMBOLLER DİZİNİ

ASTM	: Amerikan Standart Test Metodları
BXX	: Dizel içindeki biyodizel yüzdesini gösteren yakıt tipi
cSt	: Sentistok (mm^2/s)
DBM	: Di Benzoil Metan
EN	: Avrupa Standartları
EPDK	: Enerji Piyasası Düzenleme Kurumu
GC-MS	: Gaz Kromatografisi – Kütle Spektroskopisi
^1H NMR	: Proton - Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
ISO	: Uluslararası Standardizasyon Kurumu
K	: Kelvin Sıcaklık Birimi
MJ	: Mega Joule
MPa	: Mega Paskal
MTBE	: Metil Tersiyer Bütil Eter
SYA	: Serbest Yağ Asidi
TSE	: Türk Standartları Enstitüsü
YAME	: Yağ Asidi Metil Esteri
δ	: Kimyasal Kayma Değeri

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Dizel yakıtlar sanayi ekonomilerinde çok önemli bir işleve sahiptirler. Bu tip yakıtlar yoğun olarak yüksek tonajlı yük taşıma araçlarında, lokomotiflerde, elektrik jeneratörlerinde, motorlu tarımsal araçlarda, madencilikte kullanılan motorlu araçlarda ve toplu taşıma araçlarında kullanılır. Günümüzde en yaygın olarak kullanılan dizel yakıtlar fosil kaynaklı olanlardır. Fosil kaynaklı dizel yakıtlar ham petrolün 250 - 370°C arasında ayrılan fraksiyonlarından elde edilir. Bu fraksiyonlar parafin, naften, olefin ve çeşitli aromatik bileşikler içeren bir karışımdır. İçerdiği hidrokarbonların karbon sayısı 12 ile 18 arasında değişir [1].

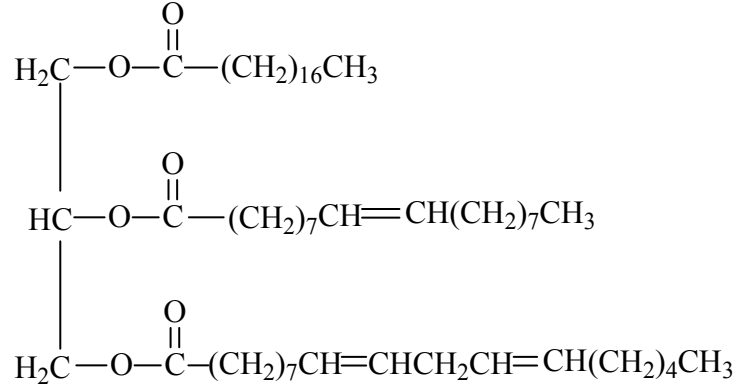
Son zamanlarda artan çevresel problemler ve enerji kaynaklarının azalması dünyayı bir enerji krizi ile yüz yüze getirmiştir. Bu durum sürdürülebilir ve çevresel açıdan güvenli, alternatif bir enerji kaynağı arayışına yol açmıştır. Özellikle gelişmiş ülkelerde alkoller, bitkisel yağlar, biyogaz ve sentetik yakıtlar gibi biyolojik kaynaklı yakıtlar giderek önem kazanmaktadır. Bu yakıt türlerinin bazıları petrol kaynaklı dizelin yerine direkt olarak kullanılabilirken, bazıları için kullanmadan önce iyileştirmeler yapmak gerekir [2].

Alternatif bir dizel yakıt teknik olarak uygulanabilir, ekonomik olarak geleneksel dizel yakıtla rekabet edebilir, çevresel açıdan güvenli ve kolay temin edilebilir olmalıdır. Bu kriterlerden yola çıkıldığında, trigliseritler (bitkisel ve hayvansal yağlar) ve türevleri geleneksel dizel yakıtına alternatif olabilecek niteliktedir. Bitkisel yağlar çok çeşitli kaynaklardan oldukça yüksek miktarda elde edilebilir. Dizel yakıtlarda bulunan kükürt bileşikler atmosfere yayılarak sülfürik asit yağmurlarına yol açarlar. Bitkisel yağların sülfür içerikleri sıfıra yakın olduğundan çevresel açıdan daha güvenlidirler. [1].

1.2. Bitkisel Yağların Yakıt Olarak Doğrudan Kullanımı

Bitkisel yağlar suda çözünmeyen hidrofobik karakterli maddeler olup, %90-98 oranında trigliserit ve az miktarda monogliserit ve digliserit içerirler. Trigliseritler üç mol yağ asidi ve bir mol gliserinden oluşmuş esterlerdir. Yapılarında önemli miktarda oksijen ve uzun zincirli hidrokarbon kısmında doymamışlık içerirler. Trigliseride ait yapı

Şekil 1’de verilmiştir. Bitkisel yağlarda %1-5 oranında serbest yağ asidi bulunur. Bu yağ asitleri genel olarak stearik, palmitik, linoleik ve linolenik asitlerdir. Tablo 1’de bitkisel yağlar içindeki yağ asidi miktarları, Tablo 2’de ise bazı yağ asitlerinin formülleri ve sistematik isimleri verilmiştir. Bitkisel yağlar fosfolipitler, tokoferoller, karotenler, sulfur bileşikleri ve eser miktarda su içerir [1].



Şekil 1. Bir trigliserit molekülü örneği

Tablo 1. Çeşitli yağların yağ asidi içerikleri [2], [3], [4].

Yağ asidi (X:Y)*	Soya yağı (%)	Zeytin yağı (%)	Fındık Yağı (%)	Mısır yağı(%)	Kolza yağı (%)
Palmitik (16:0)	11,75	13,0	5,9	11,67	3,49
Stearik (18:0)	3,15	3,0	1,27	1,85	0,85
Oleik (18:1)	23,26	71,0	86,32	25,16	64,9
Linoleik (18:2)	55,53	10,0	5,97	60,60	22,30
Linolenik (18:3)	6,31	1,0	0,07	0,48	8,46
Diğer	0	2,0	0,47	0,24	0

* X: Yağ asidinde bulunan karbon sayısını, Y zincirdeki çift bağ sayısını

Bitkisel yağlar, yakıt olarak ilk defa Rudolf Diesel tarafından denenmiştir [5]. Özellikle 1930’lu yıllardan itibaren bitkisel yağlar veya bunların karışımları üzerinde çalışmalar yapılmıştır. 1938 yılında yapılan bir çalışmada, soya yağı, hurma yağı ve pamuk yağından elde edilen yakıtların, petrol kaynaklı dizele göre yakıt tasarrufu sağladığı görülmüştür. Ancak, bütün bitkisel yağlarda ortak olarak karbon tortusu oluşumu ve akma noktası problemleri gözlenmiştir. Daha sonra 1944 yılında %20 ve %40 keten tohumu yağı

ve dizel karışımı denemiştir. Denemeler sonucunda, motorun yağlama yağında kirlenmeler olduğu tespit edilmiştir [6].

Tablo 2. Çeşitli yağ asitlerinin sistematik isimleri ve formülleri [2].

Yağ asidi	Sistematik isim	Yapı	Formül
Laurik	Dodekanoik	12:0	$C_{12}H_{24}O_2$
Mistirik	Tetradekanoik	14:0	$C_{14}H_{28}O_2$
Palmitik	Hegzadekanoik	16:0	$C_{16}H_{32}O_2$
Stearik	Oktadekanoik	18:0	$C_{18}H_{36}O_2$
Arakinik	Eikosanoik	20:0	$C_{20}H_{40}O_2$
Behenik	Dokosanoik	22:0	$C_{22}H_{44}O_2$
Lignoserik	Tetrakosanoik	24:0	$C_{24}H_{48}O_2$
Oleik	Cis-9-oktadekanoik	18:1	$C_{18}H_{34}O_2$
Linoleik	Cis-9,cis-12-oktadekadienoik	18:2	$C_{18}H_{32}O_2$
Linolenik	Cis-9,cis-12,cis-15-oktadekatrienoik	18:3	$C_{18}H_{30}O_2$
Erusik	Cis-13-docosenoik	22:1	$C_{22}H_{42}O_2$

1980'de Brezilya'da, traktör motorlarında %10 bitkisel yağ – dizel karışımı herhangi bir değişiklik veya iyileştirme yapılmaksızın kullanılmış ve daha sonra bazı kısa dönemli uygulamalarda bu oran %50'ye kadar yükseltilmiştir [6].

1982 yılında, %95 oranında filtre edilmiş kızartma yağı ve %5 oranında dizel yakıt karışımı üzerinde yaptığı çalışmada, ön ısıtma ve karıştırma uygulamıştır. Çalışma sonunda kömürleşme ve kurumlaşma görülmemiş, ancak filtreler ve yağlama yağında kirlilik tespit edilmiştir [7].

1986 yılında %25 ayçiçek yağı %75 dizel karışımını denemiştir. Karışımın viskozitesi 40°C'de 4.88 cSt olarak bulunmuştur. (ASTM değeri 40°C'de 4 cSt'dir). Yapılan çalışmalarda karışımın uzun vadeli kullanımlara uygun olmadığı tespit edilmiştir[7].

Bitkisel yağlar alternatif yakıtların geliştirilmesinde önemli bir paya sahip olmasına rağmen, dizel motorlarda direkt kullanımlarında birçok problemle karşılaşılır. Bu problemlerin başlıcaları; yakıtın atomizasyonunun uygun olmayışı sebebiyle motorda vuruntu oluşması, karbon tortusu oluşması, zamlaşma, bitkisel yağ tarafından oluşturulan kirlilik sebebiyle yağlama yağının viskozitesinin artması ve jelleşmesidir.

Bitkisel yağların doğrudan yakıt olarak kullanımında karşılaşılan diğer sorunlar yağların viskozitesinin yüksek olması ve yağın yetersiz buharlaşması sebebiyle yanmanın

tam olarak gerçekleşmemesidir. Bu problemlerin temel sebebi trigliserit molekülünün büyük ve yüksek kütleli bir molekül oluşudur. Motorda çeşitli değişiklikler yapılarak bu sorunların üstesinden gelinebilir [8]. Sonuç olarak motorda hiçbir değişiklik yapılmaksızın bitkisel yağların direkt olarak kullanımının uygun olmadığı görülmüştür. Tablo 3'te bazı bitkisel yağlara ait yakıt özellikleri dizel yakıtla karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Tablo 3. Çeşitli bitkisel yağların yakıt özellikleri [1].

Bitkisel yağ	Kinematik viskozite 40°C (mm ² /s)	Setan sayısı (°C)	Isıl değeri (MJ/Kg)	Bulutlanma noktası (°C)	Akma noktası (°C)	Parlama noktası (°C)	Yoğunluk (kg/l)
Mısır	34.9	37.6	39.5	-1.1	-40	277	0.9095
Pamuk	33.5	41.8	39.5	1.7	-15	234	0.9148
Kolza	37.0	37.8	39.7	-3.9	-31.7	246	0.9115
Soya	32.6	37.9	39.6	-3.9	-12.2	254	0.9138
Ayçiçek	33.9	37.1	39.6	7.2	-15	274	0.9161
Dizel	3.06	50.0	43.8	-12	-16	76	0.855

1.3. Yağların Mikroemülsiyonlarının Dizel Yakıt Olarak Kullanımı

Bitkisel yağların yakıt olarak doğrudan kullanımını sınırlayan en önemli etkenlerden biri olan yüksek viskozite problemini çözmek için metanol, etanol ve 1-butanol gibi çözücülerin mikroemülsiyonları üzerinde çalışılmıştır. Mikroemülsiyon boyutları 1-150 nm arasında, bir veya daha fazla iyonik veya noniyonik ortak çözücü ile birbiriyle karışmayan iki sıvıdan meydana gelen optik olarak izotropik, akışkan mikro yapıların dengedeki kolloidal dağılımı olarak tanımlanır [6]. Bu karışımlardaki çözücülerin buhar basınçları yüksek olduğu için yakıtın püskürme özelliklerini iyileştirirler.

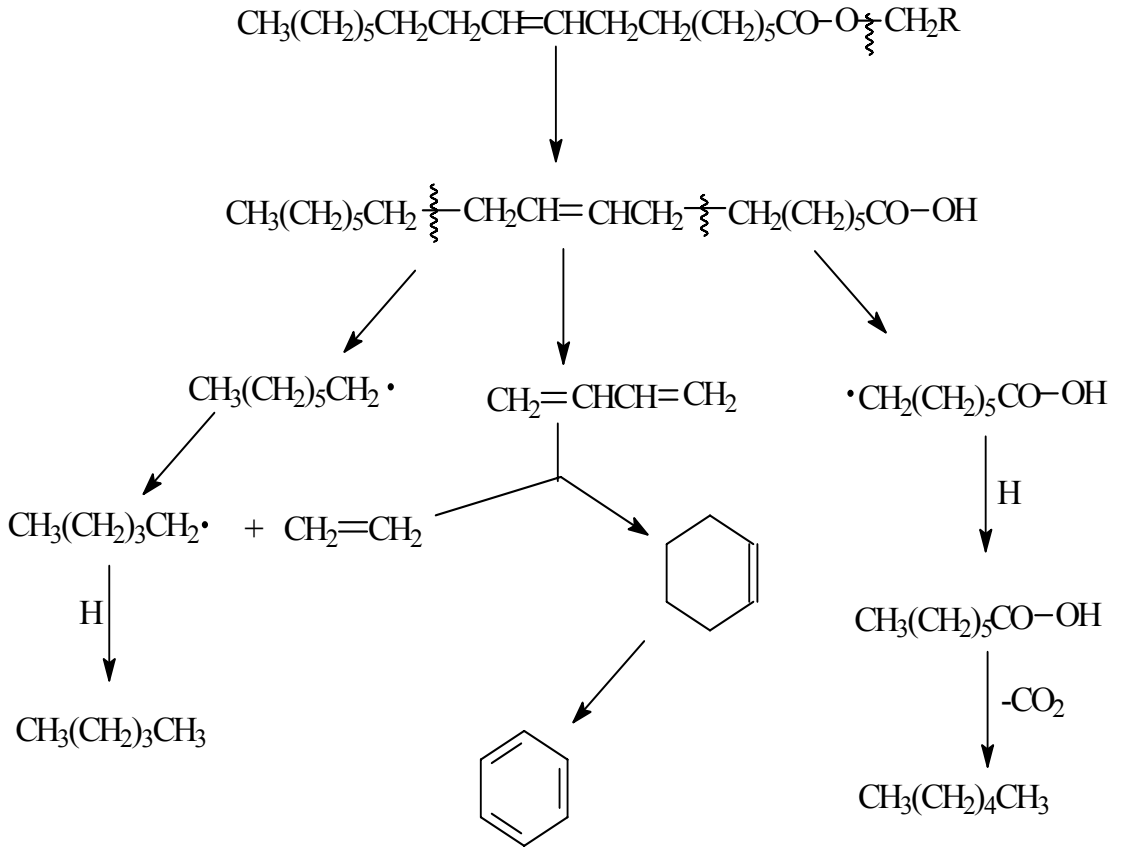
1984'te hacimce %53 oranında alkali-vinterize ayçiçek yağı, %13.3 oranında etanol ve %33.4 oranında 1-butanol karışımı hazırlanmıştır. Hazırlanan emülsiyon için viskozite değerinin 40°C'de 6.31 cSt, setan sayısının 25 ve kül içeriğinin %0.01'den az olduğu tespit edilmiştir. 1- butanol karışımın viskozitesini düşürdüğü gibi püskürtme özelliklerini de iyileştirmiştir. 200 saatlik laboratuvar dayanım izleme testinde, performansta gerileme gözlenmemiş; fakat enjektör iğnelerinde yapışma-tıkanma, ağır kurumlaşma, tamamlanmayan yanma ve yağlama yağının viskozitesinde artış görülmüştür [9].

Bütanol, hexanol ve oktanol ile hazırlanan mikroemülsiyonlar dizel yakıt için gerekli viskozite değerine yakın değerler verirler. 2-oktanol metanolün soya yağında misel olarak çözünmesi için etkili bir ortak çözücüdür. Metanol bu tip karışımlarda ekonomik avantajları sebebiyle etanole göre tercih edilir [11].

1.4. Piroliz Reaksiyonuyla Dizel Yakıt Eldesi

Piroliz; bitkisel yağların oksijen varlığında ısı etkisiyle alkanlar, alkenler, alkadienler, karboksilik asitler, aromatik bileşikler ve az miktarda gaz bileşik vermek suretiyle termal olarak bozunmasıdır [5]. Bu yöntemin esası, bitkisel ve hayvansal yağların termal bozunmasıyla fosil kaynaklı dizel yakıtlarda bulunan olefin ve parafin türü bileşiklerin elde edilmesidir. Farklı tipteki bitkisel yağlardan termal bozunma ile çok sayıda ürün meydana gelir. Şekil 2’de trigliseritlerin pirolizi ile oluşan alkanlar, alkenler, alkadienler, aromatik yapılar ve karboksilik asitler görülmektedir. Genel olarak bu yapıların oluşumu karbanyon ve serbest radikal mekanizmasına dayanır. Trigliseritlerin bozunmasıyla oluşan “RCOO.” radikalinden CO₂ ayrılmasıyla, alkan ve alkenlerin homolog serileri meydana gelir. Oluşan “R.” radikali etilen eliminasyonu ile çift numaralı alkan ve alkenleri verir. α ve β pozisyonlarındaki doymamışlıkların varlığı parçalanmaları artırır. Aromatik yapıları piroliz reaksiyonunda meydana gelen bir konjuge diene etilenin Diels-Alder katılmasıyla oluşur. Karboksilik asitlerin oluşumu muhtemelen bitkisel yağların pirolizi esnasında meydana gelen gliserit grubunun parçalanmasından ileri gelir [1].

1986’da soya yağı ve 1988’de yüksek oleik asitli aspir yağı; azot ve hava atmosferinde pirolizlenmiştir. Reaksiyon sonunda ürün içinde tanımlanabilen hidrokarbon bileşiklerinin toplam oranı %73-77 ve %80-88 olarak bulunmuştur. Pirolizlenme ürünleri Tablo 4’te verilmiştir. Ürün karışımının ana bileşeni olan alkan ve alken miktarı toplam kütleinin %60’ını oluşturur. Soya yağına ait pirolizlenme ürününün yakıt özellikleri soya yağı ve dizel yakıtla karşılaştırmalı olarak Tablo 5’te gösterilmiştir [6].



Şekil 2. Trigliseritlerin pirolizlenme reaksiyonu [7].

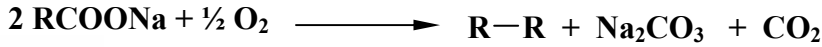
Tablo 4. Soya yağı ve yüksek oleik asitli aspir yağının piroliz reaksiyonu ürünleri

	Kütlece Yüzde			
	Yüksek oleik asitli aspir yağı		Soya yağı	
	Azot	Hava	Azot	Hava
Alkanlar	37,5	40,9	31,1	29,9
Alkenler	22,2	22,0	28,3	24,9
Alkadienler	8,1	13,0	9,4	10,9
Aromatikler	2,3	2,2	2,3	1,9
Karasız doymamışlar	9,7	10,1	5,5	5,1
Karboksilik asitler	11,5	16,1	12,2	9,6
Belirlenemeyen	8,7	12,7	10,9	12,6

Tablo 5. Soya yağı ve bu yağın piroliz reaksiyonu ürününün yakıt özellikleri [7].

	Soya yağı	Pirolizlenmiş soya yağı	Dizel yakıt
Setan sayısı	38	43	51
Isıl değer MJ/Kg	39.3	40.6	45.6
Akma noktası °C	-12.2	4.4	-6.7
Viskozite, 37°C-cSt	32.6	7.74	2.82

1947 yılında tung yağının kalsiyum sabunu pirolizlenmiştir. Tung yağı kireçle sabunlaştırıldıktan sonra pirolizlenerek fazla miktarda dizel yakıt, az miktarda benzin ve karosen içeren ham yakıt karışımı elde edilmiştir. 68 kg tung yağı sabunundan 50 l ham yakıt elde edilmiştir [5]. Sabunlaşma ve bitkisel yağların sodyum sabunlarının pirolizine ait reaksiyon Şekil 3’de gösterilmiştir [5].



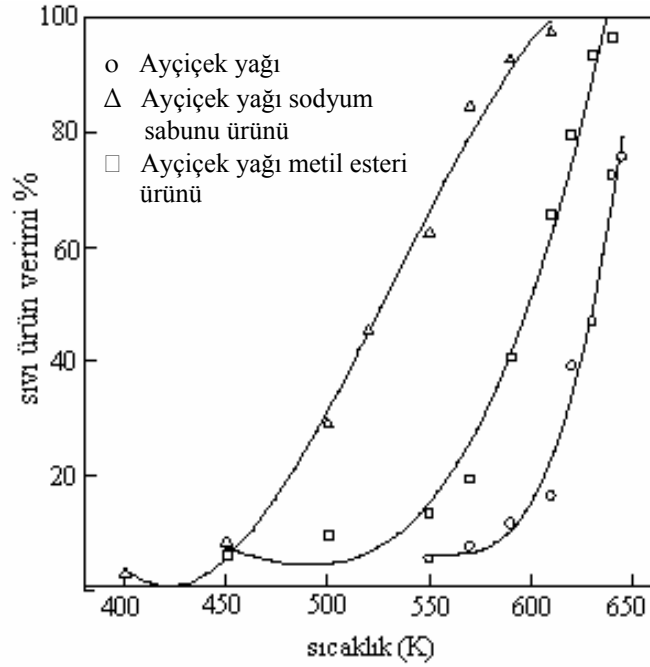
Şekil 3. Bitkisel yağların sabunlaşması ve sabunların piroliz reaksiyonu

Bitkisel yağların sabunlarının piroliz reaksiyonu, sıcaklık yükseldikçe daha yüksek verimle gerçekleşir. Tablo 6’da çeşitli bitkisel yağların piroliz reaksiyonu verimlerinin sıcaklıkla değişimi görülmektedir [5]. Şekil 4’te ise ayçiçek yağı, ayçiçek yağı sabunu ve ayçiçek yağı metil esterine ait piroliz reaksiyonu verimlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi görülmektedir [5].

Piroliz reaksiyonunu uygulama açısından diğer reaksiyonlara göre daha pahalıdır. Reaksiyon ürünleri petrol ürünlerine benzemekle beraber piroliz reaksiyonu esnasında oksijenin yakıtın yapısından ayrılması, yapısında daha fazla oksijen bulunan yakıtlara göre çevresel avantajının daha az olmasına yol açar [7].

Tablo 6. Çeşitli bitkisel yağ sabunlarının piroliz veriminin sıcaklığa bağlı değişimi [7].

Sıcaklık (K)	Ayçiçek yağı sabunu	Mısır yağı sabunu	Pamuk yağı sabunu	Soya yağı sabunu
400	2,8	2,3	3,1	2,9
450	8,4	8,6	8,5	8,8
500	29,0	28,5	31,3	32,6
520	45,4	46,2	48,0	49,2
550	62,4	65,5	67,2	68,0
570	84,6	84,0	83,9	85,1
590	92,7	93,0	93,5	93,4
610	97,5	97,1	97,5	97,8



Şekil 4. Ayçiçek yağı, ayçiçek yağı sabunu ve ayçiçek yağı metil esterinin piroliz reaksiyon verimlerinin sıcaklıkla değişimi [7].

1.5. Yağ Asidi Metil Esterlerinin Dizel Yakıt Olarak Kullanımı

Bitkisel ve hayvansal yağlarda bulunan trigliseritlerin metil alkolle ester değişimi reaksiyonundan elde edilen yakıtı biyodizel denir. Yağların doğrudan ve mikroemülsiyon halinde kullanımdan ileri gelen problemler ester değişimi reaksiyonu ile yağın yakıt özellikleri iyileştirilerek çözülebilir. Bu yöntem yağın bir alkolle reaksiyona girerek yeni bir alkil esteri meydana getirmesi olarak tanımlanabilir. Reaksiyon sonucu oluşan ana ürün

biyodizel olarak da tabir edilen alkil esterdir. Ester değişimi reaksiyonu bitkisel yağların viskozitesini, ısıl değerini etkilemeden düşürür. Böylece yakıt atomizasyonu, yanma ve emülsiyon özellikleri için motorda ham yağ kullanıldığında elde edilen sonuçlardan daha iyi sonuçlar elde edilir. Biyodizel motorda herhangi bir değişiklik yapılmadan doğrudan kullanılabilen bitkisel yağ bazlı tek yakıttır. Biyodizel petrol kaynaklı dizel yakıtla benzer özellikleri sayesinde bu yakıtla her oranda karışabilir. Bu tip karışımlar genel olarak BXX şeklinde ifade edilir. XX toplam yakıt karışımı içinde kullanılan biyodizel miktarının yüzdesi olarak tanımlanır. Örneğin yakıt karışımı içinde %20 oranında biyodizel %80 dizel kullanılmışsa karışım B20 olarak ifade edilir. Biyodizel – dizel yakıt karışımları motor parçalarının daha uzun süre çalışmasını sağlayacak üstün yağlama özelliğine sahiptirler [2].

Biyodizel özellikle taşımacılıkta kullanılabilen bir yakıt olarak bir çok avantaja sahiptir. Biyolojik olarak parçalanabilir olması ve kirlilik meydana getiren toksit, partikül, hidrokarbon, sülfür dioksit, karbon monoksit emisyonlarının geleneksel dizel yakıtla göre daha düşük olması sebebiyle çevre dostu bir yakıttır[8]. Petrol bazlı dizelere göre dört kat daha hızlı bozunur. Yirmi sekiz gün içinde, saf biyodizel suda %85-88 oranında parçalanır. Biyodizel–dizel karışımlarında karışımın bozunma ömrü saf petrol kaynaklı dizelin bozunma ömründen daha kısadır. Örneğin bir B20 karışımının bozunma hızı yalnız petrol kaynaklı dizelin bozunma hızının iki katıdır. Biyodizel petrol kaynaklı dizelere göre çok daha düşük parçacık ve karbon monoksit emisyonuna sahiptir. Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı tarafından yapılan son çalışmalar biyodizelin petrol kaynaklı dizelle her orandaki karışımının hidrokarbon, karbonmonoksit ve parçacık emisyonlarını düşürdüğünü ortaya koymuştur. Buna rağmen, azotoksit emisyonlarında az miktarda artış gözlenmiştir. Biyodizel, yakıt karışımının polisiklik aromatik hidrokarbon ve kükürt dioksit emisyonlarını ve duman yoğunluğunu düşürmüştür [11]. Biyodizelin kullanımıyla %80 daha düşük karbon dioksit emisyonu ve neredeyse %100 daha az sülfür dioksit emisyonu elde edilir[10].

Genel olarak biyodizel doğal kauçuk bileşiklerini ve belli tipteki elastomerleri zamanla yumuşatma ve parçalama özelliğine sahiptir. Biyodizel üreticileri, doğal veya bütül lastiklerin saf biyodizelle temas etmesinin engellenmesini tavsiye etmektedir. Biyodizel – dizel karışımları bu etkinin azalmasını sağlamasına rağmen, zaman içinde söz konusu parçalar yine de bozunmaya uğrarlar. Biyodizel motorun torkunu, yakıt tüketimini, elde edilen güç miktarını görece olarak etkilemezken, petrol bazlı dizelden daha iyi yağlama

yaparak motorun ömrünü uzatır. Bir B20 karışımı dizel yakıtın sağladığı yakıt etkinliği, tork, ve gücün %98-99'unu sağlar [12].

1.5.1. Biyodizelin Yakıt Özellikleri

Setan sayısı: Setan sayısı yanma gecikmesi için bir ölçüdür. Setanın yüksek olması yakıtın enjeksiyonu ile yanmaya başlaması arasındaki zamanın kısa olduğunu gösterir ve bu durum dizel motorlar için arzu edilen bir özelliktir [13]. Setan sayısının belirlenmesi için dünya çapında standartlar hazırlanmıştır. Bu standartlara Amerika'da ASTM D613, uluslararası olarak da ISO 5165 örnek verilebilir. Düz zincirli bir hidrokarbon olan hexadecane ($C_{16}H_{34}$) setan skalasında en yüksek standardı ifade eder ve setan sayısı 100 kabul edilmiştir. Aşırı dallanmış 2,2,4,4,6,8,8,-heptametilnonan (HMN, $C_{16}H_{34}$) skalada en düşük yanma kalitesine sahip bileşiktir ve setan sayısı 15 olarak kabul edilmiştir. Bu iki referansa göre setan sayısı zincirin kısalması ve dallanmanın artmasıyla düşer. Setan skalası setan sayısı 100 ile 15 arasındaki bileşikler için kullanılır bu sınırların dışına çıkan bileşikler için tanımlama yapılmamıştır. ASTM D975 standardına göre geleneksel dizel yakıtın setan sayısının en az 40 olması gerekirken biyodizelde ASTM D6751 için minimum setan sayısı 47 ve EN14214 için minimum setan sayısı 51'dir [14].

Biyodizelin setan sayısı yağın kaynağına bağlıdır. Soya yağı esterinin setan sayısı 45,8 – 56,9 arasında değişirken kolza yağı esterinin setan sayısı 48 – 61,8 arasında değişmektedir. Setan sayılarındaki bu değişiklik trigliseritlerin metil esterine dönüşümünden ve yakıtta bulunan metanol ve gliserinül varlığından ileri gelebilir. Hayvansal ve kullanılmış kızartma yağlarından hazırlanan yüksek doymamışlık içeren metil esterleri yüksek setan sayısına sahiptir. Setan sayısı zincir uzunluğu arttıkça, çift bağ sayısı azaldıkça, çift bağlar ve karbonil grubu zincirin merkezine yaklaştıkça artar. Saf stearik asidin metil esterinin setan sayısı yaklaşık 75 iken üç çift bağlı linolenik asidin setan sayısı 25 civarındadır. C_{10} esterinden C_{18} esterine doğru setan sayısı 47,9'dan 75,6'ya artmıştır. Bütanol, etanol gibi uzun zincirli alkollerle hazırlanan esterlerin setan sayısını alkolün zincir uzunluğu az da artırır [13].

Parlama noktası: Parlama noktası yakıt buharının yakıt üzerindeki hava ile yanıcı bir karışım meydana getirmesi için yakıtın ulaşması gereken sıcaklığın ölçüsüdür. Biyodizelin parlama noktası $90^{\circ}C$ 'in üzerindedir. Biyodizelin içerisinde metanol bulunması halinde daha düşük parlama noktaları gözlenebilir.

Destilasyon Sıcaklığı: Hayvansal ve bitkisel yağ esterleri nispeten benzer yapılu bileşikler oldukları için petrol kaynaklı dizel yakıtta göre daha dar bir kaynama aralığına sahiptir ve bu aralık 325 - 350°C arasındadır. Bu sıcaklık petrol kaynaklı dizel yakıt için tespit edilen aralığın üst sınırına yakındır.

Yoğunluk: Petrol kaynaklı dizel yakıtın yoğunluğu genel olarak 0,85 civarındadır. Biyodizel için yoğunluk değeri 0,86 – 0,90 arasında değişir ve genel olarak bu değer 0,88 civarındadır.

Düşük sıcaklıkta akış özellikleri: Yakıtların kış şartları için en temel akış özellikleri bulutlanma ve akma noktasıdır. Bulutlanma noktası yakıtın puslanmaya başladığı ve mumsu bir hal aldığı sıcaklıktır. Akma noktası ise yakıtın jelleşme noktasının ölçüsüdür. Akma noktası, donmuş yakıtın ilk pompalanabildiği veya akışkan özelliği gösterdiği sıcaklıktır. Akma noktası bulutlanma noktasından daima daha düşüktür. Bulutlanma noktası genellikle akış iyileştiriciler olarak tanımlanan katkılardan etkilenmez. Akış özelliklerini iyileştirici katkılar yakıtta düşük sıcaklıklarda meydana gelen mumsu kristal yapıların küçülmesini sağlar veya oluşmasını engeller. Akma noktası katkıları yakıtın düşük sıcaklıkta jelleşmesini önler [13].

Bütün biyodizel yakıtların bulutlanma ve akma noktaları geleneksel dizel yakıtta göre 20-25°C daha yüksektir. Bu değerler kış mevsimi sıcaklıkları için oldukça yüksektir. Organik moleküllerin donma sıcaklıkları moleküllerin kimyasal yapısıyla çok yakından ilgilidir. Biyodizelin donma noktasını belirleyen yapısal özellikleri; yapısından bulunan hidrokarbon zincirindeki dallanmalar, zincirin uzunluğu ve doymamışlık derecesidir. Doymuşluğu yüksek hayvansal yağ esterleri, soya ve kolza yağı esterlerine göre daha yüksek akma ve bulutlanma noktasına sahiptirler. Kolza ve soya metil esterlerinin bulutlanma noktaları -5°C , 0°C ve akma noktası sıcaklıkları - 4°C , -10°C olarak belirlenmiştir. Don yağı metil esterinin bulutlanma noktası 14°C ve akma noktası 10°C'dir. İzopropil esterlerinin metil ve etil esterlerine göre soğukta akış özellikleri daha iyidir. Zincir uzunluğunun kısalması veya dallanmadaki artış da akış özelliklerinin iyileşmesine katkıda bulunur. Zincir uzunluğu ve dallanma derecesi bitkinin genetik tasarımında yapılabilecek değişikliklerle iyileştirilebilir [13]. Yağ asidi alkol esterinde alkol grubunun düşük sıcaklıkta akış özellikleri üzerine etkisi ile ilgili yapılan çalışmada; metil palmitatın ve metil stearatın erime noktaları 30,5°C ve 39°C olarak tespit edilirken, izo-propil palmitat ve izo-propil stearatın erime noktası 13-14°C ve 28°C olarak

bulunmuştur. Ayrıca soya yağından elde edilen izo-propil, 2-butil ve metil esterlerinin bulutlanma noktası -9°C , -12°C ve 0°C olarak tespit edilmiştir [15].

Viskozite: Viskozite genel olarak sıvıların akmaya karşı göstermiş olduğu dirençtir. Biodizelin kinematik viskozite standartları ASTM D6751 için $1,9-6,0 \text{ mm}^2/\text{s}$, EN 14214 için $3,5-5 \text{ mm}^2/\text{s}$ (EN:Avrupa standartları) [14], TSE 14214 için 40°C 'de $3,5-5 \text{ mm}^2/\text{s}$ olarak belirlenmiştir [17]. Biodizelin viskozitesi petrol kaynaklı dizelin viskozitesinden daha yüksektir. Yüksek viskozite yakıt düzgün biçimde püskürtülmesini engeller. Biodizel ve karışımlarının viskozitesi sıcaklık ve doymamışlık arttıkça azalır. Ayrıca zincir uzunluğu arttıkça biodizel ve karışımlarının viskozitesi artar. Monogliseritlerin varlığı da metil esterlerinin viskozitesini belirgin şekilde artırır [13].

İyot numarası: İyot numarası yakıttaki doymamışlığın ölçüsüdür. Soya ve kolza metil esterleri yaklaşık olarak 133 ve 97 iyot değerine sahiptir. İyot sayısının çok yüksek olması yanma sonrasında aşırı karbon tortusu bırakabileceğinden tercih edilmez. Öte yandan doymamışlığın hidrojenlemeyle giderilmesi soğukta akış özelliklerinin kötüleşmesine sebep olur. Bu nedenle araştırmacılar doymamış bağları hidrojenleme yapmaksızın kararlı kılacak katkıları üzerinde çalışmaktadır [13].

Depolama ve kararlılık: Biodizelin kararlılığı yakıtın depolanması veya su absorblaması halinde hem soğuk hem de sıcak ortam koşulları için mikrobiyal etkilere, polimerizasyona ve oksidasyona dayanımının ölçüsüdür. Biodizel yakıtlarda bozunmaların ana sebebi, yağ asidi zincirindeki doymamışlıklardır. İki veya tek doymamışlık içeren yapılar dış etkilere oldukça açıktırlar. Depolama esnasında metallerle veya elastomerlerle temas kararlılığı etkileyebilir. Oksitlenme elastomerlerle etkileşmeye veya polimerleşmeyle zamksı yapıların oluşumuna yol açar [2].

Yapılan bir çalışmada [16] biodizelin farklı depolama koşullarında bozunma özellikleri deneysel olarak incelenmiştir. İlk deney, sıcaklık değişiminin çeşitli depolama koşullarında ki biodizelin bozunma süresine etkisidir. Ortam koşulları; (1) "kapalı", (2) "havaya maruz" (3) "kapalı-su içeren" ve (4) "su varlığında ve havaya maruz" olarak belirlenmiş ve 0°C , 20°C , 40°C için bozunma süreleri üzerinde çalışılmıştır. 20°C ve altındaki depolama koşullarının hepsinde bozunma süresini benzer (1,2,3,4) olduğu gözlenmiştir. Bu örnekler için 52 hafta sonunda numune saflıkları %99,7 - %92,5 aralığındadır. Biodizel 40°C 'de depolandığında ise havaya maruz bırakılan numunelerde (2,4) su bulunsun veya bulunmasın 13 hafta sonunda bozunma hızında artış görülmüş ve 52 hafta sonunda numune saflığı %60'a düşmüştür. Kapalı ortamda depolanan

numunelerde, düşük sıcaklık koşullarında gerçekleşen saflık değerlerine yakın değerler bulunmuştur (1,2,3,4). 40°C’de kapalı ortam koşullarında depolanan numunelerin saflık oranı 52 hafta sonunda %92 olarak tespit edilmiştir. Bu deney numuneleri üzerinde yapılan bir başka çalışma ile söz konusu depolama koşulları için biyodizelin asit değerinin zamanla değişimi incelenmiştir. 20°C ve altındaki sıcaklıklarda biyodizelin asit değerindeki artış orta dereceliyken(1,3), özellikle havaya maruz depolama koşullarında (2,4) 40°C için asit değerindeki artışın çok yüksek değerlere ulaştığı gözlenmiştir. Sonuç olarak biyodizelin bozunmasını etkileyen en önemli faktörlerin havaya maruz bırakılma ve sıcaklık olduğu tespit edilmiştir. Yalnız başına sıcaklık veya havaya maruz bırakılmanın biyodizelin bozunması üzerinde çok daha az etkiye sahip olduğu tespit edilmiştir. Su varlığının da esterlerin hidrolizini diğer faktörler kadar olmasada hızlandırarak biyodizelin bozunmasını etkilediği tespit edilmiştir [16]. Tablo 7’de biyodizel yakıtı ait TSE EN 14214 standardının belirlediği genel özellikler gösterilmiştir[17]. Tablo 8’de çeşitli yağlardan elde edilen biyodizellerin yakıt özellikleri verilmiştir [2].

Tablo 7. Yağ asidi metil esterlerine ait TSE 14214 standardının belirlediği genel özellikler [17].

Özellik	Birim	Sınırlar	
		En az	En çok
Ester muhtevası	% (m/m)	96,5	---
Yoğunluk 15°C'de	kg/m ³	860	900
Viskozite 40°C	mm ² /s	3,5	5
Parlama noktası	°C	120	---
Kükürt muhtevası	mg/kg	---	10
Karbon kalıntısı (%10 damıtma kalıntısında)	mg/kg	---	0,3
Setan sayısı		51	---
Sülfatlanmış kül muhtevası	% (m/m)	---	0,02
Su muhtevası	mg/kg	---	500
Toplam kirlilik	mg/kg	---	24
Bakır şerit korozyonu 50°C'de 3 saat	Derece	Sınıf 1	
Oksidasyon kararlılığı 110°C'de	saat	6	---
Asit sayısı	mg KOH/g	---	0,5
İyot sayısı	g/iyot/100 g	---	120
Linolenik asit metil esteri	% (m/m)	---	12
Çoklu doymamış (≥4 çift bağ) metil esteri	% (m/m)	---	1
Metanol muhtevası	% (m/m)	---	0,2
Monogliserit	% (m/m)	---	0,8
Diğliserit	% (m/m)	---	0,2
Trigliserit	% (m/m)	---	0,2
Serbest gliserin	% (m/m)	---	0,02
Toplam gliserin	% (m/m)	---	0,25
Grup I metaller (Na+K)	mg/kg	---	0,5
Grup II metaller (Ca+Mg)	mg/kg	---	0,5
Fosfor muhtevası	mg/kg	---	10

Tablo 8. Çeşitli bitkisel yağ metil esterlerinin yakıt özellikleri [2].

Bitkisel yağ metil Esteri	Kinematik viskozite 40°C mm ² /s	Setan sayısı (°C)	Isıl değeri (MJ/kg)	Bulutlanma noktası (°C)	Akma noktası (°C)	Parlama noktası (°C)	Yoğunluk (kg/l) 15°C
Yerfıstığı	4,9	54	33,6	5	-	176	0,883
Soya	4,5	45	33,5	1	-7	178	0,885
Hurma	5,7	62	33,5	13	-	164	0,880
Ayçiçek	4,6	49	33,5	1	-	183	0,860
Don yağı	-	-	-	12	9	96	-
TSE ^[17] 14214	3,5-5	>51	-	-	-	>120	0,86-0,9

1.5.2. Türkiye’de Biyodizelin Durumu

Türkiye, bölgesel fosil enerji kaynakları yeterli olmayan ve ihtiyacı olan enerjinin %85’ini ithal eden bir ülkedir. İthalatı yapılan enerji kaynaklarının, uluslararası pazardaki fiyat dalgalanmaları ulusal ekonomiye büyük bir yük getirmektedir. Enerji konusu giderek politikleşerek, enerji ithalatının bağımlılığı ve ödemeler dengesindeki kronik açığın, politik istikrarın temel tehlikesini oluşturacağı düşünülmektedir. Türkiye’nin enerji tüketimini ithal edilen fosil yakıtlara dayalı olarak sürdürmesi, gayri safi yurtiçi hasılanın azalmasına neden olmaktadır . Gelişmiş ülkeler, uluslararası maliyetlerden yüksek olsa bile yerli enerji üretimini desteklemektedirler. Almanya’da 300000 hektar kanola tarımından, biyodizel üretimine bağlı olarak 5000 kişiye istihdam sağlanmış ve bunun karşılığında %70 vergi indirimi uygulanmıştır [18].

Türkiye’de tarımsal nüfusun toplam nüfusa oranı % 35 gibi yüksek bir orandadır. Kırsal nüfusun oldukça yüksek seviyede olması, sektör üzerinde ağır ve yoğun bir nüfus baskısına ve gizli işsizliğe yol açmaktadır. Devlet İstatistik Enstitüsü, 28 Mayıs – 30 Eylül 2001 tarihleri arasında uygulanan VII. Genel Tarım Sayımı sonucuna göre, toplam arazinin sadece %33,13’ü işlenmektedir. İşlenmeyen arazi içinde %2,91 oranında tarıma elverişli olduğu halde kullanılmayan arazi bulunmaktadır. Bu arazilerin ve kota kapsamından çıkarılan şeker pancarı ve tütün ekilen arazilerin bir kısmının da yağ bitkileri üretimine kaydırılmasıyla tarımsal potansiyel daha verimli kullanılabilir. Türkiye’de öncelikle değerlendirilmesi gereken; yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları içerisinde bulunan biyodizelin yeni teknolojilerle kullanıma sokulmasıdır. Bunun sonucunda Türkiye’de yeni iş sahaları açılıp, işsizliği azalacak ve milli gelir artacaktır [18].

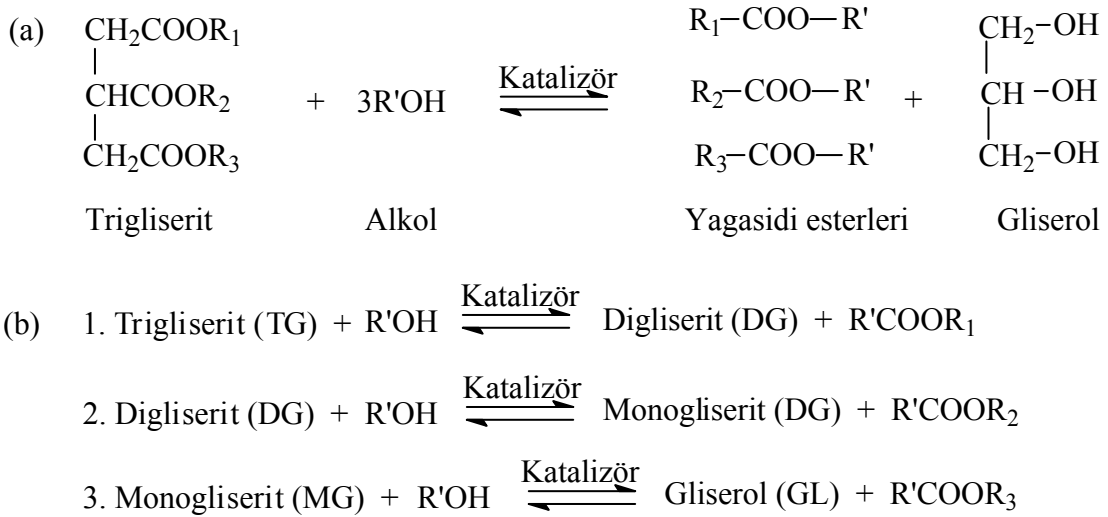
Türkiye’de 2000 yılından beri biyodizele ticari girişimcilerce, medyada ve devlet kurumlarında artan bir ilgi mevcuttur; böylece biyodizel popüler bir konuma ulaşmıştır. T.C. 59. Hükümet döneminde Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı biyodizel ile ilgili hukuki düzenlemeleri öncelikli icraatlar arasına koymuştur. Bu kapsamda, Elektrik İşleri Etüt İdaresi bünyesinde “Biyoenerji Proje Grubu” oluşturulmuş, bu grup, konuya ilişkin olarak “Türkiye’de - Biyodizel Kullanımı” konusunda senaryo çalışmaları yapmış ve pilot ölçekte biyodizel üretim sistemi ve laboratuvarı Ekim 2003’te hizmete alınarak, aspir-kanola enerji tarımı deneme üretimi de başlatılmıştır. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığındaki gelişmelerin yanı sıra, Tarım ve Köy İşleri Bakanlığında “Yağlı Tohum Bitkileri İçin Sözleşmeli Tarım Modeli Uygulaması” ve kanola ekiminin arttırılması çalışmaları, Sanayi

ve Ticaret Bakanlığında da “Yağlı Tohum Bitkilerinin Alternatif Alanlarda Değerlendirilmesi” çalışmaları da sürdürülmüştür. Biyodizele ilişkin yasal çalışmalar Petrol İşletmeleri Genel Müdürlüğü koordinasyonundaki bir kurul bünyesinde geliştirilerek Bakanlar Kuruluna arz edilmiş ve biyodizel 5015 Sayılı “Petrol Piyasası Kanunu” kapsamında tanımlanmıştır. Bu kanun, 20 Aralık 2003 tarihli 25322 Sayılı T.C. Resmi Gazetesinde yayımlanarak yürürlüğe girmiştir. Biyodizel, kanunda Madde 2 – 7’de tanımlanmaktadır. Bu madde “ Akaryakıtla Harmanlanan Ürünler: Metil tersiyer bütül eter (MTBE), Etanol v.b. (yerli tarım ürünlerinden denatüre üretilenler ile biyodizel hariç) akaryakıt ile eşdeğer vergiye tabi olan ve olacak ürünleri” ifade etmektedir. Kanunun yürürlüğe girmesi sonrasında Enerji Piyasası Düzenleme Kurumu-EPDK çalışmalarına başlamış ve 17 Haziran 2004 tarihli, 25495 sayılı Resmi Gazete’de yayınlanan “Petrol Piyasası Lisans Yönetmeliği” yürürlüğe girmiştir. Bu yönetmelikte Madde 4-5’te biyodizel akaryakıt olarak, “ Akaryakıt: Benzin türleri, nafta (hammadde, solvent nafta hariç), gazyağı, jet yakıtı, motorin türleri, fuel-oil türleri ile biodizeli...” şeklinde yer almaktadır. Enerji Piyasası Denetleme Kurumu (EPDK) tarafından hazırlanan “Petrol Piyasasına Uygulanacak Teknik Kriterler Hakkında Yönetmelik” ise, 10 Eylül 2004 tarihli ve 25579 Sayılı T.C. Resmi Gazetesinde yayımlanmıştır. Bu yönetmeliğe göre, Madde 8’de “ Saf biodizel ve etanolün akaryakıt ile harmanlama işlemini rafinerici ve dağıtıcı lisansı sahipleri yapar. Metil tersiyer bütül eterin harmanlama işlemi sadece rafinerici lisansı sahipleri tarafından yapılır. Harmanlanan akaryakıtın piyasaya sunumunda, ulusal markerin gerektiği şart ve seviyede bulunması zorunludur. Biodizel dışındaki akaryakıtlar birbirleriyle karıştırılmaz. Akaryakıtta katkı maddesi ilavesi sadece rafinerici, dağıtıcı ve ihrakiye teslim lisansı sahiplerince yapılabilir. Dağıtıcı lisansı sahipleri tarafından akaryakıtta ilave edilecek olan marker ve katkı maddelerinin ulusal markerin özelliklerini bozmayacak nitelikte olması zorunludur. Rafinerici, dağıtıcı ve ihrakiye teslim lisansı sahipleri, akaryakıtta ilave ettikleri marker ve katkı maddelerinin isimleri, özellikleri ve kullanacakları miktara, kullanım amacı ve çevreye olan etkileri hakkında uygulamaya başlamadan önce Kuruma bilgi verir.” şeklinde harmanlama, dağıtım, marker kullanımı konuları düzenlenmekte, Madde 9’da ise, “ Saf biodizel ve sanayi tesislerinde yan ürün olarak elde edilenler hariç, akaryakıt üretimi sadece rafinerici lisansı sahipleri tarafından yapılır.” ifadesi ile biyodizelin üretiminde rafinerici lisansı alma zorunluluğu olmadığı belirtilmektedir [19].

1.5.3. Ester Değişimi Reaksiyonları

Bir ester molekülünün bir alkolle ile reaksiyona girerek yeni bir ester molekülü meydana getirmesine ester değişimi denir. Bitkisel ve hayvansal yağların bileşiminde bulunan trigliseritler ester yapılı bileşiklerdir. Trigliseritlerin alkollerle reaksiyonu sonucu yeni alkil esterleri meydana gelir ve bu alkil esterlere biyodizel denir. Katalizör reaksiyon verimini arttırmak için kullanılır. Ester değişimi reaksiyonu bir denge reaksiyonudur. Bu sebeple reaksiyonun yönünü ürünler tarafına kaydırmak için alkol stokiometrik miktarın üzerinde kullanılır [6].

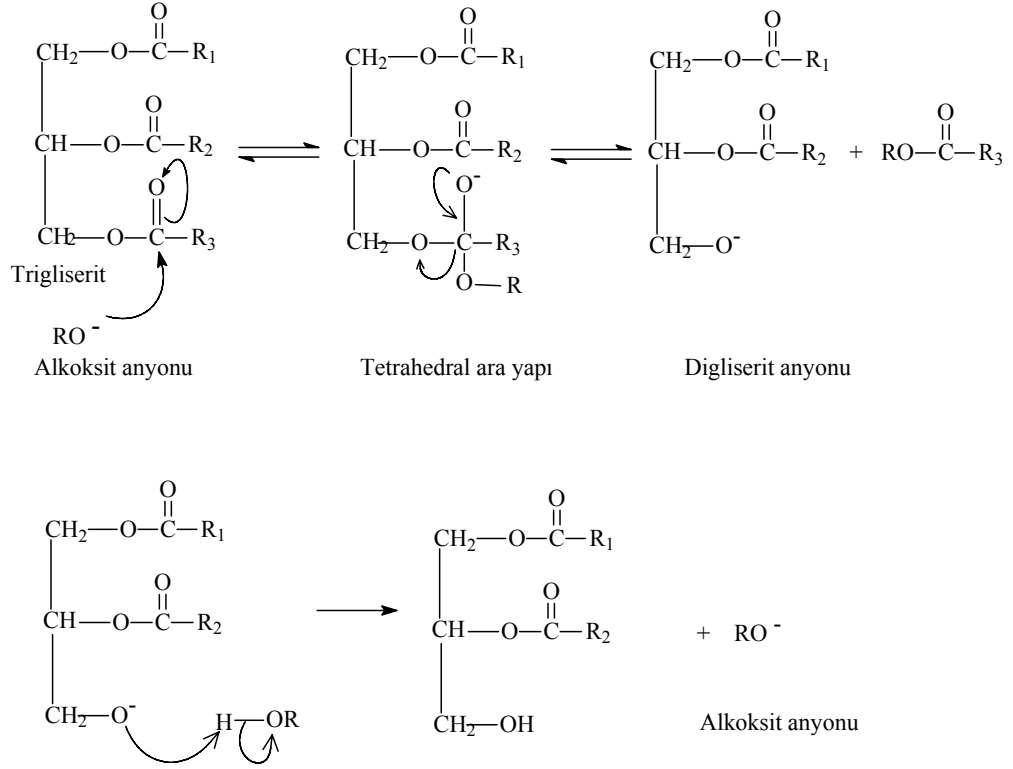
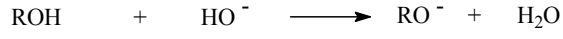
1–8 karbon arası primer ve sekonder alifatik alkoller kullanılır. Ester değişimi reaksiyonunda kullanılan alkollerden bazıları; metanol, etanol, propanol, butanol ve amilalkoldür. Metanol ve etanol en sık kullanılan alkollerdir. Özellikle metanol diğer alkollere göre daha polar olması, küçük bir molekül olması, sodyum hidroksit içinde kolay çözünmesi ve kolay reaksiyona girmesi gibi fiziksel ve kimyasal özelliklerinin yanında ucuz oluşuyla da en çok tercih edilen alkoldür. Ester değişimi reaksiyonu bazlarla, asitlerle ve enzimlerle katalizlenebilir. Bazik katalizörlerden bazıları sodyum hidroksit, potasyum hidroksit, sodyum metoksit, potasyum metoksittir. Sülfürik asit, sülfonik asitler ve hidroklorik asit ise en yoğun olarak kullanılan asidik katalizörlerdir. Biyokimyasal katalizör olarak lipaz enzimleri kullanılır [6]. Ayrıca ester değişimi reaksiyonu titanyum silikatlarla, çeşitli alkali metal bileşikleriyle ve çeşitli doğal reçinelerle de katalizlenmektedir. Bunun yanında ester değişimi reaksiyonu metanolün süper kritik sıcaklıkta yağlarla reaksiyona girmesiyle katalizörsüz olarak da gerçekleştirilebilir. Ester değişimine ait genel reaksiyon denklemi Şekil 5’de görülmektedir [20].



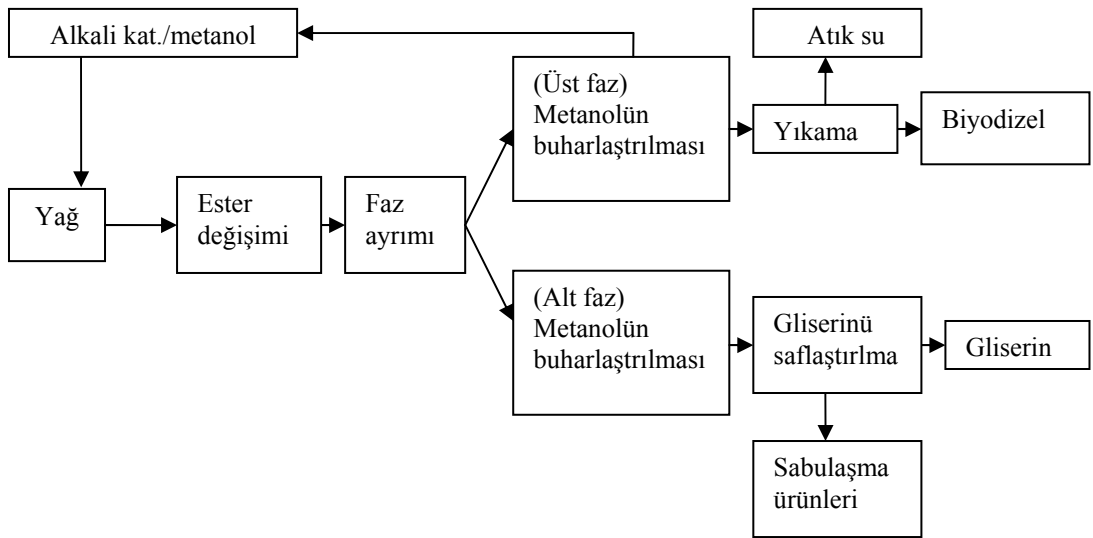
Şekil 5. Bir alkol ile trigliseritin reaksiyonu (a) Genel reaksiyon denklemi (b) üç ardışık denge reaksiyonu R_1, R_2, R_3 ve R' alkil gruplarını temsil etmektedir

1.5.3.1. Bazık Katalizli Ester Değişimi Reaksiyonları

Trigliseritlerin ester değişimi reaksiyonu ardışık üç denge reaksiyonundan oluşur. Trigliserit molekülü adım adım digliserit, monogliserit ve son olarak da gliserine dönüşür. Reaksiyonun her basamağında bir mol ester açığa çıkar. Alkali katalizli ester değişiminin reaksiyon mekanizması üç adımda açıklanır. İlk adımda alkolün anyonu (alkolün bazık katalizörle muamelesinden meydana gelen alkoksit anyonu) tetrahedral bir ara yapı meydana getirmek üzere karbonil karbonuna bağlanır. İkinci adımda tetrahedral ara yapıda meydana gelen düzenlenmeyle yağ asidi alkil esteri ve digliserit anyonu meydana gelir. Son adımda digliserit anyonu alkolle digliserit ve alkoksit anyonu vermek üzere reaksiyona girer. Reaksiyon digliserit molekülü üzerinden aynı mekanizmayla devam eder. Sonuçta üç mol yağ asidi alkil esteri ve bir mol gliserin açığa çıkar. Reaksiyonun mekanizması Şekil 6'da verilmiştir [21].



Şekil 6 - Bazik katalizli ester değişimi reaksiyonunun mekanizması [8]



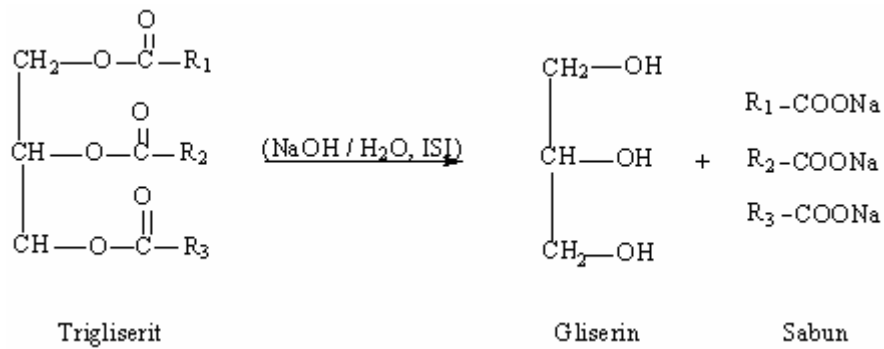
Şekil 7. Bazik katalizli ester değişimi reaksiyonuna ait genel proses [10].

Şekil 7’de bazik katalizli ester değişimi reaksiyonun genel proses şeması görülmektedir. Bazik katalizör-metanol karışımı yağ ile karıştırılır. Uygun sıcaklık ve karışma etkinliği sağlanarak ester değişimi reaksiyonu yürütülür. Reaksiyon sonunda ürünler dinlendirme tankına alınır. Burada faz ayrımı gerçekleşir. Oluşan iki fazlı sistemde alt fazda gliserin ve üst fazda yağ asidi alkil esteri toplanır. Faz ayrımı gerçekleştirildikten sonra reaksiyona girmeyen metanol her iki fazdan da buharlaştırılarak ayrılır. Alt fazda bulunan gliserin sabunlaşma ürünlerinden ayrılır ve saflaştırılır. Üst fazda buluna metil esteri ise su ile yıkanarak reaksiyonun yan ürünü olan sabunun ayrılması sağlanır. Sabunlardan ayrılan biyodizel kurutulur ve saflaştırılır [20].

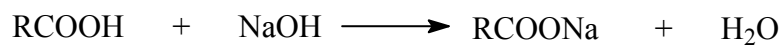
1.5.3.1.1. Bazik Katalizli Ester Değişimi Reaksiyonunu Etkileyen Faktörler

Serbest yağ asidi ve nemin etkisi: Nem ve serbest yağ asidi içeriği bitkisel yağların ester değişimi reaksiyonu prosesini etkileyen en temel kriterlerdir. Bazik katalizli ester değişimi reaksiyonunda serbest yağ asidi miktarı %3’ün altında olmalıdır. Yağın asitliğinin yüksek oluşu katalizörün tükenmesine sebep olacağından dönüşüm verimi azalır. Bazik katalizör miktarının aşırı olması sabunlaşmaya yol açtığı gibi yetersiz miktardaki bazik katalizörde sabunlaşmaya yol açabilir [8]. Şekil 8’de (a) Trigliseritlerin (b) yağ asitlerinin bazik katalizli ortamda sabunlaşma reaksiyonları gösterilmiştir.

(a)



(b)



Şekil 8. (a) Trigliserit molekülünün sabunlaşma reaksiyonu (b) Yağ asidinin sabunlaşma reaksiyonu (RCOOH: Serbest yağ asidi)

Bazik katalizli ester değişimi reaksiyonunda başlangıç maddelerinin belli özelliklere sahip olması gerekir. Trigliseritler susuz ve düşük asit değerine sahip olmalıdır. Reaksiyonu katalizlemek için gerekli olan soydum hidroksit ilavesi ortamdaki yağ asitlerini nötralize ederek asitliği düşürebilir, fakat sabunlaşma viskozitenin artışına ve jelleşme meydana gelmesine yol açar. Bu durum reaksiyonun verimini etkilediği gibi reaksiyon sonunda oluşan gliserinün ayrılmasını da zorlaştırır. Metoksit ve sodyum veya potasyum hidroksit susuz ortamlarda muhafaza edilmelidir. Bu reaktiflerin hava ile uzun süre teması havadaki karbondioksit ve nemden etkilenmeleri sebebiyle katalizleme etkinliklerini azaltır [8].

Günümüzde, biyodizellerin büyük bir kısmı yemeklik yağlardan metanol ve bazik katalizör kullanılarak yapılmaktadır. Bol miktarda düşük maliyetli bitkisel ve hayvansal yağ biyodizele dönüştürülebilir. Bu tip proseslerde karşılaşılan en önemli problem düşük maliyetli yağ içinde bulunan serbest yağ asitlerinin bazik katalizör kullanılarak dönüştürülememesidir. Bu sebeple yağ asidi miktarı yüksek yağlarla çalışıldığında iki basamaklı bir proses gereklidir. Bu amaçla reaksiyonun ilk basamağında serbest yağ asitleri asidik katalizör kullanılarak alkol ile esterleştirilir. İkinci basamakta, reaksiyon alkali katalizle tamamlanır. Yapılan çalışmalarda yüksek miktarda serbest yağ asidi içeren yağların asit katalizli reaksiyondan sonra, içerdikleri serbest yağ asidi miktarının bazik katalizli yöntem için de uygun olan %1 değerinin altında kaldığı tespit edilmiştir [8].

Katalizör tipi ve konsantrasyonu: Alkali katalizli ester değişimi reaksiyonlarında en yaygın olarak kullanılan katalizörler sodyum ve potasyum hidroksit ve bu bileşiklerin metoksitleridir. Sodyum ve potasyum metoksit, yağın %0,4 - % 2'si arasında değişen oranlarda kullanılır. Rafine ve ham yağda hem sodyum, hem de potasyum hidroksitin %1 oranında kullanımıyla oldukça başarılı reaksiyonlar gerçekleştirilebilir. Sodyum ve potasyum metoksitlerin yanında bazı toprak alkali metal bileşikleri de katalizör olarak kullanılmaktadır. Kolza yağının yağ asidi metil esterlerini hazırlamak üzere çeşitli toprak alkali metal bileşikleriyle ester değişimi reaksiyonları yürütülmüştür. Toprak alkali metal hidroksitleri, alkoksitleri, oksitleriyle katalizlenen reaksiyonlar katalizör, metanol ve yağdan oluşan üç fazlı bir sistemden meydana gelir. Bu sebeple, reaksiyon hızı iki fazlı homojen katalizli sistemlere göre daha yavaştır. Magnezyum oksitin, kalsiyum hidroksitin, kalsiyum oksitin, kalsiyum metoksitin ve baryum hidroksitin, sodyum hidroksitle karşılaştırıldığında daha düşük katalitik aktiviteye sahip oldukları görülmüştür. Yapılan çalışmalarda sodyum hidroksitin 30 dak içinde %85 oranında reaksiyona girdiği ve 1,5 saat

içinde verimin %95'e ulaştığı gözlenmiştir. Katalizör olarak sodyum hidroksit yerine baryum hidroksit kullanıldığında 30 dakikada %75 verime ulaşılmıştır. Kalsiyum metoksit orta derecede aktiftir ve kalsiyum metoksit kullanılarak yapılan çalışmada 30 dak. içinde %55, 1 saat içinde %80 ve 2,5 saat içinde % 93'lük verime ulaşılmıştır. Kalsiyum oksidin reaksiyon etkinliği en düşüktür. Magnezyum oksit ve kalsiyum hidroksitin kolza yağının metanolizinde katalitik etkisi görülmemiştir [8].

Alkol tipi ve yağ/alkol molar oranı: Trigliseritlerin alkollere molar oranı ester verimini etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Ester değişimi reaksiyonunda stokiometrik olarak üç mol alkolle bir mol trigliserit üç mol yağ asidi metil esteri ve gliserin vermek üzere reaksiyona girerler. Ester değişimi reaksiyonunun bir denge reaksiyonu olması nedeniyle reaksiyonun yönünü sağa kaydırmak için alkolün aşırısı kullanılır. En yüksek ester verimi için alkol: yağ molar oranı 6:1 olarak bulunmuştur. Alkol miktarı, metil esterinin iyot, sabunlaşma, peroksit ve asit sayısı değerlerini etkilemez. Ancak, alkolün çok aşırı kullanımı gliserinin çözünürlüğünü arttırarak ayrılmasını zorlaştırır. Reaksiyon sırasında gliserinin ortamda çözülmüş olarak bulunması reaksiyonun yönünü sola çevireceğinden reaksiyon verimi düşer [8].

Bazik katalizli ester değişimi reaksiyonu ile, etil esteri elde edilmesi, metil esteri elde edilmesinden çok daha zordur. Etanoliz sırasında meydana gelen sabit emülsiyon durumu önemli bir problemdir. Metanol ve etanol, ester değişimi reaksiyonunda oda sıcaklığında yağda çözünmedikleri için kütle transferini sağlamak amacıyla mekanik karıştırma yapılır. Metanolizde meydana gelen emülsiyonlar çok çabuk bir biçimde dağılır ve gliserin bakımından zengin alt faz ve metil esteri bakımından zengin üst faz oluşur. Etanoliz reaksiyonunda oluşan emülsiyonlar çok daha sağlam yapılıdır. Oluşan etil esterlerini ayırmak ve saflaştırmak oldukça zordur. Emülsiyonların meydana gelişinde hem hidroksi grubunun, hem de polar olmayan hidrokarbon zinciri içeren mono ve digliseritlerin payı vardır. Bu ara yapılar güçlü yüzey aktif maddelerdir. Ester değişimi reaksiyonunda katalizör olan sodyum ve potasyum hidroksitin her ikisi de polar alkol fazında çözülerek trigliseritlerle daha etkin reaksiyon verirler. Ester değişimi reaksiyonunda söz konusu ara yapıların konsantrasyonu sınır seviyeyi aştığında emülsiyonlar meydana gelir. Etanoldeki polar olmayan grubun, metanole göre daha büyük olması sebebiyle oluşan emülsiyonun kararlılık kazanır. Ayrıca, mono ve digliseritler konsantrasyonları düşük olsa bile emülsiyonları kararlı hale getirebilir [8].

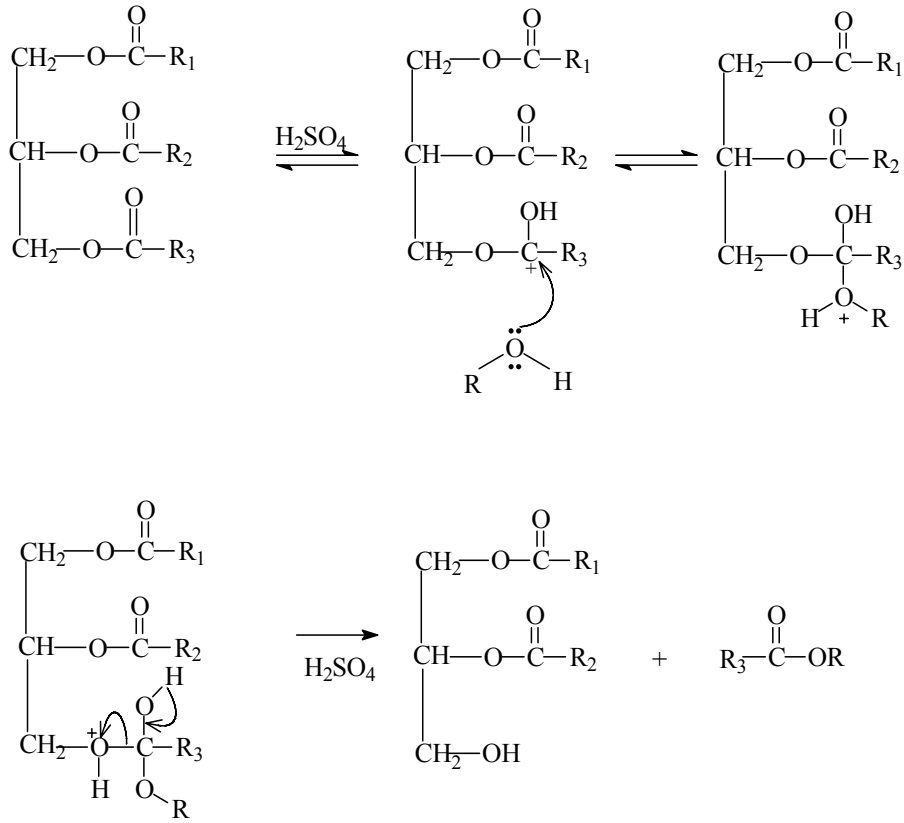
Sıcaklığın ve reaksiyon süresinin etkisi: Alkolizde reaksiyon verimi reaksiyon süresi ile artar. Soya ve ayçiçek yağı ile yapılan çalışmada (6:1 alkol:yağ ve %0,5 katalizör) reaksiyonun birinci dakikasında verim %80'e ulaşmış, bir saat sonra toplam verim % 93-98 olmuştur. [8].

Ester değişimi reaksiyonu kullanılan yağa bağlı olarak farklı sıcaklıklarda yürütülebilir. Rafine bir yağ kullanılarak üç farklı sıcaklıkta yapılan çalışmada (6:1 alkol:yağ, %1 katalizör) 6 dak. sonunda 60°C, 45°C, 32°C sıcaklıklar için reaksiyon verimleri %94, %87, %64 olarak bulunmuştur. Bir saat sonra 60°C ve 45°C sıcaklıklar için reaksiyon verimi eşit, 32°C için biraz daha düşük bulunmuştur. Bu durum reaksiyon sıcaklığının reaksiyon verimini önemli derecede etkilediğini göstermiştir [8].

1.5.3.2. Asidik Katalizli Ester Değişimi Reaksiyonları

Biyodizel üretimi için ikinci geleneksel yöntem asit katalizli yöntemdir. Bu yöntemde trigliseritler alkolle baz katalizör yerine asitlerin katalizörlüğünde alkolle reaksiyona sokulur. Asit katalizli reaksiyonun verimi oldukça yüksek olmasına rağmen, reaksiyon hızı baz katalizli reaksiyona göre yavaştır [22]. Asidik katalizli ester değişimi reaksiyonunda sülfürik, fosforik, hidroklorik ve organik sülfonik asitler kullanılır. Asit katalizli ester değişimi reaksiyonu genel olarak yüksek miktarda serbest yağ asidi içeren yağların dönüşümü için daha uygundur [20].

Asidik katalizli ester değişimi reaksiyonunun mekanizması Şekil 9'da gösterilmiştir. Reaksiyon mekanizması başlangıç esterine proton bağlanarak karbokatyon oluşumu ile başlar. Oluşan karbokatyona alkol bağlanarak alkoksokatyon olarak ifade edilen ara yapıyı oluşturur. Oluşan ara yapıdan trigliseritin alkolünün ayrılması ile yağ asidi esteri meydana gelir [23].

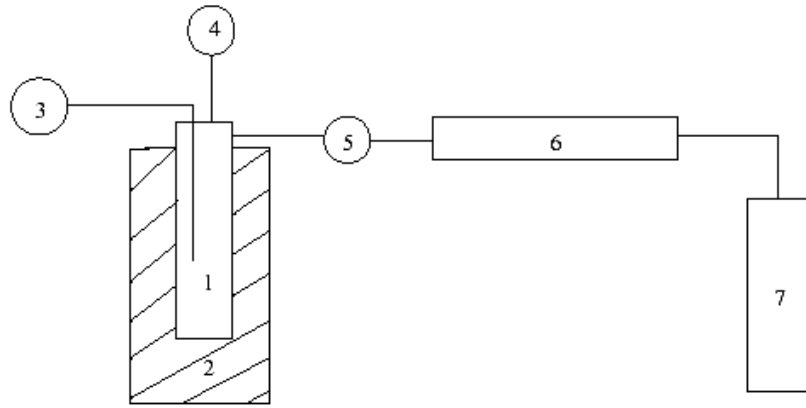


Şekil 9. Asidik katalizli ester değişimi reaksiyonunun mekanizması [23].

1.5.3.3. Süper Kritik Sıcaklıkta Alkollerle Ester Değişimi Reaksiyonu

Bazık katalizli ester değişimi reaksiyonu; reaksiyon hızı, reaktiflerin ve yöntemin ucuzluğu gibi avantajlara sahip olması sebebiyle biyodizel üretiminde en yaygın olarak kullanılan yöntem olmasına rağmen, reaksiyon sonunda katalizörün ayrılması, sabunlaşma nedeniyle esterin ayrılamaması ve saflaştırılmaması gibi sorunları da beraberinde getirir. Alkollerin süper kritik sıcaklıkta katalizörsüz olarak bitkisel yağlarla ester değişimi reaksiyonu bu sorunları büyük ölçüde azaltır. Metanolün kritik sıcaklık ve basıncı 512 K ve 8 MPa'dır [5]. Süper kritik sıcaklıkta metanolün dielektrik sabitindeki düşme sebebiyle tek faz oluşur ve böylece bitkisel yağ ile metanol fazlarının ayrılmasından kaynaklanan problem ortaya çıkmaz. Bitkisel yağ ile metanol karışımının tek fazlı bir sisteme dönüşmesi reaksiyonun 2-4 dak. gibi çok kısa bir sürede gerçekleşmesini sağlar. Bunun ötesinde katalizör kullanılmadığı için biyodizelin saflaştırılması çok daha kolaydır [2].

Tipik bir süper kritik metanol ester değişimi sistemi Şekil 10’da görülmektedir. Bütün ester değişimi işlemi 100 MPa ve 850 K’e dayanıklı, basıncı ve sıcaklığı aynı anda gösterebilen paslanmaz çelikten yapılmış bir silindirik reaktörde yürütülür. Bu reaktöre otoklav denir. Otoklav belirlenen miktarda bitkisel yağ ve metanolla doldurulur, ısıtılarak kritik sıcaklığa çıkarılır. Reaksiyon sonunda otoklav tekrar soğutulur ve içeri boşaltılır ve içinde kalmış olabilecek maddeleri temizlemek için metanolla yıkama yapılır [2].

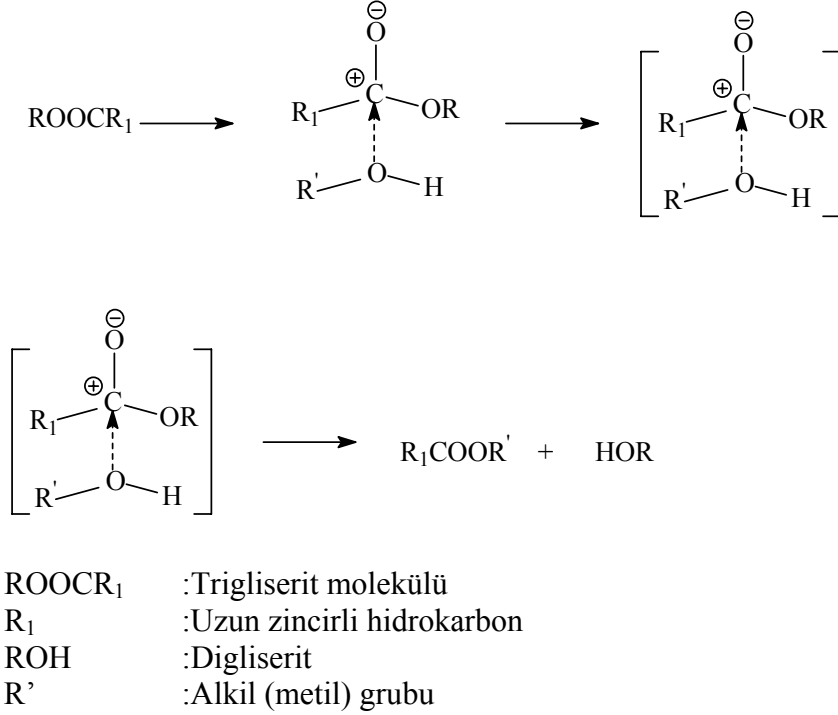


(1) otoklav (2) elektrikli ısıtıcı (3) sıcaklık göstergesi (4) basınç göstergesi
(5) ürün çıkış aparatı (6) soğutucu (7) ürün toplama kabı

Şekil 10. Süper kritik sıcaklıkta ester değişimi reaksiyon düzeneği [2].

Süper kritik sıcaklıkta çalışmanın ana fikri, basınç ve sıcaklık arasındaki ilişkinin etkisiyle çözücünün (metanol) dielektrik sabiti, viskozite, yoğunluk ve polarite gibi özelliklerini reaksiyon için uygun hale getirmektir. Örneğin, kimyasal reaksiyonların en önemli parametresi olan iyoniklik, basınç artırılarak iyileştirilebilir. Bu yüzden bitkisel yağların süper kritik metanolla muamelesinde, metanolün reaktif olarak davranmasının yanında asidik katalizör gibi davranması da beklenir. Buna ek olarak süper kritik şartlarda metanolün dielektrik sabiti bitkisel yağın dielektrik sabitine çok yaklaştığı için homojen bir karışım meydana gelir. Bitkisel yağların süper kritik metanolde reaksiyon mekanizması, esterlerin süper kritik suda hidrolizi için geliştirilen mekanizma üzerine şekillendirilmiştir. Süper kritik metanolde katalizsiz ester değişimi reaksiyonun mekanizması Şekil 11’de görülmektedir. Basıncın etkisiyle alkol molekülü karbonil karbonuyla direkt olarak etkileşir. Süper kritik ortamda basınca ve sıcaklığa bağlı olarak hidrojen bağları metanolün serbest bir monomer gibi davranmasını mümkün kılacak derecede zayıflar. Ester değişimi reaksiyonu metoksinin ürün olarak yağ asidi metil esteri ve digliserit meydana getirecek

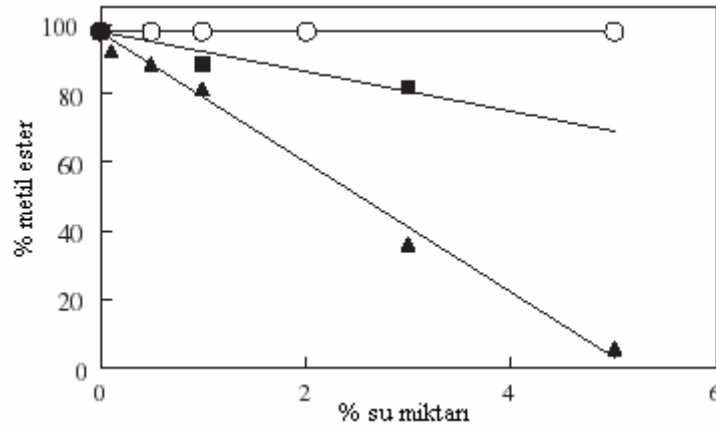
biçimde transferi ile sonuçlanır. Aynı yolu izleyerek digliserit monogliserite ve metil esterine ve oluşan monogliseritte tekrar bir mol metil esteri ve gliserine dönüşür [24].



Şekil 11. Süper kritik sıcaklıkta ester değişimi reaksiyonun mekanizması

1.5.3.3.1. Trigliseritlerin Ester Değişiminde Suyun Metil Ester Verimi Üzerine Etkisi

Su varlığı bitkisel yağların asit-baz katalizli ester değişimi reaksiyonlarının verimini önemli biçimde etkiler. Şekil 12’de çeşitli miktarlarda su içeren reaksiyon sistemlerinin farklı metotlara göre hazırlanmış metil esteri verimleri karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. Bazik katalizli yöntemde katalizör olarak %1,5 sodyum hidroksit kullanılırken asit katalizli metot için metanolde %3 sülfürik asit kullanılmıştır. Bazik katalizli metotta su miktarı artışına bağlı olarak reaksiyon veriminde hafif bir düşme meydana gelmiştir. Asit katalizli yöntemde ise %0,1’lik bir su artışı metil ester veriminde bir miktar düşmeye yol açarken, %5’lik artış verimde %6’lık düşüşe neden olmuştur. Diğer yandan süper kritik metanol yönteminde reaksiyon sistemindeki suyun miktarı ester değişimi reaksiyonunu önemli ölçüde etkilememiştir [24].



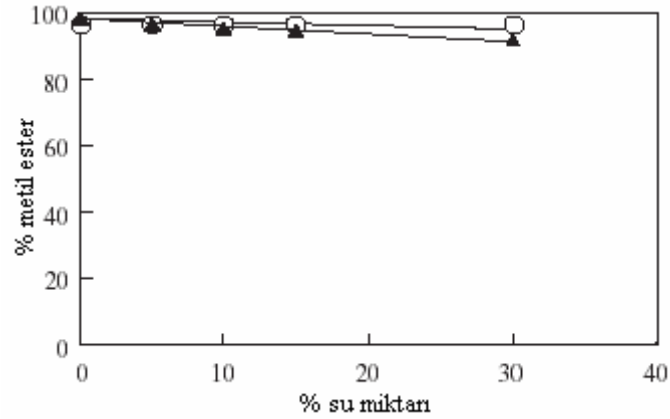
Şekil 12. Trigliseritlerin ester değişiminde su miktarının ester değişimi verimi üzerindeki etkisi (O) Süper kritik sıcaklıkta, (■) Bazik katalizli, (▲) Asidik katalizli [24].

1.5.3.3.2. Yağ Asitlerinin Esterleşmesinde Suyun Metil Ester Verimi Üzerine Etkisi

Su varlığında süper kritik metanol yöntemiyle trigliseritler metil esterine başarılı bir şekilde dönüştürülebilir. Trigliseritler polar olmayan moleküller olmasına rağmen bir çeşit karboksilik asit olan yağ asitleri az da olsa polar ve asidik maddelerdir. Oleik asidin yağ asidi modeli olarak seçildiği çalışmada; süper kritik, asit katalizli ve baz katalizli yöntemler denenmiştir[24].

Bazik katalizli yöntemde metanol-oleik asit reaksiyon sisteminde suyun herhangi bir miktarı için yağ asidi metil ester oluşumu gözlenmemiştir. Susuz reaksiyon sisteminde ise oleik asidin bir kısmı katalizörle reaksiyona girerek sabunlaşmaya uğramıştır. Susuz reaksiyon sisteminde asidik katalizör kullanıldığında oleik asit yüksek verimle metil oleata dönüşmüştür. Asidik katalizli yöntemde suyun reaksiyon sistemindeki herhangi bir miktarı için su bileşimi esterleşmeyi çok az etkilemiştir [24].

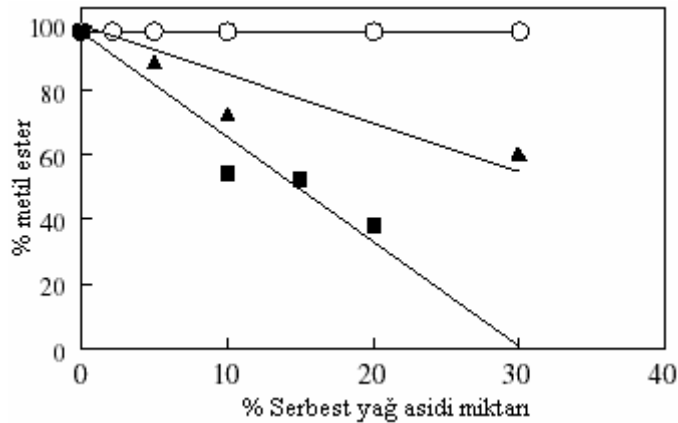
Şekil 13'te oleik asidin asidik ve süper kritik reaksiyon ortamlarında metil esterine dönüşümünün reaksiyon sistemindeki su içeriğine bağlı grafiği görülmektedir. Reaksiyon verimindeki bu düşüşün sebepleri tam olarak aydınlatılamasa da uzun reaksiyon süresi ve yüksek sıcaklık sebebiyle oluşan esterın tekrar hidrolizinin verimdeki azalmanın muhtemel sebeplerinden biri olduğu düşünülmektedir. Hem süper kritik hem de asidik yöntem için su varlığı ester dönüşümde az da olsa bir azalmaya sebep olmuştur. Süper kritik yöntemin su toleransının asit katalizli yöntemle göre daha fazla olduğu görülmüştür [24].



Şekil 13. Oleik asidin asidik ve süper kritik reaksiyon ortamlarında metil esterine dönüşümünün reaksiyon sistemindeki su içeriğine bağlı değişimi (O) Süper kritik sıcaklıkta, (▲) Asidik katalizli

1.5.3.3.3. Biyodizel Üretiminde Yağ Asidi Miktarının Metil Ester Verimi Üzerine Etkisi

Yapılan çalışmada oleik asit model olarak seçilmiş ve asidik, bazik ve süper kritik metanollü yöntemler için reaksiyon verimi Şekil 14'te gösterilmiştir. Yağ asidinin herhangi bir miktarı için süper kritik yöntemde çok yüksek verim elde edilmiştir. Bazik ve asidik katalizli yöntemde yağ asidi miktarındaki artışın metil ester verimini düşürdüğü görülmektedir. Asit katalizli yöntemde yağ asidi miktarındaki %20'lik artış reaksiyon verimini yarı yarıya düşürürken, bazik katalizli yöntemde bu oran %35'e düşmüştür [24].



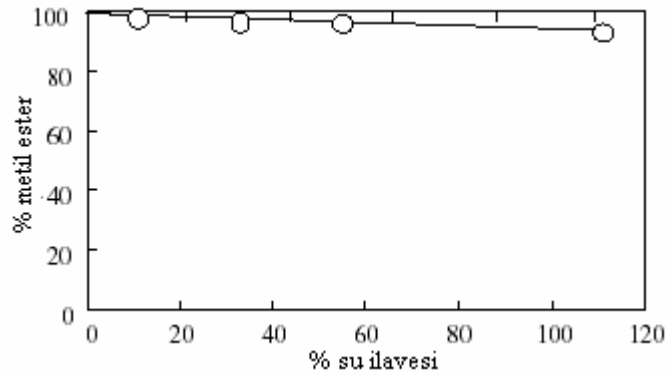
Şekil 14. Biyodizel üretiminde serbest yağ asidi miktarının reaksiyon verimine etkisi (O) Süper kritik sıcaklıkta, (■) Bazik, (▲) Asidik katalizli

Katalizli yöntemde reaksiyon sistemindeki yağ asitleri nedeniyle ortaya çıkan verim düşüklüğünden kaçınmak için özellikle ham hayvansal ve bitkisel yağlar, atık ve kızartma yağları yağ asidinden arındırılmak amacıyla kullanılmadan önce rafine edilmelidir. Metil ester verimini arttırmak için ilk olarak yağ içinde bulunan yağ asitleri asidik ortamda esterleştirildikten sonra bazik katalizli yöntemle esterleşme tamamlanmıştır [24].

Bitkisel yağlardaki serbest yağ asidi varlığı, yağın asitliğini artırır. Bu sebeple biyodizel üretiminin başarısı, bazik katalizli reaksiyonda kullanılacak katalizör miktarı bitkisel yağın pH'ının veya asitliğinin belirlenmesine bağlıdır. Kullanılmış, atık veya ham bitkisel yağlarda bulunan yağ asidi miktarı rafine yağlarda bulunan miktardan daha yüksek olduğundan yağ asidini nötralize etmek için daha fazla katalizör kullanmak gerekecektir. Ayrıca bazik katalizörün aşırı miktarda kullanılması metil esteri verimini azaltır ve gliserinün ayrılmasını zorlaştıran emülsiyonların oluşumunu [24] artırır.

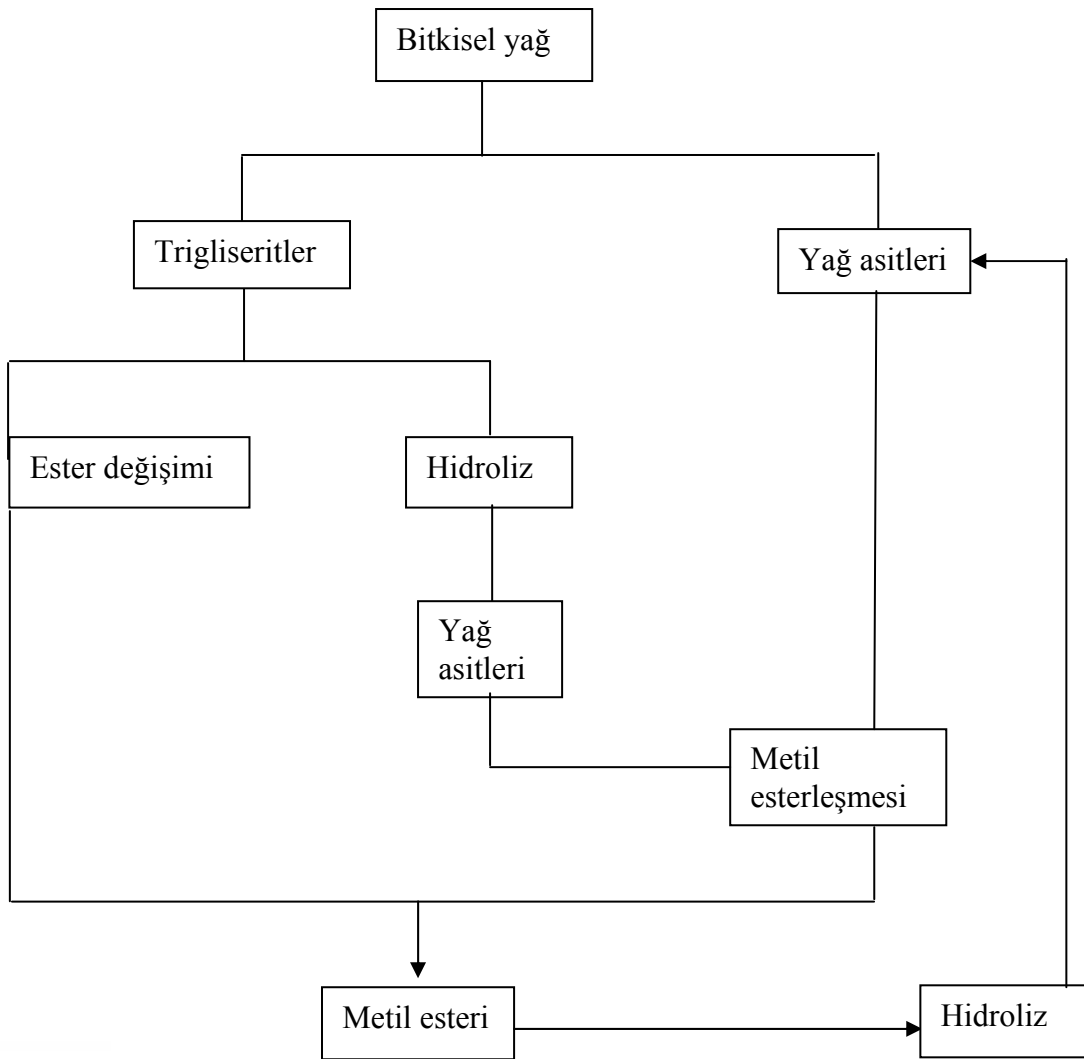
1.5.3.3.4. Süper Kritik Metanol Yönteminde Suyun Etkisi

Süper kritik metanol yönteminde reaksiyon sistemindeki su miktarına olan tolerans geleneksel yöntemlere göre oldukça fazladır. Süper kritik metanol yönteminde reaksiyon sistemindeki su miktarının ester verimi üzerine etkisi Şekil 15'de görülmektedir. Su miktarı % 50 olduğunda bile ester veriminde önemli bir düşüş görülmemektedir. Süper kritik ortamda reaksiyon süresi çok uzadığında oluşan metil esterin hidrolizlenerek yağ asitlerine dönüştüğü düşünülmektedir [24].



Şekil 15. Süper kritik metanol yönteminde reaksiyon sistemindeki su miktarının ester verimi üzerine etkisi. (O) Süper kritik sıcaklıkta

Süper kritik reaksiyon ortamında 350°C’de 4 dakikalık reaksiyon süresinde reaksiyon ortamında su bulunmasının yağdaki trigliseritlerin hidrolizlenerek yağ asitlerine dönüşmesine yol açtığına inanılmaktadır. Teorik olarak %50 su ilavesinde suyun trigliserite molar oranı 26’dır. Reaksiyon karışımındaki su miktarı trigliseritin hidrolizi için yeterlidir. Oluşan serbest yağ asitleri süper kritik metanol ortamında metil esterine dönüşür. Bu sebeple bitkisel yağların su içeren reaksiyon sisteminde süper kritik metanolde metil esterine dönüşümü için üç reaksiyon yolu önerilmektedir. Bu reaksiyon yolları Şekil 16’da görülmektedir [24].



Şekil 16 - Süper kritik sıcaklıkta su varlığında metanolün kolza yağı ile reaksiyon döngüsü [11]

1.5.3.4. Lipaz Katalizli Ester Değişimi Reaksiyonları

Lipazlar yalnızca hidroliz reaksiyonunu katalizlemekle kalmaz, aynı zamanda esterleşme ve ester değişimi reaksiyonlarını da susuz veya sulu ortamda katalizleyebilirler. Bu sebeple kullanılmış atık yağlardan biyodizel elde edilmesinde trigliseritlerin lipazlarla metanolizi en etkin yöntemlerden biridir [25].

Alkali katalizli ester değişimi yöntemiyle trigliseritlerin metil esterine dönüşümünde daha kısa zamanda daha yüksek verim elde edilir. Ancak reaksiyonun, gliserinün ayrılması, katalizörün üründen ayrılması, alkali atık suyun arıtma gerektirmesi, ortamdaki su ve serbest yağ asitlerinin reaksiyon verimini önemli ölçüde düşürmeleri gibi dezavantajları vardır [20].

Enzimatik ester değişimi reaksiyonu bazik katalizli yöntemde görülen bir çok sorunu ortadan kaldırabilir. Bu yöntemde reaksiyon sonunda açığa çıkan gliserin karmaşık işlemler gerektirmeksizin kolaylıkla ayrılabilir ve serbest yağ asidi içeren kullanılmış yağlar bütünüyle metil esterine dönüştürülebilir. Lipaz katalizli ester değişimi reaksiyonunda primer, sekonder ve düz veya dallanmış zincirli alkoller kullanılabilir. Öte yandan bu yöntem, üretim maliyeti açısından bazik katalizli ester değişimi reaksiyonuna göre oldukça pahalıdır. Lipaz katalizli reaksiyonların özellikleri baz katalizli reaksiyonların özellikleri ile karşılaştırmalı olarak Tablo 9’da görülmektedir [20].

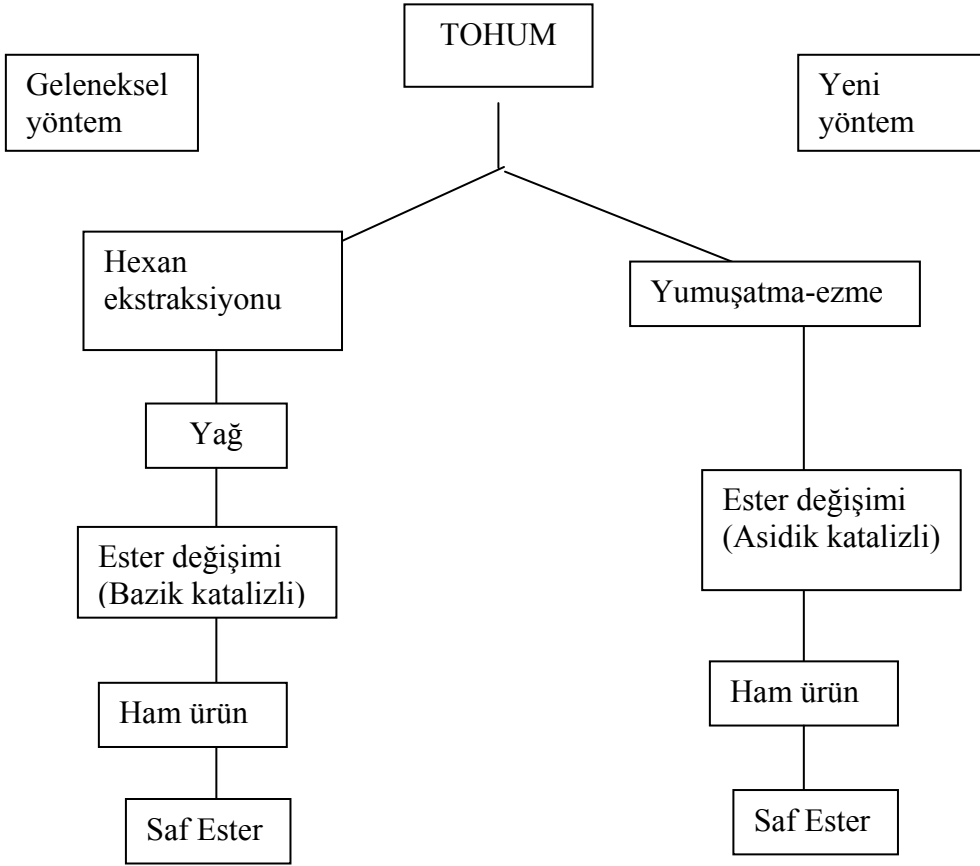
Tablo 9. Alkali katalizli ester değişimi reaksiyonu ile lipaz enzimi katalizli ester değişimi reaksiyonlarının karşılaştırılması[10]

	Alkali katalizli yöntem	Lipaz katalizli yöntem
Reaksiyon Sıcaklığı	60-70°C	30-40°C
Serbest yağ asidi varlığı	Sabunlaşma ürünleri	Metil Ester
Su varlığı	Reaksiyonu bozar	Etkilemez
Metil ester verimi	Normal	Yüksek
Gliserinün ayrılması	Zor	Kolay
Metil ester saflaştırılması	Tekrarlı yıkama	İşlem yok
Üretim maliyeti	Ucuz	Pahalı

1.6. Biyodizel Konusunda Yapılan Bazı Çalışmalar

1.6.1. Asidik Katalizli Yöntemle Doğrudan Tohumdan Biyodizel Elde Edilmesi

Yapılan çalışmada ayçiçek tohumundan asidik katalizli yöntemle biyodizel eldesi üzerinde çalışılmıştır. Yapılan deneylerde %5,5 oranında su içeren ve yağ içeriği %55,6 olan ayçiçeği tohumu kullanılmıştır. Alkol olarak metanol ve katalizör olarak sülfürik asidin kullanıldığı çalışma için önerilen proses şeması Şekil 17’de gösterilmiştir. Yapılan optimizasyon çalışmalarının sonuçları Tablo 10’da gösterilmiştir [26].



Şekil 17. Bitkisel yağ üzerinden biyodizel eldesi ile doğrudan tohum üzerinden biyodizel eldesinin reaksiyon proseslerinin karşılaştırılması [24].

Tablo 10. Doğrudan tohum üzerinden ester değişimi reaksiyonunda farklı koşullara bağlı olarak reaksiyon veriminin ve yakıt özelliklerinin değişimi [26].

Molar oran (Alkol:yağ)	Katalizör (% yağ)	Süre dak.	Sıcaklık (°C)	Ham ester verimi		Setan İndeksi	Viskozite (mm ² /s)
				Yağ	Tohum		
100:1	16	180	64,5	91,3	48,0	50,4	30,8
100:1	32	180	64,5	91,8	48,2	50,0	24,2
130:1	32	60	64,5	92,0	48,4	50,2	24,4
130:1	53	60	64,5	93,1	48,9	50,3	12,9
200:1	100	240	64,5	96,5	50,7	50,9	7,2
230:1	16	120	64,5	91,5	48,1	49,7	27,6
230:1	100	240	64,5	97	51,0	50,1	7,5
260:1	32	120	64,5	95	49,9	50,5	11,7
300:1	100	240	64,5	98,2	51,6	50,2	6,4
300:1	100	60	64,5	97,9	51,5	49,9	7,5
300:1	100	240	30	97,5	51,2	50,2	6,7

Bazik katalizli reaksiyonlarda metanol:yağ molar oranı 6:1 olmasına rağmen asidik katalizli yöntem kullanılarak yapılan çalışmada alkol/yağ molar oranı 100:1 ile 300:1 arasında alınmıştır. Alkol:yağ molar oranı kullanılan sülfürik asit miktarı ve reaksiyon süresi gibi diğer reaksiyon koşullarına da bağlıdır. 200:1 alkol: yağ molar oranında 4 saatlik reaksiyon süresinde %96,5 verim elde edilmiştir. Bununla birlikte metanol:yağ molar oranı 300:1 olarak alındığında bir saatlik reaksiyon süresinde %97,9'luk verime ulaşılmıştır. Bu pratik anlamda reaksiyonun tamamlandığı anlamına gelir [26].

1.6.2. Ultrasonik Enerji Kullanılarak Bitkisel Yağlardan Yağ Asidi Metil Esteri Elde Edilmesi

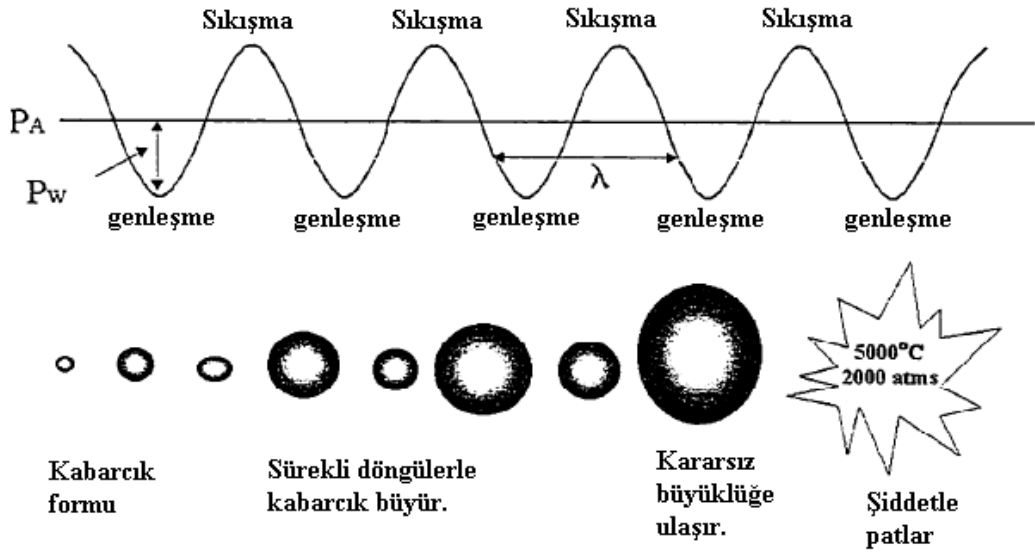
Yapılan çalışmada, bazik katalizli ester değişimi reaksiyonunda düşük frekanslı ses dalgaları kullanılarak biyodizel sentezi üzerinde çalışılmıştır [27].

Düşük frekanslı ultrasonik etki birbiri içinde karışmayan sıvıların emülsiyonlarının hazırlanması için faydalı bir araçtır. Ultrasonik etki ile fazlar arası yüzeyde meydana gelen buhar boşluklarının çökmesi-parçalanması sonucu sıvıların emülsiyonları meydana gelir [27].

Ultrasonik dalgaların dalgaboyu 10 cm ile 10^{-3} cm arasında değişir. Bu tip dalgaların dalga boyları moleküllerin boyutlarıyla karşılaştırılmayacak kadar büyük olduğu için molekül parçalarıyla doğrudan etkileşemezler. Bu sebeple ultrasonik dalgaların gücü kabarcık olayı üzerinde etkilidir [27].

Akış olmayan sistemlerde ortam basıncı sıvıya ses dalgaları yollanarak değiştirilebilir. Bu ses dalgaları moleküller arası ortamda ilerlerken sıkışma ve gerilmelere yol açarlar. Bu durum yüksek ve düşük basınç alanları meydana getiren bir dizi sıkışma genleşme döngüsüne neden olur. Bu sıkışma ve genleşme döngüleri sıvıda kabarcıkların meydana gelmesine yol açar. Bu durum temelde, sıvının saflığına ve tipine bağlı gerilme direncine (Gerilme direnci maddenin yırtılmaksızın durabildiği en yüksek gerilim halidir.) bağlıdır. Pratikte kabarcık, gerilme direnci daha düşük sıvılardaki zayıf noktaların varlığı sebebiyle daha düşük ultrasonik etki uygulanarak elde edilebilir. Zayıf noktalar; çözülmüş gazlardan meydana gelen gaz dolu kabarcıklardan, anlık meydana gelen gaz kabarcıklarından ve ön kabarcık oluşumunda meydana gelen mikrokabarcıklardan oluşur[12].

Ultrasonik etki ile etkileştirilen küçük kabarcıklar ses dalgalarından enerji absorblarlar. Bu kabarcıkların rezonans frekansları uygulanan ses dalgasının frekansıyla eşleşinceye kadar ortamda bulunan buhar ve gazı absorblayarak büyürler. Ultrasonik etkiyle meydana getirilen kabarcıklar çevresinde meydana gelen diğer kabarcıklar sebebiyle kararlı değildir. Bunun sonucu olarak bazı kabarcıklar aniden karasız bir yapı meydana getirecek şekilde büyür ve şiddetle patlar. Kabarcıkların patlaması kimyasal ve mekanik etkileri olan bir enerji meydana gelmesine yol açar. Ultrasonik etkiyle bir kabarcığın büyümesi ve patlamasına ait şema Şekil 18'de görülmektedir [12].



Şekil 18. Sıvı içindeki kabarcığın ultrasonik etkiyle büyümesi ve patlaması. P_A : Ortam basıncı, P_W : Genleşme (Düşükbasıncı), λ : Dalga boyu [12]

Kabarcıkların patlaması olayını açıklamak için en geçerli teori sıcak nokta yaklaşımıdır. Bu yaklaşıma göre her bir kabarcık sıvı sisteminde anlık olarak bin atmosferi aşkın basınç ve birkaç bin derecelik sıcaklık meydana getiren küçük bir reaktördür. Kabarcığın çökmesiyle ortaya çıkan ısı anlık olarak oluştuğu için kabarcığın etrafını saran soğuk sıvı tarafından soğurulur. Oluşan sıcak noktanın ömrü çok kısa olduğu için sıvının sıcaklığında ani yükselmeler meydana gelmez. Sıvı içinde meydana gelen anlık noktanın sıcaklığı yaklaşık 5000°C , basıncı 1000 atmosfer civarında ve ömrü bir mikrosaniyeden daha kısadır [12].

Yapılan çalışmada düşük frekanslı ultrasonik dalgalarının (28 kHz – 40 kHz) oda sıcaklığında bazik katalizli yöntemle biyodizel verimine etkisi incelenmiştir. Çalışma sonuçları Tablo 11, 12, 13, 14 ve 15'te görülmektedir [27].

Tablo 11. Mekanik ve ultrasonik etkiyle karıştırmanın sekonder ve alkollerde ester değişimi üzerindeki etkisi [27].

Alkol	60 dak. reaksiyon süresi	
	Mekanik karıştırma	Ultrasonik etki
İzo propanol	Dönüşüm yok	Az dönüşüm
İzo bütanol	Dönüşüm yok	Az dönüşüm
Tersiyer bütanol	Dönüşüm yok	Dönüşüm yok

Tablo 11’de görüldüğü gibi sekonder alkoller ultrasonik etki ile az miktarda dönüşüme uğramışken mekanik karıştırma ile gerçekleştirilen reaksiyonda ester değişimi gözlenmemiştir. Tersiyer alkoller ise her iki reaksiyon tipinde de dönüşüme uğramamıştır. Alkollerin tiplerine bağlı bu farklılığın sebebi, sterik etkinin reaksiyon merkezine yaklaşmaları önleyerek veya en azından sınırlamasıdır. Bu sebeple reaksiyon düz zincirli alkollerde olduğundan daha yavaş gerçekleşmiştir. Sabunlaşma ve ester değişimi reaksiyonlarından sabunlaşma daha fazla gerçekleşerek katalizör ve yağın tükenmesine sebep olmuştur [27].

Tablo 12. Ester değişimi reaksiyonunda izole edilen metil esteri veriminin farklı frekanslarda, değişen katalizör miktarına bağlı değişimi [27].

Katalizör%	%0,5 NaOH		%1 NaOH		%1,5 NaOH	
	Süre (dak)	Verim (%)	Süre (dak)	Verim (%)	Süre (dak)	Verim (%)
Karıştırma	60	80	10	91	10	35
28 kHz	40	98	10	95	10	75
40 kHz	20	98	10	91	10	68

Tablo 12’de kullanılan NaOH miktarının verime etkisi görülmektedir. 40 kHz frekansta düşük katalizör konsantrasyonunda reaksiyonun çok daha hızlı tamamlandığı görülmüştür. En yüksek verim %0,5 katalizör kullanıldığında görülmüştür. Katalizör miktarının artırılması sabun oluşumunu arttırmıştır. Bu artış saflaştırma esnasında emülsiyon oluşumuna sebep olduğundan biyodizelin veriminde düşme meydana gelmiştir.

Tablo 13. Ester değişimi reaksiyonunda izole edilen etil esteri veriminin farklı frekanslarda, değişen katalizör miktarına bağlı değişimi [27].

Katalizör%	%0,5 NaOH		%1 NaOH		%1,5 NaOH	
	Süre (dak)	Verim (%)	Süre (dak)	Verim (%)	Süre (dak)	Verim (%)
Karıştırma	20	79	20	40	10	47
28 kHz	50	74	20	75	20	75
40 kHz	20	88	10	48	10	30

Tablo 14. Ester değişimi reaksiyonunda izole edilen n-propil esteri veriminin farklı frekanslarda, değişen katalizör miktarına bağlı değişimi [27].

Katalizör%	%0,5 NaOH		%1 NaOH		%1,5 NaOH	
	Süre (dak)	Verim (%)	Süre (dak)	Verim (%)	Süre (dak)	Verim (%)
Karıştırma	10	78	10	47	10	79
28 kHz	20	92	20	83	20	75
40 kHz	10	88	10	56	10	78

Tablo 15. Ester değişimi reaksiyonunda izole edilen n-bütül esteri veriminin farklı frekanslarda, değişen katalizör miktarına bağlı değişimi [27].

Katalizör%	%0,5 NaOH		%1 NaOH		%1,5 NaOH	
	Süre (dak)	Verim (%)	Süre (dak)	Verim (%)	Süre (dak)	Verim (%)
Karıştırma	>60	83	40	90	20	89
28 kHz	60	99	40	90	40	87
40 kHz	>60	92	40	99	20	90

Tablo 13'te görüldüğü gibi etil alkolün kullanılması durumunda ayrılan ürün verimlerinde bir miktar düşme meydana gelmiştir. Etanolün yağdaki çözünürlüğü metanole göre daha yüksek olduğundan reaksiyon süresi kısalmıştır. Ultrasonik etkiyle reaksiyon veriminde artış meydana gelmiştir. Bunun nedeni ultrasonik etkide sabunlaşmanın daha az olmasıdır. Öte yandan etanol, gliserin ve esterin birbiri içindeki çözünürlüğü yüksek olduğundan ayırma ve saflaştırmada zorluklar meydana gelmiştir ve bu da ayrılan ürün verimini düşürmüştür. İzopropil alkol kullanıldığında da (Tablo 14) alkol ve esterinin yağ ve gliserin içindeki çözünürlüklerinin yüksek olması sebebiyle reaksiyon süresi kısalmış, ayrılan ürün miktarı azalmıştır [27].

En yüksek reaksiyon verimi n-butanolün kullanılması durumunda gözlenmiştir. (Tablo 15) Ancak reaksiyon süresi diğer alkollere göre oldukça uzundur. Metoksi anyonu ester değişimi sırasında trigliseritin her üç zinciriyle de aynı anda reaksiyona girebilirken

metanole göre çok daha büyük olan bütoksi anyonunu trigliseritle önce digliserit ve daha sonra monogliserit oluşturacak şekilde reaksiyona girmiştir. Bu durum reaksiyon süresinin de uzamasına sebep olmuştur [27].

Tablo 11, 12, 13, 14 ve 15'te görüldüğü gibi düşük katalizör miktarında reaksiyon 40 kHz'de 28 kHz'e göre daha hızlı gerçekleşmiştir. Katalizör miktarı arttırıldığında ise 28 kHz'de daha yüksek verim elde edilmiştir. Ürün verimlerindeki bu farklılık yıkama işlemindeki çeşitli problemlerden ileri gelir. 40 kHz'de daha fazla sabunlaşma meydana gelmekte ve oluşan sabun, faz transfer katalizörü gibi davranarak ester değişimi reaksiyonunu hızlandırmaktadır. Fakat yıkama esnasında sabun ayrılmayı engeller ve bir miktar ester oluşan sabun misellerinin içinde kalır, bu sebeple ayrıştırılan ürün veriminde düşme meydana gelir [27].

1.6.3. Katalizör Olarak Metal Komplekslerin Kullanıldığı Ester Değişimi Reaksiyonu ile Yağ Asidi Metil Esteri Eldesi

Brezilya bitkisel yağları üzerinde yapılan çalışmada katalizör olarak Sn(3-hidroksi-2-metil-4-piron)₂(H₂O)₂, Zn(3-hidroksi-2-metil-4-piron)₂(H₂O)₂ ve Pb(3-hidroksi-2-metil-4-piron)₂(H₂O)₂ katalizörleri kullanılmış ve andiroba, babassu, kumaru, hurma, pikui ve soya yağları ile metil alkolün ester değişimi reaksiyonu incelenmiştir [28].

Bütün katalitik çalışmalar 400:100:1 alkol:yağ:katalizör molar oranında yapılmıştır. 0,01 mol bitkisel yağ, 0,04 mol alkol ve 0,1 mmol H₂SO₄ ve üç farklı metalin kompleksleri kullanılmıştır. Bunlar; Sn(3-hidroksi-2-metil-4-piron)₂(H₂O)₂, Pb(3-hidroksi-2-metil-4-piron)₂(H₂O)₂, Zn(3-hidroksi-2-metil-4-piron)₂(H₂O)₂ dır. Reaksiyondan önce metal katalizör 0,5 ml dimetil formamit'de çözünür. Reaksiyon 60°C'de geri soğutucu altında, magnetik karıştırıcı kullanılarak 60 dak. tamamlanmıştır. Ürün destile su ile yıkanarak saflaştırılıp ve kurutulmuştur. Deneylede kullanılan yağların yağ asidi bileşimleri Tablo 16'da gösterilmiştir [28].

Tablo 16. Çeşitli yağların içerdikleri yağ asidi gruplarının miktarı [28].

Bitkisel yağ	Yağ asidi (kütlece %)							
	C12:0	C14:0	C16:0	C16:1 (n=7)	C18:0	C18:1 (n=9)	C18:2	Diğer
Andiroba	----	----	27	1	7	49	16	----
Babassu	48	16	10	----	2	14	5	5
Kumarı	----	----	23	----	7	37	29	4
Hurma	----	----	35	----	7	44	14	----
Pikui	----	----	40	----	2	47	4	7
Soya	----	----	14	----	4	24	52	6

Tablo 17. (1),(2),(3) numaralı metal kompleksleri ve H₂SO₄'ün katalizörlüğünde farklı bitkisel yağların benzer reaksiyon koşullarında metanolizi [28].

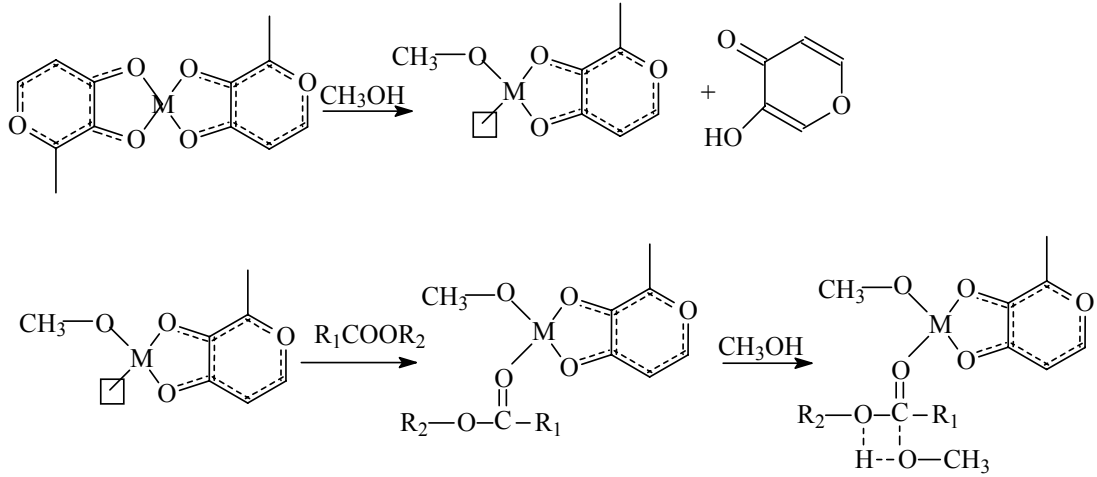
Numune	Bitkisel yağ	Katalizör	Verim ^(a) (%)	YAĞ ASİDİ İÇERİĞİ	
				Doymamışlık (%)	Zincir uzunluğu ≤16C (%)
1	Soya fasulyesi	H ₂ SO ₄	1.4	76	14
2		(1)*	37.1		
3		(2)*	4.2		
4		(3)*	15.5		
5	Andiroba	H ₂ SO ₄	3.8	66	28
6		(1)	23.3		
7		(2)	5.2		
8		(3)	11.2		
9	Babassu	H ₂ SO ₄	12.5	19	74
10		(1)	35.6		
11		(2)	17.0		
12		(3)	26.2		
13	Kumarı	H ₂ SO ₄	0.6	66	23
14		(1)	10.3		
15		(2)	1.4		
16		(3)	7.2		
17	Hurma	H ₂ SO ₄	8.5	58	35
18		(1)	16.2		
19		(2)	5.4		
20		(3)	11.3		
21	Pikui	H ₂ SO ₄	3.9	51	40
22		(1)	9.6		
23		(2)	4.6		
24		(3)	6.3		

(a) Bitkisel yağın başlangıç kütlelerinin ester değişimi reaksiyonunda 1 saat sonunda elde edilen metil esteri yüzdesi

* (1) Sn(3-hidroksi-2-metil-4-piron)₂(H₂O)₂, (2) Pb(3-hidroksi-2-metil-4-piron)₂(H₂O)₂,
(3) Zn(3-hidroksi-2-metil-4-piron)₂(H₂O)₂

Benzer reaksiyon koşullarında H_2SO_4 , ve (1), (2), (3) katalizörleri kullanılarak farklı bitkisel yağların metanolizinde 1 saatlik reaksiyon süresi sonunda elde edilen sonuçlar Tablo 16'da gösterilmiştir. Söz konusu reaksiyon koşulları en yüksek verimi elde etmek amacıyla ayarlanmış olmasa da katalizörlerin aktivitelerini karşılaştırabilmek için uygun bir yöntem olarak alınabilir. Tablo 17 incelendiğinde kalay kompleksinin diğer katalizörlere göre daha etkin olduğu görülmektedir. Ayrıca katalizör tipinden bağımsız olarak reaksiyon veriminin yağın özelliklerine de bağlı olduğu görülmüştür. Hurma yağı ile soya fasulyesi yağının yağ asidi içerikleri karşılaştırıldığında benzer zincir uzunluklarına rağmen soya fasulyesi yağının doymamışlık içeriğinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Soya fasulyesi yağının reaksiyon veriminin hurma yağınınkinden yüksek olduğu görülmektedir. Bunun sebebi zincirdeki doymamışlık artışının metanoliz reaksiyonunu desteklemesidir. Pikui yağının doymamışlık derecesinin düşük olması sebebiyle reaksiyon verimi düşmüştür. Öte yandan babassu, hurma ve pikui yağlarının özellikleri karşılaştırıldığında, doymamışlıklarının birbirine yakın ve düşük olduğu, zincir uzunluklarının ise birbirinden farklı olduğu görülmüştür. Bu yağlar için reaksiyon verimleri değerlendirildiğinde kısa zincirli yağ asitlerinin reaksiyon aktivitelerinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Bütün bu koşullar karşılaştırıldığında doymamışlık derecesi yüksek soya fasulyesi yağı ile kısa zincir uzunluğuna sahip babassu yağının en yüksek reaksiyon etkinliğine sahip olduğu görülmüştür [26].

İki dişli oksijenli ligantın bağlı bulunduğu iki değerli bir metal kompleksinin alkolle reaksiyonundan ligantın bir molekülünün ayrılması ile alkoksit kompleksi oluşur. Alkoksit kompleksinin oluşumu Şekil 19'da gösterilmiştir. Oluştugu düşünülen bu arayapı ester değişimi reaksiyonunda rol alır. Bu komplekslerin reaksiyonlarda lewis asidi olarak davrandığı bilinir. Esterdeki karbonil grubu, kompleksin aktif bölgesiyle koordinasyon bağı yapar, bu bağ karbonil grubunun normal polaritesini artırır, bu yüzden alkolün nükleofilik etkisi artar ve karbonil grubuna yaklaşarak dört üyeli halkalı bir geçiş yapısı meydana getirir. Geçiş yapısında C—O ve O—H bağlarında meydana gelen kırılma ve bağlanmalar sonucu gliserin ve biyodizel meydana gelir [28].



R_1COOR_2 : Trigliserit molekülü

Şekil 19. Metal kompleksleriyle gerçekleştirilen ester değişimi reaksiyonunun mekanizması [28].

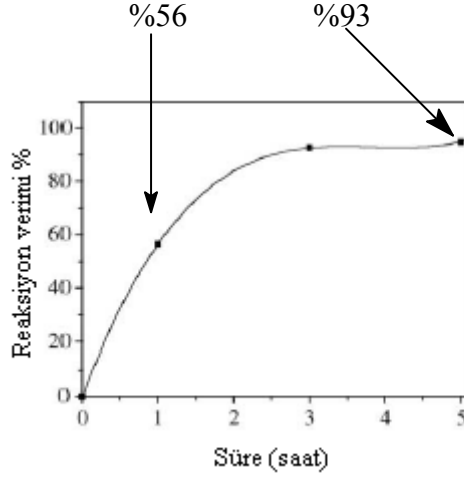
1.6.4. Kalay Bileşiklerine Dayalı Heterojen Katalizle Bitkisel Yağların Ester Değişimi Reaksiyonu

Yapılan çalışmada, SnO_2 'ün katalizörlüğünde soya yağının metil esteri elde edilmiştir. Metal katalizörleriyle daha önce yapılan çalışmalarda reaksiyon katalizörün kaybıyla sonuçlanırken bu çalışmada katalizörün tekrar kullanılma imkanı sağlanmıştır [29].

0,2 g (2 mmol) asetil asetonat ve sodyum hidroksitin (0,079 g) sudaki 20 ml'lik çözeltisine magnetik karıştırıcıda karıştırılırken kalay klorürün (0,551 g, 2 mmol) sudaki 20 ml'lik çözeltisi yavaş yavaş ilave edilmiştir. Karışım $40^\circ C$ 'de 30 dakika karıştırılıp bir gece buzdolabında bekletilmiştir. Çözelti süzülerek çökelti ayrılmış, saf su ile birkaç kez yıkandıktan sonra vakum desikatöründe silikajel üzerinde kurutulmuştur. Elde edilen kalay kompleksi $500^\circ C$ 'de 24 saat yakılarak SnO_2 katalizörü elde edilmiştir. Katalizörden 5 g alınmış ve 10 g bitkisel yağ, 1,5 metanol karışımına ilave edilmiştir. Reaksiyon karışımı 50 ml'lik reaksiyon balonunda $60^\circ C$ 'de belirlenen sürede geri soğutucu altında karıştırılmıştır. Ürün saf su ile üç kez yıkanmış ve kurutulmuştur [29].

Yapılan çalışmada SnO_2 katalizörü soya yağı üzerinde denenmiştir. Deney sonuçları Tablo 17 ve Şekil 20'de gösterilmiştir. Şekil 20'de görüldüğü gibi bir saatlik reaksiyon süresi sonunda reaksiyon verimi %56 olarak bulunmuştur. Reaksiyon sonunda katalizör süzülerek geri kazanılmış ve aynı reaksiyon koşullarında üç defadan fazla kullanılmıştır.

Tablo 18'de de görüldüğü gibi katalizör katalitik aktivitesini bütünüyle korumuştur. Deney süresi uzatıldığında reaksiyon veriminin arttığı görülmüştür [29].



Şekil 20. Kalay bileşiğinin katalizör olarak kullanıldığı ester değişimi reaksiyonunda reaksiyon veriminin reaksiyon süresine bağlı değişimi [29].

Tablo18. Kalay bileşiği katalizörünün geri kazanılarak tekrar kullanılması ve reaksiyon verimleri [29].

Süre (saat)	Reaksiyon verimi			
	1. Kullanım	2. Kullanım	3. Kullanım	4. Kullanım
1	56,5	56,5	57,9	55,3
3	92,6	-----	-----	-----
5	94,7	-----	-----	-----

1.6.5. Lewis Asit Katalizörleriyle Biyodizel Sentezi

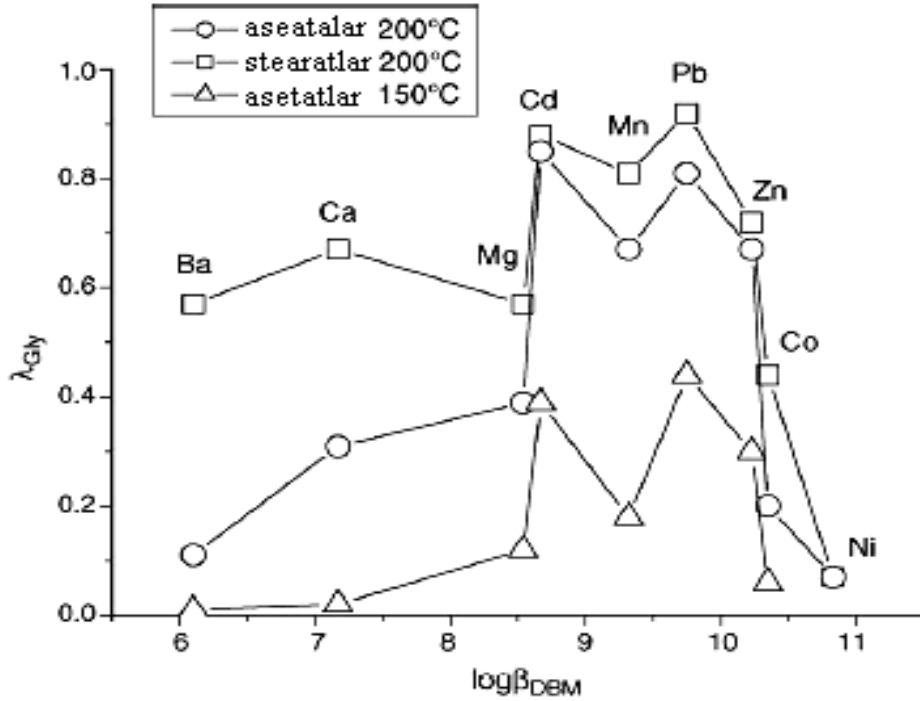
M. Di Serio, R. Tesser, M. Dimiccoli, F. Cammarato, M. Nastasi, E. Santacesaria (2005) tarafından yüksek miktarda yağ asidi içeren yağların ester değişimi reaksiyonu için katalizör olarak karboksilik asit tuzlarını öneren bir çalışma yapılmıştır. Bu çalışmada Ca, Ba, Mg, Cd, Mn, Pb, Zn, Co, Ni metallerinin asetat ve stearat tuzlarının farklı miktarlarda su ve serbest yağ asidi içeren bitkisel yağlar üzerindeki etkinlikleri karşılaştırılmıştır.

Metal stearatlar, metal asetatlardan sentezlenmiştir. Reaksiyon küçük paslanmaz çelikten yapılmış bir reaktörde yürütülmüştür. Reaksiyon kaplarına metanol, kütlece %0,2 asit içeriğine sahip bitkisel yağ ve katalizör konulmuştur. Reaksiyon kabı 150°C-200°C arasında 55 dak. bekletildikten sonra soğutma banyosuna konularak hızla soğutulmuştur.

Çalışmanın başlangıcında yüksek sıcaklıkta paslanmaz çelik reaktörün iç yüzeyinin reaksiyonu katalizör kullanılmaksızın katalizlediği gözlenmiştir. Katalizörsüz ortamda 200°C'de gliseritlerin toplam dönüşüm değeri %8 olarak bulunmuştur [30].Ester değişimi reaksiyonunda test edilen metal asetatların etkinliği metalin lewis asitliği ile ilgilidir. Şekil 21'de soya yağının ester değişimi veriminin çeşitli metal asetatlarının dibenzoil metan ile komplekslerinin kararlılık sabitlerinin logaritmasına ($\log \beta_{DBM}$) karşı grafiği verilmiştir[30].

Şekil 21'in sonuçları anyonun reaksiyon verimi üzerindeki etkisini açık olarak göstermektedir. Bütün reaksiyon koşullarında metal stearatlar asetatlarından daha yüksek etkinlik göstermiştir. Sadece nikel için her iki durumda her hangi bir etkinlik gözlenmemiştir. Özellikle baryumda gliserit gruplarının dönüşümü dört kata daha fazlayken kalsiyum ve kobaltta iki kat fazladır [30].

Sıcaklık üzerinde yapılan değişikliğin reaksiyon verimini önemli ölçüde etkilediği gözlenmiştir. 150°C'de baryum ve kalsiyum asetatlar hiçbir aktivite göstermezken $\log \beta_{DBM}$ değeri 8,6 – 10,23 aralığında bulunan metaller 18 – 44 % arasında dönüşüme uğramışlardır. 200°C'de ise Ba ve Ca asetatlar yaklaşık olarak %10 ve %30 oranında dönüşüme uğrarken β_{DBM} değeri 8,6-10,23 aralığında bulunan metal asetatlar %30-%90 aralığında değişen oranlarda değişime uğramıştır.[30].

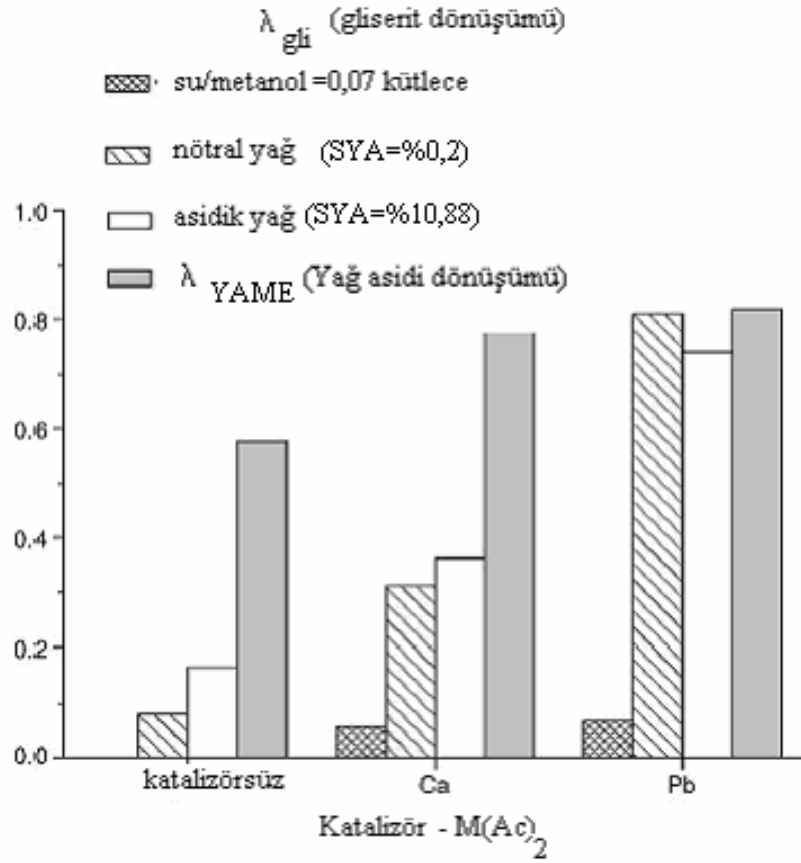


Şekil 21. Soya yağının ester değişimi veriminin çeşitli metal asetatlarının dibenzoil metan ile komplekslerinin kararlılık sabitlerinin logaritmasına ($\log \beta_{DBM}$) karşı grafiği [30].

Suyun katalitik aktivite üzerine etkisini araştırmak için aşırı su varlığında aynı şartlarda (200°C $\text{Metal}^{2+} = 0,057 \pm 0,002$) 2 g yağ ve 0,88 g metanolla yapılan deneylerde kalsiyum asetat ve kurşun asetat kullanılmıştır. Yapılan çalışma sonucunda suyun metallerin aktiviteleri üzerinde güçlü bir düşürme etkisi olduğu bulunmuştur. Bu durumun muhtemel sebebi, suyun katalizörün katyonuyla etkileşime girerek asitliği düşürmesidir. Deney sonuçları Şekil 22'de gösterilmiştir [30].

Serbest yağ asidi içeriğinin reaksiyon verimi üzerindeki etkisi yüksek serbest yağ asidi içeren numuneler üzerinde araştırılmıştır. Yapılan çalışmada reaksiyon koşulları aynı tutularak serbest yağ asidi içeriği oleik asit ilavesiyle %10,88'e çıkarılmıştır. Deney sonuçları Şekil 22'de görülmektedir [28].

Katalizörsüz ortamda serbest yağ asidi içeriği yüksek yağlarda gliseritlerin ester değişiminde bir miktar yükselme gözlenmiştir. Bunun sebebi muhtemelen reaksiyon ortamındaki serbest yağ asitlerinin katalizör etkisidir [30].



Şekil 22. Metal asetat katalizörleriyle değişik yağ bileşimlerinde yapılan reaksiyonların verimleri [30].

1.6.6. Biyodizel Yakıtların Akma Noktasını Düşürmek Amacıyla Ozonize Bitkisel Yağların Kullanımı

Bitkisel yağlar soğukta akış özelliklerini iyileştirecek polar gruplar bakımından yetersizdir. Yapılan çalışmada ayçiçek yağı ozonize edilmiş ve 1,2,4 trioksalan polar grupları elde edilmiştir. Elde edilen polar grupların ayçiçek yağı, soya yağı, kolza yağı ve hurma yağından elde edilen biyodizel yakıtlarda soğukta akış özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Sonuçlar Tablo 19, 20, 21, 22'de görülmektedir [31].

Tablo 19. Ayçiçek yağı biyodizeline ozonize ayçiçek yağının etkisi [31].

Özellikler	Normal biyodizel	Katkılı biyodizel (%1 Ozonize)
Yoğunluk g/cm ³	0,873 ± 0,002	0,878 ± 0,002
Dinamik viskozite cP	3,75 ± 0,01	3,91 ± 0,01
Kinematik viskozite cSt	4,30 ± 0,01	4,45 ± 0,01
Akma noktası °C	-5	-24,0 ± 1,0
Bulutlanma noktası	1,0	0,0

Tablo 20. Soya yağı biyodizeline ozonize ayçiçek yağının etkisi [31].

Özellikler	Normal biyodizel	Katkılı biyodizel (%1 Ozonize)
Yoğunluk g/cm ³	0,87 ± 0,004	0,874 ± 0,002
Dinamik viskozite cP	3,58 ± 0,01	3,82 ± 0,01
Kinematik viskozite cSt	4,12 ± 0,01	4,37 ± 0,01
Akma noktası °C	-2	-9,0 ± 1,0
Bulutlanma noktası	1,0 ± 1,0	1,0 ± 1,0

Tablo 21. Hurma yağı biyodizeline ozonize ayçiçek yağının etkisi [31].

Özellikler	Normal biyodizel	Katkılı biyodizel (%1 Ozonize)
Yoğunluk g/cm ³	0,842 ± 0,003	0,870 ± 0,002
Dinamik viskozite cP	4,33	4,48 ± 0,02
Kinematik viskozite cSt	5,15 ± 0,02	5,15 ± 0,03
Akma noktası °C	12,0	11,0
Bulutlanma noktası	18,0 ± 1,0	13,0

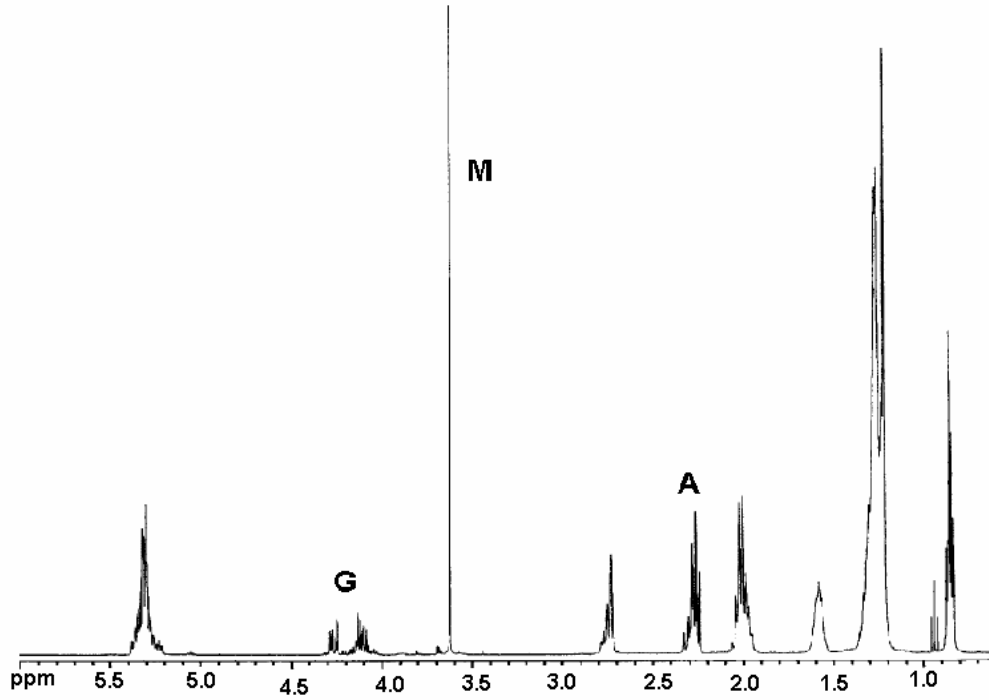
Tablo 22. Kolza yağı biyodizeline ozoize ayçiçek yağının etkisi [31].

Özellikler	Normal biyodizel	Katkılı biyodizel (%1 Ozonize)
Yoğunluk g/cm ³	0,871 ± 0,001	0,866 ± 0,001
Dinamik viskozite cP	3,85 ± 0,01	4,05
Kinematik viskozite cSt	4,43 ± 0,02	4,68
Akma noktası °C	-13 ± 1,0	-30 ± 1,0
Bulutlanma noktası	- 4 ± 1,0	- 6 ± 1,0

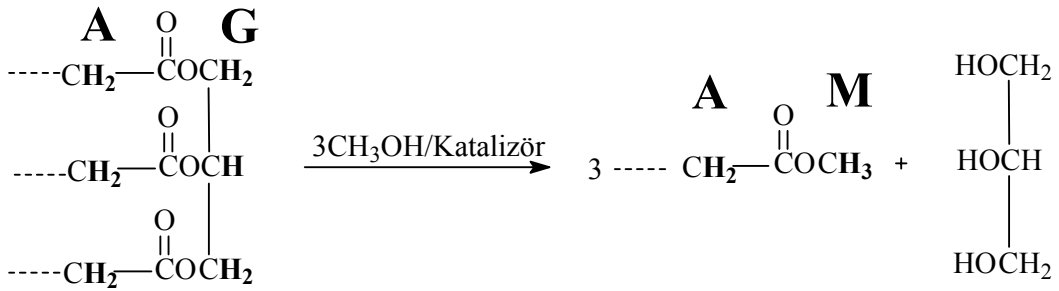
Deney sonuçlarından görüldüğü gibi ozonize ayçiçek yağı; ayçiçek yağı, soya yağı ve kolza yağı biyodizelinin akma noktasını önemli derecede düşürmüştür. Hurma yağı metil esterinde ise akma noktasını düşürmede etkin olamamıştır. Katkının en etkin olduğu yağın kendi yapıldığı yağ olduğu tespit edilmiştir. Yapılan mikroskopik çalışmalarda ayçiçek yağının 3°C’de 20 dak beletildiğinde yapısında düzensiz ve şekilsiz kristal yığılmalar olduğu gözlenmiştir. Bu yığınların büyük bir kısmı biyodizelin doymuş yağ asidi bileşenleridir. Ozonize ayçiçek yağı katkısı, bu yığılmaları önleyerek akışa engel olmayacak daha küçük ve düzenli kristallerin oluşumunu sağlar [31].

1.7.Bitkisel Yağların Metil Esteri Verimlerinin H¹ NMR ile Belirlenmesi

Bitkisel yağların metil esterleri verimlerinin H¹ NMR ile belirlenmesinin ana fikri; bütün bitkisel yağ bileşiklerinde bulunan ve H¹ NMR spektrumunda 3,7 ppm civarında gözlenen metil esterleri parçasına ait protonların ve 2,3 ppm civarında gözlenen α-karbonil metilen gruplarına ait protonların pik alanlarından faydalanarak metil esterleri veriminin belirlenmesidir [32]. Şekil 23’te bir bitkisel yağın metil esterine dönüşümü reaksiyonunda 5 dakikalık reaksiyon süresi sonunda kaydedilen ¹H NMR spektrumu gösterilmiştir. Şekil 24’de ¹H NMR spektrumunda “A”, “G”, “M” piklerinin trigliserit ve metil esterleri molekülleri üzerinde hangi protonları temsil ettiği gösterilmiştir.



Şekil 23. Bir bitkisel yağın metil esterine dönüşümü reaksiyonunda 5 dak. reaksiyon süresi sonunda kaydedilen ^1H NMR spektrumu (A: $\alpha\text{-CH}_2$, G: gliseridik, M: metil ester protonlarına ait pikler) [33].



Şekil 24. ^1H NMR spektrumunda “A”, “G”, “M” piklerine trigliserit ve metil ester molekülleri üzerinde karşılık gelen protonlar [33].

Bitkisel yağların ester değişimi reaksiyonlarının dönüşüm verimleri oldukça basit bir eşitlikle hesaplanabilir. Bu eşitlik Şekil 25’te gösterilmiştir. Eşitlikte çarpan olarak bulunan 2 ve 3 rakamları $\alpha\text{-CH}_2$ ’de ve CH_3 ’de bulunan proton sayılarından ileri gelir.

$$\%C = 100 \times \left\{ \frac{2 \times M}{3 \times A} \right\}$$

%C : Metil esteri dönüşüm verimi
M: Metil esteri pik alanı
A: α CH₂ pik alanı

Şekil 25. ¹H NMR spektrumundan metil esteri dönüşüm verimini veren formül [32].

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR VE BULGULAR

2.1. Kullanılan cihazlar

- NMR Cihazı : Varian Mercury 200 MHz Spektrofotometre
- Viskozimetre : Koehler Ins. Company
- Parlama noktası tayin cihazı : Herzog HFP 380
- Kalorimetre : Leco AC-350
- Donma noktası tayin cihazı : Lawter Manufacture Corp.
- GC-MS cihazı : Agilent-5973 Network System.

Kromatografik kolon; HP-5 kapiler kolon (30 m x 0,32 mm, film kalınlığı 0,25µm), taşıyıcı gaz; helyum 1 mL/dak.

2.2. Kullanılan Kimyasallar

Ham soya yağı (Ordu Yağ San. A.Ş.- Çotanak), Sızma Zeytin Yağı (Günel Zeytincilik Ltd. Şti.), Rafine mısır yağı (Ordu Yağ San. A.Ş. - Çotanak), Rafine fındık yağı (Ordu Yağ San. A.Ş. - Çotanak), Metil alkol (Reidel de hein), Potasyum hidroksit (Teknik), Sodyum sülfat (Teknik).

2.3. Soya Yağı Metil Esterinin Sentezi

Bitkisel yağ olarak Çotanak Yağ Fabrikasından alınan ham soya yağı üzerinde çalışıldı. Belirli miktardaki soya yağıyla değişen katalizör, metanol, sıcaklık ve reaksiyon sürelerinde ester değişimi reaksiyonu yürütüldü. Deney belirli miktardaki soya yağına yine belirlenen miktarlarda KOH'in metanoldeki çözeltisinin ilave edilerek geri soğutucuda belirlenen sıcaklık ve sürede reaksiyona sokulmasıyla gerçekleştirildi. Reaksiyon sonunda ürün bir ayırma hunisine alınıp bekletildi. Alt fazda gliserol ve üst fazda yağ asidi metil esteri toplandı. Ürün, gliserolün tamamen ayrılması için bir gece dinlendirildi. Dinlendirme işleminden sonra oluşan gliserol ayrılır ve metil esteri fazı su ile yıkandı. (Reaksiyon sırasında oluşan sabunlar yıkama sırasında emülsiyon oluşturacağından yıkama işlemi çok

dikkatli yapılmalı ve şiddetli çalkalamalardan kaçınılmalıdır.) Yıkama işlemine yıkama suyunun rengi berraklaşınca kadar devam edilir. Yıkama tamamlandıktan sonra ürün içindeki su açık havada ısıtılarak uzaklaştırıldı ve daha sonra Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu.

2.3.1. Değişen Reaksiyon Süresinin Metil Ester Verimi Üzerindeki Etkisi

Kullanılan yağ miktarı: 50 g soya yağı

Kullanılan metanol miktarı: 10 g

Kullanılan KOH miktarı (Katalizör): 0,5 g

Reaksiyon sıcaklığı: 60-65°C

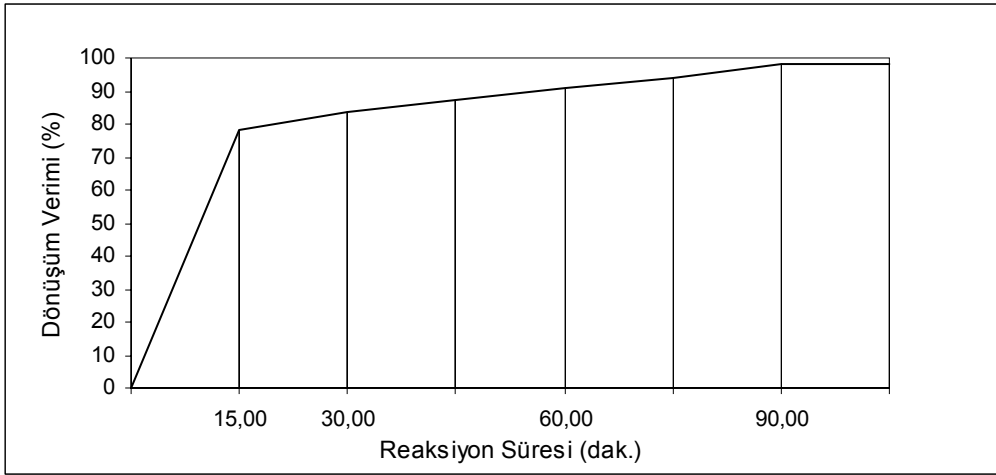
Reaksiyon süreleri: 15 dak., 30 dak., 60 dak., 90 dak.

Karıştırma hızı: 6500 rpm

15, 30, 60, 90 dakikalık reaksiyon sürelerinde elde edilen metil esterlerinin dönüşüm verimleri ^1H NMR spektrumlarında $-\text{OCH}_3$ ve $\alpha\text{-CH}_2$ piklerinin pik alanları oranlanarak elde edildi. Ürünlerin ^1H NMR spektrumları Ek 1, Ek 2, Ek 3, Ek 4’de gösterilmiştir. Hesaplama sonuçları Tablo 23’de verilmiştir. Değişen reaksiyon sürelerinde yapılan deneylere ait dönüşüm hesaplamalarından [30] dönüşüm veriminin reaksiyon süresine bağlı değişimi Şekil 26’da gösterilmiştir.

Tablo 23. Değişen reaksiyon sürelerinde elde edilen metil esterine ait ^1H NMR spektrumlarında $-\text{OCH}_3$ ve $\alpha\text{-CH}_2$ piklerinin alanları, dönüşüm ve izolasyon verimleri

Reaksiyon Süresi (dak.)	Pik Alanı ~3,7 ppm -OCH ₃ piki	Pik alanı ~2,3 ppm $\alpha\text{-CH}_2$ piki	Dönüşüm Verimi (%)	İzole Edilen Ürün (%)
15	7,21	6,15	78,15	48
30	7,38	5,87	83,81	86,8
60	8,06	5,91	90,91	92,0
90	8,15	5,53	98,25	92,1



Şekil 26. Soya metil esteri sentezinde reaksiyon süresinin dönüşüm verimine etkisi

2.3.2. Değişen Katalizör Miktarının Metil Ester Verimi Üzerindeki Etkisi

Kullanılan yağ miktarı: 50 g soya yağı

Kullanılan metanol miktarı: 10 g

Kullanılan KOH miktarları (Katalizör): 0,15 g, 0,35 g, 0,5 g

Reaksiyon sıcaklığı: 60-65°C

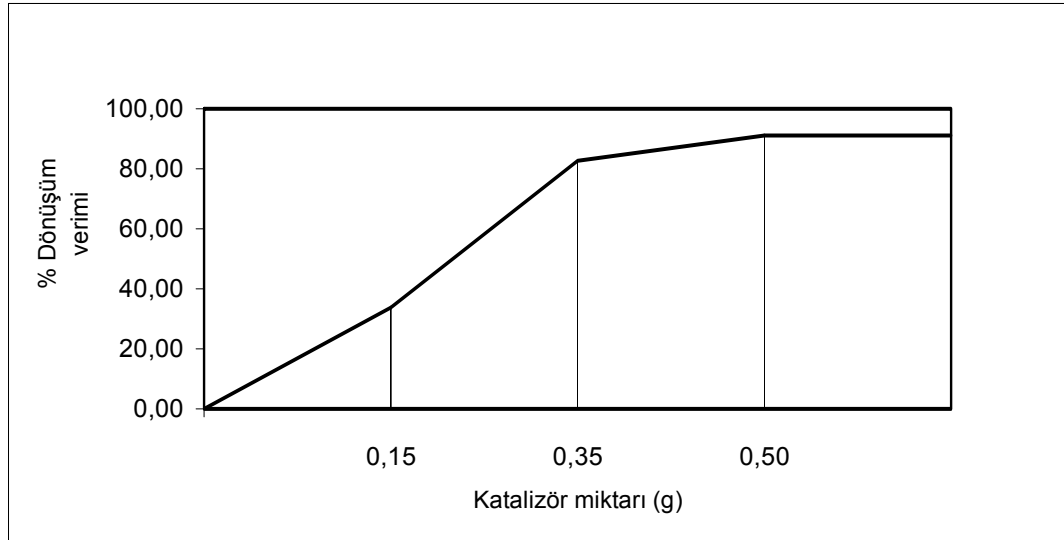
Reaksiyon süresi: 60 dak.

Karıştırma hızı: 6500 rpm

0,15 g, 0,35 g, 0,5 g katalizör kullanılarak gerçekleştirilen ester değişimi reaksiyonlarında elde edilen metil esterlerinin dönüşüm verimleri ^1H NMR spektrumlarında metil esteri ve $\alpha\text{-CH}_2$ piklerinin pik alanları oranlanarak elde edildi. Ürünlerin ^1H NMR spektrumları Ek 3, Ek 5, Ek 6'da gösterilmiştir. Hesaplama sonuçları Tablo 24'te verilmiştir. Değişen reaksiyon sürelerinde yapılan deneylere ait dönüşüm hesaplamalarından dönüşüm veriminin reaksiyon süresine bağlı değişimi Şekil 27'de gösterilmiştir.

Tablo 24. Değişen katalizör miktarlarında elde edilen metil esterine ait H¹ NMR spektrumlarında – OCH₃ ve α-CH₂ piklerinin alanları, dönüşüm ve izolasyon verimleri

Katalizör Miktarı (g)	Pik Alanı δ = ~3,7 ppm -OCH ₃ piki	Pik alanı δ= ~2,3ppm α-CH ₂ piki	Dönüşüm Verimi (%)	İzole Edilen Ürün (%)
0,15	2,95	5,83	33,73	88
0,35	7,27	5,86	82,70	89,2
0,5	8,06	5,91	90,91	92,0



Şekil 27. Soya metil esteri sentezinde katalizör miktarının dönüşüm verimine etkisi

2.3.3. Değişen Reaksiyon Sıcaklığının Metil Ester Verimi Üzerindeki Etkisi

Kullanılan yağ miktarı: 50 g soya yağı

Kullanılan metanol miktarları: 10 g

Kullanılan KOH miktarı: 0,5 g

Reaksiyon sıcaklığı: 20-25°C; 40-45°C; 60-65°C

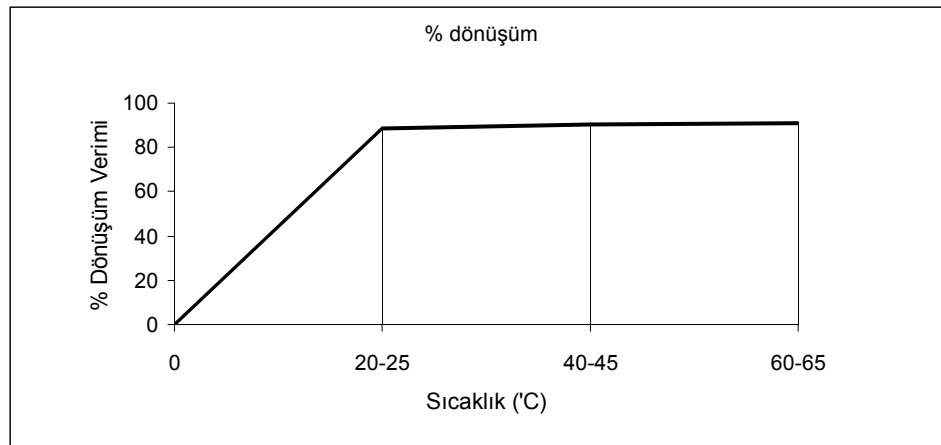
Reaksiyon süresi: 60 dak.

Karıştırma hızı: 6500 rpm

20-25°C; 40-45°C; 60-65°C'lik sıcaklıklarda gerçekleştirilen ester değişimi reaksiyonlarında elde edilen metil esterlerinin dönüşüm verimleri ^1H NMR spektrumlarında metil esteri ve $\alpha\text{-CH}_2$ piklerinin pik alanları oranlanarak elde edildi. Ürünlerin ^1H NMR spektrumları Ek 3, Ek 7, Ek 8'de gösterilmiştir. Hesaplama sonuçları Tablo 25'te verilmiştir. Farklı reaksiyon sürelerinde yapılan deneylere ait dönüşüm hesaplamalarından dönüşüm veriminin metanol miktarına bağlı değişimi Şekil 28'de gösterilmiştir.

Tablo 25. Değişen reaksiyon sıcaklıklarında elde edilen metil esterine ait ^1H NMR spektrumlarında $-\text{OCH}_3$ ve $\alpha\text{-CH}_2$ piklerinin alanları, dönüşüm ve izolasyon verimleri

Sıcaklık (°C)	Pik Alanı $\delta = \sim 3,7$ ppm -OCH ₃ piki	Pik alanı $\delta = \sim 2,3$ ppm $\alpha\text{-CH}_2$ piki	Dönüşüm Verimi (%)	İzole Edilen Ürün (%)
20-25	7,96	6,07	87,42	88
40-45	7,74	5,81	88,81	89,2
60-65	8,06	5,91	90,91	92,0



Şekil 28. Değişen Reaksiyon Sıcaklığının Dönüşüm Verimi Üzerindeki Etkisi

2.3.4. Değişen Metanol Miktarının Metil Ester Verimi Üzerindeki Etkisi

Kullanılan yağ miktarı: 50 g

Kullanılan metanol miktarları: 5 g, 7,5 g, 10 g, 13 g, 16 g

Kullanılan KOH miktarı (Katalizör): 0,5 g

Reaksiyon sıcaklığı: 60-65°C

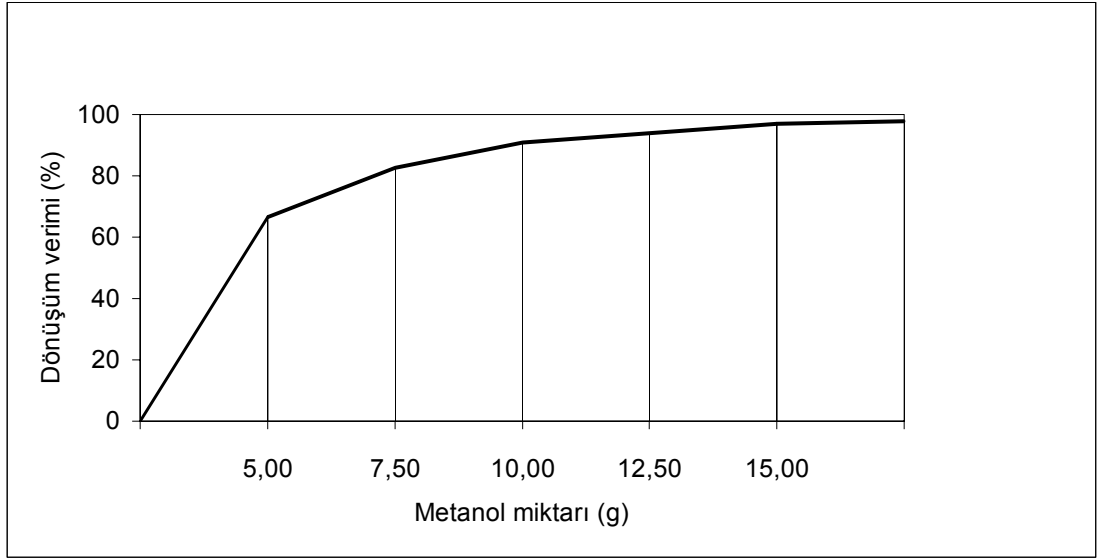
Reaksiyon süresi: 60 dak.

Karıştırma hızı: 6500 rpm

5 g, 7,5 g, 10 g, 13 g, 16 g metanol kullanılarak gerçekleştirilen ester değişimi reaksiyonlarında elde edilen metil esterlerinin dönüşüm verimleri ^1H NMR spektrumlarında metil esteri ve $\alpha\text{-CH}_2$ piklerinin pik alanları oranlanarak elde edildi. Ürünlerin ^1H NMR spektrumları Ek 3, Ek 9, Ek 10, Ek 11, Ek 12’de gösterilmiştir. Hesaplama sonuçları Tablo 26’de verilmiştir. Değişen reaksiyon sürelerinde yapılan deneylere ait dönüşüm hesaplamalarından dönüşüm veriminin metanol miktarına bağlı değişimi Şekil 29’da gösterilmiştir.

Tablo 26. Değişen metanol miktarlarında elde edilen metil esterine ait ^1H NMR spektrumlarında $-\text{OCH}_3$ ve $\alpha\text{-CH}_2$ piklerinin alanları, dönüşüm ve izolasyon verimleri

Metanol Miktarı (g)	Pik Alanı $\delta = \sim 3,7$ ppm -OCH ₃ piki	Pik alanı $\delta = \sim 2,3$ ppm $\alpha\text{-CH}_2$ piki	Dönüşüm Verimi (%)	İzole Edilen Ürün (%)
5	5,93	5,94	66,55	47,02
7,5	7,16	5,79	82,44	84,6
10	8,06	5,91	90,91	92,0
13	8,39	5,78	96,77	92,6
16	8,54	5,83	97,65	92,3



Şekil 29. Soya metil esteri sentezinde metanol miktarının reaksiyon verimine etkisi

2.4. Fındık, Zeytin, Mısır, Soya Yağı Biyodizelinin Yakıt Özellikleri

Kullanılan yağ çeşitleri: Fındık, Zeytin, Mısır, Soya

Kullanılan yağ miktarı: 200 g

Kullanılan metanol miktarı: 52 g

Kullanılan KOH miktarları (Katalizör): 2 g

Reaksiyon sıcaklığı: 60-65°C

Reaksiyon süresi: 60 dak.

Karıştırma hızı: 6500 rpm

Soya, fındık, mısır, zeytin yağından elde edilen metil esterlerinin yağ asidi bileşimleri GC-MS cihazı yardımıyla aydınlatılmıştır. Numunelerin yağ asidi metil esteri bileşimleri Tablo 27-28-29-30'da gösterilmiştir.

Tablo 27. Soya yağı metil esterinin yağ asidi bileşimi

Bileşik (X:Y)*	% miktar	Gecikme Zamanı
Oktanoik asit metil ester (9:0)	0,058	9,96062
Tetradekanoik asit metil ester (14:0)	0,078	33,2677
9-Hegzadekenoik asit metil ester (16:1)	0,108	39,2802
Hegzadekanoik asit metil ester (16:0)	12,37	40,126
9,12-Oktadekadienoik asit metil ester (18:2)	0,050	42,315
Heptadekanoik asit metil ester (17:0)	0,155	43,1895
8,11-Oktadekadienoik asit metil ester (18:2)	48,78	45,4813
9-Oktadekenoik asit metil ester (18:1)	28,40	45,6642
Oktadekanoik asit metil ester (18:0)	5,65	46,31
11,14-Eikosadienoik asit metil ester (20:2)	0,054	50,9737
11-Eikosenoik asit metil ester (20:1)	0,378	51,1394
Eikosenoik asit metil ester (20:0)	0,738	51,911
Heneikosenoik asit metil ester	0,037	54,5915
Diğer	3,144	

* X Yağ asidi zincirindeki karbon sayısı, Y: yağ asidi zincirindeki çift bağ sayısı

Tablo 28. Fındık yağı metil esterinin yağ asidi bileşimi

Bileşik (X:Y)	%	Gecikme zamanı
Oktanoik asit metil ester (9:0)	0,036	10,0349
Tetradekanoik asit metil ester (14:0)	0,175	33,6162
Pentadekanoik asit metil ester (15:0)	0,056	37,1083
9-Hegzadekenoik asit metil ester (16:1)	0,967	39,7602
Hegzadekanoik asit metil ester (16:0)	20,14	40,8347
11-Oktadekenoik asit metil ester (18:1)	66,51	46,1899
Oktadekanoik asit metil ester (18:0)	5,61	47,9388
9,12-Oktadekadienoik asit metil ester (18:2)	1,38	48,556
11-Eikosenoik asit metil ester (20:1)	1,37	51,8481
Eikosenoik asit metil ester (20:0)	0,912	52,5453
Docosanoik asit metil ester (22:0)	0,262	57,7691
Trikosanoik asit metil ester (23:0)	0,031	60,2553
Tetrakosanoik asit metil ester (24:0)	0,18	62,6557
Diğer	2,371	

Tablo 29. Mısır yağı metil esterinin yağ asidi bileşimi

Bileşik (X:Y)	% miktar	Gecikme Zamanı
Oktanoik asit metil ester (9:0)	0,049	10,0635
Tetradekanoik asit metil ester (14:0)	0,482	33,6105
9-Dodekanoik asit metil ester (12:1)	0,047	36,0738
9-Hegzadekanoik asit metil ester (16:1)	0,584	39,7373
Hegzadekanoik asit metil ester (16:0)	27,74	40,8004
8,11-Oktadekadienoik asit metil ester (18:2)	55,85	46,0756
9-Oktadekanoik asit metil ester (18:1)	3,53	47,6301
Oktadekanoik asit metil ester (18:0)	5,10	47,8188
9,12 Oktadekadienoik asit metil ester (18:2)	0,45	48,4703
6,9,12-Oktadekatrienoik asit metil ester (18:3)	0,17	50,2421
11-Eikosenoik asit metil ester (20:1)	2,00	51,7681
Eikosenoik asit metil ester (20:0)	1,85	52,5396
Heneikosaonik asit metil ester	0,031	55,1401
Dokosanoik asit metil ester (22:0)	0,73	57,7406
Trikosanoik asit metil ester (23:0)	0,093	60,1496
Tetrakosanoik asit metil ester (24:0)	0,72	62,6615
Hegzakosanoik asit metil ester (26:0)	0,32	67,2909
Diğer	0,254	

Tablo 30. Zeytin yağı metil esterinin yağ asidi bileşimi

Bileşik (X:Y)	% miktar	Gecikme Zamanı
Oktanoik asit metil ester (9:0)	0,177	10,035
Tetradekanoik asit metil ester (14:0)	0,067	33,6278
9-Dokenoik asit metil ester (12:1)	0,019	36,1083
9-Hegzadekanoik asit metil ester (16:1)	2,81	39,8747
Hegzadekanoik asit metil ester (16:0)	24,01	40,8006
Heptadekanoik asit metil ester (17:0)	0,79	43,7954
11-Oktadekanoik asit metil ester (18:1)	54,12	46,1729
Oktadekanoik asit metil ester (18:0)	5,287	47,8647
9,12-Oktadekadienoik asit metil ester (18:2)	0,191	48,9677
10-Nonadekanoik asit metil ester (19:1)	0,47	49,1792
Nonadakanoik asit metil ester (19:0)	0,15	49,8822
6,9,12-Oktadakatrienoik asit metil ester (18:3)	0,38	50,3108
11-Eikosenoik asit metil ester (20:1)	2,50	51,8539
Eikosenoik asit metil ester (20:0)	2,63	52,597
Heneikosaonik asit metil ester	0,16	55,1803
Dokosanoik asit metil ester (22:0)	0,73	57,7807
Trikosanoik asit metil ester (23:0)	0,074	60,2497
Tetrakosanoik asit metil ester (24:0)	0,414	62,6673
Diğer	5,022	

Farklı yağlarla gerçekleştirilen ester değişimi reaksiyonlarında elde edilen metil esterlerinin dönüşüm verimleri H^1 NMR spektrumlarında metil esteri ve α -CH₂ piklerinin pik alanları oranlanarak elde edildi. Ürünlerin H^1 NMR spektrumları Ek 11, Ek 13, Ek 14, Ek 15’de gösterilmiştir. Hesaplama sonuçları Tablo 31’de gösterilmiştir. Kullanılan yağların yakıt özellikleri Tablo 32’de verilmiştir. Elde edilen metil esterlerinin yakıt özellikleri TSE EN 14214 biyodizel standardı ile karşılaştırmalı olarak Tablo 33’te gösterilmiştir.

Tablo 31. Çeşitli yağlardan elde edilen metil esterine ait H^1 NMR spektrumunda – OCH₃ ve α -CH₂ piklerinin alanları, dönüşüm ve izolasyon verimleri

Yağ metil esteri	Pik Alanı $\delta = \sim 3,7$ ppm -OCH ₃ piki	Pik alanı $\delta = \sim 2,3$ ppm α -CH ₂ piki	Dönüşüm Verimi (%)	İzole Edilen Ürün (%)
Fındık	7,99	5,47	95,63	92,6
Zeytin	8,15	5,53	98,25	91,2
Mısır	7,91	5,56	98,92	93,5
Soya	8,39	5,78	96,77	92,3

Tablo 32. Ester değişimi reaksiyonunda kullanılan yağların yakıt özellikleri

Yağın Çeşidi	Fındık Yağı	Zeytin Yağı	Mısır Yağı	Soya Yağı
Yoğunluk 15°C kg/m ³	924	915	922	915
Viskozite 40°C mm ² /s	29,65	26,12	26,06	25,15
Bulutlanma Noktası °C	-14	-5	-1	-4
Akma Noktası °C	<20	-14	<20	-12
Üst Isıl Değer MJ/Kg	40,348	39,896	40,057	39,541
İyot Sayısı *	84,67	80,996	116,57	132,69

* TSE 14214’e [17] göre yaklaşık olarak hesaplanmıştır.

Tablo 33. Fındık, zeytin mısır ve soya yağı metil esterlerinin yakıt özellikleri

Biyodizel çeşidi	Fındık	Zeytin	Mısır	Soya	TSE EN 14214
Ester Muhtevası %	95,63	98,25	98,92	96,77	96,5
Yoğunluk 15°C kg/m ³	877	878	882	885	860-900
Viskozite 40°C mm ² /s	4,2	4,6	3,84	4	3,5-5
Bulutlanma Noktası °C	-4	0	0	1	----
Akma Noktası °C	-12	-8	-7	-7	----
Parlama noktası°C	182	160	180	178	>120
Linolenik Asit Metil Esteri	----	0,38	0,17	0,12	>12
Üst Isıl Değer MJ/Kg	40,479	40,809	40,765	39,541	-----
İyot Sayısı *	60,51	52,40	102,34	109,33	<110

* TSE 14214'e [17] göre yaklaşık olarak hesaplanmıştır.

3. TARTIŞMA

Yapılan alışmalar ve bulgular kısmında soya yağının değişik reaksiyon süresi, katalizör miktarı, metanol miktarı ve sıcaklıklarda ester değişimi reaksiyonu sonucu farklı verimlerde metil esteri içeren ürün karışımları elde edildi. Elde edilen ürünlerin içerdikleri metil esteri miktarı H^1 NMR yöntemiyle hesaplandı ve ürün içindeki metil esterlerinin yağ asidi bileşimleri GC-MS cihazı yardımıyla aydınlatıldı.

Farklı srelerde (15, 30, 60, 90 dak.) yürütülen reaksiyonlarda 15 dakikalık reaksiyon sonucunda izole edilebilen ürün veriminin (%48) düşük olmasının muhtemel sebebi; reaksiyonun başlangıcında soya yağı içinde bulunan yağ asitlerinin hızla sabunlaşarak ortamdaki sabun konsantrasyonunu arttırmasıdır. Bu süre içinde yeterli miktarda trigliserit yağ asidi metil esterlerine dnşemediğinden oluşan metil esterlerinin büyük bir kısmı yıkama esnasında meydana gelen yoğun emülsiyon fazından ayrılamamıştır. Ayrıca 15, 30, 60 dakikalık reaksiyon sürelerinde elde edilen metil esteri verimleri (sırasıyla %83,81, %90,91) TSE 14214'de belirtilen değerinin (Tablo 7) altında kaldığından otomobil yakıtı olarak kullanıma uygun değildir. Bu deneyler sonucunda sabit tutulan diğer reaksiyon şartlarında 90 dakikalık reaksiyon süresinin gerek izole edilen ürün verimi (%92,1) açısından gerekse dönüşüm verimi (%98,25) açısından en uygun reaksiyon süresi olduğu sonucuna varıldı.

Farklı katalizör miktarları için (0,15 g, 0,35 g, 0,5 g) yapılan çalışmada 0,15 g ve 0,35 g katalizör kullanılması halinde, ortamda bulunan serbest yağ asitleri deneyin başlangıcında reaksiyon ortamındaki katalizör konsantrasyonunun düşmesine sebep olmuştur. Bundan dolayı arta kalan katalizör miktarı 60 dakikalık reaksiyon süresinde ester değişimi reaksiyonunu yeterli miktarda katalizleyememiş ve bu sebeple de 0,15 g ve 0,35 g katalizör kullanılarak yapılan deneylerin dönüşüm verimleri %90'ın altında kalmıştır. Öte yandan katalizör miktarı 0,80 g'a çıkarıldığında aynı reaksiyon süresinde ortamdaki katalizör miktarı çok yüksek olduğundan trigliseritlerin bir kısmı hidrolizlenerek sabunlaştığı tespit edilmiştir. Yıkama sırasında oluşan yoğun emülsiyon fazı meydana gelen yağ asidi metil esterlerinin ayrılmasını engellediği gözlenmiştir. 0,5 g katalizör miktarı için elde edilen %90,2'lik dönüşüm verimi de TSE 14214'e (Tablo 7) göre ürünün otomobil yakıtı olarak kullanımının uygun olmadığını göstermiştir. Sonuç olarak soya yağının ester değişimi reaksiyonunda metil esteri veriminin arttırılması için

katalizör konsantrasyonunun belirli bir değerin altında (çalışmamız için katalizör miktarı \leq %1 olmalıdır.) tutulması gerekir. Az miktarda kullanılan katalizör reaksiyonu yeterli miktarda katalizleyemezken, yüksek katalizör miktarı da trigliseritlerin hidrolizine sebep olarak izole edilen ürün verimini düşürür.

Farklı sıcaklıklarda (20-25°C, 40-45°C, 60-65°C) gerçekleştirilen ester değişimi reaksiyonlarında sıcaklığın artışının dönüşüm verimini bir miktar arttırdığı görülmüştür. Sıcaklıkta ki değişme izole edilen ürün miktarında ciddi bir değişmeye sebep olmamıştır. Öte yandan reaksiyon sıcaklığındaki artışın reaksiyon sonunda gliserin fazının ayrılmasını kolaylaştırdığı ve böylelikle ürünün saflaştırma süresinin kısılmasını sağladığı görülmüştür.

Farklı metanol miktarları (5 g, 7,5 g, 10 g, 13 g, 16 g) için yürütülen reaksiyonlarda metanol miktarındaki artışın metil esteri dönüşüm verimini önemli ölçüde etkilediği görüldü. Soya yağının ester değişimi denge reaksiyonunda ortamda metanolün yanında su da bulunduğu hidroliz ve metanoliz reaksiyonları yarışmalı olarak gerçekleşir. Bu sebeple metanol:trigliserit stokiyometrik oranı 3:1 (yaklaşık 50 g yağ:5 g metanol) alınarak yürütülen reaksiyonda dönüşüm verimi ve izole edilen ürün verimi (sırasıyla %66,55, %47,02) oldukça düşüktür. Reaksiyon ortamında metanol miktarındaki artışın reaksiyon verimini önemli ölçüde etkilediği gözlemlendi. Metanol : trigliserit stokiyometrik oranının 6:1 olarak alındığı reaksiyonda reaksiyon veriminin %90,2'ye ulaştığı tespit edilmişti. Bu oran yaklaşık olarak 8:1 (13 g metanol, 50 gr soya yağı) olarak alındığında dönüşüm verimi %96,77'ye ulaşılmıştır. Elde edilen ürünün metil esteri içeriği TSE 14214'te belirlenen değerlere uygun olduğundan otomobil yakıtı olarak kullanımını mümkündür.

Fındık, zeytin, mısır yağlarıyla, soya yağının optimum reaksiyon koşullarında (50g yağ için 60°C'de 0,5 g KOH ve 13 g metanol) gerçekleştirilen bazik katalizli ester değişimi reaksiyonlarından oldukça yüksek dönüşüm ve izolasyon verimine sahip ürünler elde edildi. Rafine fındık yağından elde edilen metil esterinin dönüşüm verimi %95,63 olarak gerçekleştirildi. Bu sonuç ilgili TSE standardının (TSE 14214 için minimum ester içeriği:%96,5 olmalıdır.) biraz altında kalmıştır. Deneyde kullanılan rafine fındık yağının ester değişimi reaksiyonunda, reaksiyon süresi 90 dakikaya çıkarılarak veya metanol miktarı 50 g yağ için 16 g'a çıkarılarak istenilen dönüşüm verimine ulaşılabilir. Fındık yağının GC-MS spektrumundan elde edilen yağ asidi metil esterinin toplam bileşimi yaklaşık olarak %97,63 olduğu gözlemlendi. Bu oran dedektöre ulaşan toplam yağ asidi metil esterini göstermesi açısından önemlidir. Deneyde kullanılan zeytin yağı metil esterinin

dönüşüm verimi %98,25'dir. Bu oran TSE'nin metil esteri miktarı için belirlediği standarda uygundur. Ancak söz konusu numunenin GC-MS spektrumunda dedektöre ulaşan metil esterlerinin toplam miktarı %94,98 olarak bulunmuştur. Bu sonuç elde edilen zeytin yağı metil esterinin TSE 14214'e uygun olmadığını gösterir. Deneyde kullanılan zeytin yağı gelişmiş endüstriyel işlemlerden geçirilmediğinden içerdiği safsızlık oranı rafine yağlara göre daha yüksek olabilir. Bunun metil ester dönüşümünün düşük olmasına yol açtığı düşünülmektedir. Deneyde kullanılan mısır ve soya yağlarının ester değişimi reaksiyonu için %98,92 ve %96,77 oranlarında ester dönüşümü gerçekleşmiştir. Ayrıca elde edilen ürünlerin GC-MS spektrumlarından elde edilen metil esteri miktarları mısır yağı için %99,75 ve soya yağı için %96,86 olarak bulunmuştur. Mısır ve soya yağlarından elde edilen biyodizellerin metil esteri içeriği fındık ve zeytin yağına göre daha yüksek bulundu. Özellikle mısır yağı içerdiği metil esteri miktarı bakımından kullanılan diğer yağlara göre daha uygundur.

Fındık, zeytin, mısır ve soya yağı biyodizelleri yoğunluk, viskozite, parlama noktası iyot sayısı ve linolenik asit miktarları bakımından TSE 14214'e uygundur (Tablo 7). Kullanılan yağlar ile biyodizelleri arasında ısı değeri bakımından önemli bir değişim olmamıştır. Elde edilen fındık yağı metil esterinin bulutlanma ve akma noktaları diğer yağların bulutlanma ve akma sıcaklıklarına göre belirgin biçimde düşüktür. Farklı tipte yağlardan elde edilen biyodizellerin iyot sayıları karşılaştırıldığında fındık yağı metil esterinin iyot sayısının diğer biyodizellere göre daha düşük olduğu görülmektedir. Bu sayede fındık yağı biyodizelinin kararlılık süresi diğer biyodizellere göre daha uzundur. Fındık yağı biyodizelinin bu avantajlarına rağmen maliyeti geleneksel dizel yakıt ve diğer bitkisel yağlardan (soya, mısır) daha yüksek olur. Aynı şekilde zeytin yağı biyodizelinin de ürün maliyetinin yüksek olması sebebiyle ticari olarak üretimi karlı değildir. Yapılan çalışmalarda mısır yağı biyodizelinin soya yağı biyodizeline göre yakıt özellikleri açısından da daha avantajlı olduğu görülmüştür.

Bazik katalizli yöntemle bitkisel yağlardan biyodizel eldesi; asidik, süper kritik ve lipaz katalizli yöntemlere göre bir çok avantaja sahiptir. Kullanılan reaktifler ve reaksiyon sistemi diğer yöntemlere göre oldukça ucuz maliyetlidir. Asidik katalizli yöntemde reaksiyon süresi daha kısadır. Ayrıca bazik katalizli yöntemde kullanılan metanol miktarı asidik ve süper kritik yöntemde göre çok daha düşüktür. Asit katalizli ester değişimi reaksiyonlarında katalizör olarak genellikle sülfürik asit kullanılır. Endüstriyel üretimlerde sülfürik asit katalizli reaksiyonlar, uzun vadeli çalışmalarda üretim ekipmanlarında

korozyon meydana gelmesine yol açar. Lipaz katalizli yöntemde elde edilen metil esteri çok az miktarda safsızlık içermesine rağmen enzimlerin pahalı maddeler olması sebebiyle bu yöntemle elde edilen biyodizelin maliyeti oldukça yüksektir. Süper kritik yöntem yüksek basınç ve sıcaklık gibi reaksiyon şartları gerektirir. Bu sebeple endüstriyel olarak tercih edilmemektedir. Tablo 34'de biyodizel üretiminde çeşitli endüstriyel yöntemlerin özellikleri gösterilmiştir.

Tablo 34. Biyodizel üretiminde çeşitli endüstriyel yöntemlerin özellikleri

	Bazik K.	Asidik K.	Lipaz K.	Süper Kritik
Reaksiyon süresi	60 dak.	3-50 saat	7-70 saat	4-10 dak.
Sıcaklık	60-65 °C	60-65°C	30-40°C	250-300°C
Basınç	1 atm	1 atm	1 atm	Yüksek
Metanol miktarı	6:1	30:1-300:1		42:1
Yağ asidi	Sabunlaşma	YAME*	YAME*	YAME*
Su etkisi	Sabunlaşma	Verimi düşürür	Etkilemez	Etkilemez
Gliserolün ayrılma süresi	Uzun	Uzun	Kısa	Kısa
Üretim maliyeti	Düşük	Orta	Yüksek	Yüksek

* YAME: Yağ asidi metil esterine dönüşümü

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Biyodizelin petrol kaynaklı geleneksel dizel yakıtlardan en önemli farklılığı, tarımsal kaynaklı olması sebebiyle yerel olarak üretilebilmesidir. Tarım alanlarının ve iklim çeşitliliğinin oldukça geniş olduğu ülkemizde yağlık tohum ve biyodizel üretimi teşvik edilmelidir. Şu anda ülkemizde biyodizel satışında özel tüketim vergisi alınmamaktadır bu sayede normalde petrol kaynaklı dizel yakıtla göre daha yüksek ürün maliyetine sahip biyodizelin, dizel yakıtla rekabeti mümkün olmaktadır. Biyodizel konusunda teşvik edici vergilendirme uygulamalarına devam edilerek üretim miktarı arttırılmalıdır. Biyodizel yakıtların devlete sağladığı doğrudan vergi geliri petrol kaynaklı dizele göre daha düşüktür. Ancak yağlık tohum üretimi, yağ eldesi, biyodizel üretimi ve satışından elde edilecek gelir ve katma değer nihai olarak ülkemizde kalacağından biyodizel üretiminin teşviki ülkemiz açısından uzun vadede karlı bir yatırımdır. Yapılan çalışmalar dünyadaki kullanılabilir petrol rezervlerinin hızla tükendiğini ve bu sebeple yakın gelecekte petrole bağımlı ülkelerin ekonomilerinin, petrol fiyatlarındaki aşırı yükselmeler sebebiyle ciddi krizlere gireceğini göstermektedir. Ayrıca petrol ülkelerindeki siyasi istikrarsızlıklar ve savaşların petrol fiyatlarında meydana getirdiği ani dalgalanmalar, petrole bağımlı ülke ekonomilerini ciddi biçimde etkilemektedir.

Yapılan çalışmada soya yağı için belirlenen optimum şartların mısır ve zeytin yağı biyodizelleri tarafından da sağlandığı görülmüştür. Zeytin ve fındık yağı pahalı yağlar olmaları sebebiyle biyodizel üretimi için uygun hammaddeler değildir. Mısır yağı; soya yağı için belirlenen optimum reaksiyon koşullarına uymasının yanında yakıt özellikleri bakımından soya yağı biyodizeline göre avantajlara sahiptir. Ülkemizde özellikle Doğu Karadeniz Bölgesinde tarımı yapılan mısır tohumunun yağı; soya, zeytin ve fındık yağlarına göre daha avantajlı bir hammaddedir. Doğu Karadeniz Bölgesinde bu bitkinin tarımı desteklenerek elde edilen mısır yağından biyodizel elde edilebilir.

Biyodizel kullanımını sınırlayan en önemli etkenlerden biri, saf biyodizelin soğuk iklim şartlarında kristallenerek yakıt sisteminde tıkanmalara yol açmasıdır. Bu sorun günümüzde üretimde uygun yağlar kullanılarak ve biyodizelin petrol kaynaklı dizelle karışımları yapılarak büyük ölçüde giderilmektedir. Ayrıca saf biyodizel kullanımı için soğukta kristallenmeyi önleyici çeşitli katkılar üretilmektedir. Biyodizelin akma noktasını düşürmek amacıyla ozonize bitkisel yağlarda kullanılabilir.

Bazik katalizli yöntemle biyodizel elde edilmesinde karşılaşılan diğer bir sorun da bitkisel yağ içinde bulunan serbest yağ asitleridir. Reaksiyon sırasında sabunlaşan serbest yağ asitleri reaksiyon sonunda su ile yıkanarak ayrılmaktadır. Yıkama işlemi sırasında elde edilen ürünün bir kısmı oluşan emülsiyon fazında kalarak verimin düşmesine dolayısı ile ürün maliyetinin artmasına sebep olmaktadır. Ayrıca yıkama sırasında ortaya çıkan atık su miktarı çok fazladır. Çevreye zararlı özellikteki atık yıkama suyunun doğrudan kanalizasyona verilmesi sakıncalı olduğundan arıtma işlemleri yapılması gereklidir. Arıtma işlemleri de ürün maliyetinin artmasına sebep olmaktadır. Reaksiyon sonunda oluşan sabunların susuz olarak ayrılması için silikatlar kullanılabilir. Bu sayede üretilen biyodizelin çok daha az su kullanılarak sabun safsızlıklarından ayrılması mümkün olur.

Kullanılmış kızartma yağlarının da biyodizel olarak kullanımı mümkündür. Bunun için kullanılmış kızartma yağı, süzme ve ısıtılarak suyun uzaklaştırılması işlemlerinden geçirilir. Daha sonra asidik katalizli esterleştirme reaksiyonuyla yağ içinde bulunan yağ asitleri metil esterine dönüştürülebilir. Daha sonra normal bazik katalizli ester değişimi işlemleri uygulanarak biyodizel elde edilebilir.

5. KAYNAKLAR

1. Srivastava A., Prasad, R., Triglycerides-based diesel fuels, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 4 (2000) 111-133
2. Barnwal, B.K., Sharma M.P., Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India, Renewable and Sustainable Energy Reviews, XX (2004) 1-16
3. V. Erdoğan, A. Aygün, Fatty Acid Composition and Physical Properties of Turkish Tree Hazelnuts, Chemistry of Natural Compounds, 41,4 (2005) 378-381
4. <http://www.dlc.fi/~marinna/gourment/fatacid.htm>, Fatty acid Composition of some dietary fats, 25 Mayıs 2006
5. Demirbaş A. Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey, Energy Conversion and Management, 44 (2003) 2093-2109
6. Ma F., Hanna M. A., Biodiesel production: a review, Bioresource Technology, 70 (1999) 1-15
7. Anon., Filtered used frying fat powders diesel fuel, J. Am. Org. Chem. Soc., 59 (1982) 780-781
8. L.C. Meher, D. Vidya Sagar ve S. N. Naik, Technical aspects of biodiesel production by transesterification: A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 10 (2006) 248-268
9. Ziejewski, M., Kaufman, K.R., Scwab, A.W. ve Pryde, E. H., Diesel engine evaluation of anionic sunflower oil-aqueous ethanol microemulsion, J. Am. Org. Chem. Soc., 61 (1984) 1620-1626
10. Gerpen J.V., Biodiesel Processing and Production, Fuel Processing Technology, 86 (2005) 1097-1107
11. Dunn R. O., Effect of Antioxidants on The oxidative Stability of Methyl Soe (Biodiesel), Fuel Processing Technology 86 (2005) 1071-1085
12. Quintana E.E.B., Optimisation studies for the alkaline transesterification biodiesel reaction using ultrasound mixing, Master of science in chemical engineering, University of Puerto Rico, Mayagüez Campus, 2002
13. Giraboski M. S., Mc Cormic R.L., Combustion of Fat and Vegetable Oil Derived Fuels in Diesel Engine, Prog. Energy Combust. Sci., 24 (1998) 125-164
14. Knothe G., Dependence of Biodiesel Fuel properties on The structure of Fatty Acid Alkyl Esters, Fuel Processing Technology, 86 (2005) 1059-1070

15. Knothe G., Matheus A. C. ve Ryan T.W., Cetan Numbers of Branched and Straight-chain Fatty Ester Determined in an Ignition Quality Tester, Fuel, 82 (2003) 971-975
16. Leung L.Y.C., Koo B.C.P. ve Y. Guo, Degradation of biodiesel under different storage conditions, Biosource Technology, 97 (2006) 250-256
17. TSE EN 14214, Otomotiv Yakıtları-Yağ asidi Metil Esterleri (YAME/BİYODİZEL)-Dizel Motorlar için – Gereklere ve deney yöntemleri, ANKARA, Ekim 2005
18. Ulusoy Y., Tekib Y., Kullanılmış yağ asidi metil esterlerinin Türkiye şartlarında dizel motorlu bir araçta kullanımı ve emisyon sonuçları, www20.ulugdag.edu.tr., 24 Nisan 2006
19. www.eie.gov.tr/cevre, Biyodizelin çevresel özellikleri, 24 Nisan 2006
20. Fukuda H., Kondo A. ve Noda H., Biodiesel Fuel Production by Transesterification of oils, Journal of Bioscience and Bioengineering, 92, 5 (2001) 405-416
21. Zhou W. Production of sunflower oil ethyl ester for use as a biodiesel fuel, Master of applied science, University of Toronto, (2000)
22. Marchetti J.M., Miguel V.U. ve Errazu A.F., Possible methods for biodiesel production, Renewable and Sustainable Energy Reviews, XX (2005) 1-12
23. Tüzün C., Organik Kimya, Yedinci Basım, Palme Yayın Dağıtım, Ankara, 1996
24. Saka S., Kusdiana D., Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical ethanol treatment, Biosource Technology, 91 (2004) 289-295
25. Shimada Y., Watanabe Y., Sugihara A. ve Tominaga Y., Enzymatic alcoholysis for biodiesel production and application of the reaction to oil processing, Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic 17 (2002) 133-142
26. Siler-Markovic S., Tomasevic A., Transesterification of sunflower oil in situ, Fuel, 77, 12 (1998) 1389-1391
27. Stavarche C., Vinatoru M., Nishimura R. ve Maeda Y., Fatty acids methyl esters from vegetable oil by means of ultrasonic energy, Ultrasonic Sonochemistry, xxx (2004) xxx-xxx
28. Abreu F. R., Lima D. G., Hamu E., Wolf C., ve Suarez P. A. Z., Utilization of metal complexes as catalyst in the transesterification of Brazilian vegetable oils with different alcohols, Journal of Molecular Catalyst A: Chemical, 209 (2004) 29-33

29. Abreu F.R., Alves M.B., Macedo C.C.S., Zara L.F. ve Suarez A.Z., New multiphase catalytic systems based on tin compound active for vegetable oils transesterification reaction, Journal of Molecular Catalyst A: Chemical, 227 (2005) 263-267
30. Serio M.D., Tesser R., Macedo C. C. S., Zara L. F. ve Suarez A.Z., Synthesis of biodiesel via homogenous Lewis acid catalyst, Journal of Molecular Catalyst A: Chemical, 239 (2005) 111-115
31. Soriano N. U., Migo V. P., ve Matsumura M., Ozonized vegetable oil as pour point depressant for neat biodiesel, Fuel, 85 (2006) 25-31
32. Knothe G., Analytical methods used in the production and fuel quality assessment of biodiesel, American Society of Agricultural Engineers, 44, 2 (2001) 193-200
33. Knothe G., Monitoring a progressing transesterification reaction by fiber optic near infrared spectroscopy with correlation to ¹H NMR spectroscopy, J. Am. Chem. Soc., 77, 5 (2000) 489-493

ÖZGEÇMİŞ

03.12.1980 tarihinde Antalya'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Trabzon'da tamamladı. 1997 yılında Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümüne öğrenim görmeye hak kazandı. 2001 bahar döneminde öğrenim gördüğü üniversiteden mezun oldu. 2002-2003 eğitim-öğretim yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümünde Yüksek Lisans öğrenimine başladı. Yabancı dili İngilizce'dir.