

**ATIK YAĞLARDAN BİYODİZEL ÜRETİMİ
VE KARAKTERİZASYONU**

Müslim YILDIZ

Yüksek Lisans Tezi

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Temine ŞABUDAK

2008

T.C.
NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ATIK YAĞLARDAN BİYODİZEL ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Müslim YILDIZ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Temine ŞABUDAK

TEKİRDAĞ – 2008

Her Hakkı Saklıdır

Yrd. Doç. Dr. Temine ŞABUDAK danışmanlığında, Müslim YILDIZ tarafından hazırlanan bu çalışma 17/09/2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Juri Başkanı : Yrd. Doç. Dr. Temine Şabudak

İmza :

Üye : Prof. Dr. Ömer Zaim

İmza :

Üye : Yrd. Doç. Dr. Füsun Uysal

İmza :

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Orhan DAĞLIOĞLU
Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ATIK YAĞLARDAN BİYODİZEL ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Müslim YILDIZ

Namık Kemal Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Temine Şabudak

Dizel yakıtları birçok alanda kullanılmakta ve ülke ekonomisinde önemli bir yer teşkil etmektedir. Petrolün her geçen gün azalması, petrol krizleri ve çevre bilincinin artması ile yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ilgi artmıştır. Biyodizel dizel motorları için, bitkisel ve hayvansal yağlar gibi yenilenebilir kaynaklardan üretilebilen alternatif bir yakıttır. Avrupa Birliğinin 2003/30/EC direktifi ile 2005 sonunda piyasaya arz edilen fosil yakıtlarına %2 oranında biyoyakıt eklenmesi zorunluluğu getirilmiştir. Biyodizel toksin olmayan, doğada kolay bozulabilir, çevreci bir yakıttır ve geleneksel dizel motorlarında bazı modifikasyonlarla veya modifikasyona gerek kalmadan kullanılabilir. Bu çalışmada, Alternatif Enerji Ve Biyodizel Üreticileri Birliği (ALBİYOBİR) tarafından İstanbul'un çeşitli semtlerindeki McDonalds şubelerinden toplanan atık kızartmalık yağlardan biyodizel üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen biyodizelin TS EN 14214 standardına uygun olup olmadığı 7 farklı analiz yapılarak belirlenmiştir.

Atık yağlardan biyodizel üretimi 3 farklı yöntemle yapılmıştır. Bu yöntemler tek kademeli bazik reaksiyon, çift kademeli bazik reaksiyon ve çift kademeli asit – baz reaksiyonlarıdır. Her bir yöntem ko-solvent (Tetra hidro furan) kullanılarak tekrarlanmıştır. Yapılan çalışma neticesinde, atık yağın FFA (serbest yağ asidi) değerine göre hangi yöntemin daha uygun olduğu ve ko-solvent kullanımının reaksiyon üzerindeki etkisi belirlenmiştir.

Atık yağlardan üretilen biyodizelin saflaştırma işlemi de, 3 farklı yöntem kullanılmıştır. Bu yöntemler sulu yıkama, magnezol ile yıkama ve iyon değiştirici reçine kullanımınıdır. Yapılan çalışma neticesinde magnezol ile yıkama ve iyon değiştirici reçine kullanımının sulu yıkamaya göre daha uygun olduğu anlaşılmıştır.

Anahtar kelimeler: Atık yağ, biyodizel, transesterifikasyon, magnezol, serbest yağ asidi

ABSTRACT

MSc. Thesis

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF BIODIESEL FROM WASTE VEGETABLE OILS

Müslim YILDIZ

Namık Kemal University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Main Science Division of Environmental Engineering

Supervisor : Assist. Prof. Dr. Temine ŞABUDAK

Diesel fuels are used in many areas and take an important place in country's economy. Decreasing of oil day by day, petroleum crises and increasing environmental consciousness cause to the interest in renewable energy sources. Biodiesel, which can be produced from renewable sources such as vegetable oils or animal fats, is an alternative fuel for diesel engines. European Union's 2003/30/EC directive brings a must that 2% biofuel should be added to the fossil fuels on the market at the end of 2005. Biodiesel is non-toxic, biodegradable, environmental friendly fuel and can be used with some or no modifications in traditional diesel engines.

In this study, waste vegetable oils, collected from different McDonalds branches by Alternative Energy And Biodiesel Producers Association (ALBIYOBİR) in Istanbul, were used for production of biodiesel. Produced biodiesel was analysed in 7 criteria to determine the suitability for TS EN 14214 standards.

Biodiesel production from WVO was done in 3 different processes. These are one step basic transesterification, two step basic transesterification and one step acidic esterification followed by one step basic transesterification. Each process was done with co-solvent (tetrahydrofuran) and without co-solvent. Consequently the best process for different FFA value and the effect of co-solvent was determined.

After than, 3 different washing (purification) processes applied to produced biodiesel. These are washing with distilled water, dry washing with magnesol and treating with ion-exchange resin. Purification ability of magnesol and resin seems better than water washing.

Keywords: Waste oil, biodiesel, transesterification, magnesol, free fatty acid.

2008. 64 pages

ÖNSÖZ

Bu çalışmamın her aşamasında değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren hocam Yrd. Doç. Dr. Temine ŞABUDAK'a, teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmalarım sırasında manevi desteklerini hiç eksik etmeyen eşim Gönül YILDIZ'a ve ablam Yrd. Doç. Dr. Fikriye POLAT'a teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımıdaki maddi ve manevi desteklerinden dolayı Biodizel Enerji San. Tic. A.Ş. Yönetim Kuruluna teşekkür ederim.

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1. Transesterifikasyon Reaksiyonu.....	17
Şekil 2.2. Biyodizel Üretim Akış Şeması.....	20
Şekil 2.3. Esterifikasyon Reaksiyonu.....	22
Şekil 3.1. Esterifikasyon ve Transesterifikasyon Reaksiyonu Deney Düzeneği.....	34

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1. Dizel ve Biyodizelin Yakıt Özellikleri.....	11
Tablo 2.2. B20 ve B100 biyodizelin Petrodizel emisyonları ile karşılaştırılması	13
Tablo 3.1. Üretilen biyodizel numunelerinin karakterizasyonu için uygulanacak analizler....	38
Tablo 4.1. Reaksiyon türlerinin ürün verimliliği üzerine etkisi.....	50
Tablo 4.2. Ko-Solvent kullanımının reaksiyon verimine etkisi.....	51
Tablo 4.3. Saflaştırma yöntemleri verimlerinin karşılaştırılması.....	52
Tablo 4.4. TS EN 14214 Standardı Sınır Değerleri ve Deney Yöntemleri.....	54
Tablo 4.5. Tek Kademeli Bazık Reaksiyon Yöntemi İle Üretilen Biyodizelin 3 Farklı Saflaştırma İşlemi İle Elde Edilen Nihai Ürün Analiz Değerleri	55
Tablo 4.6. Çift Kademeli Bazık Reaksiyon Yöntemi İle Üretilen Biyodizelin 3 Farklı Saflaştırma İşlemi İle Elde Edilen Nihai Ürün Analiz Değerleri	56
Tablo 4.7. Çift Kademeli Asit Baz Reaksiyon Yöntemi İle Üretilen Biyodizelin 3 Farklı Saflaştırma İşlemi İle Elde Edilen Nihai Ürün Analiz Değerleri	57

SİMGELER DİZİNİ

Mg / L	: Miligram / mililitre
% w / w	: Ağırlıkça yüzde
rpm	: Dakikadaki devir sayısı
FFA	: Serbest yağ asidi
CO	: Karbonmonoksit
PM	: Partikül madde
HF	: Hidrojen florür
SO _x	: Kükürt oksit
NO _x	: Azot oksit
HCl	: Hidrojen klorür
HC	: Hidrokarbon
PAH	: Poli aromatik hidrokarbon
NPAH	: Nitratlı PAH'lar
EPA	: Environmental Protection Agency (Çevre Koruma Ajansı)
EPDK	: Enerji Piyasası Düzenleme Kurumu
TS EN 14214	: Oto Biyodizel standardı
PİGM	: Petrol İşleri Genel Müdürlüğü
OPEC	: Petrol üreten ülkeler birliği
ALBİYOBİR	: Alternatif Enerji Ve Biyodizel Üreticileri Birliği
THF	: Tetra hidro furan
µmol / L	: Mikromol/litre
cpu	: Kinematik viskozite birimi (sentipoiz)
YAME	: Yağ asidi metil esteri
ppm	: milyonda bir kısım

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ.....	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	iv
TABLO LİSTESİ.....	v
SİMGELER DİZİNİ.....	vi
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1 Biyodizelin Önemi.....	3
2.1.1 Biyodizelin Tarihçesi.....	3
2.1.2 Biyodizelin Tanımı.....	5
2.1.3 Biyodizelin Avantajları.....	6
2.1.4 Dünyada Biyodizel Gelişmeleri.....	8
2.1.5 Türkiyede Biyodizel Gelişmeleri.....	8
2.1.6 Biyodizelin Yakıt Olarak Teknik Özellikleri.....	10
2.1.7 Biyodizelin Çevresel Etkileri Yönüyle Değerlendirilmesi.....	12
2.1.8 Biyodizel İçin Çevre ve Emniyet Bilgileri.....	12
2.1.9 Biyodizel Emisyon Değerleri.....	13
2.2 Atık Bitkisel Yağlar.....	14
2.2.1 Gıdada Kızartma İşlemi.....	14
2.2.2 Kızartma Yağının Kullanım Süresi.....	14
2.2.3 Atık Yağların Çevreye Zararları.....	15
2.2.4 Atık Yağların Geri Kazanımı.....	15
2.3 Biyodizel Üretimi.....	16
2.3.1 Bitkisel Yağlardan Biyodizel Üretimi.....	16
2.3.2 Atık Bitkisel Yağlardan Biyodizel Üretimi.....	21
2.3.3 Literatürde Yer Alan Çalışmalar.....	23
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	32
3.1 Materyaller.....	32
3.1.1 Kullanılan Kimyasallar.....	32
3.1.2 Kullanılan Aletler.....	33
3.1.3 Deney Düzeneği.....	33
3.1.4 Ürün Analizleri.....	38
3.2 Yöntem.....	39
3.2.1 Tek Kademeli Bazık Reaksiyon.....	39
3.2.2 Çift Kademeli Bazık Reaksiyon.....	40
3.2.3 Çift Kademeli Asit – Baz Reaksiyonu.....	41

3.2.4 Ko-Solvent Kullanımı.....	42
3.2.5 Sulu Yıkama İşlemi.....	42
3.2.6 Kuru Yıkama İşlemi.....	43
3.2.7 İyon Değiştirici Reçine ile Saflaştırma.....	43
3.2.8 Ürün Karakterizasyonu.....	44
3.2.8.1 Asit Sayısı Tayini.....	44
3.2.8.2 İyot Sayısı Tayini.....	45
3.2.8.3 Parlama Noktası Tayini.....	46
3.2.8.4 Su Muhtevası Tayini.....	47
3.2.8.5 Kinematik Viskozite Tayini.....	48
3.2.8.6 Yoğunluk Tayini.....	49
3.2.8.7 Ester Muhtevası Tayini.....	49
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	50
4.1 Reaksiyon Türlerinin Verimleri.....	50
4.2 Ko-Solvent Kullanımının reaksiyona Etkileri.....	51
4.3 Saflaştırma İşlemlerinin Verimlilikleri.....	52
4.4 Ürün Karakterizasyonu Değerlendirmesi.....	53
5. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	58
KAYNAKLAR.....	60
ÖZGEÇMİŞ.....	64

1.GİRİŞ

Biyodizel, kolza (kanola), ayçiçek, soya, aspir gibi yağlı tohum bitkilerinden elde edilen yağların veya hayvansal yağların bir katalizör eşliğinde kısa zincirli bir alkol ile (metanol veya etanol) reaksiyonu sonucunda açığa çıkan ve yakıt olarak kullanılan bir üründür. Evsel kızartma atık yağları ve hayvansal atık yağlar da biyodizel hammaddesi olarak kullanılabilir. Biyodizel gliserinin, bitkisel yağdan ayrıldığı transesterifikasyon reaksiyonu ile elde edilir. Bu reaksiyon sonucunda iki ürün üretilir, bunlar yağ asidi metil ester (biyodizel) ve gliserindir.

Biyodizel saf olarak veya her oranda petrol kökenli dizelle karıştırılarak yakıt olarak kullanılabilir. Dizel motorlarda biyodizel kullanılabilir, çünkü havanın önce sıkıştırıldığı, sonra da yakıtın ultra-sıcak, ultra-basınçlı yanma bölümüne püskürtüldüğü sıkıştırma ile başlatma ilkelerine göre çalışır. Yakıt/hava karışımını ateşlemek için bir kıvılcım kullanan benzinli motorların tersine dizel motorlarda sıcak havayı ateşlemek için yakıt kullanılır. Bu basit işlem sayesinde de dizel motorlar kalın yakıtlarla da çalışabilir.

Biyodizel kimyasal olarak dizel yakıtlara benzediği için herhangi bir dizel aracın yakıt deposuna doğrudan biyodizel katılabilir. Bir taşıt yakıtı olarak biyodizel kullanmanın birçok avantajları vardır. Biyodizelde daha az emisyon bulunur, dışa bağımlı olmadan kendi ülke kaynakları ile üretilebilir, motorun performansını etkilemez ve bitkilerden elde edildiği için yenilenebilir bir enerjidir. Bitkiler fotosentez esnasında güneş enerjisinden aldıkları ışık enerjisini besin (kimyasal enerji) olarak depoladıkları için, biyodizel kaynağı aslında güneş enerjisidir denilebilir.

Son yıllarda dünya bitkisel yağ fiyatlarında meydana gelen büyük artışlar, biyodizel üreticilerinin hammadde temininde sıkıntılara girmelerine neden olmuştur. 2007 yılından itibaren bitkisel ham yağ fiyatlarının ham petrol fiyatlarının çok üstüne çıkması, ham yağ kullanarak biyodizel üretimini ekonomik olmaktan çıkarmıştır. Bu nedenle çok daha ucuz hammadde kaynağı olan bitkisel atık yağların toplanarak biyodizel üretiminde kullanılması yaygınlaşmıştır.

Bitkisel atık yağlardan biyodizel üretim prosesi ham veya rafine yağlardan üretim prosesine göre daha karmaşıktır. Bu çalışmada; atık bitkisel yağlardan tek kademeli bazik reaksiyon, iki kademeli bazik reaksiyon ve iki kademeli asit-baz reaksiyonu ile biyodizel üretimi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra her bir reaksiyon ko-solvent (yardımcı çözücü – THF) (tetra hidrofuran) kullanılarak tekrarlanmış ve ko-solventin reaksiyon verimine katkısı incelenmiştir. Üretilen biyodizelin içerisinde bulunabilecek muhtemel kirliliklerin temizlenmesinde su ile yıkama, magnezol ile kuru yıkama ve iyon değiştirici reçine kullanılarak üç farklı yöntemle saflaştırma işlemi uygulanmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1 Biyodizelin Önemi

Çevre kirliliği ve küresel ısınma açısından incelendiğinde biyodizel kullanımında CO emisyonu %50, partikül madde %30 azalmaktadır. Biyodizel kullanımıyla asit yağmurlarının ana nedeni olan egzoz emisyonundaki SO_x ve sülfatlar tamamen ortadan kalkmaktadır. Yine insan sağlığı üzerine önemli bir tehdit olan aldehit bileşikler petrodizele göre %30, yerleşim alanları üzerinde duman oluşumuna neden olan hidrokarbon emisyonları %95 azalmaktadır. Yine aromatik bileşenlerin egzoz emisyonları (PAH, NPAH) azalmaktadır. Biyodizelin petrodizele göre gen mutasyonu üzerindeki etkisi önemli oranda azdır. Biyodizel biyolojik olarak bozunabilir. Biyodizeli oluşturan C16 – C18 metil esterleri doğada hızla parçalanıp bozunur. Biyodizelin suya karışması halinde 28 günde %95 tamamen bozunurken, petrodizelin yalnızca %40'ı bozunabilmekte, kalan % 60'ı ise yıllarca bozunmamaktadır.

Biyodizelin olumsuz bir toksik özelliği bulunmamaktadır. Ağızdan alındığında sofratuzu, biyodizelden 10 kat daha yüksek öldürücü etkiye sahiptir. İnsanlar üzerinde yapılan elle temas testleri biyodizelin ciltte %4'lük sabun çözeltilisinden daha az toksik etkisi olduğunu göstermiştir. Biyodizelin sudaki canlılara karşı herhangi bir toksik etkisi bulunmamaktadır. Buna karşılık, 1 litre ham petrol 1 milyon litre suya toksik etkide bulunur.

Ekonomik önemi açısından incelendiğinde, ham petrol varil fiyatının 135 USD aşması ve uzmanlar tarafından 2008 yıl sonu öngörüsünün 150\$ ile 200\$ arasında olacağı düşünüldüğünde, biyodizelin ekonomik olarak oldukça önemli olduğu aşikârdır. Ayrıca, enerjide dışa bağımlı ülkelerin stratejik olarak kendi ulusal enerji kaynakları oluşturmaları gerekir. Bu noktada en iyi çözümlerden biri, her ülkenin kendi yağ kaynaklarını verimlileştirmek ve biyodizel üretiminde kullanılacak yeni yağ kaynakları üretmektir.

2.1.1 Biyodizelin tarihçesi

Biyo-yakıtların gelişim tarihi teknolojik açıdan çok politik ve ekonomik değişimlere dayanır. Alternatif dizel yakıtı, biyodizel, büyük ilgiyi 1970' lerde yaşanan enerji krizi ile tekrar kazanmıştır. Aslında bitkisel yağların transesterifikasyonu gliserin elde etmek amaçlı

olarak 1800'lerden beri uygulanmaktadır. Organik yağlardan transesterifikasyonla üretilen etil esterler, yani biyodizel, ana amaç gliserin elde etmek olduğundan o günlerde yan ürün olarak alınmıyordu. Bitkisel yağ ve türevlerinin dizel yakıt olarak kullanımı ise 1900'lerde dizel motorun icat edilişi ile başlar. Dizel motorun mucidi olan Rudolf Diesel, 1898 de Paris'de Dünya Sergisinde icadını fıstık yağı ile çalıştırarak tanıtmıştır.

Rudolf Diesel ayrıca bir açıklamasında "Dizel motorlar bitkisel yağlarla çalıştırılabilir ki, bu durum ülkelerin tarımını geliştirmelerine yardımcı olacaktır." demiştir.

Bitkisel yağlar yakıt olarak 1920'lere kadar kullanılmıştır. Bu yıllarda bir tür petrol artığı olan, NO₂ dizel diye adlandırılan dizel yakıtı gündeme gelmiştir ve dizel motorlar bu yakıtı kullanacak biçimde modifiye edilmiştir. Uygun fiyatı, bulunulabilirliği, devlet desteği ile dizel yakıtı olarak petrol dizeli tercih edilmeye başlanmıştır.

İlginç olan bir başka gelişme de, II. Dünya Savaşı sırasında Nazi Almanyası ve müttefikleri araçlarında biyo-yakıtları kullanmışlardır. Bu gelişmeye rağmen biyo-yakıtların kullanımı gelişim gösterememiş, silik kalmıştır.

Biyo-yakıtların ulaşım sektörü için çok önem kazanacağını düşünen tek kişi Rudolf Diesel değildir. Henry Ford' da otomobilleri dizayn ederken 1908 den sonraki modellerinin etanol kullanımına uyumlu olmasını göz önünde tutmuştur.

Rudolf Diesel ve Henry Ford gibi dizel motorlar üreticilerinin yenilenebilir kaynaklardan üretilecek yakıtların geleceğini çok önceden görmelerine rağmen, politik ve ekonomik savaşın arasında sektör gereken ilgiyi zamanında bulamamıştır. 1970'lerde yaşanan iki ekonomik krizden ilki 1973 de OPEC'in dünya petrol durumunu kontrol ederek petrol teminini düşürmesi fiyatların yükselmesiyle yaşanmıştır. 1978'de yaşanan ikinci krizle otomobil alıcıları daha çok dizel araçları tercih etmeye başlamışlardır. 1980'lerde, alternatif yakıt olabilecek bitkisel yağların yüksek viskozite sorununun, yağların katalizörlü reaksiyonuyla metil esterlerine (biyodizele), dönüştürülerek giderildiği görülmüştür. 1980 deki bu gelişmeden sonra teknolojinin hızlı değişimi ile bu alanda da yeni prosesler uygulanmaya başlanmış ve biyodizel ismi telaffuz edilir olmuştur.

Günümüzde yaşanan global iklim değışikliği sorunu, hava ve su kalitesindeki düşüş ve insan sağlığı sorunları yenilenebilir, emisyonlarıyla temiz, çevreci alternatif yakıt biyodizel kullanımını hızla hayata geçirmiştir (ALBİYOBİR, 2008).

Günümüzde ekonomik ve politik yaklaşımlar artık fosil kökenli yakıtlara, alternatif yakıtları destekler yönde değışmiş ve biyodizel tüm dünya ülkelerinde kabul görmüştür.

Ülkemizde de hükümetimiz tarafından yağlı tohumlara verilen destek ve 2004 yılında çıkan kanun ile biyodizelin vergilerden muaf tutulmasıyla desteklenmektedir.

2.1.2 Biyodizelin tanımı

Uzmanlara göre dünyada, yalnızca 41 yıllık petrol, 218 yıllık kömür ve 63 yıllık doğalgaz rezervi kalmıştır; bu nedenle alternatif yakıt türlerine olan gereksinim yadsınamaz bir gerçektir. Biyodizel de, dizele alternatif olarak üretilen bir yakıt türüdür. Kanola, soya, ayçiçeği ve diğer yağlı tohum bitkileri gibi tohumunda yüksek miktarda yağ barındıran bitkilerden elde edilen yağlara veya hayvansal veya evsel atık yağlara, metil alkol katılması sonucunda elde edilen biyodizel, 2005 yılı başından itibaren Avrupa Birliği (AB)' ye üye ülkelerde dizel yakıt içerisinde % 2 oranında karıştırılarak satılması zorunlu hale getirilmiştir. Avrupa Birliği enerji politikalarının belirtildiği "Beyaz Kitap"a göre, biyodizelin motorine karışım oranının 2005 yılında % 5.75'e, 2010 yılında % 10'a ve 2020 yılında % 20'ye çıkartılması hedeflenmiştir.

Dizel ile biyodizel arasındaki en temel farklılık, ilkinin rezervleri giderek azalan bir fosil yakıt olmasına karşılık, ikincinin tarımsal etkinliklerle ve evsel atık yağların geri dönüşümü ile sürekli yenilenebilen bir ürün olma niteliğidir.

Biyodizel, yağlı tohum bitkilerinden elde edilen yağların, hayvansal yağların ve evsel atık yağların bir katalizör eşliğinde kısa zincirli bir alkol (metanol) ile reaksiyonu sonucunda açığa çıkan ve yakıt olarak kullanılan bir üründür. Biyodizel petrol içermez; fakat saf olarak veya her oranda petrol kökenli dizelle karıştırılarak yakıt olarak kullanılabilir. Saf biyodizel ve dizel-biyodizel karışımları herhangi bir dizel motoruna, motor üzerinde herhangi bir modifikasyona gerek kalmadan kullanılabilir.

Biyodizel, dizel ile karışım oranları bazında aşağıdaki gibi adlandırılmaktadır:							
B5	:	%	5	Biyodizel	+	%95	Dizel
B20	:	%	20	Biyodizel	+	%80	Dizel
B50	:	%	50	Biyodizel	+	%50	Dizel
B100	:	%	100	Biyodizel			

Sera gazları içinde büyük bir pay sahibi olan CO₂ dünyanın en önemli çevre sorunu olan küresel ısınmaya neden olmaktadır ve yanma sonucu ortaya çıkan bir emisyondur. Yine yanma sonucu açığa çıkan ve sera gazları arasında yer alan CO₂, SO_x, NO_x emisyonları insan sağlığına da zararlıdır. Ayrıca CO, SO_x emisyonlarının, partikül madde ve yanmamış hidrokarbonların (HC) daha az salındığı kanıtlanmıştır. Biyodizelin NO_x emisyonları dizel yakıtı göre daha fazladır. Emisyon miktarı motorun biyodizel yakıtı uygunluğuna bağlı olarak değişir. Biyodizel kullanıldığında oluşan NO_x emisyonlarının dizel yakıtı kullanıldığında oluşan miktardan %13 oranında daha fazla olduğu testler sonucunda ortaya çıkmıştır. Bununla birlikte biyodizel kükürt içermez. Bu yüzden NO_x kontrol teknolojileri biyodizel yakıtı kullanan sistemlere uygulanabilir. Konvansiyonel dizel yakıtı kükürt içerdiği için NO_x kontrol teknolojilerine uygun değildir. Ozon tabakasına olan olumsuz etkiler, biyodizel kullanımında dizel yakıtı nazaran % 50 daha azdır. Asit yağmurlarına neden olan kükürt bileşenleri biyodizel yakıtlarda yok denecek kadar azdır.

2.1.3 Biyodizelin avantajları

- Mevcut dizel motorlarında değişiklik yapılmadan veya küçük değişikliklerle kullanılabilir.
- Petrol dizelinin depolanma koşullarında depolanabilir,
- Petrol dizeli ile her oranda karıştırılarak veya saf olarak kullanılabilir,
- Küçük işletmelerde mahallî olarak üretimi mümkündür,
- Biyodizel, petrol dizeline oranla daha iyi bir yağlayıcı olduğundan motorun ömrünü uzatır.
- Biyodizel kullanıldığında yakıt tüketimi, otomatik tutuşma, güç çıktısı ve motor gücü performansında dizel yakıtı göre olumsuzluk oluşmaz.
- Biyodizel taşınması ve depolanması güvenli bir yakıttır. Ayrıca yüksek alevlenme noktasına (149 °C) sahiptir. Bu değer petrol dizeli için 125 ° C' dir,
- Bitkisel hammaddelerden (tohumdan) üretimi kırsal kesimde sosyo-ekonomik yapının gelişmesine katkıda bulunur, işsizliğin önemli boyutlara ulaştığı günümüzde yeni iş imkanları doğmasını sağlar,

- Bitkisel üretim yalnızca kırsal nüfusu değil enerji dahil birçok sanayi sektörünü etkilemesi nedeniyle metropollerin ekonomilerine kadar tüm ülke ekonomisini de ilgilendirmektedir. Kırsal üretimin etkinliğinin artırılması, bölgeler arası ve kentlerle kırsal alanlar arasındaki sosyal ve kültürel farklılıkların azalmasını sağlayacaktır.

Kendi öz kaynaklarımızdan elde ettiğimiz petrol dizeli ülkemiz ihtiyacının yok denebilecek kadar küçük bir kısmını karşılamaktadır ve petrol ürünleri üzerindeki verginin yüksek olması sebebiyle üretim maliyetleri her geçen gün artmaktadır.

Bununla birlikte:

- Ülkemiz petrolde ithalat bağımlısıdır,
- Çevresel etki açısından telafisi çok yüksek maliyetlere varan zararlara neden olmaktadır. Tüm gelişmiş ülkelerde petrol dizelinin doğurduğu negatif etkilerin giderilmesi için çalışmalar sürmekte, bunun için de büyük bütçeler ayrılmaktadır.
- Petroldeki sahtecilik ve kaçakçılık devlete milyarlarca dolar zarar vermektedir.
- Çiftçiye ucuz mazot sunulması petrol ithalatçısı konumunda olan ülkemiz açısından son derece zordur. Gerek petrol üzerindeki vergiler, gerekse petrol dizelinin ağırlıklı olarak ticari araçlarda ve enerji elde etmek amacıyla sanayi tesislerinde kullanılmasından dolayı yalnızca çiftçiye ucuz mazot verilmesinin çifte standarda neden olacağı gerekçesiyle ticari araç sahipleri ve sanayi tesislerinin de aynı istekte bulunmalarına bir sebep teşkil edecektir.
- Biyodizel üretimin tamamen yerli olması sebebiyle ithal bağımlılığı ortadan kalkacaktır. Bu enerji aynı zamanda yenilenebilir ve stratejik bir enerji kaynağıdır.
- Biyodizel'in maliyeti mazota oranla yüksektir. Ancak çevresel ve tarımsal avantajları nedeniyle tüm dünyada vergilerden muaf ve teşvik edilen bir ürün konumundadır. Ayrıca tüm katma değer ülkede kalacak ve istihdam, gelir ve tüketim faktörlerindeki çarpan etkisi her katmanda kendini gösterecektir.
- Devletin gelir kaybına uğrayacağı düşüncesi yanlıştır. Yurtiçinde yapılan her yatırım istihdam, iş ve vergi demektir. Bununla birlikte, en ucuz ürünün temin edilebilen ürün olduğu unutulmamalıdır.
- Biyodizel temiz ve homojen bir yakıttır. Çevre kirliliğinin önlenmesi için gelecekte oluşturulacak bütçeler şimdiden temiz enerji kullanımı ile minimuma indirilecektir. Ayrıca, ülkemizin ekosistemini korumak insanlık görevidir.
- Biyodizel temelde mazota rakip değil, alternatiftir. Ülkemizde mazot tüketimi yıllık 15.000.000 ton civarındadır. Bu tüketim miktarının %10-20 arası bir miktar biyodizel olarak üretilebilir. Üretilen ürünler katkı olarak kullanıldığı zaman mevcut dizel yakıtların kalitesini

Avrupa normlarına taşıyacaktır. Fiyat ve nitelik açısından oldukça farklı bir ürün olan biyodizel mazot sahteciliği ve kaçakçılığının önüne geçerek devletimizi kayıptan kurtaracaktır.

2.1.4 Dünyada biyodizel gelişmeleri

“BİYODİZEL” olarak adlandırılan yakıt için ilk patent Belçika’daki Brüksel Üniversitesinden G. Chavanne tarafından 31 Ağustos 1937 tarihinde alınmıştır.

1994 yıllarında yaşanan petrol krizleri alternatif enerji arayışlarını hızlandırmış ve “BİYODİZEL” tekrar gündeme taşınmıştır. Özellikle 2000 yılında Dünyada ham petrol ve ham yağ fiyatlarının kesişmesi, dünyada biyodizeli ön plana çıkarmış ve yatırımlar büyük bir hızla başlamıştır.

Dünyada biyodizelin süratle yükselmesinin sebepleri, fosil yakıtların tükeniyor olması ve bu nedenle petrol fiyatlarının giderek yükselmesi, fosil yakıtların kullanımından doğan büyük çevre zararları ve bunların telafisi için yapılan büyük harcamalar, ülkelerin enerji kaynaklarını çeşitlendirme ve enerjide dışa bağımlılıktan kurtulabilme strateji ve çabaları, savaş ve zorunlu hallerde stratejik yakıt olma özelliği, tarım ürünlerinin sanayiye entegrasyonunu sağlayarak ülkelerin tarımsal kalkınmasını çarpan etkisiyle hızlandırması, motorlar üzerinde sağladığı avantajlar; setan sayısının petrol dizeline göre yüksek oluşu, yağlayıcılık özelliği nedeniyle motorlara yanma ve kullanım açısından sağladığı faydalar, insan sağlığı ve çevreye zararlı bitkisel atık yağları geri kazanarak katma değer yaratması, taşıma ve depolanması itibarıyla dünya standartlarında “Tehlikeli Madde” kapsamında yer almaması, güvenli yakıt kabul edilmesi olarak ifade edilmektedir.

2.1.5 Türkiyede biyodizel gelişmeleri

Biyodizel Türkiye’de mevcut olanaklarla uygulamaya alınabilecek en önemli alternatif yakıt seçeneklerinden biridir. Ülkemizde kara taşımacılığının önemli bölümünde ve deniz taşımacılığında dizel motorlu taşıtlar kullanılmaktadır. Ayrıca, endüstride jeneratörler için önemli miktarda motorin kullanılmaktadır. Petrol tüketimimizin ancak %15’i yerli üretimle sağlanabilmektedir. Petrol ürünleri tüketimi içinde ise, en büyük pay %34 değeri ile motorine

aittir. Biyodizel kullanımı ile petrol tüketiminde ve egzoz gazı kirliliğinde azalma gerçekleşecektir. Biyodizel üretmek ve kullanmak için Türkiye yeterli ve uygun alt yapıya sahiptir. Türkiye biyodizel üretimini gerçekleştirebilecek teknolojiye ve yakıtın kullanımına kolaylıkla uyum sağlayabilir. Çeşitli kapasitelerde biyodizel üretim tesisleri öncelikle kırsal kesimde konuşlandırılarak, tarım makinelerinin, kamyonların yakıtı kullanımı özendirilebilir. Ayrıca egzoz kirliliğinin yoğun olduğu büyük şehirlerde toplu taşımacılıkta biyodizel kullanımı yararlı olacaktır. İlk aşamada motorine, %2-20 değişen oranlarında biyodizel katılarak kullanmak yakıtta kademeli geçişi sağlayacaktır.

Türkiye’de 2000’den beri biyodizele ticari girişimcilerce, medyada ve devlet kurumlarında artan bir ilgi mevcuttur; böylece biyodizel popüler bir konuma ulaşmıştır. T.C. 59. Hükümeti Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanı Dr. M. Hilmi GÜLER biyodizelin Türkiye için önemini anlamış ve bakanlığın öncelikli yeni icraatları arasına koymuştur. Bu kapsamda, EİE bünyesinde “Biyoenjerji Proje Grubu” oluşturulmuş, bu grup, konuya ilişkin olarak “Türkiye 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 Bakanlığı’ndaki gelişmelerin yanı sıra, Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı’nda “Yağlı Tohum Bitkileri İçin Sözleşmeli Tarım Modeli Uygulaması” ve kanola ekiminin artırılması çalışmaları, Sanayi ve Ticaret Bakanlığı’nda da “Yağlı Tohum Bitkilerinin Alternatif Alanlarda Değerlendirilmesi” çalışmaları da sürdürülmektedir. Biyodizele ilişkin yasal çalışmalar PİGM koordinasyonundaki bir kurul bünyesinde geliştirilerek Bakanlar Kurulu’na arz edilmiş ve biyodizel 5015 Sayılı “Petrol Piyasası Kanunu” kapsamında tanımlanmıştır. Bu kanun, 20 Aralık 2003 tarihli 25322 Sayılı T.C. Resmi Gazetesi’nde yayımlanarak yürürlüğe girmiştir. Ardından süregelen yasa çalışmaları, yönetmelikler ve ilgili kararnamelerle biyodizelin enerji sektöründeki tanımı şu şekildedir:

- Biyodizel akaryakıt sektörünün üçüncü motor yakıtıdır; benzin ve motorin için geçerli tüm yasal tanımlar, denetlemeler biyodizel için de geçerlidir.
- Biyodizel ısıtma yakıtı olarak, fuel oil ve kalyak(kalorifer yakıtı) gibi mevcut yakıtlarla aynı yasal düzenlemelerle pazarda yer alır ve denetlenir.
- Biyodizel üreticilerinin EPDK’dan işleme lisansı almaları zorunludur.
- Biyodizel TS standartlarına uygun nitelikte olmalıdır.

- Otobiyodizel için TS EN 14214; Yakıtbiyodizel için TS EN 14213 no'lu TSE standartları geçerlidir.
- TS 3082 (EN 590) standardına uygun olarak, Otobiyodizel, hacmen en çok % 5 oranında motorin ile harmanlanabilir ve bu biyodizel katkılı motorinler, bütün taşıtlarda, mevcut tüm garantiler kapsamında kullanılabilir.
- Biyodizel, ilgili "Bitkisel Atık Yağların Kontrolü Yönetmeliği" gereklerine uygun olarak geri kazanım tesislerinde üretilebilir.
- Biyodizel için 0.72 YTL/Litre ÖTV mevcuttur.
- Yerli tarım ürünlerinden üretilen biyodizel, motorine hacmen %2 oranında katıldığında, eklenen kısmın ÖTV değeri SIFIR'dır.

2.1.6 Biyodizelin yakıt olarak teknik özellikleri

Biyodizelin alevlenme noktası, dizelden daha yüksektir (>130 °C). Bu özellik biyodizelin kullanım, taşınım ve depolanmasında daha güvenli bir yakıt olmasını sağlar.

Biyodizel petrol kaynaklı dizel ile her oranda tam olarak karıştırılabilmektedir. Bu özellik petrol kaynaklı dizelin kalitesini yükseltir. Örneğin yanma sonucu oluşan çevreye zararlı gazların emisyon değerlerini düşürür, motordaki yağlanma derecesini artırır ve motor gücünü azaltan birikintileri çözer.

Biyodizelin setan sayısı, dizelin setan sayısından daha yüksek olduğu için motor daha az vuruntulu çalışmaktadır. Setan sayısı dizel motorlarda yakıtın yanma kalitesi ölçüsü olarak kullanılır. Setan sayısı ne kadar yüksekse yakıtın kendi kendine yanma eğilimi o kadar fazladır. Setan sayısı 100, çok kolay yanan n-heksadekan'ı, setan sayısı 0 (sıfır) ise yavaş (zor) yanan metil-naftalini işaret eder. Modern dizel motorlarda en yararlı çalışma için arzulanan setan sayısı 50'nin biraz üzeridir.

Biyodizel, dizel yakıt kullanan motorlarda herhangi bir teknik değişiklik yapılmadan veya küçük değişiklikler yapılarak kullanılabilir. 1996 yılı öncesinde üretilen bazı araçlarda kullanılan doğal kauçuk malzemesi biyodizel ile uyumlu kullanılamamıştır. Çünkü biyodizel, doğal kauçuktan yapılan hortum ve contaları tahrip etmiştir. Ancak, bu problemler B20 (% 20

biyodizel - % 80 dizel) ve daha düşük oranlı biyodizel/dizel karışımlarında görülmez. Bununla birlikte, biyodizelin çözücü özelliği nedeniyle, araçların yakıt depolarındaki ve borularındaki tortular çözünerek biyodizel içerisine karışmaktadır. Biyodizel içerisine karışan bu kirlilikler araçlardaki yakıt filtresinin tıkanmasına neden olmaktadır. Bu nedenle biyodizel kullanımına başlandığında aracın yakıt filtresinin düzenli kontrol edilmesi ve zaman zaman yeni filtre kullanılması gerekmektedir. Depo ve hatlardaki tortuların tamamı çözünüp temizlene kadar yakıt filtresinin birkaç defa değiştirilmesi gerekecektir. Yakıt filtresinin kaç defa değiştirilmesi araçta bulunan tortu miktarına bağlıdır. Tablo 2.1'de dizel ile biyodizelin yakıt özellikleri karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. Tablo 2.1 değerleri incelendiğinde her iki yakıt arasında büyük farklılıklar olmadığı görülür.

Tablo 2.1. Dizel ve Biyodizelin Yakıt Özellikleri

Yakıt Özellikleri	Birim	Sınır Değeri	Biyodizel	Dizel
		Min-Max		
Kapalı Formül			$C_{19}H_{35,2}O_2$	$C_{12,226}H_{23,29}S_{0,0575}$
Molekül Ağırlığı	g/mol		296	120-320
<u>Alt Isıl Değeri</u>				
Kütlesele	MJ/kg		37,1	42,7
Hacimsel	MJ/L		32,6	35,5
Özgül Ağırlığı 15°C	kg/L	0,875-0,90	0,86-0,90	0,82-0,86
Kinematik Vizkosite (40°C)	mm ² /s	2-4,5	3,5- 5,0	2,5-3,5
Tutuşma Noktası	°C	55-..	>100	>55
Kükürt İçeriği	% Kütlesele	..-0,05	<0.01	<0.05
Tutuşma Katsayısı	Setan Sayısı	49-..	>55	49-55
Kül	% Kütlesele	..-0,01	<0.01	<0.01
Su Miktarı	mg/kg	..-200	<500	<200

2.1.7 Biyodizelin çevresel etkileri yönüyle değerlendirilmesi

Biyodizel, Amerikan Çevre Koruma Ajansı (EPA) Temiz Hava Kanunu Bölüm 211 (b) programı çerçevesinde zararlı emisyonlar ve potansiyel sağlık etkileri açısından tam olarak değerlendirilen ve olumlu görüşlerin ortaya çıktığı tek alternatif enerji kaynağı olarak saptanmıştır. Biyodizel için yapılmış değerlendirme sonuçlarını aşağıdaki gibi sıralanmıştır.

- Toplam kirli hava kütlesi oluşturma potansiyeli motorinden % 50 daha azdır.
- SO₂ emisyonu ve bu emisyonu bağli olarak oluşan asit yağmuru gerçekleşmemektedir.
- CO egzoz emisyonu motorinine göre % 50 daha az oranda tespit edilmiştir.
- Parçacık emisyonu solumanın insan sağlığı açısından zararı bilinmektedir. Biyodizel, motorinine göre % 30 daha az oranda parçacık emisyonu ortaya çıkarmaktadır.
- Azot oksit emisyonu, motor tipine bağli olarak artmakta veya azalmaktadır. Yapılan testlerde azot oksit emisyonunun % 13 oranında arttığı görülmüştür. Ancak, biyodizelde kükürt olmamasından ötürü, motorin için kullanılmayan bazı egzoz emisyonu azaltma teknolojileri biyodizelle rahatlıkla uygulanmakta ve azot oksit emisyonlarının kontrol edilmesi mümkün olmaktadır.

Biyodizel, motorin kullanımından kaynaklanan ve insan sağlığını tehdit eden birçok çevresel faktörü ortadan kaldırmaktadır. Biyodizel emisyonlarında, potansiyel kanser nedeni olan polisilik aromatik hidrokarbon (PAH) ve türevlerinden kaynaklanan emisyonlarda % 80-90 oranlarda azalmalar belirlenmiştir. Bu azalma değeri dikkate alınması gereken bir orandır ve biyodizelin çevre dostu özelliğini pekiştirmektedir.

2.1.8 Biyodizel için çevre ve emniyet bilgileri

Akut Oral Toksite: Biyodizel toksik olmayan bir yakıttır ve sofru tuzundan 10 kat daha az toksiktir.

İnsanlarda Deri İrritasyonları: 24 saat süren insan testinde çok hafif irritasyona sebep olduğu belirlenmiştir. İrritasyon % 4 sabun-su çözeltisinin etkisinden daha az olmuştur.

Akuatik Toksite: 96 saatlik ölümcül konsantrasyon (LC) test sonuçların 1000 mg/L'den büyüktür. Bu seviyelerdeki ölümcül konsantrasyon önemsiz olarak değerlendirilmektedir.

Biyolojik Parçalanabilirlik: Biyodizel, motorinine göre 28 günde 4 kat daha hızlı ve kolay parçalanabilmektedir.

Alevlenme Noktası: Motorininin alevlenme noktası 175 °F iken biyodizel alevlenme noktası 250-300 °F civarındadır. Bu değer taşınım-kullanım ve depolamada emniyet sağlar.

2.1.9 Biyodizel emisyon değerleri

Tablo 2.2’de B100 ve B20 yaşam döngüsü emisyonlarının, motorin emisyonları ile karşılaştırılması verilmektedir. Biyodizel ve motorin- biyodizel karışımı kullanımı ile CO, PM, HF, SO_x, ve CH₄ emisyonlarında azalma, NO_x, HCl ve HC emisyonlarında ise artma görülmektedir (Aydın, 2000).

Tablo 2.2. B20 ve B100 biyodizelin Petrodizel emisyonları ile karşılaştırılması (Aydın, 2000)

Emisyonlar	B20 (%20 biyodizel)	B100 (%100 biyodizel)
CO: Karbonmonoksit	-6.90%	-34.50%
PM: Partikül Madde	-6.48%	-32.41%
HF: Hidroflorik Asit	-3.10%	-15.51%
SO _x : Kükürt Oksitler	-1.61%	-8.03%
CH ₄ : Metan	-0.51%	-2.57%
NO _x : Azot Oksitler	2.67%	13.35%
HCl: Hidroklorik Asit	2.71%	13.54%
HC: Hidrokarbonlar	7.19%	35.96%

HCl ve HF emisyonları motorin ve biyodizel için oldukça düşük seviyede ve kömür emisyonlarından çok daha düşük değerde olup, çevre için asit tehlikesi oluşturmazlar. Biyodizelin HC emisyonu, motorininkinden yüksektir. Bu değer biyodizel üretim süreç aşamalarından (yağlı tohumun ziraati ve işlenmesi) kaynaklanmaktadır. Ancak biyodizel,

motorinden daha düşük HC egzoz gazı emisyonu vermektedir. Egzoz gazı emisyonu yönünden incelendiğinde CO, HC, SO_x, PM emisyonlarının motorinden daha az, NO_x emisyonlarının ise fazla olduğu görülmektedir. NO_x emisyonu katalitik konvertör kullanımı ile azaltılabilir (Aydın, 2000).

2.2 Atık Bitkisel Yağlar

2.2.1 Gıdada kızartma işlemi

Gıda maddelerinin kızartılması, çok uzun zamandan beri yoğun olarak kullanılan ve başlıca amacı özel bir renk, tat, doku ve kabuk oluşturarak gıdanın hızlı pişmesini sağlayan bir yöntemdir.

Kızartma esnasında gıda maddesi ile kızartma yağı arasında aynı anda gerçekleşen ısı ve kütle iletimleri neticesinde hem gıda hem de yağda önemli fiziksel ve kimyasal değişimler meydana gelir. Kızartma yönteminin gıdaların pişirilmesi için ucuz, hızlı ve verimli bir yöntem olması ve gıda yüzeyinde sterilizasyon sağlaması gibi üstünlüklerinin yanı sıra, besleyici değeri açısından da kızartılmış gıdaların diğer yöntemlerle pişirilmiş gıdalara göre bazı üstünlükleri vardır.

Kızartılmış gıdalar ile birlikte tüketilen kızartma yağlarının insan sağlığı üzerinde olumsuz etki yaratmaması için kızartma yağlarının kullanım süresinin, toplam polar madde içeriklerinin çok dikkatli bir şekilde izlenmesi gerekmektedir.

2.2.2 Kızartma yağının kullanım süresi

Kızartma koşullarına göre farklı derecede ve farklı mekanizmalar üzerinden gerçekleşen reaksiyonlar sonunda kızartma yağında yüzlerce farklı yapıda, ancak hepsi polar karakterli bozunma ürünleri oluşmaktadır. Örneğin gıdanın içerdiği suyun neden olduğu yağ hidrolizi sonunda mono ve digliseridler, serbest yağ asitleri oluştururken, havanın ve gıdanın içerdiği oksijen, doymamış yağ asitlerinden, önce hidroperoksitlerin oluşmasına ve bu ara ürünlerinde derhal bozunarak çeşitli ikincil oksidasyon ürünleri ile bunların polimerizasyon ürünlerinin oluşmasına neden olur. Polar madde oranı %25'i geçtiğinde kanserojen etki

başlar, %75'lik oranda ise biyodizel yapımına uygun trigliserit miktarı azalır. Kızartmalık yağların zamanında gıda zincirinden çekilmesi hem insan sağlığının hem de biyodizel yapmaya uygun hammadde kaynağının korunması sonucunu sağlayacaktır.

2.2.3 Atık yağların çevreye zararları

Bilindiği gibi 1 L atık yağ, 1 milyon litre içme suyunu kirletebilmektedir. Kullanılmış bitkisel atık yağlar evsel atık su kirliliğinin %25'ini oluşturmaktadır. Atık yağlar ekotoksik özelliğe sahiptir; bulunduğu ortamı kirletir, ortamda yaşayan canlılara zarar verir.

Atık su kirliliğinin %25 oranında kaynağını, kullanılmış bitkisel ve hayvansal yağlar oluşturmaktadır. Arıtılmayan atık suların içindeki bitkisel ve hayvansal atık yağlar; denizlere, göllere ve akarsulara döküldüğü zaman o suyun kirlenmesi ve sudaki oksijenin azalması sonucu; ortamdaki, başta balıklar olmak üzere diğer canlılar üzerinde büyük tahribata yol açar.

Küçük fırınlarda yakılması, içindeki ağır metal ve klor bileşimleri atık hava ile birlikte atmosfere salınarak havayı kirletir ve insan sağlığına zarar verir. Bu nedenle bu işlem yasaklanmıştır.

Kullanılmış yağlar lavaboya döküldüğü zaman dren sistemine sıvanır, kanalizasyon borusu içindeki atıkların yapışmasına ve zamanla borunun daralmasına neden olur. Kanalizasyona dökülen atık yağlar diğer atıkları tutar ve kanalizasyon sisteminin kullanılmaz hale gelmesine sebep olurlar. Böylece atık su arıtma tesislerine zarar verir ve işletme maliyetini artırır. ABD'de yapılan bir araştırmaya göre lavaboya dökülen atık yağların kanalizasyon sistemlerinin %40 oranında tıkanmasına sebep olduğu bildirilmiştir (Öztürk, M. 2004). Yağ ve gresler, anaerobik parçalanmaya karşı dirençlidirler. Çamur içerisinde bulduklarında, çürütücülerde aşırı köpüklenme olmasına neden olabilir, filtrenin gözeneklerini tıkayabilir ve çamurun arazide gübre olarak kullanılmasını bozabilirler.

2.2.4 Atık yağların geri kazanımı

Atık bitkisel yağlar ekotoksik özelliklerinden dolayı çevreyle uyumlu olarak yönetilmesi gereken atıklar arasında yer almakta ve Çevre ve Orman Bakanlığı'nın 25791

sayılı Bitkisel Atık Yağların Kontrolü Yönetmeliği'nde belirtmiş olduğu şekilde toplanması, geri kazanılması veya bertaraf edilmesi gerekmektedir. Atık bitkisel yağların sabun sanayinde kullanımı Sağlık Bakanlığı tarafından, hayvansal yem katkısı olarak kullanımı da Tarım Ve Köy İşleri Bakanlığı tarafından yasaklanmıştır. Mevcut yasal düzene göre atık yağların tek geri kazanım yeri biyodizeldir. Atık bitkisel yağların biyodizelde kullanılıyor olması yağların ekonomik değeri itibarıyla sağlıksız, yasadışı kullanım alanlarını engellemesi, küresel ısınmaya karşı mücadele aracı olabilmesi gibi çevresel ve ekonomik avantajlara sahiptir. Yılda 250 bin ton atık yağın biyodizele dönüştürülmesi halinde 750 bin ton/yıl karbondioksit salınımı engellenecek, uluslararası karbon piyasasından pay alınacak, yeni istihdam alanları yaratılacak ve 500 milyon Euro değerinde temiz enerji elde edilecektir (Anonim 2008).

Atık yağlar ciddi çevre problemlerine neden olmaktadır. Lokantalar, hazır yemek sanayi, restoranlar, oteller, aş evleri, balık kızartma yerleri ve hastanelerin mutfaklarından çıkan bitkisel yağların lavaboya dökülmesi ile, drenaj sistemine sıvanır, kanalizasyon borusu içindeki atıkların yapışmasına ve zamanla borunun daralmasına neden olur. Kanalizasyona dökülen atık yağlar miknatis gibi diğer atıkları tutarlar. Kanalizasyon sistemi zamanla kullanılmaz hale gelir. Bu yüzden atık yağların biyodizel üretiminde kullanılması maliyeti düşürmekle kalmaz, bunun yanında çevreye olan olumsuz etkisini de azaltmış olur.

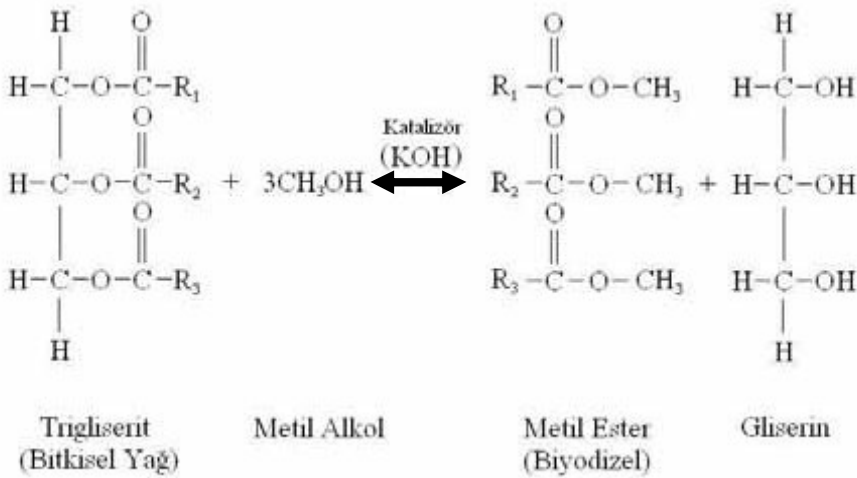
2.3 Biyodizel Üretimi

2.3.1 Bitkisel yağlardan biyodizel üretimi

Biyodizel üretiminde en çok kullanılan yöntem transesterifikasyon yöntemidir. Transesterifikasyon, bir trigliserit molekülünün bir alkol ve katalizör eşliğinde reaksiyona girerek, gliserin ve yağ asidi alkil esterleri üretmesi sürecidir. Biyodizel olarak adlandırılan yağ asidi alkil esterleri bitkisel veya hayvansal yağların transesterifikasyonu ile üretilir. Stokiyometrik bir transesterifikasyon reaksiyonu için alkol ve yağın mol oranı 3:1 olmalıdır. Reaksiyon sonunda 3 mol yağ asidi alkil esterleri (biyodizel) ve 1 mol gliserin üretilir. Kütleli olarak hesaplama yapıldığında, 1 mol yağın yaklaşık 885 gram olduğu kabul edilirse, teorik olarak yaklaşık 97 gram metanol reaksiyona girmektedir. Reaksiyon sonunda, yaklaşık 890 gram biyodizel ve 93 gram gliserin elde edilir. Ürün dönüşümünü arttırmak için alkol molar oranı yükseltilebilir. Örneğin alkol-yağ molar oranı 3:1 iken, ürün dönüşümü %89,7

olurken, alkol miktarı yükseltip molar oran 6:1 olduğunda ise ürün dönüşümü %98,9 olmuştur (Tomasevic ve ark. 2003). Transesterifikasyon işleminde kullanılan alkol ve katalizör, bunların reaksiyondaki kullanım miktarları, reaksiyon zamanına ve ürün dönüşümüne etki etmektedir. Diğer bir parametre de reaksiyon sıcaklığıdır.

Alkol olarak metanol kullanılan bir transesterifikasyon reaksiyon denklemi şekil 1'de görülmektedir. Bitkisel yağların dizel motorlarında kullanılmasına engel olan en büyük nedenlerden biri olan viskozite, transesterifikasyon reaksiyonu sonucu üretilen biyodizel ile birlikte yaklaşık 10 kat azalır. Yoğunluk ise biraz düşer. Bunun yanı sıra molekül ağırlığı, yağın molekül ağırlığının üçte birine iner. Uçuculukta da bir miktar iyileşme meydana gelir. Böylelikle bitkisel yağların özellikleri dizel yakıtına daha da yaklaşmış olur (Hana 1999). Biyodizel üretiminde en yaygın olarak kullanılan alkol metanoldur. Diğer alkollere göre daha iyi sonuç vermesi ve maliyet avantajı, metanolu ön plana çıkarmaktadır. Bunun yanı sıra, etanol, izopropil alkol ve bütül alkol gibi farklı alkoller de kullanılabilir. Ancak farklı alkollerin kullanılmasıyla reaksiyon şartları değişmekte ve biyodizel üretimi zorlaşmaktadır. Fakat motor performansında etkin bir farklılık tespit edilmemiştir (Meher ve ark. 2006). Transesterifikasyon reaksiyonunda reaksiyonun tamlığını ve hızını arttırmak için katalizör kullanılır. En yaygın olarak kullanılan katalizörler potasyum hidroksit (KOH) ve sodyum hidroksittir (NaOH). Bunun yanı sıra, asit katalizör de kullanmak mümkündür. Ancak asit katalizörler, alkali katalizörlere göre transesterifikasyon reaksiyonunda daha yavaştır ve daha fazla alkol gerektirir. Asit katalizörlü bir transesterifikasyon reaksiyonu oda sıcaklığında gerçekleştirilirken, reaksiyon çok yavaş ve ester dönüşümü düşük olarak elde edilmiştir (Van Gerpen 2005).

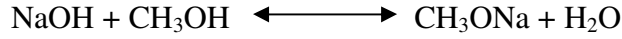


Şekil 2.1. Transesterifikasyon Reaksiyonu

Biyodizel üretimi başlıca 5 işlemde oluşur. Bunlar sırasıyla alkol ve katalizörün karıştırılması, transesterifikasyon reaksiyonu, gliserin ayırma, alkol distilasyonu ve yıkama işlemidir.

Alkol ve katalizörün karıştırılması

Katalizör tipik olarak sodyum hidroksit (kostik soda) veya potasyum hidroksittir. Katalizör standart bir karıştırıcı ve mikser kullanılarak alkol içerisinde çözülür. Çözünme esnasında meydana gelen reaksiyon, aşağıdaki reaksiyon denkleminde gösterilmiştir. Bu işlem sonucunda sodyum / potasyum metoksit (CH_3ONa) oluşur. Metoksit transesterifikasyon reaksiyonunda kullanılan ana hammaddelerden biridir.



Transesterifikasyon reaksiyonu

Alkol/katalizör karışımı, karıştırıcı mikserli kapalı reaktör içerisine doldurulur ve bitkisel yağ ilave edilir. Daha sonra alkol kaybını önlemek amacıyla sistem tamamen atmosfere kapatılır. Reaksiyon 55- 60 °C sıcaklıkta gerçekleştirilir. Önerilen reaksiyon süresi 1 ile 2 saat arasındadır. Reaksiyonun stokiometrik değerine göre 1 mol yağ için 3 mol alkol gerekmektedir. Fakat reaksiyonun verimini artırmak için 1 mol yağ 6 mol alkol ile reaksiyona sokulur.

Gliserin ayırma

Reaksiyon tamamlandıktan sonra iki ana ürün gliserin ve biodizel oluşur. Gliserin

fazının yoğunluğu, biodizel fazınınkinden fazla olduğundan ve biyodizel ile gliserin birbiri içerisinde çözünmediğinden bu iki faz zamanla birbirinden ayrılır. Yaklaşık 10 saat beklendiğinde gliserin ve biyodizel tamamen birbirinden ayrılır. Gliserin fazı çöktürme kabının dibinden kolayca çekilebilir. Gliserin ayırma işleminin daha hızlı yapılması amacıyla santrifüj seperatör kullanılabilir.

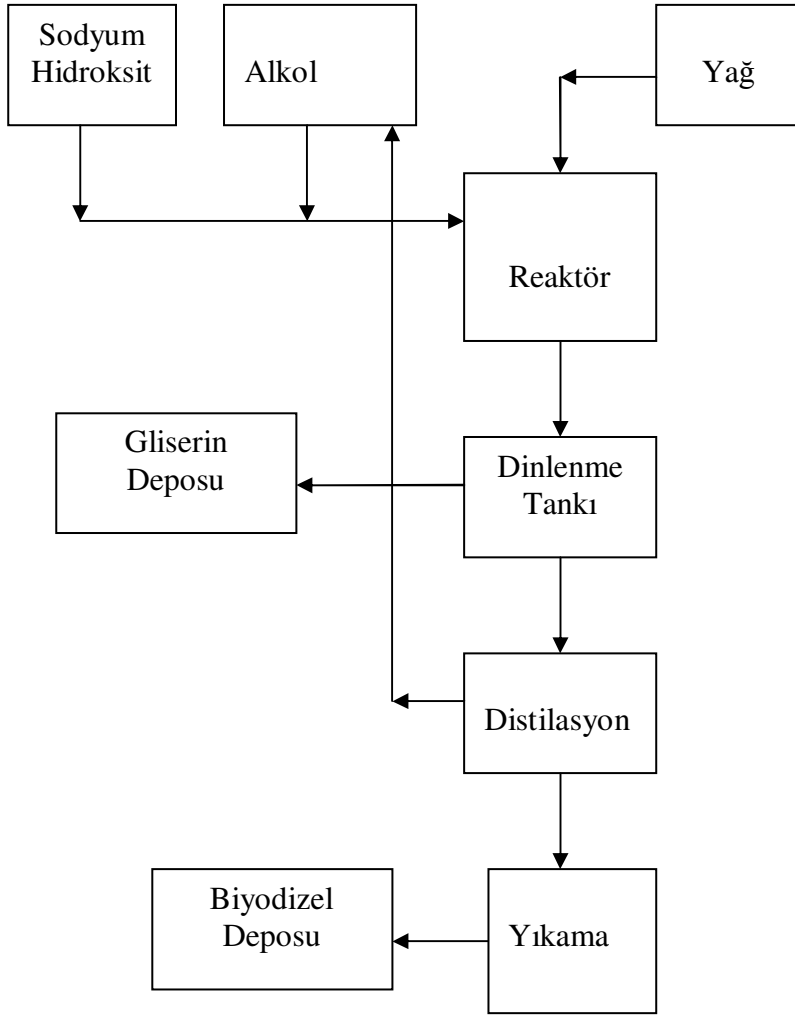
Alkol distilasyonu

Gliserin ve biyodizel fazları ayrıldıktan sonra her bir fazdaki fazla alkol bir flaş buharlaştırma veya distilasyon prosesi ile uzaklaştırılır. Her iki proste de alkol buharı soğutulup yoğunlaştırılarak geri kazanılır ve tekrar kullanılır. Geri kazanımda alkol içerisinde su bulunmadığından emin olunmalıdır.

Saflaştırma işlemi

Alkolü uzaklaştırılan biyodizeli safılaştırmak için yıkama işlemine tabi tutulur. Yıkama işleminde biyodizel içerisinde bulunabilecek safsızlıkların giderilmesi sağlanır. Yıkama işlemi sulu yıkama, kuru yıkama ve iyon değiştirici reçine olmak üzere 3 farklı yöntemle yapılabilir.

Yıkama işlemi su ile yapılmışsa daha sonra kurutma işlemi yapılır. Kuru yıkama veya reçine kullanıldığında kurutmaya gerek yoktur. Yıkama işlemi sonrasında biyodizel kullanıma hazırdır. Şekil 2.2 de biyodizel üretimi akım şeması verilmiştir.



Şekil 2.2. Biyodizel Üretim Akış Şeması

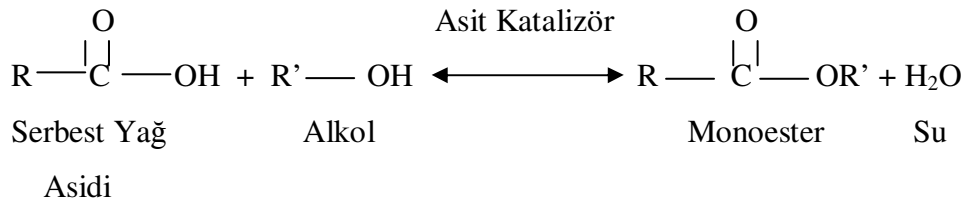
2.3.2 Atık bitkisel yağlardan biyodizel üretimi

Bitkisel yağların kullanım sonunda fiziksel ve kimyasal özellikleri değişebilmektedir. Bu yüzden atık bitkisel yağların, kullanılmamış bitkisel yağlara göre özellikleri farklıdır. Örneğin kızartma anında, yağın sıcaklığının yükselmesiyle birlikte hidroliz, polimerizasyon ve oksidasyon gibi birçok kimyasal reaksiyon meydana gelir. Bu reaksiyonlar sonucu yağın özellikleri değişir. Kızartma yağlarının ısıya maruz kalması ve içine su karışması, trigliseritlerin hidroliz hızını, serbest yağ asidi miktarını, yoğunluğunu, viskozitesini, sabunlaşma değerini artırır, iyodin değerini düşürür. Viskozitenin artması kızartma sırasındaki polimerizasyondan kaynaklanır. Ayrıca polimerizasyon, yüksek molekül ağırlığına sahip bileşiklerin oluşmasına neden olur. (Makareviciene ve Janulis 2003). Bunun yanı sıra iç yağ ve hayvansal yağların doymuşluk oranı çok yüksektir. Bu nedenle, iç yağ ve hayvansal yağların soğuk havalarda kullanılmamış bitkisel yağlara göre soğuk akış özellikleri daha kötü olacaktır.

Ayrıca, atık yağların asit değerleri çok yüksek olabilir. Asit değerinin yüksek olması yakıt hattındaki elemanları olumsuz etkileyecektir. Bitkisel yağların asit değerleri genellikle 1 (mg KOH/g)'in altındadır. Eğer yağın asit değeri 1 (mgKOH/g) ise, serbest yağ asidi miktarı yaklaşık % 0,5'tir. Atık bitkisel yağların kullanım anında özelliklerinin değişmesiyle birlikte serbest yağ asidi miktarı yükselebilir. Yüksek serbest yağ asidi içeren bir yağ, alkali katalizörlerle reaksiyona sokulduğunda sabun oluşumu meydana gelmektedir. Serbest yağ asitleri ester dönüşümünü azaltırken, reaksiyon esnasında oluşan sabun, reaksiyon sonunda ester, gliserin ve yıkama suyunun ayrışmasına engel olur (Encinar ve ark. 2002). Bu yüzden serbest yağ asidi miktarı yüksek olan yağlar doğrudan alkali katalizör ile reaksiyona sokulmaz. Dolayısıyla, atık bitkisel yağlar ile transesterifikasyon reaksiyonuna geçilmeden önce yapılacak işlem, yağın serbest yağ asidi miktarını belirlemek olacaktır. Serbest yağ asidi miktarı %0,5'in üzerinde ise, alkali katalizörler yerine asit katalizörler kullanılmalıdır. Böylelikle serbest yağ asitleri monoesterlere dönüştürülür. Ön iyileştirme olarak adlandırılan bu adımla birlikte, yağın serbest yağ asidi miktarı düşürülmüş olur. Ön iyileştirme reaksiyonu için, alkol ve katalizör miktarı yağın içerdiği serbest yağ asidi miktarına göre belirlenir. Yağın serbest yağ asidi miktarı istenilen değere düşürüldükten sonra transesterifikasyon reaksiyonuna geçilir. Fakat transesterifikasyon reaksiyonunda alkol ve katalizör miktarı reaksiyona girmemiş trigliserit miktarı göz önüne alınarak belirlenir. Asit katalizörler, trigliseritlerin biyodizele dönüşümünde çok yavaş, serbest yağ asitlerinin biyodizele dönüşümünde oldukça hızlı reaksiyon hızına sahiptir. Serbest yağ asidi miktarını düşürmek

için asit katalizör kullanıldığında diğer bir dezavantaj reaksiyon sırasındaki su oluşumudur. Su reaksiyonun tamlığını engelleyecektir (Encinar ve ark. 2005).

Şekil 2.3.'de asit katalizör kullanılan bir ön iyileştirme reaksiyonu görülmektedir. Şekilden de görüleceği gibi serbest yağ asitleri, bir asit katalizör ve alkol eşliğinde reaksiyona sokulur. Reaksiyon sonunda serbest yağ asitleri monoesterlere dönüşürken, bunun yanında su oluşur.



Şekil 2.3. Esterifikasyon Reaksiyonu

Asidik esterifikasyon reaksiyonu hızı, ortamda bulunan su miktarı ile ters orantılıdır. Bunun nedeni, ortamdaki suyun katalizörü inhibe etmesidir. Dolayısıyla asidik reaksiyonda ortamdaki su miktarı dikkatlice takip edilmeli gerekirse ortamdaki suyun kurutulması veya uzaklaştırılması yapılmalıdır.

Bu çalışmada kullanılan atık yağların serbest yağ asidi muhtevası ortalama % 4,6 dır. Serbest yağ asidi miktarının bu kadar yüksek olması, reaksiyon sırasında ortaya çıkan su miktarının da yüksek olduğu anlamına gelmektedir. Yapılan çalışmada, asit reaksiyonu birden fazla basamakta gerçekleştirilmiş olup, her basamak arasında ortamdaki su uzaklaştırılmıştır.

Atık yağlardan biyodizel üretimi başlıca 7 ana işlemde oluşur. Bu işlemler sırasıyla, atık yağ filtrasyonu, kurutma, asidik esterifikasyon, bazik esterifikasyon, gliserin ayırma, metanol distilasyonu ve yıkamadır. Bu işlemler ayrıntılı olarak aşağıda anlatılmıştır.

Atık Yağların Filtrasyonu: bitkisel yağların kullanımı sırasında, yağ içerisinde yemek parçacıkları bulunur. Bunlar pişirilen yemek türüne göre çok farklıdır. Biyodizel üretimine başlamadan önce atık yağ içerisinde bulunan katı pertiküllerin filtrelendirilmesi gerekmektedir. Filtreleme işlemi yapılmadığı takdirde gliserin ve biyodizelin ayrışması zorlaşmaktadır.

Atık Yağların Kurutulması: Yağ içerisinde %1 oranında dahi su bulunması hem asidik reaksiyonda hemde bazik reaksiyonda ciddi sorunlar ortaya çıkarmaktadır. Asidik reaksiyonda ortamda su bulunması asidi inhibe ederek reaksiyon hızını düşürmekte hatta reaksiyonu durdurmaktadır. Bazik reaksiyonada ortamda su bulunması sabunlaşma miktarını artırarak hem verimi düşürmekte hem de gliserinle biyodizelin birbirinden ayrılmasını zorlaştırmaktadır. Bu nedenlerden dolayı atık yağ kurutulmadan reaksiyona başlanmamalıdır. Kurutma işlemi atık yağın 105 – 110 °C sıcaklığa kadar ısıtılması ile yapılır.

Asidik Esterifikasyon, filtrelenmiş ve kurutulmuş olan atık yağın serbest yağ asidi (FFA) muhtevası belirlenir. Serbest yağ asidi muhtevası asit sayısının yarısına eşittir. Örneğin asit sayısı 10 olan yağın FFA değeri %5 tir. FFA değeri kullanılarak esterifikasyon için gereken metanol ve sülfirik asit miktarı hesaplanır. Metanol miktarı 1 kg atık yağ için FFA değerinin 2,25 katı ($\%FFA \times 2,25$ kg), sülfirik asit miktarı FFA değerinin 0,05 katıdır ($\%FFA \times 0,05$ kg) (Van Gerpen ve ark. 2004). Hesaplanan miktarlar kadar yağ, alkol ve asit karıştırılarak 55–60°C sıcaklıkta 1 saat karıştırılır. Daha sonra karışım 1 saat dinlendirilir. Dinlendirme esnasında reaksiyona girmemiş olan alkol karışımın üstte, yağ ve biyodizel kısmı ise altta olmak üzere 2 faz oluşur. Alkol fazı içerisinde asit ve reaksiyon sonucunda oluşan su bulunur. Üst kısımdaki alkol, asit ve su karışımı alınarak yağ ve biyodizel fazından ayrıştırılır. Daha sonra yağ ve biyodizel karışımı olan fazın alt kısmından numune alınıp yeni FFA değeri hesaplanır. Eğer yeni FFA değeri %1 den fazla ise yeni FFA değerine göre tekrar alkol ve asit miktarı belirlenerek tekrar asidik esterifikasyon işlemi uygulanır. Bu işlem FFA değeri %1 in altına düşüne kadar tekrarlanır. FFA değeri %1 in altına düşen atık yağa, “bitkisel yağlardan biyodizel üretimi” kısmında anlatıldığı gibi bazik transesterifikasyon reaksiyonu uygulanır. Reaksiyon tamamlandıktan sonra, gliserin ortamdan ayrılarak, metanol distile edilir ve biyodizele saflaştırma uygulanır (Van, G.J., 2005).

2.3.3 Literatürde yer alan çalışmalar

Çaylı ve Küsefoğlu, (2007) yaptığı bir çalışmada, kullanılmış kızartma yağlarından tek kademeli bazik ve çift kademeli bazik transesterifikasyon reaksiyonları ile oda sıcaklığında biyodizel üretimi gerçekleştirmiştir. Yapılan çalışmada 1000 gr kullanılmış yağ içerisine ilk kademedede 140 ml metanol ve 4.2 g sodyum hidroksit, ikinci kademedede 60 mL metanol ve 1.8 g sodyum hidroksit kullanılmıştır. 25 °C sıcaklıkta yapılan bu çalışmada tek kademeli

reaksiyon sonucunda %86 ve çift kademeli reaksiyon sonucunda %96 reaksiyon verimi sağlamışlardır.

Naik ve arkadaşları, (2006) yaptıkları bir çalışmada Hindistan'da yetişen karanja bitkisinden elde edilen ve uzun süreli depoda bekleme sonucu serbest yağ asidi içeriği yükselmiş olup gıda amaçlı kullanılmayan yağdan biyodizel üretimi gerçekleştirilmiştir. FFA değeri %20 civarında olan bu yağlardan bazik katalizörlü transesterifikasyon reaksiyonu ile biyodizel elde edilmesinin mümkün olmaması nedeniyle asidik ön işlem uygulamışlardır. Yaptıkları çalışmada ilk aşamada yüksek olan FFA değerini düşürmek için % 0.5 H₂SO₄ ve 6:1 mol oranında metanol ile asidik esterifikasyon işlemi yapılmıştır. FFA değeri düştükten sonra bazik transesterifikasyon reaksiyonu ile biyodizel üretimi yapılmıştır. Çalışma neticesinde %97 oranında verim elde etmişlerdir.

Bir başka çalışmada, Özbay ve arkadaşları, (2008) iyon değiştirici reçine kullanılarak atık yağ içerisindeki serbest yağ asitlerinin esterifikasyonu sağlanmıştır. Yapılan çalışmada 4 farklı reçine kullanılmıştır. Bu reçineler Amberlyst-15 (A-15), Amberlyst-35 (A-35), Amberlyst-16 (A-16) ve Dowex HCR-W2 dir. Çalışma 50 °C - 60 °C aralığında yapılmıştır. Çalışma neticesinde FFA değeri yüksek olan atık yağlardan biyodizel üretiminde iyon değiştirici reçinelerin etkin olduğu ve kullanılabileceği sonucuna varmışlardır.

Antolin ve arkadaşları, (2002) yaptıkları çalışmada ayçiçeği yağının esterleştirilmesiyle biyodizel üretimi için optimum reaksiyon şartlarını, stokiyometrik oranın 3 katı metil alkol, katalizör olarak 0,28 % w/w oranında potasyum hidroksit, reaksiyon sıcaklığını 70 °C olarak tespit etmişlerdir. Saflaştırma için ham ester iki defa yıkanmış, ilk yıkamada 5 % w/w oranında fosforikasit (H₃PO₄) çözeltisi, ikinci yıkamada ise saf su kullanmışlardır. Elde edilen ayçiçek yağı metil esterinin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin büyük oranda Avrupa Birliği standartlarına uygun olduğu görülmüştür.

Vincente ve arkadaşları, (2004) ayçiçek yağı metil esteri üretiminde farklı homojen katalizör (sodyum metoksit, potasyum metoksit, sodyum hidroksit ve potasyum hidroksit) sistemlerinin karşılaştırılması üzerinde çalışmışlardır. Bütün reaksiyonları ve sonrasında yapılan işlemleri aynı deney koşullarında yapmışlardır. 65°C sıcaklıkta, 6:1 metil alkol / yağ ve % 1 katalizör oranında yapılan deney sonucunda, sodyum hidroksit ile yaklaşık %100 saflıkta metil ester 30 dakikada, sodyum metoksit ve potasyum hidroksit ile 45 dakikada ve

potasyum metoksit ile de 4 saatte elde etmişlerdir. % 1,5 potasyum hidroksit ile 10 dakikada ve % 1 sodyum hidroksit ile 15 dakikada elde etmişlerdir.

Usta ve arkadaşları, (2004) fındık yağı stoku ve kullanılmış ayçiçek yağı karışımından üretilen biyodizelin, dizel motorda yanmasını incelemişlerdir. Yapılan çalışmada, fındık yağı stoku ve kullanılmış ayçiçek yağı eşit oranlarda karıştırılıp %20 civarında serbest yağ asidi içeren bir karışım elde edilmiştir. Karışım, içerisindeki suyun uzaklaşması için 100 °C sıcaklığa kadar ısıtılmıştır. Daha sonra karışımın içerisine %8 oranında metil alkol eklenip 35°C sıcaklıkta 5 dakika karıştırılmış ve 1 ml %95 saflıkta H₂SO₄ eklenip aynı sıcaklıkta karıştırma işlemi 1 saat sürdürülmüştür. Sonrasında karışım dinlenmeye bırakılmıştır. İkinci aşamada %12 oranında metil alkol içerisinde her bir litre karışım için 3 gr NaOH çözülerek sodyum metoksit oluşturulmuştur. Sodyum metoksit karışıma eklenip 55 °C sıcaklıkta 90 dakika boyunca karıştırılmıştır. Dinlenmeye bırakılan karışımın alt kısmında gliserin tabakası, üst kısmında ise ester tabakasının oluştuğu tespit edilmiştir. Gliserin, karışımdan uzaklaştırıldıktan sonra, karışım saf su ile 3 defa yıkanmıştır. İlk yıkamada her bir litre biyodizel için 2.5 ml fosforik asit kullanılmıştır. Son olarak, ürün içerisindeki suyun uzaklaşması için ürün 100 °C sıcaklığa kadar ısıtılıp kurutulmuştur. Üretilen biyodizelin pH'ı 6,7 olarak ölçülmüştür. Yapılan motor testleri sonucunda; biyodizelin ısıl değerinin dizel yakıtının değerinden daha düşük olmasına rağmen, %5, %10, %15, %17,5 ve %20 biyodizel karışımlarının tork ve güç değerleri tam yük ve kısmi yük şartlarında dizel yakıtı değerlerine göre hafif düzeyde daha yüksek ölçülmüştür. Tam yük şartlarında, karışım yakıtların CO emisyonları dizel yakıtı değerlerine göre düşük devirlerde daha yüksek, buna karşılık yüksek devirlerde ise daha düşük ölçülmüştür. CO₂ emisyonları ise dizel yakıtı değerlerine göre daha yüksek ölçülmüştür. Ayrıca kısmi yüklerde CO ve CO₂ emisyonlarında önemli bir değişim görülmemiştir. Biyodizelin düşük düzeyde kükürt içermesine bağlı olarak SO₂ emisyonlarında büyük ölçüde azalmalar olduğu görülmüştür. NO_x emisyonları yapılan bütün testlerde daha yüksek ölçülmüştür. Gürültü emisyonlarının biyodizel yakıtlar ile yapılan deneylerde daha düşük olduğu belirlenmiştir.

Aydın ve Keskin, (2000) yaptıkları çalışmada, dizel motorlarda bitkisel yağlar ve alkol karışımlarının performans ve emisyonu etkilerini araştırmışlardır. Yapılan çalışmada, pamuk yağı metil esteri, kütleli olarak 100 gr ham pamuk yağı, 20 gr metil alkol ve 5gr sülfürik asit karışımının 65–80 °C sıcaklıkta yaklaşık 2 saat süreyle karıştırılması ile ham metil ester elde edilmiştir. Elde edilen metil ester sodyum bikarbonat çözeltisi ile yıkandıktan sonra distile

edilmiş ve saf pamuk yağı metil esteri elde edilmiştir. Elde edilen pamuk yağı metil esteri %30, %50 ve %70 oranlarında dizel yakıtı ile karıştırılarak motor performans ve emisyon testine tabii tutulmuştur. Tek silindirli direkt püskürtmeli bir dizel motorunda, 1500–3700 rpm arasında tam yük şartlarında deney yakıtları test edilmiştir. Test sonucunda yakıtların tork ve güç değerleri düşük, özgül yakıt tüketimi değerleri ise yüksek ölçülmüş ve buna bağlı olarak, büyük oranda karışım yakıtlarının alt ısıl değerlerinin dizel yakıtına göre daha düşük olmasının neden olduğu tespit edilmiştir. Yüksek karışım oranlarında ise emisyon değerlerinin dizel yakıtına göre bazı devirlerde daha düşük olduğu görülmüştür. Ayrıca kullanılan deney yakıtlarının motor parçaları üzerindeki etkileri deneyden sonra parçalar muayene edilmiş ve anormal bir aşınma saptanmamıştır.

Gürü ve arkadaşları, (2002) tarafından yapılan çalışmada, Mn, Mg, Cu ve Ca metallerinin organik esaslı metal bileşikleri sentezlenmiş ve sentezlenen bileşiklerin çözeltileri dizel yakıtı katkı maddesi olarak test edilmiştir. Reaksiyon, 1000 ml cam reaktörde, damlatma hunisi ve geri soğutucu kullanılarak 180 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen katkı maddesi %2 oranında etanol ile çözülmüştür. Daha sonra dizel yakıtı içerisine katılarak dozlanmıştır. Başta mangan olmak üzere elde edilen katkı maddelerinin tümü dizel yakıtının donma noktasının düşürülmesi üzerinde etkili olmuştur. Mn organik bileşiği için 54,2 µmolMn/L olarak belirlenen optimum doz miktarında dizel yakıtının donma noktasında katkısız dizele göre 12,4 °C'lik bir fark oluştuğu, tutuşma noktasının 3 °C düştüğü, viskozitesinin 5 cpu düştüğü ve setan sayısının da 43,22'den 48,24'e çıktığı tespit edilmiştir. Yapılan motor testlerinde elde edilen egzoz emisyonlarında dizel yakıtı değerlerine göre partikül, CO ve SO₂'de düşme, CO₂ emisyonlarında artış tespit edilmiştir. SO₂ emisyonlarındaki azalma MnSO₄ oluşumuna, partikül emisyonlarındaki azalma ise setan sayısındaki artışla ilişkilendirilmiştir.

Tashtoush ve çalışma grubu, (2004) hayvansal atık yağların, etil ve metil alkol ile biyodizele dönüşümlerinin optimizasyonu ve değerlendirilmesi üzerinde çalışmışlardır. Elde edilen biyodizelin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin, bitkisel yağ esaslı biyodizelin özelliklerine göre dizel yakıtı değerlerine daha yakın olduğu görülmüştür ve elde edilen ürünün iyi bir dizel yakıtı alternatifi olduğu sonucuna varılmıştır. Yapılan çalışmada, reaksiyon sıcaklığı, alkol/yağ molar oranı, alkol cinsi ve katalizör cinsi gibi parametreler incelenerek esterleşme reaksiyon veriminin en yüksek olduğu optimum koşullar belirlenmiştir. Saf etil alkol kullanılan esterleşme reaksiyonu veriminin bütün oranlarda, saf

metil alkol ile yapılan çalışmalardan daha yüksek olduğu ve en iyi verimin %100 alkol fazlalığının olduğu oranlarda elde edildiği gözlenmiştir. Reaksiyon sıcaklığının, esterleşme verimi ve viskozite üzerinde bir etkisinin olmadığı ancak yüksek sıcaklıklardaki reaksiyonlarda maksimum esterleşme için gerekli zamanın azaldığı grlmştir. Hayvansal atık yağların esterleşmesinde optimum sıcaklık 50  C, optimum reaksiyon süresi ise 2 saat olarak belirlenmiştir.

Çanakçı ve Van Gerpen, (2003) tarafında yapılan çalışmada, yüksek oranda serbest yağ asidi içeren yağlardan üretilen biyodizellerin motor performans ve emisyonlarına etkileri araştırılmıştır. Çalışmada, %9 serbest yağ asidi içeren hayvansal yağdan ve soya yağından biyodizel üretilmiştir. Elde edilen yakıt saf halde ve %20 oranında dizel yakıtı ile karıştırılarak, dört silindirli, turboşarjlı bir dizel motorunda test edilmiştir. Her iki biyodizel ile partikül, karbon monoksit ve hidrokarbon emisyonlarında önemli azalmalar olduğu gözlenmiştir. Bunun yanı sıra, azot oksit emisyonları, hayvansal yağ metil esterinin de %11'e kadar, soya yağı metil esterinde ise %13'e kadar artış gösterdiği tespit edilmiştir. Ayrıca yaptıkları çalışmada, yüksek miktarda metanol kullanımında sülfürik asit katalizörünün kullanılması gerektiğini belirtmişlerdir.

Ramadhas ve çalışma grubu, (2005) yüksek serbest yağ asitli kauçuk tohumu yağından biyodizel üretimini çalışmışlardır. Yaptıkları çalışmada, en çok ester dönüşümünün 45 ± 5  C'de olduğunu, elde edilen yakıtın enerji değerinin, dizel yakıtından sadece %14 kadar daha az olduğunu ve viskozitesinin dizel yakıtına yakın olduğunu tespit etmişlerdir. Yaptıkları çalışmalarda, çok miktarda yüksek yağ asidi içeren yağların monoesterlerine dönüştürmek için ilk basamakta, asit katalizli esterleşmenin, serbest yağ asidi bileşimini %2'nin altına dşrldği; ikinci basamakta transesterifikasyon ile ilk basamakta elde edilen ürünleri monoesterlerine ve gliserine dönüştürülen iki basamaklı bir transesterleşme prosesi geliştirmişlerdir. Prosesin dönüşüm etkinliğini en çok etkileyen parametrelerin, molar oran, katalizör miktarı, reaksiyon sıcaklığı ve süresi olduğunu tespit etmişlerdir.

Acaroğlu, (2003) tarafından yapılan çalışmada, bitkisel atık yağdan biyodizel retilimi için önerilen değerleri 1000 ml yağ, 200 ml alkol, ve 3,5 g sodyum hidroksit olarak belirlemiştir.

Kalam ve Masjuki, (2002) yaptıkları çalışmada, hurma yağından elde ettikleri biyodizelin antikorozyon katkısı maddeleri eklenerek dizel motorlarda performans, emisyon ve aşınma-dayanıklılık özelliklerini incelemişlerdir. Çalışma sonucunda, elde edilen biyodizelin motorda yağlayıcılık özelliği olduğu sonucuna varmışlardır.

Altın ve arkadaşları, (2001) ham ayçiçeği, ham soya, ham pamuk ve rafine edilmiş mısırözü yağı esterlerini üreterek motor denemelerini gerçekleştirmişlerdir. Elde ettikleri metil esterlerini, dizel yakıtı ile; güç değişimi, motor momentini, emisyon değerleri bakımından karşılaştırmışlardır. Güç değişiminin dizel yakıtla metil esteri arasında %3 ile %18 aralığında olduğunu, motor momentinin ise dizel yakıt ve metil esterleri arasında %3 ile %10 kadarlık bir fark olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca, dizel yakıtı nazaran daha az zararlı emisyon çıktığını tespit etmişlerdir.

Altıparmak ve çalışma grubu, (2006) yaptıkları çalışmada tall yağı metil ester – dizel yakıtı karışımının dizel motorlarda alternatif yakıt olarak kullanılmasını araştırmışlardır. Tall yağı metil esteri, tall yağı, yağ asidinin metil alkolle optimum koşullar altında reaksiyona sokulmasıyla üretilmiştir. Tall yağı metil esteri – dizel karışımları tam yük altında çalışan direkt enjeksiyonlu dizel motorda test edilmiş ve motor performansı ve egzoz emisyonları üzerine etkileri incelenmiştir. Metil ester – dizel yakıt karışımlarının motor torku %6,1'e, güç çıktısını %5,9'a yükselttiği gözlenmiştir. Ayrıca yeni yakıt karışımının CO emisyonlarını %38,9'a düşürdüğü ve NO_x emisyonlarını %30 artırdığı gözlenmiştir.

Lopez ve arkadaşları, (2005) değişik katı asit ve baz katalizörlerin bitkisel ve hayvansal yağlarda bulunan daha büyük trigliseritler için model bileşik olan triasetinin metanol ile transesterifikasyonundaki kinetiğini ve seçiciliğini incelemişlerdir. Reaksiyon 60 °C'de çeşitli katı ve sıvı asit ve baz katalizörlerle gerçekleştirilmiştir. Katı asit katalizör olarak Amberlyst-15, Nafion NR50, sülfatlanmış zirkon, tungstenlenmiş zirkon ve ETS-10 (H), katı baz katalizör olarak MgO ve ETS-10 (Na, K) kullanılmıştır. Bu katı katalizörler kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlar homojen katalizör olarak NaOH ve H₂SO₄'in kullanıldığı reaksiyonlar karşılaştırılmıştır. Amberlyst-15, Nafion NR50, sülfatlanmış zirkon ve ETS-10 (Na, K) uygun aktiviteler göstermelerinden dolayı alternatif olarak önerilmiştir. Wang ve arkadaşları (2006), Çin restoranlarındaki atık yemek yağların ekonomik ve pratik bir şekilde değerlendirilmesi amacıyla yağ asidi metil esteri olarak da adlandırılan biyodizel sentezinde geleneksel asit ve yeni iki aşamalı kataliz işlemi karşılaştırmalı olarak çalışmışlardır. Asit

katalizli işlemde, atık yemek yağlarını sülfürik asit katalizörlüğünde 95 °C'de metanol ile reaksiyona sokarak, reaksiyon süresi, metanol miktarı ve katalizör miktarının reaksiyon verimi üzerine etkilerini incelemişlerdir. Çift katalizli işlemde ise atık yemek yağlarını ilk aşamada demir sülfat katalizörlüğünde metanol ile karıştırmışlar, ikinci aşamada da, ilk aşama sonunda elde edilen yağ fazını %1 potasyum hidroksit katalizörlüğünde metanol ile karıştırarak yine reaksiyon süresi, metanol miktarı ve katalizör miktarının reaksiyon verimi üzerine etkilerini incelemişlerdir. Asit katalizli işlemde, %20 metanol miktarında 10 saat sürede biyodizel dönüşümünün %90 olduğu; çift katalizli işlemde ise, %10 metanol miktarında 4 saat sürede biyodizel dönüşümünün %97,22 olduğu tespit edilmiştir. Yapılan çalışmada elde edilen biyodizeli, içerisindeki sabunun uzaklaşması için 80 °C'de su ile yıkamışlardır. Çalışma sonunda, iki aşamalı işlemin atık yemek yağlarının biyodizele dönüştürülmesinde kolay ve ekonomik bir metot olduğu sonucuna varılmıştır.

Reyes ve arkadaşları, (2006) somon balığı yağından elde edilen ham biyodizel – dizel karışımı ve rafine edilmiş biyodizel – dizel karışımlarının kullanıldığı motordaki güç performansı ve partikül madde (PM-10) emisyon performansını çalışmışlardır. Yaptıkları çalışmada, oldukça fazla serbest yağ asidi içeren somon balığı yağından biyodizel üretimini iki aşamada gerçekleştirmişlerdir. İlk aşamada, somon balığı yağını sülfürik asit katalizörlüğünde metanol ile 60 °C'de 65 dakika, ikinci aşamada ise sodyum hidroksit katalizörlüğünde 55 °C'de 60 dakika reaksiyona sokmuşlar ve elde edilen biyodizel 70 °C'de 30 dakika ısıtılmıştır. Elde edilen biyodizelin viskozitesi 4,96 cs, erime noktasını -11°C olarak bulunmuştur. Biyodizel rafine edildikten sonra viskozitesi 3,46 cpu, erime noktasını -10,5°C olarak bulunmuştur. Ham ve rafine edilmiş biyodizel, güç ve parçacık emisyonunun ölçülmesi için dizel motorda test edilmiştir. Yapılan testler sonunda, %100 rafine biyodizel kullanıldığında, dizele oranla maksimum güç kaybının %3,5 ve PM-10 emisyonunda yaklaşık %50 azalma olduğu, ham biyodizel veya rafine biyodizel içeren karışımlarda ise güç kaybının daha az olduğu ancak PM-10 emisyonunda daha az azalma olduğu tespit edilmiştir.

Dmytryshyn ve çalışma grubu, (2004) bitkisel yağ kaynaklı esterlerin sentezi ve dizel yakıtına katkı özelliklerinin geliştirilmesi çalışmasını yapmışlardır. Kanola yağı metil esterinin, yakıt ve katkı olarak en iyi seçim olduğunu belirtmişlerdir.

Altıparmak ve arkadaşları, (2004) çalışmalarında ayçiçeği yağı metil esterinin dizel motorlarda alternatif yakıt olarak kullanımını deneysel olarak incelemişlerdir. Ayçiçek yağı

metil esteri, kurulan reaktör düzeneğinde üretilip fiziksel ve kimyasal özellikleri belirlenmiştir. Ayçiçek yağı metil esteri, direkt püskürtmeli tek silindirli deney motorunda herhangi bir değişiklik yapılmadan, tüm yük şartlarında direkt olarak test edilmiştir. Ayçiçek yağı metil esteri ile yapılan çalışmalarda ölçülen tork, güç ve özgül yakıt tüketimi gibi performans değerlerinin dizel yakıtı ile elde edilen değerlere yakın olduğu görülmüştür. Karbon monoksit emisyonları ve ışık absorpsiyon katsayısı değerlerinin dizel yakıtı değerlerine göre daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Egzoz gazlarında SO_x emisyonları tespit edilememiştir.

Keskin ve arkadaşları, (2004) yaptıkları çalışmada üretilen mısır yağı metil esterinin dizel motorlarda alternatif yakıt olarak kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Mısır yağı metil esterinin fiziksel ve kimyasal özellikleri belirlenip, dizel yakıtı değerleri ile karşılaştırılmıştır. Deney yakıtı, tek silindirli direkt püskürtmeli bir dizel motorda, 1800-3200 rpm arasında tam yük testine tabi tutulmuştur. Test esnasında motor performans ve emisyon değerleri ölçülmüştür. Mısır yağı metil esteri ile yapılan çalışmalarda ölçülen tork ve güç değerlerinin dizel yakıtı ile elde edilen değerlere yakın olduğu görülmüştür. Mısır yağı metil esterinin özgül yakıt tüketimi değerleri, genel olarak ısıl değerinin düşük olmasına bağlı olarak azalmıştır. Karbon monoksit ve duman emisyonlarının dizel yakıtı değerlerine göre düşük olduğu tespit edilmiştir. SO_x emisyonlarına ise rastlanmamıştır.

Çaynak (2006), yüksek lisans tezinde zeytinyağı fabrikalarının atığı olan ve bazı yörelerde ısıtma amaçlı olarak doğrudan yakılması çevre kirliliğine yol açan pirina yağından biyodizel üretimini çalışmıştır. Çalışmada, kütlece %30 metanol/yağ oranında, 60±2 °C sıcaklıkta, 60 dakika sürede, NaOH katalizörlüğünde, yağın kütlesine göre %80 verim ile en yüksek verime ulaşılmıştır. Üretilen yakıtın özellikleri incelenerek, dizel yakıtı ile karşılaştırılmıştır. Sentezlenen organik esaslı mangan bileşiğinin katkı maddesi olarak biyodizele, 12 µmol mangan/l biyodizel oranında katılmasıyla, viskozitenin %20,37 azaltılması ve akma noktasının 0°C'den -15 °C'ye düşürülmesi sağlanmıştır.

Yamık (2005), doktora tezinde ham ayçiçeği yağından metil ve etil ester üreterek tek silindirli bir dizel motorunda dizel yakıtı, ayçiçeği yağı metil esteri ve etil esterinin tam yük değişik devir ve sabit devir değişik yük testine tabi tutmuştur. Deneyler sonucunda metil esterinin performans bakımından dizel yakıtına alternatif olabileceği saptanmıştır. Etil esterinin motor gücü ve momentinin ise dizel yakıtına yakın olduğu belirlenmiş buna karşılık özgül

yakıt tüketimlerinin yüksek olduğu gör÷lmüştür. Özellikle özgül enerji tüketimi ve özgül enerji maliyetlerinin etil esterde diğer yakıtlara göre yüksek olduğu hesaplanmıştır.

Çingür ve Yamık (2005), yaptıkları çalışmada, ayçiçeği yağı etil esterini 4 zamanlı, direkt enjeksiyonlu ve tek silindirli bir dizel motorunda kullanarak motor performansını, duman koyuluğunu, avansa bağlı moment değişimini ve ses seviyesini dizel yakıtı ile karşılaştırmalı olarak incelemişlerdir. Elde edilen sonuçlar etil ester yakıtının, dizel yakıtına yakın özellikler gösterdiği ve gelecekte alternatif yakıt olarak kullanılabilceğini göstermiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyaller

3.1.1 Kullanılan kimyasallar

Atık bitkisel yağlar, Alternatif Enerji Ve Biyodizel Üreticileri Birliği (ALBİYOBİR) tarafından İstanbul'un çeşitli semtlerinde faaliyet gösteren McDonalds şubelerinden toplanan yağlardır. Oda sıcaklığında katı halde bulunmaktadır. İçerisinde %1 oranında yabancı madde ve % 7 oranında su bulunmaktadır. Yabancı maddeler kızartma işlemi esnasında yağa karışan gıda maddeleridir. Bitkisel atık yağ ile deneye başlamadan önce, yağ içerisindeki yabancı parçacıklar filtrelenerek (XZF-103 filtre, Zeren Filtre Ltd. Şti.) uzaklaştırılmış, içerisindeki su ısıtılarak uçurulmuştur. Yağ içerisindeki suyun tamamen buharlaştığından emin olabilmek için yağ karıştırıcılı reaktör içerisinde atmosfere açık şekilde 105-110 °C'ye kadar ısıtılıp bu sıcaklıkta 20 dakika boyunca karıştırılmaya devam edilmiştir.

Biyodizel üretiminde kullanılan kimyasal maddeler aşağıda sıralanmıştır.

Metanol ve sodyum Metilat: Biyodizel Enerji San. Tic. A.Ş.'nin Velimeşe Sanayi Bölgesinde kurulu bulunan biyodizel üretim tesisinden temin edilmiştir. Metanol %99,8 saflıktadır. Sodyum Metoksit, % 30'luk çözelti halindedir.

Magnesol: Dallas Group America Magnesol-DSol

İyon Değiştirici Reçine: Purolite PD 206

Tetrahidrofur: Merck

Sülfirik Asit:Merck

Laboratuar analizlerinde kullanılan kimyasallar aşağıda sıralanmıştır.

- 1- Çözücü : Eşit hacimlerde karıştırılmış dietil ether ve %95 lik etanol karışımı (Norateks).
- 2- Potasyum Hidroksit: Etanol içerisinde çözünmüş 0.1 mol/ltd erişimli.(7 gr KOH/ 1 L etanol.) (Norateks)
- 3- Fenolftalein: 10 g/L derişiminde %95 etanol içerisinde çözünmüş halde (Norateks).
- 4- Potasyum İyodür (100 g KI/1 L) (Norateks).
- 5- Nişasta Çözeltisi: 5 gr çözünebilir nişasta 30 mL su içerisinde buda 1000 mL kaynar su içerisinde karıştırılıp 3 dakika boyunca kaynatıldıktan sonra soğumaya bırakılır (Norateks).

- 6- Sodyum Tiyosülfat: 0,1 mol/L derişimde hazırlanmış çözeltili. (çözeltili hazırlandıktan sonra maksimum 7 gün kullanılabilir.) (Norateks F:0.9976)
- 7- Çözücü: eşit hacimlerde karıştırılmış sikloheksan ve glacial asetik asit(Tekkim)
- 8- Wijs Reagent: (İyodin Monoklorid İçeren Asetik Asit) I / Cl = 1.10 + - 0.1 (Norateks)
- 9- Numune Çözücüsü : Heksan(Tekkim) ve Toluen (Tekkim)

3.1.2 Kullanılan aletler

Ürün karakterizasyonu için yapılan deneyler, Biodizel Enerji San. Tic. A.Ş. Velimeşe Biodizel Üretim Tesisindeki kalite kontrol laboratuvarında yapılmıştır. Analizlerde kullanılan cihazlar aşağıda sıralanmıştır.

Gaz Kromatografisi Cihazı (Perkin-Elmer Clarus 500)

Su Tayin Cihazı (Kem Karl-Fischer Moisture Titrator MKC-501)

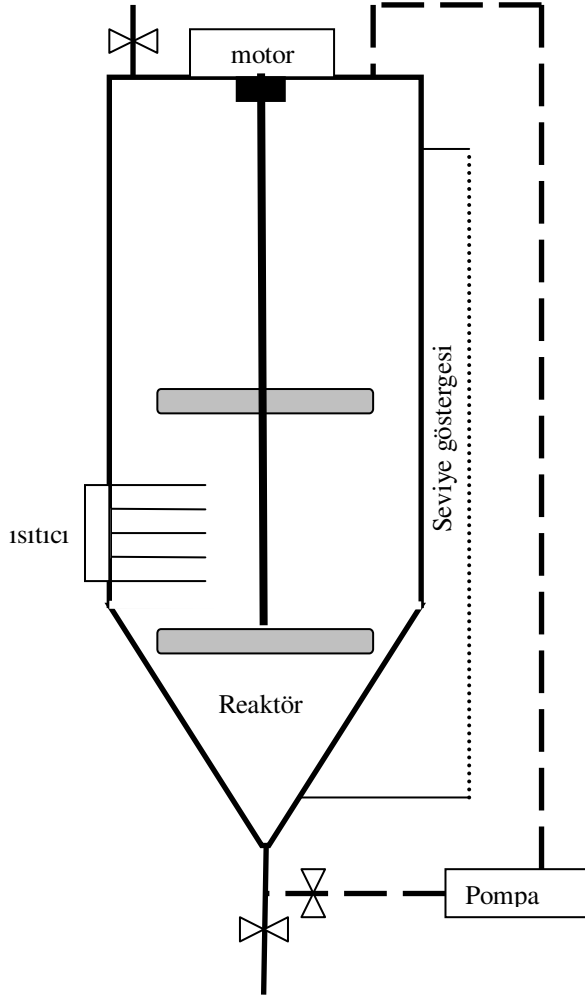
Viskozimetre (Type: USL – ASTM Viscometer)

Parlama Noktası Tayin Cihazı (Petrotest-Closed Cup Tester 30000-0)

Yoğunluk Tayin Cihazı (KEM – DA-130N)

3.1.3 Deney Düzenegi

Deney düzenegi Şekil 3.1.'de, deney düzenegi resimleri, resim 1-8'de verilmiştir. Reaktör 50 L hacminde, taban 8 L lik bölümü konik şeklindedir. %20 güvenlik boşluğu bırakıldığında, güvenli kullanılabilir hacim 40 L dir. İçerisinde 2500 watt gücünde elektrikli rezistans vardır. Rezistans kontrolü panodan yapılmaktadır. Rezistans, 0 - 110 °C sıcaklık aralığında ve 1°C hassasiyetinde kontrol eden termostata bağlıdır. Reaktör içerisinde karışımı sağlayan iki pervaneli karıştırıcı vardır. Karıştırıcı motoru redüktöre bağlıdır. Redüktör karıştırma hızını 1400 devir/dk'dan 56 devir/dk ya düşürmektedir. Ayrıca karışımın daha homojen olması için 0.37 kw gücünde sirkülasyon pompası kullanılmaktadır. Sirkülasyon pompası reaktörün alt kısmından aldığı karışımı reaktörün üstü bölümüne boşaltmaktadır. Reaktör üst kısmında bir adet manometre ve bir adet vana bulunmaktadır. Ayrıca reaktörün yan kısmında 1 adet numune alma vanası ve bir adet metanol asit karışımı tahliye vanası bulunmaktadır.



Şekil 3.1. Esterifikasyon ve Transesterifikasyon Reaksiyonu
Deney Düzenegi



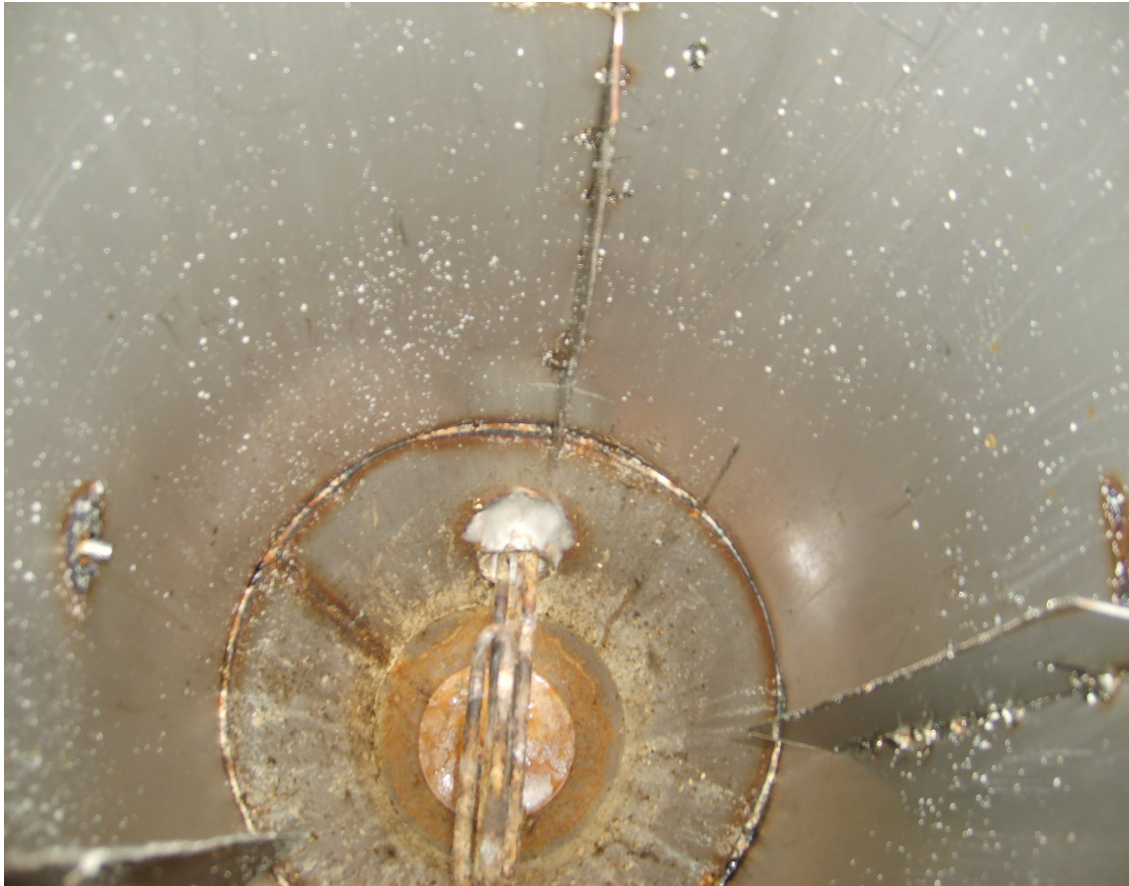
Resim 1: Deney düzeneği



Resim 2: Reaktör



Resim 3: Reaktör iç görünümü



Resim 4: reaktör iç görünümü



Resim 5: Reaktör karıştırma aparatı



Resim 6: Reaktör karıştırma aparatı



Resim 7: Reaktör montajı



Resim 8: Reaktör montajı

3.1.4 Ürün Analizleri

Üretilen biyodizel 7 farklı analize tabi tutularak TS EN 14214 standardına uygunluğu tesbit edilmiştir. Yapılan analizler ve sınır değerleri Tablo 3.1.'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Üretilen biyodizel numunelerinin karakterizasyonu için uygulanacak analizler.

ÖZELLİK	BİRİM	SINIRLAR		DENEY YÖNTEMİ
		EN AZ	EN ÇOK	
Yoğunluk 15 °C	Kg/m ³	860	900	EN ISO 3679
Viskozite 40 °C	mm ² /s	3.50	5.00	EN ISO 3104
Parlama Noktası	°C	120	-	EN ISO 3679
Su Muhtevası	mg/kg	-	500	EN ISO 12937
Asit sayısı	mgKOH/g	-	0.50	EN 14104
İyot Sayısı	gr iyot/100 g	-	120	EN 14111
Ester Muhtevası	% (w/w)	96.5	-	EN 14103

3.2 Yöntem

Yapılan çalışmada biyodizel üretimi için 3 farklı yöntem uygulanmıştır. Bu yöntemler tek kademeli bazik reaksiyon, çift kademeli bazik reaksiyon ve çift kademeli asit-baz reaksiyonudur. Her bir reaksiyon türü ko-solvent olarak THF kullanılarak tekrarlanmış ve THF nin reaksiyon verimi üzerine etkisi belirlenmiştir. Üretilen biyodizelin saflaştırması içinse, sulu yıkama, magnezol ile kuru yıkama ve iyon değiştirici reçine kullanımı olmak üzere 3 farklı işlem yapılmıştır. Saflaştırma işlemleri birbiri ile karşılaştırılarak en uygun saflaştırma yöntemi belirlenmiştir.

3.2.1 Tek kademeli bazik reaksiyon

Rafine veya ham bitkisel yağlar ile serbest yağ asidi içeriği düşük olan atık bitkisel yağlar genelde tek kademeli bazik reaksiyonla üretilir. Bu proseste bitkisel yağ miktarının ağırlık olarak %20 si kadar metil alkol ve % 1-1,5'i kadar sodyum hidroksit/potasyum hidroksit kullanılır (Van Gerpen 2006). Öncelikle sodyum hidroksit ile metil alkol birbirine karıştırılarak sodyum metoksit (CH_3ONa) elde edilir. Bitkisel yağ ve sodyum metoksit birbirine karıştırılarak 55 – 60 °C sıcaklıkta yaklaşık 2 saat karıştırılır (Acaroğlu 2003). 2 saat sonra beklemeye bırakılan karışım yaklaşık 10 saat bekletilir. Oluşan gliserin ve biyodizel birbiri içerisinde çözünmeyen sıvılar olduğundan, yoğunluk farkından dolayı gliserin ile biyodizel birbirinden ayrılır. Reaktörün alt kısmından gliserin alınarak biyodizelden ayrıştırılır. Daha sonra biyodizel içerisinde bulunan metil alkol destilasyon ile uzaklaştırılır. Metil alkolsüz biyodizel su, magnezol ve reçine ile saflaştırılır.

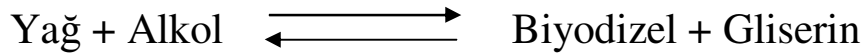
Bu çalışmada, atık yağ önce filtrelendikten (XZF-103 filtre, Zeren Filtre Ltd. Şti.) sonra 110 °C sıcaklığa kadar ısıtılarak kurutulmuştur. Daha sonra atık yağın serbest yağ asidi muhtevası analiz edilmiş ve % 4,6 olarak bulunmuştur. 32 kg atık yağ, 6.4 kg metil alkol ve 640 g % 30 luk sodyum metoksit çözeltisi, 58 °C de 2 saat süreyle karıştırılarak transesterifikasyon reaksiyonuna tabi tutulmuştur. Ancak, reaksiyon sonucunda belirgin biyodizel ve gliserin üretimi gerçekleşmemiştir.

Reaksiyonun gerçekleşmemesinin nedeni, serbest yağ asidi muhtevasının yüksek olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir aynı çalışma serbest yağ asidi muhtevası %2 olan

farklı bir atık yağ ile aynı yöntem kullanılarak tekrarlanmıştır. Reaksiyon sonucunda 24,6 kg ham biyodizel üretilmiştir ve reaksiyon verimi % 76,8 olarak gerçekleşmiştir.

3.2.2 Çift kademeli bazik reaksiyon

Tek kademeli bazik reaksiyonda olduğu gibi, çift kademeli reaksiyonda da metil alkol ve sodyum/potasyum hidroksit kullanılır. Tek kademeli reaksiyonda belirtildiği şekilde hazırlanan sodyum metoksitin %75 lik bölümü birinci kademe reaksiyonunda kullanılır. İlk reaksiyon bittikten sonra yaklaşık 2 saat beklenilerek gliserin ortamdan uzaklaştırılır. Daha sonra metoksi karışımından geriye kalan %25 lik bölümü reaktör içerisine karıştırılarak tekrar 1 saat karıştırılmaya devam edilir. 1 saat sonra beklemeye alınan karışım yaklaşık 10 saat dinlendirilir. Daha sonrasında tek kademeli reaksiyondaki gibi metil alkol uzaklaştırma ve saflaştırma işlemleri uygulanır.



Çift kademeli reaksiyondaki amaç reaksiyonun denge durumunu bozarak ileri reaksiyonu artırmaktır. Yukarıdaki denklemde görüldüğü gibi, biyodizel üretim reaksiyonu çift yönlü denge reaksiyonudur. Yaklaşık %85- 90 reaksiyon verimi oluştuğunda denge oluşmaktadır. Reaksiyon veriminin %96,5 den daha yüksek olması için, denge durumunda sistemden gliserin uzaklaştırılır ve başlangıçta kullanılan alkol aşırı miktarda alınır. Dolayısıyla reaksiyon dengesi ürünler yönüne kaymış olur.

Yapılan bu çalışmada, atık yağ filtrelenip kurutulduktan sonra, 1.kademede 32 kg atık yağ, 4,8 kg metil alkol, 480 g % 30'luk sodyum metoksit çözeltisi, 2. kademedeki 1,6 kg metil alkol, 160 g % 30'luk sodyum metoksit çözeltisi kullanılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı 58 °C ve reaksiyon süresi her iki kademedeki de 1 saat olarak belirlenmiştir.

Serbest yağ asidi içeriği 4.6 olan atık yağ ile yapılan çalışmada tek kademeli çalışmada olduğu gibi net biyodizel üretimi gerçekleşmemiştir. Tek kademeli reaksiyonda olduğu gibi reaksiyonun gerçekleşmemesinin nedeni serbest yağ asidi muhtevasının yüksek olmasından kaynaklandığı düşünülerek aynı çalışma serbest yağ asidi muhtevası %2 olan atık yağ ile

tekrarlanmıştır. Reaksiyon sonucunda 27,2 kg ham biyodizel üretilmiştir. Reaksiyon verimi %85 olarak gerçekleşmiştir.

3.2.3 Çift kademeli asit – baz reaksiyonu

Bitkisel atık yağların ve hayvansal yağların içeriğinde yüksek oranda serbest yağ asidi bulunmaktadır. Serbest yağ asitleri bazik ortamda sabunlaşma reaksiyonlarına neden olmaktadır. Oluşan sabunlar verimin düşmesinin yanı sıra biyodizel ile gliserinin birbirinden ayrışmasını zorlaştırmaktadır. Dolayısıyla biyodizel saflaştırma işlemlerinde de ciddi sorunlar oluşmaktadır. Bu nedenlerden dolayı biyodizel üretiminde sabunlaşma oluşmamasına dikkat edilmelidir. Sabun oluşmasının önlenmesi için yağ içerisindeki serbest yağ asitlerini uzaklaştırılması veya nötralize edilmesi gerekir. Serbest yağ asitlerinin yağdan uzaklaştırılması rafinasyon işlemi ile yapılabilir fakat maliyeti artırmaktadır. Serbest yağ asitlerinin nötralize edilmesi durumunda ise atık soap stok oluşacaktır. Serbest yağ asitlerinin yağdan uzaklaştırılması seçeneği maliyetli ve atık oluşturan bir yöntem olması nedeniyle, bu çalışmada serbest yağ asitlerinden asidik katalizör eşliğinde biyodizel üretimi sağlanmıştır.

Trigliseritlerin asidik reaksiyon ile biyodizele dönüşme reaksiyonu çok yavaştır ve yaklaşık 24 saat ile 48 saat sürmektedir (Van Gerpen ve ark. 2004). Serbest yağ asitlerinin asidik reaksiyonla biyodizele dönüşmesi ise çok hızlıdır. Bu çalışmada yağ içerisinde bulunan serbest yağ asitleri asidik reaksiyonla biyodizele çevrilmiş daha sonra içerisinde serbest yağ asidi bulunmayan yağ, bazik reaksiyonla biyodizele dönüştürülmüştür. Böylece hem reaksiyon süresinin kısalması hemde serbest yağ asitlerinin de biyodizele dönüşümü sağlanmıştır.

Yapılan çalışmada filtrelenmiş ve kurutulmuş ve FFA değeri %4,6 olan 32 kg atık yağ kullanılmıştır. Kullanılan metil alkol miktarı ($\% 4,6 \cdot 2,25 \cdot 32$) ($\% \text{FFA değeri} \cdot 2,25 \cdot \text{yağ miktarı}$) 3,3 kg, kullanılan % 98'lik sülfirik asit miktarı ($\% 4,6 \cdot 0,05 \cdot 32$) ($\% \text{FFA değeri} \cdot 0,05 \cdot \text{yağ miktarı}$) 73 g dir. Reaksiyon sıcaklığı 58 °C ve reaksiyon süresi 1 saattir. Reaksiyon bittikten sonra, 1 saat bekletilen karışımın üst fazında biriken alkol, asit ve su fazı karışımdan uzaklaştırılmıştır. Yağ ve biyodizelden oluşan karışımın alt kısmından numune alınarak yeni FFA değeri analiz edilmiş ve 2.2 olarak hesaplanmıştır. FFA değeri 1 den büyük olduğu için esterifikasyon reaksiyon tekrarlanmıştır. 2. esterifikasyon reaksiyonunda

(%2.2*2.25*32) 1,6 kg metil alkol ve (%2.2*0.05*32) 35 g % 98'lik sülfirik asit kullanılmıştır. 2. esterifikasyon reaksiyonu sonunda FFA değeri 0,7 ye düşmüştür. Metil alkol, su ve asit karışımı olan üst faz ayrıştırıldıktan sonra 6,4 kg metil alkol ve 640 g % 30 luk sodyum metoksit çözeltisi kullanılarak 58 °C de 1 saat bazik reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Bazik reaksiyon sonucunda 28,9 kg biyodizel üretilmiştir. Reaksiyon verimi % 90,3 olarak gerçekleşmiştir.

3.2.4 Ko-solvent kullanımı

Bitkisel yağ ile metil alkol birbiri içerisinde çözünmeyen maddelerdir. Bu nedenle yağ alkol karışımının çok iyi karıştırılması gerekmektedir. Karışımın yeterli olmaması durumunda reaksiyon verimi düşmektedir. Bu sorunun ortadan kaldırılması için alkol ile yağın birbiri içerisinde çözünmesine yardımcı olacak çözücüler kullanılabilir. Bu çözücüler THF (tetra hidrofuran) veya heksan olabilir. Bu çalışmada THF kullanılmıştır. 1 kg yağ için 1 kg THF kullanılmıştır (Boocock 1998). Yapılan çalışma neticesinde THF kullanımının reaksiyon verimine etkisinin çok düşük olduğu anlaşılmıştır. Bunun nedeni, reaktörün hem mekanik karıştırıcılı hemde sirkülasyon pompası olması nedeniyle THF olmadan da yeterince iyi bir karışım sağlandığı düşünülmektedir. Ayrıca ko-solvent kullanıldığında reaktör kapasitesi yarıya düşmekte ve ko-solventin distilasyonu için ekstra enerji sarfiyatı olduğundan dolayı ko-solvent kullanmak yerine karıştırma sisteminin iyileştirilmesi daha uygun ve ekonomik olduğu düşünülmektedir.

3.2.5 Sulu yıkama işlemi

Biyodizel içerisinde bulunabilecek sabun, gliserin, mono-di-tri gliseridlerin ve tuzların uzaklaştırılması için yıkama işlemi yapılmaktadır. Sulu yıkama 50-60 °C sıcaklıkta yumuşak su ile yapılır (Zhang 2003). Biyodizel üzerine püskürtülen su, yoğunluk farkı nedeniyle biyodizel içerisinden geçerek alt bölüme toplanır. Yıkama suyu biyodizel içerisinden geçerken temas ettiği noktadaki sabun, gliserin, mono-di-tri gliseridler ve tuzları kendi bünyesine alarak biyodizelden uzaklaştırır. Yıkama suyu miktarı biyodizel içerisindeki kirlilik miktarına bağlı olmakla beraber, genelde biyodizel miktarına eşit miktarda kullanılır (Zhang ve ark. 2003). Yapılan bu çalışmada yıkama suyu miktarı, yıkama yapılan biyodizel miktarına eşit kullanılmıştır. Yıkama işlemi yapıldıktan sonra yaklaşık 10 saat beklenerek, yıkama suyunun tamamının biyodizel içerisinden ayrılarak dibe çökmesi sağlanır. Dibe çöken su

tahliye edilerek biyodizelden uzaklaştırılır. Yıkanmış biyodizel 110 °C kadar ısıtılarak kurutulur.

Bu çalışma neticesinde, su ile yıkama yapıldığında ortaya çıkan atık suyun deşarj şartlarına uymadığı dolayısıyla arıtma tesisine gönderilmesi gerektiği anlaşılmıştır. Ayrıca yıkama suyunun emülsiyon halde biyodizel içerisinde kaldığı anlaşılmış olup, kurutma yapılmadan kullanılması uygun görülmemiştir. Sonuç olarak sulu yıkama yönteminde atık su oluşması ve kurutma işlemi için enerji sarfiyatının yüksek olması nedeniyle tavsiye edilmemiştir.

3.2.6 Kuru yıkama işlemi

Biyodizel içerisindeki kirletici maddelerin su ile uzaklaştırılması yerine, sentetik bir adsorban olan magnezol ile uzaklaştırılması işlemine kuru yıkama denir. Gliserinden ayrıştırılmış ve metil alkolü uzaklaştırılmış biyodizel içerisine beyaz toz halde bulunan magnezol katılarak yaklaşık 1 saat karıştırılır. Üretici firma kullanılacak magnezol miktarı biyodizel miktarının %1 kadar ve karıştırma sıcaklığının 70- 80 °C olmasını önermektedir. 1 saat karışım tamamlandıktan sonra biyodizel filtre edilerek içerisindeki magnezol alınır. Magnezolden arındırılmış biyodizel kullanıma hazırdır.

Magnezol kullanımındaki tek olumsuzluk, kullanılan magnezolün bertaraf edilmesidir. Atık magnezol TUBİTAK tarafından tehlikeli atık olarak kategorize edildiği için, sadece lisanslı bertaraf tesislerinde imha edilebilir. Bu nedenle ekstra bertaraf maliyeti ortaya çıkmaktadır.

3.2.7 İyon değiştirici reçine ile saflaştırma

Sulu yıkama veya kuru yıkama yerine son yıllarda daha yaygın olarak iyon değiştirici reçine kullanılmaya başlanmıştır. Alkolü uzaklaştırılmış biyodizel iyon değiştirici reçine içerisinden geçirilerek, biyodizel içerisindeki safsızlıkların reğineye geçerek biyodizelden uzaklaştırılması sağlanır. Bu alışmada Purolite firmasının PD 206 kodlu reğinesi kullanılmıştır. Reçine kolonu içerisinden geçen biyodizel debisi kolon içerisindeki reçine miktarına bağlıdır. Üretici firma 1 saatte reçine miktarının 1,5 katı biyodizelin reçine içerisinden geçirilmesi durumunda en iyi verimin sağlandığını belirtmektedir. Reçine

içerisinden geçirilen biyodizel sıcaklığı için 150°C'yi geçmemek şartıyla, herhangi bir sınırlandırma getirilmemiştir.

Reçine içerisinden belirli bir süre biyodizel geçtiğinde reçine dolmakta ve işlevsiz hale gelmektedir. Reçinenin dolup-dolmadığını anlamak için, reçineden geçen biyodizelin kalitesine bakılarak karar verilir. Eğer reçineden geçen biyodizel bulanık bir görünümde ise reçinenin dolduğu anlaşılır. Bu durumda reçine içerisinden, reçine miktarının 2-3 katı kadar metil alkol geçirilerek rejenerasyon yapılır. Reçine içerisinden metil alkol geçirilmesi sırasında reçine içerisine yabancı maddeler alkol içerisine geçerek reçineden ayrılır. Bu sayede reçine defalarca kullanılabilir. Ayrıca rejenerasyonda kullanılan metil alkol transesterifikasyon reaksiyonu sonucunda geri kazanılan metil alkoldür. Dolayısıyla ekonomik getirisi söz konusudur.

Bu çalışmada reçine kullanımının biyodizel saflaştırmada oldukça başarılı olduğu görülmüştür. Reçine kullanımında herhangi bir atık oluşmaması ve ilave maliyet gerektirmediği için bu çalışma neticesinde en uygun saflaştırma yöntemi olarak reçine kullanımı önerilmiştir.

3.2.8 Ürün karakterizasyonu

Üretilen biyodizel TS EN 14214 standardına uygunluğunun belirlenmesi için 7 farklı analiz yapılmıştır. Bu analizler asit sayısı tayini, iyot sayısı tayini, parlama noktası tayini, su muhtevası tayini, kinematik viskozite tayini, yoğunluk tayini ve ester muhtevası tayinidir.



Resim 9: Deney düzeneği

3.2.8.1 Asit sayısı tayini

Deney Yöntemi: TS EN 14104

Deney Adı: Yağ Asidi Metil Esterleri - Asit Sayısı Tayini

Gereken Kimyasal Maddeler

1. Çözücü : Eşit hacimlerde karıştırılmış Dietil eter ve %95 lik Etanol karışımı.
2. Potasyum Hidroksit: Etanol içerisinde çözülmüş 0.1 mol/L derişimli.(5,6 gr KOH/ 1 L etanol.)
3. Fenolftaleyn: 10 g/L derişiminde %95 Etanol içerisinde çözülmüş halde.

Deneyin Yapılışı, 250 mL'lik erlen içerisinde 100 ml çözücü koyup birkaç damla fenolftalein ilave edilip potasyum hidroksit ile titre edilir. Kırmızı renk oluşana kadar titrasyon devam edilir. Daha sonra titre edilmiş çözücü içerisinde yaklaşık 20 g biyodizel ilave edilip homojen bir karışım sağlayana kadar karıştırılır. Oluşan homojen karışım tekrar potasyum hidroksit ile titrasyona tabi tutulur. Titrasyonda harcanan çözücü hacmi kaydedilir. Asit sayısının belirlenmesi için aşağıdaki denklemdeki veriler yerine konularak hesaplama yapılır.

Hesaplama:

$$\frac{56.1 \times C \times V}{M} = \text{mg KOH /g YAME}$$

C : Potasyum hidroksit konsantrasyonu, (mol/L)

V : Titrasyonda harcanan potasyum hidroksit hacmi, (mL)

M : Numune ağırlığı. (g)

(KOH = 56.1 g/mol)

3.2.8.2 İyot sayısı tayini

Deney Yöntemi: TS EN 14111

Deney Adı: Yağ Asidi Metil Esterleri (Yame)- İyot Değeri Tayini

Gereken Kimyasal Maddeler:

- 1- Potasyum İyodür (100 g KI/L)
- 2- Nişasta Çözeltisi: 5 g çözünebilir nişasta 30 mL su içerisinde karıştırılıp, 1000 mL kaynar su içerisinde karıştırılıp 3 dakika boyunca kaynatıldıktan sonra soğumaya bırakılır.
- 3- Sodyum Tiyosülfat: 0,1 mol/L derişimde hazırlanmış çözelti. (Çözelti hazırlandıktan sonra maksimum 7 gün kullanılabilir.)

- 4- Çözücü: Eşit hacimlerde karıştırılmış sikloheksan ve Glasiyal Asetik Asit
- 5- Wijs Reagent: (İyodin Monoklorid içeren asetik asit) I / Cl = 1.10 + - 0.1

Deneyin Yapılışı; 500mL'lik erlen içerisine, hassas terazide (tartım hassasiyeti 0.001g) tartılarak 0.13 - 0.15 g biyodizel numunesi alınır. Numune üzerine 20 mL çözücü ilave edilip karıştırılır. Daha sonra 25 mL wijs reaktifi pipetle ölçülerek erlen içerisine ilave edilir. Karışım homojen hale gelene kadar karıştırılır. Oluşan homojen karışım 1 saat boyunca karanlık odada bekletilir. Bu esnada blank çözelti hazırlanır. Blank çözelti 500 mL'lik erlen içerisine 20 mL çözücü ve 25 mL wijs reaktifi katılıp homojen olacak şekilde karıştırılarak hazırlanır. Blank çözelti içerisinde biyodizel numunesi bulunmaz. Hazırlanan blank çözelti de 1 saat boyunca karanlık odada bekletilir. 1 saat sonrasında her iki erlen içerisine de 20 mL potasyum iyodür ve 150 mL saf su ilave edilip sarı renk kaybolana kadar sodyum tiyosülfat ile titrasyon yapılır. Sarı renk kaybolduktan sonra, birkaç damla nişasta çözeltisi katılıp mavi renk kaybolana kadar titrasyona devam edilir. Her bir erlen için harcanan sodyum tiyosülfat hacimleri not edilip aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplama yapılır.

Hesaplama;

$$\frac{12,69 \times C \times (V_1 - V_2)}{M} \text{ — g iyodin / 100 g YAME}$$

C : sodyum tiyosülfat konsantrasyonu,(mol/L)

V₁: Blank titrasyonunda harcanan sodyum tiyosülfat hacmi; (mL)

V₂: Numune titrasyonunda harcanan sodyum tiyosülfat hacmi, (mL)

M : Numune ağırlığı. (g)

3.2.8.3 Parlama Noktası Tayini

Deney Yöntemi: TS EN ISO 3679

Deney Adı: Petrol Ürünleri- Parlama Noktası Tayini- Kapalı Kap Metodu

Deneyin Yapılışı; Parlama noktası tayini için



Resim 10: Parlama noktası tayini cihazı

Petrotest marka cihaz kullanılmaktadır. Cihaz on/off butonuna basılarak açılır. Sıcaklık 120 °C ye ayarlanır. Sıcaklık 120 °C ye ulaştığında 2 mL biyodizel numunesi şırınga ile alınıp cihaz içerisine boşaltılır. Cihaz üzerindeki zaman tuşuna basılarak süre başlatılır. Süre bitmesine 5-10 saniye kala gazı açılıp çakmak yardımı ile alev ucu alevlendirilir. Süre bitiminde alev ucu numune üzerine bir kez temas ettirilip çekilir. Eğer parlama olmuşsa ekranda “FLASH” yazısı gözükecektir. Eğer parlama olmamışsa sıcaklık 10 °C arttırılarak deney tekrarlanır. Her denemede bir önceki numune hazneden temizlenerek yeni numune kullanılır. Parlama olan nokta belirlendikten sonra sıcaklık 1 er derece düşürülerek tekrarlanıp gerçek parlama noktası bulunur.

3.2.8.4 Su Muhtevası Tayini

Deney Yöntemi: TS 6147 - EN ISO 12937

Deney Adı: Petrol Ürünleri - Su Tayini - Kulometrik Karl Fischer Titrasyon Metodu

Deneyin Yapılışı; Kem marka Karl-Fischer Moisture Titrator MKC-50 açılır. Ekranda “Pre. Titr.” yazısı görüldüğünde cihaz üzerindeki “Pre. Titr.” düğmesine basılarak ön titrasyon başlatılır. Cihaz bu esnada çalışmaya başlayacak ve cihaz içerisinde bulunan çözelti içerisindeki suyu titre ederek yok edecektir. Ön titrasyon işlemi bittiğinde cihaz ekranında “ready” yazısı görünecektir. Bir süre daha beklendiğinde ekranda “stable” yazısı çıkacaktır. Ekranda “stable” yazısı çıktığında deneye başlanır. “Enter” tuşuna basıldığında ekranda “sample in” yazısı görünecektir. Uzun iğneli ve yaklaşık 2 mL’lik şırınga yardımı ile yaklaşık 2 mL biyodizel numunesi alınır. Hassas terazide (tartım hassasiyeti 0.001g) şırınga ağırlığı tartılarak tartım 1 olarak kaydedilir. Daha sonra şırınga içerisindeki numunenin



Resim 11: Su tayin cihazı

yaklaşık 1 mL kadarı cihaz içerisine boşaltılır. Numune boşaltma işlemi bitince “start” tuşuna basılır. Cihaz titrasyona başlayacaktır. Titrasyon bittiğinde cihaz ekranında “W1” yazısı gözükecektir. “W1” yazısı gözüktüğünde tartım 1 değeri cihaza

girilip enter tuşuna basılır. Ekranda “W2” yazısı görüldüğünde şırınga yerinden çıkartılıp tekrar tartılır ve tartım değeri cihaza girilip enter tuşuna basılır. Ekranda numune içerisindeki su muhtevası ppm cinsinden okunur.

3.2.8.5 Kinematik Viskozite Tayini

Deney Yöntemi: TS 14104 – EN ISO 3104

Deney Adı: Petrol Ürünleri- Kinematik Viskozite Tayini

Gereken Kimyasal Maddeler:

- 1- Numune Çözücüsü : Hekzan (Merck)
- 2- Kurutma Çözücüsü : Toluen (Merck)
- 3- Saf Su



Resim 12: Viskozite tayin cihazı

Deneyin Yapılışı : Sıcak su banyosu saf su ile doldurulur. Yaklaşık 20 ml numune kapiler tüp içerisine doldurulur. Sıcaklık 40 °C ayarlanır. Sıcaklık 40 °C ye ulaştıktan sonra capiler içerisindeki numune puar ile üst menüsküs çizgisini geçene kadar çekilir. Bu işlem sırasında kapilerin en ince tüpü parmak ile kapatılır. Daha sonra puar çıkartılıp numunenin akması sağlanır. Akan numunenin üst menüsküs üzerindeki iki çizgi arasından geçme süresi kronometre ile ölçülüp kaydedilir. Daha sonra aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplama yapılır. Kapiler tüp içerisindeki numune boşaltılıp önce hekzan ile , daha sonra toluen ile temizlenir.

Hesaplama:

$$V = C \times T$$

C : Viskozimetre kalibrasyon sabiti.(mm²/sn²)

V : Kinematik viskozite (mm²/sn)

T : Akış süresi (sn)

3.2.8.6 Yoğunluk Tayini

Deney Yöntemi: TS 1013 – EN ISO 3675- TS EN ISO 12185

Deney Adı: Petrol Ürünleri- Yoğunluk Tayini

Deneyin Yapılışı: Cihaz on/off butonuna basılarak açılır. Cihaz içerisinde hava kabarcığı kalmayana kadar numune alınır. Cihaz ekranında okunan değer numunenin g/mL cinsinden yoğunluk değeridir. Bu değer numune sıcaklığından bağımsız olarak 15 °C de ki yoğunluk değeridir. Cihaz içerisindeki numune boşaltılıp saf su ile temizlenir. Cihaz içerisinde kalan su kalıntısı kurutulur.



Resim 13: Yoğunluk tayin cihazı

3.2.8.7 Ester Muhtevası Tayini

Deneyde gaz kromatografisi cihazı kullanılmaktadır. Perkin Elmer marka Clarus 500 model Gaz Kromatografisi Cihazı kullanılarak numune içerisindeki metil ester muhtevası belirlenmektedir. Cihaza bağlı olan taşıyıcı gazların vanası açılır. Taşıyıcı gazların basıncı regülatör yardımı ile helyum ve kuru hava basıncı 5 bar, hidrojen basıncı 4,5 bar olarak ayarlanır. Cihaz açılıp, bilgisayarda bulunan cihaz programı çalıştırılır. Programda yame yöntemi seçilerek analiz yapılır. Deney sonucunda Çıkan grafikteki her bir pik alanı hesaplanmış olarak çıkmaktadır. Grafikteki pik alanları kullanılarak metilester yüzdesi hesaplanır.



Resim 14: Gaz Kromatografisi Cihazı

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1 Reaksiyon Türlerinin Verimleri

Yapılan çalışma neticesinde tek kademeli bazik reaksiyon, çift kademeli bazik reaksiyon ve çift kademeli asit – baz reaksiyonlarının biyodizel üretiminde verimlilik üzerine etkileri incelenmiş ve elden edilen veriler tablo 4.1.'de verilmiştir.

Tablo 4.1. Reaksiyon türlerinin ürün verimliliği üzerine etkisi

Reaksiyon Türü	FFA Değeri	Verim (%)
Tek Kademeli	2	76,8
Bazik Reaksiyon	4,6	0
Çift Kademeli	2	85
Bazik Reaksiyon	4,6	0
Çift Kademeli		
Asit-Baz Reaksiyonu	4,6	90,3

Yapılan çalışmada FFA değeri 4,6 olan atık yağlardan tek kademeli ve çift kademeli bazik reaksiyon yöntemi ile biyodizel üretimi gerçekleştirilememiştir. Çift kademeli asit baz reaksiyonu ile FFA değeri 4,6 olan atık yağdan, 2 kademe asit ve 1 kademe bazik reaksiyon sonucunda % 90,3 verim elde edilmiştir.

Bazik reaksiyon ile belirgin bir biyodizel üretimi gerçekleştirilemediği için, atık yağ içerisine kullanılmamış rafine yağ katılarak FFA değeri 2 olan karışım elde edilmiş ve bu karışımdan tek kademeli ve çift kademeli bazik reaksiyon yöntemleri ile biyodizel üretilmiştir. Tek kademeli bazik reaksiyonda % 76,8 olan reaksiyon verimi, çift kademeli bazik reaksiyonda % 85'e yükselmiştir.

Tek kademeli bazik reaksiyonda yıkama işlemi sonrasında %76,8 olan metil ester içeriği %84,9'a, çift kademeli bazik reaksiyon %85 olan metil ester içeriği ise %92.3'e yükselmiştir. FFA değeri 4.6 olan atık yağdan çift kademeli asit baz reaksiyonunda yıkama işleminden sonra verim % 90.3'ten % 97.2'ye yükselmiştir.

TS EN 14214 standardına göre biyodizel içerisinde bulunması gereken metil ester içeriğinin minimum %96,5 olması gerektiği düşünülürse FFA değeri 2 den yüksek olan

yağlarda direk bazik reaksiyon uygulayarak standarda uygunluğu sağlamak mümkün gözükmemektedir. Çift kademeli asit baz reaksiyonu neticesinde sağlanan %90,3 lük verim de TSE standartlarına uymamaktadır. Ancak yıkama işlemi yapıldıktan sonra %90,3 olan metil ester içeriği %97,2 ye yükselmesi sonucunda, TS EN 14214 standartlarına uygun biyodizel üretimi sağlanmıştır.

4.2 Ko-Solvent Kullanımının Reaksiyona Etkileri

Alkol ve yağ birbiri içerisinde çözünmeyen maddelerdir. Esterifikasyon ve transesterifikasyon reaksiyonlarının verimli olması için, yağ ve alkolün birbiri içerisinde çözünmesini sağlayan, yardımcı çözücü kullanılmıştır. Bu çalışmada kullanılan yardımcı çözücü (THF) tetrahidrofurandır. Yapılan deneylerin her biri THF kullanılarak tekrar denenmiş ve üretim verimliliğindeki değişim incelenmiştir. Tablo 4.2.'de yapılan bu çalışmada ko-solvent kullanımının reaksiyon verimliliği üzerine etkisi gösterilmektedir.

Tablo 4.2. Ko-Solvent kullanımının reaksiyon verimine etkisi.

Reaksiyon Türü	FFA Değeri	Verim (%)	
		Ko-Solventsiz	Ko-Solventli
Tek Kademeli	2	76,8	77,3
Bazik Reaksiyon	4,6	0	0
Çift Kademeli	2	85	85,8
Bazik Reaksiyon	4,6	0	
Çift Kademeli			
Asit-Baz Reaksiyonu	4,6	90,3	90,4

Tablo 4.2.'de görüldüğü gibi ko-solvent kullanımı her üç reaksiyonun da verimliliğinde artış sağlamıştır. Fakat en yüksek artış bile sadece %0,8 olarak gerçekleşmiştir. THF kullanımının üretim maliyetine olan etkisi göz önüne alındığında, bu çalışma açısından THF kullanımı uygun değildir.

Bu çalışmada kullanılan deney düzeneğinde, mekanik karıştırıcı ve sirkülasyon pompası beraber kullanıldığı için karışımın homojenleştirilmesi için yardımcı çözücüye gerek olmadığı düşünülebilir. Fakat biyodizel üretiminde kullanılan reaktörün, karışımı iyi

yapılmadığı durumda yardımcı çözücünün verim üzerine daha büyük etkisi olabileceği de gözardı edilmemelidir.

4.3 Saflaştırma İşlemlerinin Verimlilikleri

Saflaştırma işleminde sulu yıkama, kuru yıkama ve iyon değiştirici reçine olmak üzere 3 farklı yöntem kullanılmıştır. Sulu yıkama işleminde 40 - 50 °C sıcaklığında saf su kullanılmıştır. Yıkama suyu miktarı yıkanan biyodizel miktarının yarısı kadardır. Kuru yıkama işleminde kullanılan madde sentetik magnezyum silikat yapısında olan magnezol'dür. Kullanılan magnezol miktarı, biyodizel kütlelerinin %1'i kadardır. Saflaştırma işleminde kullanılan iyon değiştirici reçine Purolite firması tarafından üretilen PD 206 kodlu üründür. Reçine kolonu sabit yataklıdır. Üretici firma tarafından önerilen kullanım prosedürüne göre 1 saatte reçine içinden geçmesi gereken biyodizel miktarı reçine hacminin 1,5 katından fazla olmamalıdır. Ayrıca reçine kolonunun çift kademeli olması ve seri olarak birbirine bağlantı yapılarak saflaştırılacak biyodizelin her iki kolondan da sırayla geçirilmesi önerilmektedir. Bu çalışmada tek kolon kullanılmış olup 1 saatte geçen biyodizel miktarı reçine hacmini 1,2 katı olarak yapılmıştır. Her bir yıkama işleminin verimlilikleri Tablo 4.3.'te verilmiştir.

Tablo 4.3. Saflaştırma yöntemleri verimlerinin karşılaştırılması.

Yıkama Türü	% Verim (yıkama öncesi)			%Metil Ester (yıkama sonrası)		
	Tek Baz	Çift Baz	Asit-Baz	Tek Baz	Çift Baz	Asit Baz
Sulu Yıkama	76,8	85	90,3	80,8	91,0	95,6
Kuru yıkama (magnezol)	76,8	85	90,3	84,9	92,3	96,9
Reçine Kullanımı Purolite PD206	76,8	85	90,3	84,1	91,7	97,2

Bu çalışmada en verimli saflaştırma magnezol kullanılarak elde edilmiştir. Fakat magnezol kullanımından sonra filtrasyon sonucu ortaya çıkan atık çamur tehlikeli atık

katagorisine girmektedir. Tehlikeli atıkların bertarafı için ortaya çıkan maliyet magnezol kullanımının en büyük dezavantajlarından biridir. En verimsiz saflaştırma işlemleri ise sulu yıkama yöntemiyle elde edilmiştir. İyon değiştirici reçine kullanımı magnezole yakın verimlilik göstermektedir. Reçine üreticisi firmanın önerisine uygun olarak çift reçine kolonu kullanılması durumunda reçine ile saflaştırma veriminin biraz daha yükselebileceği tahmin edilmektedir.

4.4 Ürün Karakterizasyonu Değerlendirmesi

Enerji Piyasası Düzenleme Kurulu tarafından piyasaya arz edilen biyodizelin, TS EN 14214 standardına uygunluğu zorunlu hale getirilmiştir. Tablo 4.4.'te TS EN 14214 standardı sınır değerleri ve deney yöntemleri verilmiştir. Her ne kadar biyodizelin standardında 25 parametre bulunsada EPDK (Enerji Piyasası Düzenleme Kurumu) tarafından biyodizel üreticilerinin üretim tesislerinde 7 parametreyi analiz etmelerini yeterli görülmüştür. Bu çalışmada EPDK tarafından zorunlu kılınan 7 parametre değeri ölçülerek üretilen biyodizelin standarda uygunluğu incelenmiştir. Tablo 4.5.'de tek kademeli bazik reaksiyon yöntemi ile üretilen biyodizelin 3 farklı saflaştırma işlemi ile elde edilen nihai ürün analiz değerleri, Tablo 4.6.'da çift kademeli bazik reaksiyon yöntemi ile üretilen biyodizelin 3 farklı saflaştırma işlemi ile elde edilen nihai ürün analiz değerleri, Tablo4.7.'de çift kademeli asit baz reaksiyon yöntemi ile üretilen biyodizelin 3 farklı saflaştırma işlemi ile elde edilen nihai ürün analiz değerleri verilmiştir.

Tablo 4.4. TS EN 14214 Standardı Sınır Değerleri ve Deney Yöntemleri

Özellik	Birim	Sınırlar		Deney Yöntemi ^a
		En az	En çok	
Ester muhtevası ^a	% (m/m)	96,5 ^b	-	EN 14103
Yoğunluk ^c , 15°C'ta	kg/m ³	860	900	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viskozite ^d , 40°C'ta	mm ² /s	3,50	5,00	EN ISO 3104
Parlama noktası	°C	120	-	EN ISO 3679 ^e
Kükürt muhtevası	mg/kg	-	10,0	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Karbon kalıntısı ^f (%10 damıtma kalıntısında)	% (m/m)	-	0,30	EN ISO 10370
Setan sayısı ^g		51,0	-	EN ISO 5165
Sülfatlanmış kül muhtevası	% (m/m)	-	0,02	ISO 3987
Su muhtevası	mg/kg	-	500	EN ISO 12937
Toplam kirlilik ^h	mg/kg	-	24	EN 12662
Bakır şerit korozyonu (50°C'ta 3 saat)	derece	Sınıf 1		EN ISO 2160
Oksidasyon kararlılığı, 110°C'ta	h	6,0	-	EN 14112
Asit sayısı	mg KOH/g	-	0,50	EN 14104
İyot sayısı	g iyot/100 g	-	120	EN 14111
Linolenik asit metil esterleri	% (m/m)	-	12,0	EN 14103
Çoklu doymamış (>=4 çift bağ) metil esterleri ⁱ	% (m/m)	-	1,0	
Metanol muhtevası	% (m/m)	-	0,20	EN 14110
Monogliserit muhtevası	% (m/m)	-	0,80	EN 14105
Diğliserit muhtevası	% (m/m)	-	0,20	EN 14105
Trigliserit muhtevası ^j	% (m/m)	-	0,20	EN 14105
Serbest gliserol ^j	% (m/m)	-	0,02	EN 14105 EN 14106
Toplam gliserol	% (m/m)	-	0,25	EN 14105
Grup I metaller (Na+K) ^k	mg/kg	-	5,0	EN 14108 EN 14109
Grup II metaller (Ca+Mg) ^l	mg/kg		5,0	prEN 14538
Fosfor muhtevası	mg/kg	-	10,0	EN 14107

^a bk. Madde 5.5.1

^b Katkı maddeleri haricinde, YAME olmayan bileşiklerin ilâvesine izin verilmez, bk. (Madde 5.2).

^c Yoğunluk 20°C ilâ 60°C sıcaklık aralığında EN ISO 3675'e göre ölçülebilir. Ek C'de verilen bağıntıya göre sıcaklık düzeltmesi yapılmalıdır. bk. (Madde 5.5.2).

^d Soğuk filtre tıkanma noktası (SFTN) -20°C veya daha düşük ise -20°C'de ölçülen viskozite 48 mm²/s'yi aşmamalıdır. Bu durumda, iki fazlı bir sistemdeki Newtonyan olmayan özellikler sebebiyle, kesinlik verileri hariç EN ISO 3104 uygulanmalıdır..

^e 2 mL'lik bir numune ve sıcaklık algılama tertibatı ile teçhiz edilmiş cihazlar kullanılmalıdır.

^f %10 damıtma kalıntısı elde etmek için ASTM D 1160 uygulanmalıdır.

^g bk. Madde 5.5.3

^h CEN/TC 19, tarafından uygun bir yöntem belirlene kadar EN 12662 uygulanmalıdır. Ancak YAME ürünleri için EN 12662'nin kesinliği iyi değildir.

ⁱ Uygun deney yöntemi geliştirilecektir.

^j bk. Madde 5.5.1

^k bk. Madde 5.5.1. Yöntem geliştirilmektedir. Na+K'nın toplamı ile ilgili kesinlik verileri için Ek A'ya bakınız.

^l Yöntem geliştirmektedir. Ca+Mg'nın toplamı ile ilgili kesinlik verileri için Ek A'ya bakınız.

Tablo 4.5. Tek Kademeli Bazik Reaksiyon Yöntemi İle Üretilen Biyodizelin 3 Farklı Saflaştırma İşlemi İle Elde Edilen Nihai Ürün Analiz Değerleri

Özellik	Birim	Sınırlar		Analiz Değerleri			Deney Yöntemi
		En Az	En Çok	Sulu Yıkama	Kuru Yıkama	Reçine Kullanımı	
Yoğunluk 15 °C	Kg/m ³	860	900	884	882	886	EN ISO 3679
Viskozite 40 °C	mm ² /s	3.50	5.00	5,82	5,32	5,46	EN ISO 3104
Parlama Noktası	°C	120	-	155	151	159	EN ISO 3679
Su Muhtevası	mg/kg	-	500	422	637	381	EN ISO 12937
Asit sayısı	mgKOH/g	-	0.50	0,41	0,29	0,33	EN 14104
İyot Sayısı	g iyot/100 g	-	120	106	106	106	EN 14111
Ester Muhtevası	% (w/w)	96.5	-	80,8	84,9	84,1	EN 14103

Tablo 4.6. Çift Kademeli Bazik Reaksiyon Yöntemi İle Üretilen Biyodizelin 3 Farklı Saflaştırma İşlemi İle Elde Edilen Nihai Ürün Analiz Değerleri

Özellik	Birim	Sınırlar		Analiz Değerleri			Deney Yöntemi
		En Az	En Çok	Sulu Yıkama	Kuru Yıkama	Reçine Kullanımı	
Yoğunluk 15 °C	Kg/m ³	860	900	883	880	884	EN ISO 3679
Viskozite 40 °C	mm ² /s	3.50	5.00	5,31	5,14	5,22	EN ISO 3104
Parlama Noktası	°C	120	-	159	163	161	EN ISO 3679
Su Muhtevası	mg/kg	-	500	398	526	317	EN ISO 12937
Asit sayısı	mgKOH/g	-	0.50	0,39	0,26	0,30	EN 14104
İyot Sayısı	G iyot/100 g	-	120	106	106	106	EN 14111
Ester Muhtevası	% (w/w)	96.5	-	91,0	92,3	91,7	EN 14103

Tablo 4.7. Çift Kademeli Asit Baz Reaksiyon Yöntemi İle Üretilen Biyodizelin 3 Farklı Saflaştırma İşlemi İle Elde Edilen Nihai Ürün Analiz Değerleri

Özellik	Birim	Sınırlar		Analiz Değerleri			Deney Yöntemi
		En Az	En Çok	Sulu Yıkama	Kuru Yıkama	Reçine Kullanımı	
Yoğunluk 15 °C	Kg/m ³	860	900	885	882	882	EN ISO 3679
Viskozite 40 °C	mm ² /s	3.50	5.00	4.92	4.74	4.63	EN ISO 3104
Parlama Noktası	°C	120	-	148	146	151	EN ISO 3679
Su Muhtevası	mg/kg	-	500	422	487	372	EN ISO 12937
Asit sayısı	mgKOH/g	-	0.50	0,38	0,26	0,23	EN 14104
İyot Sayısı	g iyot/100 g	-	120	106	106	106	EN 14111
Ester Muhtevası	% (w/w)	96.5	-	95,6	96,9	97,2	EN 14103

5 . SONUÇ

Bu çalışmada, ciddi çevre kirliliğine neden olan bitkisel atık yağların tek geri kazanım yöntemi olan biyodizel üretimi anlatılmıştır. Bitkisel atık yağlar geri kazanılmadığı takdirde, yasal olmayan sektörlerde kullanılabilen ve hatta tekrar gıda amaçlı piyasaya sürülen tehlikeli bir atıktır. Bitkisel atık yağlar yasal mevzuat gereği biyodizel üretimi dışında hiçbir geri kazanımı yoktur. Geri kazanılmayan yağların çevreye olan en büyük zararı içme sularını kirletmesidir. Bir litre atık yağ 1 milyon litre yüzeysel suyu kirletmektedir.

Biyodizel üretiminde, bitkisel yağlar ile hayvansal ve bitkisel atık yağlar kullanılmaktadır. Bitkisel ve hayvansal atık yağlar geri kazanılması gereken önemli bir kaynaktır. Türkiye’de yaklaşık olarak 300,000 ton/yıl bitkisel ve hayvansal atık yağ oluşmaktadır. Bir litre atık yağdan bir litre biyodizel üretilmektedir. Böylece, Türkiye’de oluşan bitkisel ve hayvansal atık yağlar biyodizel üretiminde kullanılırsa ekonomiye katkısı 300 milyon euro/yıl olabilecektir (ALBİYOBİR Bodrum 2008).

Bitkisel yağlardan, transesterifikasyon ile biyodizel üretimi, son dönemdeki araştırmalarda üzerinde en çok durulan metottur. Bu çalışmada, kullanılan bitkisel atık yağlar İstanbul’un çeşitli semtlerindeki Mc Donalds restaurantlarından toplanmıştır. Atık yağların serbest yağ asidi muhtevası yüksek olduğu için, doğrudan tranesterifikasyon yöntemi ile biyodizel üretimi mümkün değildir. Yapılan çalışmada FFA değeri yüksek olan atık yağlar öncelikle filtrelenip kurutulmuştur. Daha sonra tek kademeli bazik, çift kademeli bazik ve çift kademeli asit baz reaksiyonları uygulanmıştır. Çalışma neticesinde, FFA değeri 2 ve daha düşük olan yağların tek kademeli bazik veya çift kademeli bazik reaksiyonla biyodizel üretilbileceği anlaşılmıştır. FFA değeri 2’den yüksek olan atık yağların, öncelikle asidik reaksiyon ile FFA değeri düşürülüp daha sonra bazik reaksiyon yapılması gerekmektedir.

Çalışmamızda, FFA değeri 2 olan atık yağlardan, tek kademeli bazik reaksiyon sonucu % 76.8, çift kademeli bazik reaksiyon sonucu % 85 verimle ham biyodizel elde edilirken; FFA değeri 4.6 olan atık yağdan % 90.3 verimle ham biyodizel üretilmiştir. Aynı reaksiyonlar ko-solvent olarak THF (tetra hidrofuran) kullanılarak tekrar edildiğinde, her üç reaksiyonun veriminde, çok küçük bir artış (% 0.8) tespit edilmiştir. Ham biyodizel veriminde küçük bir artış gözlenmesinin sebebi, çalışmamızda kullanılan deney düzeneğinde, mekanik karıştırıcı

ve sirkülasyon pompasının beraber kullanılmasından dolayı, karışımın homojenleştirilmesi için yardımcı çözücüye gerek kalmamasıdır. Ayrıca, THF kullanımının, üretim maliyetine olan etkisi dikkate alındığında, bu çalışma açısından THF kullanımı uygun görülmemektedir.

Bu çalışmada, ham biyodizelin saflaştırılmasında, sulu yıkama, kuru yıkama (magnezol) ve iyon değiştirici reçine olmak üzere 3 farklı yöntem kullanılmıştır. Çalışmamızda en verimli saflaştırma metodu magnezol kullanılarak, en verimsiz saflaştırma metodu ise sulu yıkama yöntemiyle yapılan saflaştırma metodu olarak tespit edilmiştir. Magnezol kullanılarak yapılan saflaştırma yönteminden sonra, tek kademeli bazik reaksiyon verimi % 76.8'den % 84.9'a, çift kademeli bazik reaksiyon verimi % 85' ten % 92.3'e ve çift kademeli asit baz reaksiyon verimi % 90.3'ten % 96.9'a yükselmiştir. İyon değiştirici reçine kullanılarak yapılan saflaştırma sonucunda oluşan reaksiyon verimlerinde oldukça iyi olmakla birlikte, magnezol kullanılarak yapılan saflaştırma sonucu elde edilen verimlerden biraz düşüktür. İyon değiştirici reçine kullanımında herhangi bir atık oluşmamaktadır, fakat magnezol kullanımında tehlikeli atık olan atık çamur oluşmakta ve ilave bertaraf maliyetine yol açmaktadır. Bu çalışma, iyon değiştirici reçinenin tek kolonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şayet tek kolon yerine, iki kolonuda kullanılarak iyon değiştirici reçineyle saflaştırma yapılsaydı, elde edilecek verimin daha yüksek olacağı muhtemeldir. Bununla birlikte ekonomik olarakta, reçine ile yapılan saflaştırma uygun görülmektedir.

Ayrıca çalışmamızda, saflaştırılan biyodizelin TS EN 14214 standartlarına uygunluğuda araştırılmıştır. Tablo 4.5, Tablo 4.6, ve Tablo 4.7, de tek kademeli bazik reaksiyon, çift kademeli bazik reaksiyon ve çift kademeli asit baz reaksiyonu ile üretilen saf biyodizelin analiz değerleri verilmiştir. Tablolardaki sonuçlara göre, FFA değeri 4.6 olan atık yağdan çift kademeli asit baz reaksiyonu ile elde edilen, magnezol ve iyon değiştirici reçine kullanılarak saflaştırılan biyodizelin TS EN 14214 standartlarına uygunluk gösterdiği tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

- Altın, R., Cetinkaya, S., Yücesu, H.S. (2001). "Potential of Using Vegetable Oil as Fuel for Diesel Engine", *Energy Conversion and Management*, 42: 529-538.
- Altıparmak, D., Keskin, A., Gürü, M. (2004). "Ayçiçek yağı metil esterinin dizel motorlarda alternatif yakıt olarak kullanımı"8. Uluslar arası Yanma Sempozyumu, Ankara, 12-26.
- Altıparmak, D., Keskin, A., Koca, A., Gürü, M. (2006). "Alternative fuel properties of tall oil fatty acid methyl ester – diesel fuel blends", *Biosource Technology*, basımda.
- Antolin, G., Tinaut, F.V., Birinco, Y., Castano, V., Perez, C., Ramirez, A.I. (2002). "Optimisation of biodiesel production by sunflower oil transesterification", *Bioresource Technology*; 83; 111-114.
- Aydın, K., Keskin, A. (2000). "Dizel motorlarda, bitkisel yağlar ve alkol karışımlarının performans ve emisyon etkilerinin araştırılması", V. Ulusal Yanma ve Hava Kirliliği Kontrolü Sempozyumu, Elazığ, 141-149.
- Bodrum Belediyesi Temizlik İşleri Müdürlüğü ve Alternatif Enerji ve Biyodizel Üreticileri Birliği bilgilendirme toplantısı, .(07.04.2008) Bodrum.
- Boehman L., (2005). Foreword. *Biodiesel production and processing*, Fuel Process. Technol. 86 1057–1058.
- Boocock, D.G.B., Konar, S.K., Mao, V., Lee, C., Buligan, S. (1998). Fast formation of high-purity methyl esters from vegetable oils. *J. Am. Oil Soc. Chem.* 75 (9), 1167–1172
- Çanakci, M., Van, G.J. (2003). "Comparision of Engine Performance and Emission for Petroleum Diesel Fuel, Yellow Grease Biodiesel, and Sorbean Oil Diesel", *Transactions of The Asae*, 46(4): 937-944.
- Çaylı, G., Küsefoğlu, S., (2007). Increased yields in biodiesel production from used cooking oils by a two step process: Comparison with one step process by using TGA, *Fuel Processing Technology*.
- Çaynak, S. (2005). "Pirina yağının transesterifikasyonu ile biyodizel sentezinin optimizasyonu ve performans özelliklerinin değerlendirilmesi", Y.Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 1-81.
- Çingür, Y., Yamık, H. (2005). "Utilization of The Sunflower Ethyl Ester in Diesel Engine as Alternative Fuel", *Gazi University Journal of Science*, Ankara, 18(3): 545-553.
- Çingür, Y., Yamık, H. (2003). "Metil ve Etil Esterin Dizel Yakıtı Olarak Kullanılma imkanlarının Araştırılması", *Gazi Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi, Politeknik Dergisi*, 6(2): 459-464.

- Dmytryshyn, S.L., Dalai, A.K., Chaudhari, S.T., Mishra, H.K., Reaney, M.J. (2004). "Synthesis and characterization of vegetable oil derived esters: evaluation for their diesel additive properties", *Biosource Technology*, 92: 55-64.
- Dorado, M.P., E. Ballesteros, M. Mittelbach, F.J. López (2004). Kinetic parameters affecting the alkali-catalyzed transesterification process of used olive oil, *Energy Fuels* 18 1457–1462
- Encinar, J.M., J.F. González, A. Rodríguez-Reinares (2005). Biodiesel from used frying oil. Variables affecting the yields and characteristics of the biodiesel, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 5491–5499.
- Encinar, J.M., J.F. González, J.J. Rodríguez, A. Tejedor (2002). Biodiesel fuels from vegetable oils: transesterification of *Cynara cardunculus* L. oils with ethanol, *Energy Fuels* 16 443–450.
- Encinar, J.M., J.J. González, E. Sabio, M.J. Ramiro (1999). Preparation and properties of biodiesel from *Cynara cardunculus* L. oil, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 2927–2931.
- Freedman, B., R.O. Butterfield, E.H. Pryde (1986). Transesterification kinetics of soybean oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 63 1375–1380.
- Freedman, B., E.H. Pryde, T.L. Mounts (1984). Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 61 1638–1643.
- Fuls, J., F.J.C. Hugo (1981). *Third International Conference of Energy Use Management*, Berlin, Pergamon Press, Elmsford, NY, 1981, p. 1591.
- Gerpen J.V.,(2005). Biodiesel processing and production, *Fuel Process. Tech.* 86 1097–1107.
- Gürü, M., Karakaya, U., Altıparmak, D., and Alicılar, A. (2002). "Improvement of diesel fuel properties by using additives", *Energy Conversion and Management*, 43: 1021-1025.
- Haas M.J., (2005). Improving the economics of biodiesel production through the use of low value lipids as feedstocks: vegetable oil soapstock, *Fuel Process. Tech.* 86 1087–1096.
- Kalam, M.A., Masjuki, H.H.(2002). "Biodiesel from Palmoil – An Analysis of Its Properties and Potential", *RSCE2002 and 16th SOMChE 2002*, Jaya, Malasia, 21-29
- Keskin, A., Altıparmak, D., Gürü, M. (2004). "Mısır yağı metil esterinin dizel motorlarda alternatif yakıt olarak kullanımı", *8. Uluslar arası Yanma Sempozyumu*, Ankara, 8-21.

- Krisnamgkura, K., R. Simamaharnnop (1992). Continuous transmethylation of palm oil in an organic solvent, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 69 166–169.
- Lopez, D.E., Goodwin J.G., Bruce, D.A., Lotero, E. (2005). “Transesterification of triacetin with methanol on solid acid and base catalysts”, *Applied Catalysis*, 295: 97-105.
- Ma, F., M.A. Hana (1999). Biodiesel production: a review, *Bioresour. Technol.* 70 1–15.
- Ma, F., L.D. Clements, M.A. Hana (1998). Biodiesel fuel from animal fat. Ancillary studies on transesterification of beef tallow, *Ind Eng. Chem. Res.* 37 3768–3771.
- Malaya Naik, L.C. Meher, S.N. Naik, L.M. Das (2006). Production of biodiesel from high free fatty acid Karanja (*Pongamia pinnata*) oil.
- Makareviciene, V., P. Janulis (2003). Environmental effect of rapeseed oil ethyl ester, *Renew. Energy* 28 2395–2403.
- Meher, L.C., D. Vidya Sagar, S.N. Naik (2006). Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 10 248–268.
- Nye, M.J., T.W. Williamson, S. Deshpande, J.H. Schrader, W.H. Snively, T.P. Yurkewich, C.L. French (1983). Conversion of used frying oil to diesel by transesterification: preliminary tests, *J. Am. Chem. Soc.* 8 1598–1601.
- Özbay, Nalan, Nuray Oktar *, N. Alper Tapan (2008). Esterification of free fatty acids in waste cooking oils (WCO): Role of ion-exchange resins.
- Öztürk, M. (2004). “Kullanılmış Bitkisel Ve Hayvansal Yağlar”, Ankara.
- Peterson, G.R., W.P. Scarrah (1984). Rapeseed oil transesterification by heterogeneous catalysis, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 61 1593–1597.
- Prankl H., (2002). High biodiesel quality required by European standards, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 104 371–375
- Ramadhass, A.S., Jayaraj, S., Muraleedharan, C. (2005). “Biodiesel Production from High FFA Rubber Seed Oil”, *Fuel*, 84: 335-340.
- Reyes, J.F., Sepulveda, M.A. (2006). “PM-10 emissions and power of a Diesel engine fueled with crude and refined Biodiesel from salmon oil”, *Fuel*, 1-6.

- Schwad, A.W., M.O. Bagby, B. Freedman (1987). Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils, *Fuel* 66 1372–1378.
- Srivastava, A., R. Prasad (2000). Triglycerides-based diesel fuels, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 4 111–133.
- Supple, B., R. Howard-Hildige, E. González-Gómez, J.J. Leahy (2002). The effect of steam treating waste cooking oil on yield of methyl ester, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 79 175–178.
- Shay E.G., (1993). Diesel fuel from vegetable oils: status and opportunities, *Biomass Bioenergy* 4 227–242.
- Tashtoush, G.M., Al-Widyan, M.I., and Al-Jarrah, M.M. (2004). “Experimental Study on Evaluation and Optimisation of Conversion of Waste Animal Fats into Biodiesel”, *Energy Conversion and Management*, 45: 2697-2711.
- Tomasevic, A.V., S.S. Siler-Marinkovic (2003). Methanolysis of used frying oil, *Fuel Process. Technol.* 81 1–6.
- Usta, N., Öztürk, E., Can, Ö., Conkur E.S., Nas, S., Çon, A.H., Can, A.Ç. and Topçu, M. (2004). “Combustion of biodiesel fuel produced from hazelnut soapstock/waste sunflower oil mixture in a diesel engine”, *Energy Conversion & Management* , 46:741-755.
- Vincente, G., Martinez, M. and Aracil J. (2004). “Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems”, *Bioresource Technology*; 92; 297-305.
- Wang, Y., Ou, S., Liu, P., Xue, F., Tang, S. (2006), “Comparison of two different processes to synthesize biodiesel by waste cooking oil”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 252: 107-112.
- Yamık, H. (2002). “Dizel Motorlarında Alternatif Yakıt Olarak Yağ Esterlerinin Kullanılma imkanlarının Arastırılması”, *Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara*, 1-200.
- Zhou, W., S.K. Konar, D.G.V. Boocock (2003). Ethyl esters from the single-phase base-catalyzed ethanolysis of vegetable oils, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 80 367–371.
- Zhang, Y., M.A. Dubé, D.D. McLean, M. Kates, (2003). Biodiesel production from waste cooking oil: I Process design and technological assessment, *Bioresour. Tech.* 89 1–16.

ÖZGEÇMİŞ

1980 Tokat –Turhal doğumluyum. İlkokulumu Turhal Kazım Karabekir ilkokulunda, orta okulu Turhal Anadolu Lisesinde, lise eğitimimi Sivas Fen lisesinde tamamladım. 1999 yılında Orta Doğu Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği bölümünü kazandım. 2005 yılında üniversiteden mezun oldum. 2005 yılında Biyodizel Enerji Sanayi Ve Ticaret Anonim Şirketinde Teknik Müdür olarak çalışmaya başladım. 2006 yılında Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek Lisans yapmaya hak kazandım. Halen aynı firmada teknik müdürlük görevime devam etmekteyim.