

**SÜPERKRİTİK METANOL KULLANARAK YAĞLARDAN  
BİYODİZEL ELDE EDİLMESİ**

**Selcen YILMAZ**

**Ağustos 2008  
DENİZLİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ ONAY FORMU**

Selcen YILMAZ tarafından Doç. Dr. Mustafa Zafer ÖZEL yönetiminde hazırlanan “**Süperkritik Metanol Kullanarak Yağlardan Biyodizel Elde Edilmesi**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.



Prof. Dr. Latif ELÇİ  
Jüri Başkanı



Yrd. Doç. Dr. Yusuf YILMAZ  
Jüri Üyesi



Doç. Dr. Mustafa Zafer ÖZEL  
Jüri Üyesi (Danışman)

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun  
.../.../..... tarih ve ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

**Prof. Dr. Mehmet Ali SARIGÖL**  
Müdür

## TEŞEKKÜR

Tez konumun belirlenmesinden başlayarak, her aşamada karşılaştığım bütün sorunların çözümünde bana yol gösteren, daima bilgisinden ve tecrübelerinden yararlandığım ve öğrencisi olmaktan büyük onur duyduğum değerli Danışman Hocam sayın Doç. Dr. Mustafa Zafer ÖZEL'e;

Ellerindeki imkanları sonuna kadar seferber eden ve en rahat şartlarda çalışmamızı sağlayan Kimya Bölüm Başkanlığı'na ve çok değerli Hocalarına;

Çalışmalarım boyunca ilgi ve desteklerini esirgemeyen, her zaman yardımlarını gördüğüm başta Arş. Gör. Hatice A. AKDOĞAN, Uzman Abdullah AKDOĞAN, Arş. Gör. Ayşen HÖL ve Arş. Gör. Aslıhan A. KARTAL olmak üzere, bütün Kimya Bölümü Araştırma Görevlileri ve Uzmanlarına;

Laboratuvar çalışmalarımnda bana her konuda yardımcı olan ve kendisiyle çalışmaktan büyük zevk aldığım Yüksek Lisans Öğrencisi Özkan KUTLULAR'a;

Eğitim-öğretim hayatım boyunca bana her konuda güvenerek her zaman yanımda olan, maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, beni yetiştirip bugünlere getiren sevgili annem Aysel YILMAZ'a ve sevgili babam Mustafa YILMAZ'a sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Selcen YILMAZ

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulguların analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğini beyan ederim.

İmza :  
Öğrenci Adı Soyadı : Selcen YILMAZ

**ÖZET****SÜPERKRİTİK METANOL KULLANARAK YAĞLARDAN BİYODİZEL  
ELDE EDİLMESİ**

Yılmaz, Selcen

Yüksek Lisans Tezi, Kimya ABD

Tez Yöneticisi: Doç. Dr. Mustafa Zafer ÖZEL

Ağustos 2008, 87 Sayfa

Bu çalışmanın amacı, bitkisel yağların süperkritik metanolla ester değişimi reaksiyonunda, reaksiyon şartlarını değiştirerek bitkisel yağ metil esterleri için en uygun reaksiyon koşullarının belirlenmesidir. Deneylerde bitkisel yağ olarak ayçiçek yağı ve kanola yağı kullanıldı. Reaksiyon sıcaklıkları ve yağ/alkol molar oranları değiştirilerek ayçiçek ve kanola yağının ester değişimi reaksiyonları yürütüldü. Elde edilen optimum reaksiyon koşulları, 350 °C sıcaklık ve 1:42 yağ/alkol molar oranıdır. Bu şartlarda elde edilen biyodizellerin metil ester içerikleri ve dönüşüm oranları gaz kromatografisi/kütle spektrometresi (GC-MS) kullanılarak belirlendi.

**Anahtar Kelimeler:** Süperkritik metanol, ester değişim reaksiyonu, bitkisel yağ metil esteri, biyodizel, gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS).

Prof. Dr. Latif ELÇİ

Doç. Dr. Mustafa Zafer ÖZEL

Yrd. Doç. Dr. Yusuf YILMAZ

**ABSTRACT****PRODUCTION OF BIODIESEL FROM VEGETABLE OILS USING  
SUPERCRITICAL METHANOL**

Yılmaz, Selcen

M. Sc. Thesis in Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Mustafa Zafer ÖZEL

August 2008, 87 Pages

The aim of this work is to determine the optimum reaction conditions to obtain vegetable oil methyl esters by supercritical methanol transesterification reaction. Sunflower and rapeseed oils are used as a vegetable oil in the analysis. Transesterification of vegetable oils were conducted using different quantities of oil and alcohol and different reaction temperatures. The optimum reaction conditions are 350 °C and 1:42 of the molar ratio of oil to alcohol. Methyl ester contents and production yields of biodiesel obtained from sunflower and rapeseed oil are determined by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS).

**Keywords:** Supercritical methanol, transesterification, vegetable oil methyl esters, biodiesel, gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS).

Prof. Dr. Latif ELÇİ

Assoc. Prof. Dr. Mustafa Zafer ÖZEL

Asist. Prof. Dr. Yusuf YILMAZ

## İÇİNDEKİLER

Yüksek Lisans Tez Onay Sayfası.....	I
Teşekkür.....	II
Bilimsel Etik.....	III
Özet .....	IV
Abstract .....	V
İçindekiler .....	VI
Şekiller Dizini .....	VIII
Tablolar Dizini .....	IX
Simge ve Kısaltmalar Dizini .....	X
1. GİRİŞ .....	1
2. DİZEL MOTORLARDA YAKIT OLARAK BİTKİSEL YAĞ KULLANIMI.....	4
2.1. Bitkisel Yağların Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri .....	6
2.2. Bitkisel Yağların Yakıt Özellikleri .....	9
2.3. Bitkisel Yağların Yakıt Özelliklerinin İyileştirilmesi.....	11
2.3.1. İnceltme (seyreltme).....	12
2.3.2. Mikroemülsiyon oluşturma .....	13
2.3.3. Piroliz (termal kraking).....	13
2.3.4. Transesterifikasyon .....	15
3. BİYODİZEL .....	17
3.1. Biyodizel Üretimi İçin Kaynaklar.....	17
3.1.1. Kolza yağı .....	18
3.1.2. Soya yağı.....	20
3.1.3. Aspir yağı.....	21
3.1.4. Ayçiçek yağı .....	22
3.1.5. Atık yağlar.....	23
3.2. Biyodizel Üretim Yöntemleri.....	25
3.2.1. Baz katalizör kullanımıyla biyodizel üretimi.....	26
3.2.2. Asidik katalizör kullanımıyla biyodizel üretimi .....	31
3.2.3. Süperkritik alkol kullanımıyla biyodizel üretimi .....	34
3.2.3.1. Süperkritik akışkanlar ve uygulamaları .....	34
3.2.3.2. Süperkritik metil alkol kullanımıyla biyodizel üretimi.....	40
3.3. Biyodizelin Genel Özellikleri .....	43
3.3.1. Biyodizelin yanma özellikleri .....	48
3.3.1.1. Yoğunluk.....	48
3.3.1.2. Kinematik viskozite .....	48
3.3.1.3. Parlama noktası .....	49
3.3.1.4. Akma ve bulutlanma noktası.....	49
3.3.1.5. Setan sayısı.....	50
3.3.1.6. Karbon kalıntısı.....	50
3.3.1.7. Su ve tortu miktarı.....	51
3.3.1.8. Kükürt miktarı.....	51
3.3.1.9. İyot sayısı .....	51
3.3.1.10. Kül miktarı .....	52

3.3.1.11. Alevlenme noktası.....	52
3.3.1.12. Bakır korozyonu.....	52
3.3.1.13. Isıl değer.....	52
3.3.2. Biyodizelin yakıt karakteristikleri.....	52
3.3.2.1. Asit numarası .....	53
3.3.2.2. Serbest gliserin .....	53
3.3.2.3. Toplam gliserin .....	53
3.3.2.4. Fosfor içeriği .....	53
3.4. Türkiye’de Biyodizelin Mevcut Durumu.....	54
3.5. Dünya’da Biyodizel .....	56
4. KROMATOGRAFI .....	58
4.1. Gaz-Katı Kromatografi .....	61
4.2. Gaz-Sıvı Kromatografi.....	61
4.2.1. Taşıyıcı gaz tüpü .....	62
4.2.2. Numune enjeksiyon sistemi .....	63
4.2.3. Sabit faz (kolon) ve fırın .....	63
4.2.4. Dedeksiyon sistemi .....	64
4.3. Gaz Kromatografi Uygulamaları.....	65
4.4. Gaz Kromatografi ile Spektroskopik Yöntemlerin Birlikte Kullanımı.....	65
4.4.1. Gaz kromatografi / kütle spektrometri (GC / MS).....	66
5. MATERYAL VE METOT .....	68
5.1. Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	68
5.2. Deneyde Kullanılan Cihaz ve Malzemeler .....	68
5.2.1. Biyodizel üretim sistemi .....	68
5.2.2. Gaz kromatografi/kütle spektrometresi (GC-MS) .....	70
5.3. Süperkritik Metanol ile Biyodizel Üretimi .....	70
5.4. Gaz Kromatografi/Kütle Spektrometresi ile Analiz.....	72
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....	74
6.1. Metanol/Yağ Molar Oranının Metil Ester Verimine Etkisi .....	74
6.2. Reaksiyon Sıcaklığının Metil Ester Verimi Üzerine Etkisi .....	76
6.3. Optimum Şartlarda Elde Edilen Metil Esterlerin Dönüşüm Verimleri.....	78
KAYNAKLAR .....	81
ÖZGEÇMİŞ .....	87



## ŞEKİLLER DİZİNİ

<b>Şekil 2.1</b>	Bir trigliserit molekülü örneği .....	6
<b>Şekil 2.2</b>	Bir yağ asidinin genel formülü .....	7
<b>Şekil 2.3</b>	Trigliseritlerin pirolizlenme reaksiyonu.....	14
<b>Şekil 2.4</b>	Transesterifikasyon işlemi genel şeması .....	15
<b>Şekil 2.5</b>	a) Trigliseritlerin alkol ile transesterifikasyon reaksiyonu .....	15
	b) Tersinir basamak reaksiyonları .....	16
<b>Şekil 3.1</b>	İç ester değişim reaksiyonu .....	25
<b>Şekil 3.2</b>	Baz katalizli iç ester değişim reaksiyonu.....	26
<b>Şekil 3.3</b>	Baz katalizli iç ester değişimi reaksiyonuna ait genel proses.....	27
<b>Şekil 3.4</b>	a) Trigliserit molekülünün sabunlaşma reaksiyonu .....	28
	b) Yağ asidinin sabunlaşma reaksiyonu .....	29
<b>Şekil 3.5</b>	Asit katalizli iç ester değişim reaksiyonunun mekanizması .....	32
<b>Şekil 3.6</b>	Asit katalizli esterleşme reaksiyonu .....	32
<b>Şekil 3.7</b>	Tek bir maddenin faz diyagramı .....	34
<b>Şekil 3.8</b>	Süperkritik akışkan ekstraksiyonu (SFE) sisteminin basit bir görünüşü .....	37
<b>Şekil 3.9</b>	Süperkritik sıcaklıkta ester değişimi reaksiyon düzeneği.....	41
<b>Şekil 3.10</b>	Süperkritik sıcaklıkta ester değişim reaksiyonunun mekanizması .....	42
<b>Şekil 3.11</b>	Ülke genelindeki biyodizel üretim tesisleri .....	55
<b>Şekil 4.1</b>	Bir gaz kromatografi cihazı .....	62
<b>Şekil 4.2</b>	Gaz kromatografi/kütle spektrometrenin şematik gösterimi .....	66
<b>Şekil 5.1</b>	Biyodizel üretim sistemi (SWE sistemi).....	69
<b>Şekil 5.2</b>	Deneyde kullanılan hücreler .....	69
<b>Şekil 5.3</b>	Gaz kromatografi/kütle spektrometresi (GC-MS) .....	70
<b>Şekil 5.4</b>	Biyodizel-gliserin faz ayrımı .....	71
<b>Şekil 5.5</b>	Gaz kromatografi vialı (Auto Sampler içinde) .....	72
<b>Şekil 6.1</b>	Ayçiçek ve kanola yağı metil ester veriminin metanol/yağ molar oranıyla değişimi .....	75
<b>Şekil 6.2</b>	Sıcaklığın metil ester verimi üzerine etkisi .....	76
<b>Şekil 6.3</b>	Ayçiçek yağı metil ester kromatogramı.....	79
<b>Şekil 6.4</b>	Kanola yağı metil ester kromatogramı .....	80

**TABLolar DİZİNİ**

<b>Tablo 2.1</b>	Bazı bitkisel yağların yağ asidi içerikleri (% olarak).....	7
<b>Tablo 2.2</b>	Dizel motor testlerinde kullanılan bazı bitkisel yağların özellikleri .....	9
<b>Tablo 2.3</b>	Dizel yakıtı ve bazı bitkisel yağların temel bileşenleri ve ısıl değerleri .....	10
<b>Tablo 3.1</b>	Alkol tipinin ester dönüşümü ve yoğunluğu üzerine etkisi.....	30
<b>Tablo 3.2</b>	Maddenin süperkritik akışkan, gaz ve sıvı haldeki özelliklerinin karşılaştırılması .....	36
<b>Tablo 3.3</b>	Süperkritik akışkanların farklı alanlarda uygulamaları.....	38
<b>Tablo 3.4</b>	Süperkritik akışkan olarak bazı maddelerin özellikleri.....	39
<b>Tablo 3.5</b>	Biyodizel ile dizel yakıtının karşılaştırılması.....	44
<b>Tablo 3.6</b>	Biyodizel ve dizel yaşam döngü emisyonlarının karşılaştırılması.....	45
<b>Tablo 3.7</b>	Dizel yakıt No 2'nin özellikleri (ASTM) .....	46
<b>Tablo 3.8</b>	Biyodizelin yakıt özellikleri .....	47
<b>Tablo 4.1</b>	Kolon kromatografik yöntemlerin sınıflandırılması .....	60
<b>Tablo 6.1</b>	Ayçiçek yağı metil esterlerinin bileşimi .....	78
<b>Tablo 6.2</b>	Kanola yağı metil esterlerinin bileşimi .....	79

**SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ**

ASTM	Amerikan Standart Test Metotları
FFA	Serbest Yağ Asidi
SF	Süperkritik Akışkan
SFE	Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu
EPA	Çevre Koruma Ajansı
EN	Avrupa Standartları
DIN E	Almanya Standartları (Deutsches Institut für Norming)
EİEİ	Elektrik İşleri Etüt İdaresi
OECD	Ekonomik Kalkınma ve İşbirliği Örgütü
EPDK	Enerji Piyasası Düzenleme Kurumu
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
AB	Avrupa Birliği
GC	Gaz Kromatografi
GSC	Gaz-katı Kromatografi
GLC	Gaz-sıvı Kromatografi
LC	Sıvı Kromatografi
SFC	Süperkritik Akışkan Kromatografi
SWE	Süper Isıtılmış Su Ekstraksiyonu
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
GC-MS	Gaz Kromatografi/Kütle Spektrometresi
TOF-MS	Uçuş Zamanlı Kütle Spektrometresi

## 1. GİRİŞ

Enerji insanoglunun temel ihtiyaçlarının karşılanmasında, ÷lkelerin sosyal ve ekonomik olarak kalkınmasında en önemli gereksinimlerinden biridir. Dünya nüfusu ve endüstriyel gelişmelere paralel olarak enerji gereksinimi giderek artmakta, buna karşın fosil enerji kaynaklarının rezervleri hızla tükenmektedir. Bugün bilinen üretilebilir petrol rezervleri 1,189 milyar (1,2 trilyon) varildir. Mevcut üretim değerleri (günde 80 milyon varil) dikkate alındığında, petrol rezervlerinin ömrü yaklaşık 41 yıldır. Dünya üretilebilir doğal gaz rezervleri 180 trilyon metre küptür. Mevcut üretim değeri olan 2,7 trilyon metreküp dikkate alındığında, bu rezervin ömrü 67 yıldır. Kömür ise, diğer iki fosil kaynağa göre, dünya üzerinde çok daha homojen dağılmış olan bir kaynaktır. Diğer yandan dünya kömür rezervleri, 909 trilyon tondur ve mevcut üretim eğilimleri dikkate alınırca, 160 yıllık ömrü vardır (Pamir 2006).

Dünyada enerji ihtiyacı büyük oranda fosil kaynaklı yakıtlarla karşılanmaktadır. Bilinen petrol rezervlerinin belirli bölgelerde toplanmış olması ve bu bölgelerdeki siyasi ve ekonomik istikrarsızlıklar, bu rezervlerin hızla azalması, petrol ürünlerinin teminindeki zorluklar ve petrol fiyatlarının devamlı değışkenliği yenilenemeyen bu enerji kaynaklarını gelecekte daha önemli bir stratejik konuma sokacaktır (Körbitz 1999). Ayrıca, fosil yakıtların kullanılmasının yarattığı çevresel ve atmosferik kirlilik, küresel ısınma, sera etkisi-CO<sub>2</sub> sorunu, iklimsel değışiklikler, ozon tabakasının tahribatı ve asit yağmurları gibi olumsuz etkilerin tehlikeli boyutlara ulaşması bilim adamlarını doğada bol miktarda bulunan ve çevreci olan alternatif yakıtlar üzerinde araştırma yapmaya teşvik etmiştir (Şen 2004).

Günümüzde motorlu taşıt endüstrisinin temel enerji kaynağı petrol ürünleridir. Dünya petrol üretiminin büyük bir kısmı içten yanmalı motorlarda kullanılmaktadır. Ham petrolün 250-370 °C arasında ayrışan fraksiyonları dizel yakıtları oluşturur. Dizel

yakıtlar sanayi ekonomilerinde çok önemli bir işleve sahiptir. Bu tip yakıtlar yoğun olarak yüksek tonajlı yük taşıma araçlarında, lokomotiflerde, elektrik jeneratörlerinde, motorlu tarımsal araçlarda ve toplu taşıma araçlarında kullanılır. Fosil kökenli bu yakıtların çok geniş alanlarda, yüksek kullanım oranları sebebiyle küresel ısınmadaki ve hava kirliliğinin oluşmasındaki payı giderek artmaktadır. Bunun yanında, özellikle ulaşım sektöründe günümüzde petrole alternatif başka bir enerji kaynağı henüz oluşturulabilmiş değildir. Bu sebeple, petrolün belirli bir rezerve dayalı sonlu kaynak olduğu ve termik motor teknolojisinin petrole bağımlı olarak geliştiği düşüncesinden hareketle, mevcut motor teknolojisinde fazla bir değişiklik yapmadan, dizel yakıtına alternatif olacak yeni yakıtların araştırılarak ortaya konması zorunlu hale gelmiştir. Bu konuda özellikle ülkemizde de olduğu gibi tarımsal potansiyeli yüksek olan ülkelerde bitkisel yağlar ön plana çıkmaktadır (Ulusoy 2000).

Ülkelerin gelişme hızı, uyguladıkları ekonomik politika, siyasal gelişme, nüfus artışı, sahip oldukları enerji kaynakları ve iklim koşulları enerji tüketimini etkilemekte olup; önümüzdeki 50 yıl içinde nüfus artışı ve endüstrileşmenin baskısı ile enerji talebinde önemli bir artış olacağı tahmin edilmektedir. Bu nedenle, yeni-yenilenebilir enerji kaynaklarının enerji teknolojisinde değerlendirilmesi konusuna artan bir ilgi ve uygulama yoğunluğu gösterilmektedir. Yeni-yenilenebilir enerji kaynakları içinde en büyük teknik potansiyele “**Biyokütle**” sahiptir. Ana bileşenleri karbonhidrat bileşikleri olan bitkisel ve hayvansal kökenli tüm maddeler “**Biyokütle Enerji Kaynağı**”, bu kaynaklardan üretilen enerji ise “**Biyokütle Enerjisi**” olarak tanımlanmaktadır (Karaosmanoğlu 2007).

Biyokütle; tükenme riskinin olmaması, özellikle dünyada belirli ülkelerin tekelinde olmaması ve enerji temini konusunda ülkeleri tek çeşit enerji kaynağına bağlı olmaktan kurtarması gibi avantajları ile de ön plana çıkmaktadır. Bitkisel biyokütle, yeşil bitkilerin güneş enerjisini fotosentez yoluyla doğrudan kimyasal enerjiye dönüştürerek depolaması sonucu oluşmaktadır. Fotosentez ile enerji içeriği yaklaşık olarak  $3 \cdot 10^{21}$  J \ yıl olan organik madde oluşmaktadır. Bu değer dünya enerji tüketiminin 10 katı enerjiye karşılık gelmektedir (Özçimen vd 2000).

Yağlı tohum bitkileri (kolza, ayçiçek, soya v.b.), karbonhidrat bitkileri (patates, buğday, mısır, pancar v.b.), elyaf bitkileri (keten, kenaf, kenevir, sorgum, miskantus

v.b.), protein bitkileri (bezelye, fasulye, buğday v.b.), bitkisel artıklar, hayvansal artıklar ile evsel ve endüstriyel atıklar biyokütle enerji teknolojileri kapsamında değerlendirilmekte ve mevcut yakıtlara alternatif çok sayıda katı, sıvı ve gaz yakıtlara ulaşılmaktadır (Karaosmanoğlu 2007).

Alternatif bir dizel yakıt teknik olarak uygulanabilir, ekonomik olarak geleneksel dizel yakıtla rekabet edebilir, çevresel açıdan güvenli, kolay temin edilebilir olmalı ve çevreye kısa ve uzun vadede zararlı etkisi olmamalıdır. Bu kriterlerden yola çıkıldığında bitkisel yağlar en önemli alternatif dizel yakıt adayı konumundadır. Konuya olan ilgi petrol krizlerinin ardından artış göstermiş, 90'lı yıllarda ise uygulama ve araştırmalar yoğunluk kazanarak günümüze kadar ulaşmıştır (Demirbaş 2003).

Bu çalışmada bitkisel yağlardan, yeni bir metot sayılan ve henüz endüstriyel alanda kullanımı bulunmayan süperkritik metil alkol kullanılarak biyodizel elde edilmiştir. Elde edilen biyodizellerin kalitatif ve kantitatif analizleri gaz kromatografisi/kütle spektrometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

## 2. DİZEL MOTORLARDA YAKIT OLARAK BİTKİSEL YAĞ KULLANIMI

Bitkisel yağlar, yakıt olarak ilk defa dizel motorunun mucidi Rudolf Diesel (1858-1913) tarafından denenmiştir. Rudolf Diesel, 10 Ağustos 1893'de Almanya-Ausburg'da motorunun denemesini gerçekleştirmiş ve ardından 1898 yılında Paris Dünya Fuarı'nda yer fıstığı yağını yakıt olarak kullanan motorunu sergilemiştir. 1911 yılında 'bitkisel yağların motor yakıtı olarak kullanımının ülkelerin tarımının gelişimine ciddi bir katkısının olacağını' belirterek, 1912'de 'bitkisel yağların motorlarda kullanımı günümüzde önemsiz görünebilir ancak bitkisel yağlar zamanla petrol ve kömür katranı kadar önem kazanacak' demiştir. O günlerden bugünlere, içten yanmalı motorların ve petrol rafinasyon teknolojisinin hızla gelişimi ile ulaşılmıştır. Günümüzde yeni nesil dizel motorlarında dizel yakıtları, teknolojinin ulaşabildiği mükemmellik ile kullanılmakta, bitkisel yağlar da en önemli alternatif dizel yakıtı özelliğini taşımaktadır (Karaosmanoğlu 2007).

1930'lu yıllardan itibaren bitkisel yağlar ve bunların karışımları üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. 1938 yılında Walton tarafından yapılan bir çalışmada soya, palmiye ve pamuk yağının tam yükte ve değişik hızlarda normal dizelin verdiği performansın %90-91'i kadar yakıt ekonomisi verdiğini bildirmiştir. Fakat bitkisel yağların karbon birikintileri oluşturduğunu ve akma noktası problemleri gösterdiğini belirtmiştir. Ayrıca palmiye yağının bakırı ve pirinci önemli ölçüde aşındırdığını tespit etmiştir. Karşılaşılan bu güçlüklerden dolayı Walton, trigliseritlerin ayrıştırılmasını ve sonuçta elde edilen yağlı asitlerin yakıt olarak kullanılmasını önermiştir (Graboski ve McCormick 1998).

Bruwer ve arkadaşları (1980), ayçiçek yağının dizele göre yakıt ekonomisi ve güç bakımından daha kötü olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca enjektörlerdeki karbonlaşmadan dolayı yanmamış yakıt yağlama yağına karışmaya başlamış, bu da segmanların yapışmasına ve motorun arıza yapmasına neden olmuştur.

Bu bulgular diğer pek çok çalışma tarafından da desteklenmiş ve tek başına bitkisel yağların ve bitkisel yağ-dizel karışımlarının dizel motorlarında kullanımı sırasında sorun çıkaracağını belirtmişlerdir (Graboski ve McCormick 1998).

Georing ve arkadaşları (1982), bitkisel yağ oranları yüksek olan 11 yağ bitkisi yağının kimyasal ve yakıt özelliklerini belirlemişlerdir. Bitkisel yağlara, dizel yakıtı için uygun olan ASTM testleri uygulamışlardır. Bu testler sonucunda bitkisel yağların yakıt özellikleri ile ilgili problemlerini ortaya ıkarımışlardır. Yağ örneklerini kimyasal olarak analiz etmişler ve belirli yakıt özellikleri ile kimyasal bileşimleri arasında bir bağ kurmuşlardır. Yüksek setan sayısı, düşük viskozite, düşük donma noktası ve bunların kombinasyonlarının değerlendirilmesi sonucunda; mısır, kolza, susam, pamuk tohumu ve soya yağlarının bu özelliklerinin en iyi kombinasyona sahip olduğunu göstermişlerdir.

Altın ve Yücesu (1999), g ve yakıt tknetimi gibi parametreler göz önüne alındığında deneyde kullanılan yakıtların tümünün yeterli olduğu ancak yağ ve esterlerinin yakıt olarak kullanılması halinde karbon birikintileri, aşınma ve yakıt sisteminde çeşitli problemlerin ortaya çıktığı belirtilmektedir. Yakıt sistemi yağlara göre düzenlenmediği takdirde veya yağların ısıtılmaması halinde motorlarda pratik olarak kullanılamayacağı; aynı zamanda bitkisel yağların esterleşmesiyle birikinti problemlerinin tamamen ortadan kaldırılamayacağını ve ticari olarak kullanımdan önce birikinti probleminin ortadan kaldırılması gerektiğini belirtmişlerdir.

Bitkisel yağlar, alternatif yakıtların geliştirilmesinde önemli bir paya sahip olmasına rağmen, dizel motorlarda doğrudan kullanımda birçok sorunla karşılaşılmaktadır. Bunlardan başlıcaları şunlardır:

- Yakıtın atomizasyonunun uygun olmayışı sebebiyle motorda vuruntu oluşması,
- Karbon tortusu oluşması,
- Zamklaşma,
- Bitkisel yağ tarafından oluşturulan kirlilik sebebiyle yağlama yağının viskozitesinin artması ve jelleşmesidir.

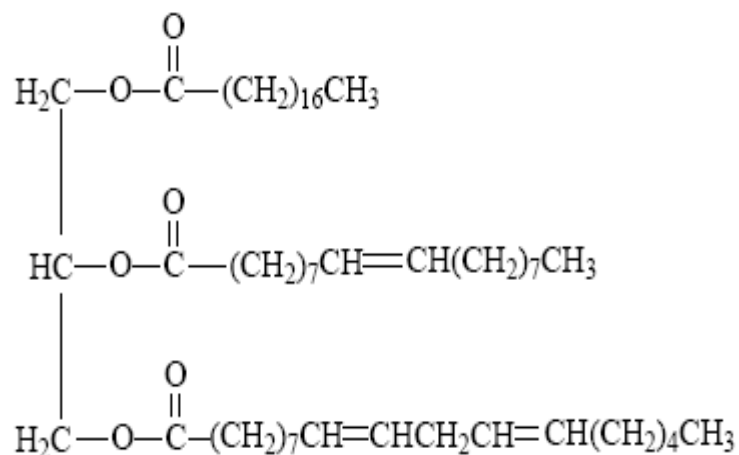


Bitkisel yağların doğrudan yakıt olarak kullanımında karşılaşılan diğer sorunlar yağların viskozitesinin dizel yakıta göre 10-20 kat büyük olması ve yağın yetersiz buharlaşması sebebiyle yanmanın tam olarak gerçekleşmemesidir. Bu sorunların temel nedeni trigliserit molekülünün büyük ve molekül ağırlığının yüksek oluşudur. Motorda çeşitli değişiklikler yapılarak bu sorunların üstesinden gelinir. Sonuç olarak motorda hiçbir değişiklik yapılmaksızın bitkisel yağların doğrudan kullanımının uygun olmadığı görülmüştür (Meher vd 2006).

## 2.1. Bitkisel Yağların Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Bitkisel yağlar suda çözünmeyen hidrofobik özellikte maddeler olup, %90-98 oranında trigliserit ve az miktarda monogliserit ve digliserit içerirler. Bunun yanı sıra yapılarında karbonhidrat yapılı reçinemsiz maddeler, boyar maddeler, serbest yağ asitleri, fosfatidler, kokulu maddeler, bazı yükseltgenme ürünleri ve erime noktası yüksek olan gliseridler gibi maddeler de bulunmaktadır. Bitkisel yağlarda % 1-5 oranında serbest yağ asidi bulunur. Bu yağ asitleri genel olarak stearik, palmitik, linoleik ve linolenik asitlerdir (Srivastava vd 2000).

Trigliseritler üç mol yağ asidi ve bir mol gliserinden oluşmuş esterlerdir (Şekil 2.1). Yapılarında önemli miktarda oksijen ve uzun zincirli hidrokarbon kısmında doymamışlık içerirler (Srivastava vd 2000).



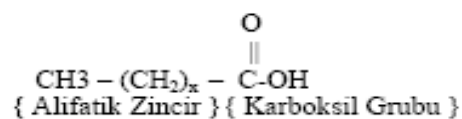
Şekil 2.1 Bir trigliserid molekülü örneği

Trigliseritteki yağ asitlerinin cinsi ve miktarı, bitkisel yağın fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirlemektedir (Erdoğan ve Mohammed 1997). Yağı meydana getiren öğelerden gliserol, bütün yağ bitkilerinde aynı, buna karşılık yağı oluşturan diğer unsur olan yağ asitleri her bir yağ bitkisinde değişik bir kompozisyonda bulunmaktadır (Tablo 2.1).

**Tablo 2.1** Bazı bitkisel yağların yağ asidi içerikleri (% olarak) (Oğuz 1998)

	Ayçiçek yağı	Soya yağı	Yer fıstığı yağı	Pamuk tohumu yağı	Kolza yağı
Palmitik asit	6	11	10	24	3
Stearik asit	5	4	3	2	1
Oleik asit	19	24	49	19	65
Linoleik asit	69	53	34	54	22
Linolenik asit	1	8	-	1	9
Miristik asit	-	-	-	1	-
Araşidik asit	-	-	1	-	-
Behenik asit	-	-	3	-	-

Yağ asidi, yapısında karboksil grubu (-COOH) taşıyan düz bir hidrokarbon zinciridir (Şekil 2.2). Yağlarda hakim yağ asitleri, çift karbon atomu sayılı ve bir karboksil grubu içeren yağ asitleridir (Nas vd 2001, Kayahan 2003). Yağ asitleri, hidrokarbon zincirinde karbon sayısı, karbon atomları arasında çift bağ bulunup bulunmaması, çift bağ varsa yeri ve sayısı gibi özellikler bakımından birbirlerinden ayrılırlar (Baydar 2000).



**Şekil 2.2** Bir yağ asidinin genel formülü

Doğal yağlarda bulunan yağ asitleri genelde düz zincir türevleri olup, doymuş ve doymamış yağ asitleri olmak üzere iki şekilde sınıflandırılır. Karbon-karbon atomları arasında tek bir kovalent bağdan (-C-C-) oluşan ve oda sıcaklığında genelde katı olan yağ asitleri **doymuş yağ asitleri** olarak adlandırılır. Doymuş yağ asitlerinde, bütün hidrojen atomları yerleşmiş, yani her karbon atomu zinciri iki hidrojen atomu tutmuştur. Doymuş yağ asitlerince zengin olan yağlara **doymuş yağlar** denir. Laurik asit (C12:0), miristik asit (C14:0), palmitik asit (C16:0), stearik asit (C18:0), araşidik asit (C20:0) ve behenik asit (C22:0) bitkisel yağlarda bulunan en önemli doymuş yağ asitleridir.

Karbon zinciri üzerinde çeşitli konumlarda, karbon-karbon arasında bir veya daha fazla kovalent çift bağ ( $-C=C-$ ) içeren yağ asitleri **doymamış yağ asitleri** olarak adlandırılır. Doymamışlık miktarı hidrojen atomlarının yerleşmemiş olmasına bağlıdır. Karbon atomları arasındaki çift bağ sayısı ne kadar fazla ise yağ asidi o kadar doymamış yani sıvı haldedir. Karbona hidrojen eklenmesiyle bu bağlar bire indirilirse o zaman doymuş yağ yani katı yağ elde edilir. Doymamış yağ asitlerince zengin yağlara **doymamış yağlar** denir.

Yapılarındaki çift bağlar nedeniyle doymamış yağ asitleri doymuş yağ asitlerine göre daha reaktiftir. Bu reaktivite yağ asidi zincirindeki çift bağ sayısına göre artmaktadır.

Yapılarında bir çift bağ içeren yağ asitleri tekli doymamış yağ asitleri veya monoenoik yağ asitleri olarak isimlendirilir. Bu grubun en önemli iki üyesi, palmitoleik asit (C16:1) ve oleik asittir (C18:1). Palmitoleik asit daha çok deniz hayvanları yağları için karakteristik bir bileşendir. Oleik asit ise, bugüne kadar bilinen bütün doğal yağların yapısında yer almıştır.

Yapılarında birden fazla çift bağ içeren yağ asitleri ise çoklu doymamış yağ asitleri veya polienoik yağ asitleri olarak isimlendirilir. Linoleik (C18:2), linolenik (C18:3), araşidonik (C20:4), eikosapentaenoik (C22:5) ve dokosahegzaenoik (C22:6) asitler çoklu doymamış yağ asitlerinin en önemlileridir (Kayahan 2003).

## 2.2. Bitkisel Yağların Yakıt Özellikleri

Bitkisel yağların motor yakıtı olarak kullanılabilir başlıcaları; ayçiçeği, aspir, soya, hurma, kolza, yer fıstığı, susam, keten tohumu ve pamuk tohumu yağlarıdır. Tablo 2.2’de yakıt olarak kullanılan bazı bitkisel yağların yakıt özellikleri dizel yakıtı ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir (Goegering vd 1982).

**Tablo 2.2** Dizel motor testlerinde kullanılan bazı bitkisel yağların özellikleri (Oğuz 1998)

	Yoğunluk (g \ ml)	Kinematik Viskozite (mm <sup>2</sup> \ s)	Setan Sayısı (ASTM D613)	Isıl Değer (kj \ kg)	Donma Noktası ( <sup>0</sup> C)	Akma Noktası ( <sup>0</sup> C)	Oksitlenme Süresi ( saat)
Dizel	0,86	2,9	50,8	42450	- 15	- 33,0	150,0
Ayçiçek Yağı	0,92	34,9	33,0	39644	7,2	- 15,0	5,5
Soya Yağı	0,92	36,4	39,0	39390	- 3,9	- 12,2	8,0
Yer Fıstığı Yağı	0,91	37,2	39,0	37160	12,8	- 6,7	6,7
Pamuk Yağı	0,91	37,4	51,0	37420	1,7	- 15,0	7,5
Kolza Yağı	0,92	39,0	37,6	39913	- 3,9	- 31,7	10,5

Bitkisel yağların diğer bazı yakıt özellikleri de şunlardır:

**Karbon kalıntısı:** Tüm bitkisel yağlarda %0,22-0,30 arasındadır. ASTM (Amerikan Standart Test Metotları) sınır değeri ise %0,35’dir.

**Kükürt oranı:** Tüm bitkisel yağlarda %0,01, ASTM sınır değeri ise %0,5’dir.

**Kül oranı:** Tüm bitkisel yağlarda %0,005-0,1 arasındadır. ASTM sınır değeri ise %0,01’dir.

**Su ve Tortu:** Tüm bitkisel yağlarda %0,05, ASTM sınır değeri %0,05’dir.

Tablo 2.2 incelendiğinde, bitkisel yağların viskozitelerinin ASTM tarafından dizel yakıtı için verilen 4.0 olan üst sınır değerine göre yaklaşık 9-13 kat daha fazla olduğu görülmektedir. Viskozitenin yüksekliği bitkisel yağların yakıt olarak kullanılmasındaki en önemli dezavantajlarından biridir (Kaufman vd 1986).

Setan sayısı açısından bitkisel yağların ASTM alt sınırı olan 40'a büyük ölçüde yaklaştığı görülmektedir. Bu açıdan soya ve yer fıstığı yağları en uygun değerdedir. Bitkisel yağların bir çoğunun setan sayısı, ASTM alt sınır değerine yaklaşmış ya da sınır değerini üzerindedir. Bu açıdan dizel motorlarda bitkisel yağ kullanımında vuruntulu çalışmayı etkileyen setan sayısı sorun teşkil etmemektedir (Özaktaş 1998).

Araştırma ve uygulamalar, kimyasal yapı olarak uzun, dallanmış ve tekli çift bağ içeren yağların uygun dizel alternatifi olduğunu ve artan doymamışlık derecesinin setan sayısını olumsuz yönde etkilediğini ortaya koymuştur. Bu durum, oleik asitçe zengin yağları ön plana çıkarmaktadır (Karaosmanoğlu ve Aksoy 1994). Bitkisel yağların ısı değerleri de, dizel yakıtın ısı değerinin yaklaşık %90'ı kadardır. Bitkisel yağların ısı içerikleri ve viskozite değerleri zincir uzunluğu ile artmakta, çift bağ sayısı ile azalmaktadır. Bitkisel yağlar donma ve akma noktaları açısından da, dizel yakıtına göre uygundur. Yakıtın içindeki su ve tortu miktarının, ele alınan birçok bitkisel yağda ASTM sınır değerleri içinde kaldığı görülmektedir. Karbon kalıntısı ile kül ve kükürt oranı açısından da sınır değerlerinin aşılmadığı görülmektedir (Çildir 2003).

Bitkisel yağlar bazı tarım ürünlerinin meyve, çekirdek ve tohumlarının işlenmesi neticesinde elde edildiği için, petrol esaslı yağlardan farklı kimyasal yapıya sahiptirler. Dizel yakıt büyük oranlarda parafinler ve aromatiklerden oluşmasına karşılık, bitkisel yağlar yağ asitlerinin gliserinle yapmış olduğu esterlerdir (Erdoğan ve Mohammed 1997). Tablo 2.3'de dizel yakıtı ve bazı bitkisel yağların temel bileşenleri ve ısı değerleri verilmektedir.

**Tablo 2.3** Dizel yakıtı ve bazı bitkisel yağların temel bileşenleri ve ısı değerleri (Apfelbeck1986)

	Birim	Dizel Yakıtı	Kolza Yağı	Soya Yağı	Ayçiçek Yağı
Karbon, C	%	86	77,7	77,8	77,6
Hidrojen, H	%	13	12	11,8	11,7
Oksijen, O	%	0,4	10,9	10,7	11,1
Kükürt, S	%	0,3	-	-	-
Isıl değer	MJ \ kg	41,6 - 45,2	35,8	36,1	36,2

Tablo 2.3’de bazı bitkisel yağların karbon, hidrojen, oksijen, kükürt ve ısıl değerleri verilerek dizel yakıtı ile karşılaştırılmıştır. Tabloya göre, bitkisel yağların karbon ve hidrojen değerleri dizel yakıtına yakın, oksijen değeri ise daha yüksektir. Isıl değerleri ise, dizel yakıtının ısıl değerinden yaklaşık % 10-15 kadar daha azdır.

Bitkisel yağlar dizel motorlarda hiçbir değişiklik gerektirmeden kullanılabilir. Motor test çalışma sonuçları arasında bazı farklılıklar bulunmakla beraber ester yakıtların motorin eşdeğer veya farklı motor karakteristikleri ve egzoz emisyonu gösterebilecekleri belirtilse de genel sonuç, bitkisel yağların zehirli olmayan, biyolojik olarak kolay ve çabuk ayrışabilen, çevre dostu mevcut en iyi motorin alternatifi olduğu şeklindedir (Purcell 1996).

### **2.3. Bitkisel Yağların Yakıt Özelliklerinin İyileştirilmesi**

Bitkisel yağların enerji içerikleri petrol kökenli dizel yakıtlar ile hemen hemen aynı düzeydedir. Ancak dizel yakıtına göre 10-20 kat daha fazla olan viskoziteleri sebebiyle; enjektörlerde tıkanma, yağlama yağı problemleri ve motor ömrünün kısalması gibi pek çok olumsuzluklara neden olmaktadır. Bitkisel yağların direkt püskürtmeli dizel motorlarında uzun süreli kullanımları imkansızdır. Bütün bu olumsuz faktörler, motor bakım masraflarını arttırıcı ve motorun ömrünü kısaltıcı yönde etki etmektedir (Karaosmanoğlu ve Aksoy 1994).

Bitkisel yağların dizel yakıt alternatifi olarak değerlendirilmelerini sağlamak amacı ile iki yönde çalışmalara ağırlık verilmiştir. Bu çalışmalardan biri, bitkisel yağların yakıt özelliklerinin iyileştirilmesi diğeri motor konstrüksiyonunun değiştirilmesidir. Yakıt özelliklerinin iyileştirilmesi konusunda çalışmaların ağırlığını bitkisel yağların viskozitelerinin azaltılması oluşturmaktadır. Bitkisel yağların viskozitelerinin azaltılmasında, ısıl ve kimyasal olmak üzere iki yöntem uygulanmaktadır.

Isıl yöntemde, yakıt olarak kullanılacak olan bitkisel yağların, ön ısıtma ile sıcaklığının yükseltilmesi, viskozitenin azaltılması amaçlanmaktadır. Ancak bu yöntemin özellikle hareketli bir araç motorunda uygulama zorluğu bulunmaktadır.

Kimyasal yöntem ise, dört alt gruba ayrılmaktadır. Bunlar; **inceltme, mikroemülsiyon oluşturma, piroliz ve transesterifikasyondur** (Kaplan 2001). Bu yöntemler aşağıda kısaca açıklanmıştır.

### 2.3.1. İnceltme (seyreltme)

İnceltme yöntemi, bitkisel yağların çeşitli oranlarda dizel yakıtı ile karıştırılarak inceltilmesi işlemidir. Böylece viskozite değeri belli oranlarda düşürülmektedir. Karışım oranı, karışım halindeki yakıtın özelliklerinin standartlar içinde kalmasını sağlayacak şekilde ayarlanmalıdır (Demirbaş 2003).

Yapılan araştırmalarda motorin içerisindeki bitkisel yağ oranının %25'e kadar olması durumunda, motor performans değerlerinde önemli bir değişikliğin olmadığı belirlenmiştir. Bazı ülkelerde B20 adı ile satışı yapılan motor yakıtının bileşimi de, motorin içerisine %20 oranında bitkisel yağ katılarak elde edilmektedir. Bu şekilde elde edilen yakıtın, dizel yakıtına göre maliyetinin daha düşük olduğu ve performans değerlerinin dizel yakıtına yakın olduğu belirtilmektedir (Ulusoy ve Alibaş 1999).

Seyreltme tekniği uygulamalarında en çok tercih edilen bitkisel yağlara örnek olarak; ayçiçek yağı, soya yağı, aspir yağı, kolza yağı, yer fıstığı yağı, palm yağı ve kullanılmış kızartma atık yağları sayılabilir. Bu yağların yüksek viskozitelerinin yanı sıra kimyasal bileşimleri de yakıt olarak değerlendirilmelerinde sorun yaratabilir. Yağı oluşturan yağ asitlerinin doymamışlık dereceleri yanma olayını doğrudan etkiler. Doymamışlık derecesine bağlı olarak, yanma sonucunda bazı kompleks oksidatif ısıl polimerizasyon reaksiyonları ile gamlar oluşabilmektedir. Böylece püskürtme memelerinde karbon birikimleri olmakta, püskürtme bozulmakta, yağlama yağının viskozitesi artarak niteliğini değiştirmektedir.

Kaufman ve arkadaşlarının (1986) yaptığı bir çalışmada, hacim olarak %25 ayçiçek yağı - %75 dizel yakıtından oluşan karışımın 40<sup>0</sup>C'deki viskozitesi 4,88 mm<sup>2</sup>/s olarak bulunmuştur. ASTM standartlarında dizel yakıtı için belirlenen üst sınır değeri 40 <sup>0</sup>C için 4,0 mm<sup>2</sup>/s'dir. Bu nedenle hacim olarak %25 ayçiçek yağı - %75 dizel yakıtı karışımının direkt enjeksiyonlu dizel motorlarında kullanılamayacağı belirlenmiştir.

Hacim olarak %75 dizel yakıtı - %25 yüksek oleik asitli aspir yağı karışımının viskozitesi ise 40 °C'de 4,92 mm<sup>2</sup> /s olarak tespit edilmiştir. Aspir yağının daha az doymamışlık içermesi bu karışımı, ayçiçek yağıyla oluşturulan karışıma üstün kılmaktadır (Kaplan 2001).

Bu yöndeki bir başka çalışmada kolza yağı ağırlıkça %10 oranında dizel yakıtına katılmış ve bu yağın dizel yakıtı özelliklerinde önemli değişimlere yol açmadığı gözlenmiştir. Bu karışım ile dizel motorlarında yapılan laboratuvar çalışmalarından olumlu sonuçlar alınmış, ayrıca egzoz gazında bazı iyileşmelerin olduğu belirtilmiştir (Çildir 2003).

### **2.3.2. Mikroemülsiyon oluşturma**

Bitkisel yağın, metanol ya da etanol gibi kısa zincirli alkollerle emülsiyon durumuna getirilmesi ile viskozite değerinin düşürülmesi işlemidir. Bu işlemde, alkollerin setan sayılarının düşük olması nedeniyle mikroemülsiyonun da setan sayısı düşük olur. Aynı zamanda, karışım düşük sıcaklıklarda ayrışma eğilimi gösterir. Bu iki durum yöntemin sakıncaları olarak görülmektedir (Erdoğan 1991).

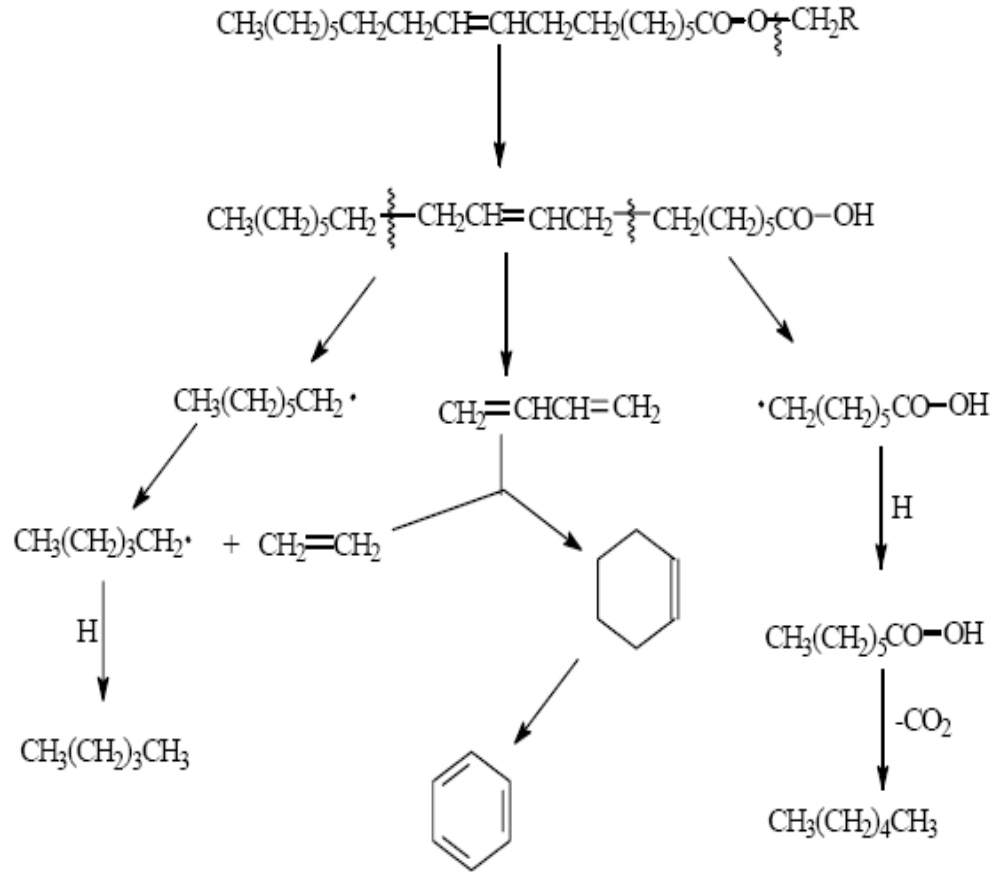
Mikroemülsiyon, normalde karışmayan iki sıvı ile bir veya daha fazla amfifilin bir araya gelmesiyle oluşur. Tepkime sırasında düşük kaynama noktalı bileşenlerin buharlaşarak patlamasıyla sprey karakteristikleri iyileşir. Bütanol, hegzanol ve oktanol ile gerçekleştirilen bütün mikroemülsiyonlarda, dizel yakıtları için uygun en düşük viskoziteler elde edilir. Bu yöntemle petrolden tamamen bağımsız alternatif dizel yakıtları meydana getirmek mümkün olabilmektedir (Kaplan 2001).

### **2.3.3. Piroliz (ısı parçalanma)**

Piroliz, bitkisel yağların oksijen varlığında ısı etkisiyle alkanlar, alkenler, alkadienler, karboksilik asitler, aromatik bileşikler ve az miktarda gaz bileşik vermek suretiyle termal olarak bozunmasıdır (Demirbaş 2003). Bu yöntemin esası, bitkisel ve hayvansal yağların termal bozulmasıyla, fosil kaynaklı dizel yakıtlarda bulunan olefin ve parafin türü bileşiklerin elde edilmesidir. Farklı tipteki bitkisel yağlardan termal bozulma ile çok sayıda ürün meydana gelir.



Trigliseritlerin pirolizi ile oluşan alkanlar, alkenler, alkadienler, aromatik yapılar ve karboksilik asitler Şekil 2.3'te görülmektedir (Akçay 2006).

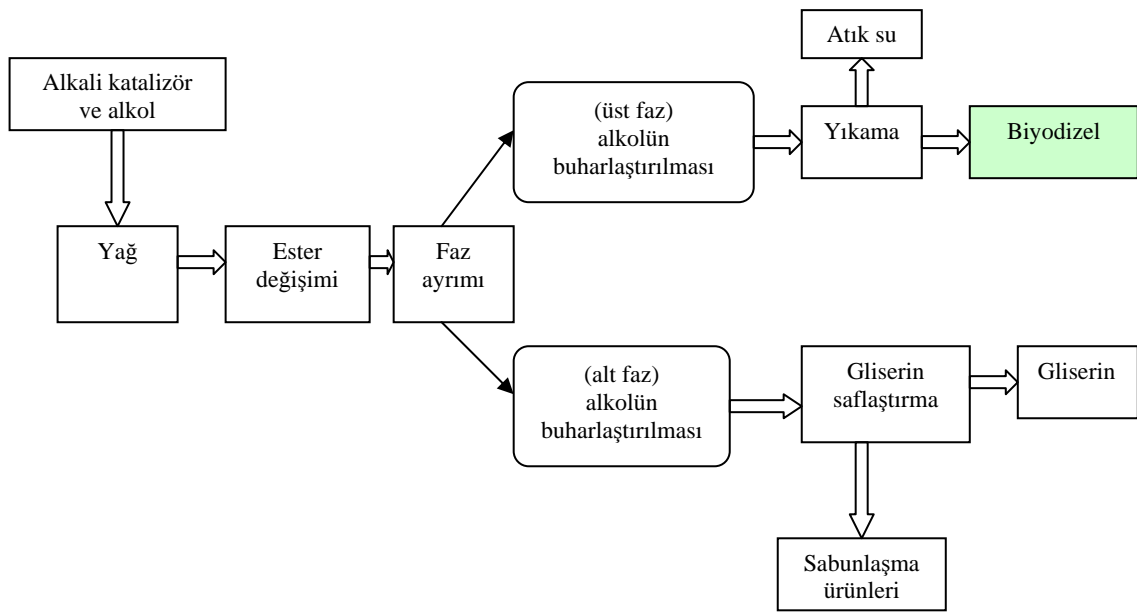


**Şekil 2.3** Trigliseritlerin pirolizlenme reaksiyonu (Akçay 2006)

Bitkisel yağların piroliz ürünlerini elde etmek için iki yöntem kullanılır. Birincisi, bitkisel yağları ısı etkisi ile kapalı bir kaptaki parçalamak, ikincisi ise standart ASTM distilasyonu ile ısı parçalanma etkisine tabi tutmaktır. Bu yöntemler sayesinde viskozite oldukça düşürülmekte fakat işlemler ilave masraf gerektirmektedir (Ulusoy ve Alibaş 1999).

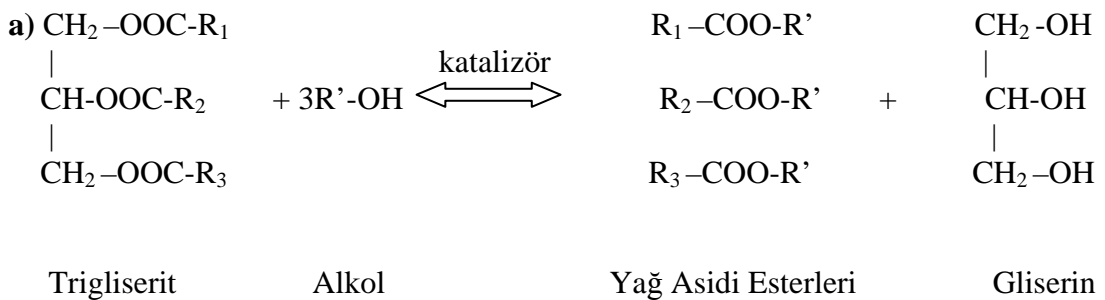
### 2.3.4. Transesterifikasyon

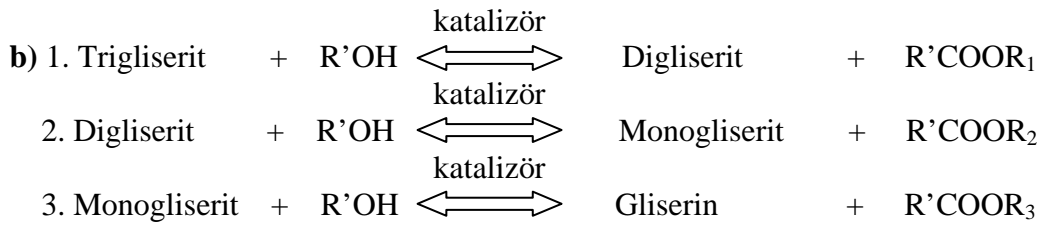
Bitkisel yağların dizel yakıt alternatifini olarak uygunlaştırılmasında izlenen en önemli kimyasal yöntem transesterifikasyon veya diğer adıyla alkoliz reaksiyonudur. Transesterifikasyon, bitkisel yağın küçük molekül ağırlıklı bir alkolle, katalizör eşliğinde reaksiyona girerek yağ asidi alkil esterleri ve gliserin oluşturmasıdır. Yöntemler arasında en çok bilinen ve kullanılan yöntem transesterifikasyondur. İşlemin genel şeması Şekil 2.4’de gösterilmiştir.



**Şekil 2.4** Transesterifikasyon işlemi genel şeması

Genel transesterifikasyon reaksiyonu şeması ve reaksiyonun basamakları Şekil 2.5’de gösterilmiştir.





**Şekil 2.5 a)** Trigliseritlerin alkol ile transesterifikasyon reaksiyonu

**b)** Tersinir basamak reaksiyonları (  $R_1, R_2, R_3, R'$  alkil gruplarını temsil eder).

Transesterifikasyon reaksiyonu viskozitenin düşürülmesindeki en etkili yöntemdir. Örneğin; hint yağında yapılan bir transesterifikasyon işleminde, ham hint yağının viskozitesi 100 °F'ta 1100 Redwood-saniye iken, transesterifikasyon işleminden sonra bu değer aynı sıcaklıkta 74 Redwood-saniye'ye düşmüştür (Acaroğlu 2003).

Esterleşme işlemi son zamanlarda araştırmalarda üzerinde en çok durulan metottur. İlk esterleşme prosesini Haller ve Youssoufin (Kann vd 2002), hindistan cevizi yağını esterleştirmek suretiyle gerçekleştirmiştir. Bunlar %2 hidrojen klorür katalizörlü metanol ile hindistan cevizi yağını esterleştirerek, yağ asidi metil esterlerinin (oleik asit, palmitik asit vb gibi) bir karışımını elde etmişlerdir.

Reaksiyonda kullanılacak alkoller; metil alkol, etil alkol, propanol ve bütanol gibi kısa zincirli alkollerdir. Bununla birlikte, bu alkoller arasında pratikte en sık kullanılanları metil ve etil alkoldür. Etil alkol, tarımsal ürünlerden elde edilebilen yenilenebilir bir kaynak ve ekolojik denge içerisinde biyolojik olarak daha kabul edilebilir olması nedeni ile metil alkole karşı daha avantajlı olmasına rağmen, metil alkolün daha ucuz olması ve daha kısa alkol zincirlerine sahip olması gibi kimyasal ve fiziksel avantajları vardır. Reaksiyonda alkali, asidik ve enzimatik katalizörler kullanılabilir. Katalizörün buradaki görevi, reaksiyon hızını ve verimini arttırmaktır (Fukuda vd 2001). Transesterifikasyon reaksiyonu, bitkisel yağların viskozitesini ısı değeri etkilemeden düşürür. Böylece yakıt atomizasyonu, yanma ve emülsiyon özellikleri için, motorda ham yağ kullanıldığında elde edilen sonuçlardan daha iyi sonuçlar elde edilir. Bu yöntemle, bitkisel kökenli yağların viskozitelerinin yaklaşık 70  $\text{mm}^2/\text{s}$ 'den, dizel yakıt eşdeğeri 4,5  $\text{mm}^2/\text{s}$ 'ye indirilebilmesi mümkün olmaktadır (Acaroğlu 2003).

### **3. BİYODİZEL**

#### **3.1. Biyodizel Üretimi İçin Kaynaklar**

Biyodizel, sıvı fosil yakıtlar içerisinde motorinin yerini alabilecek en önemli yenilenebilir enerji kaynağıdır. Doğal olarak elde edilen birçok bitkisel ve hayvansal kökenli yağdan ve kullanılmış yağlardan elde edilebilir. Ayrıca ham bitkisel yağların yemeklik yağ haline getirilmesi işlemi sonunda oluşan sabun stokları da biyodizel üretiminde kullanılabilir. Yağ üretimi için uygun kaynaklar, yağ içeriği yüksek olan bitkilerdir. Örneğin; kolza, kanola, soya. Ayrıca kullanılacak bitkisel yağların yağ asitleri oranları, doymuş veya doymamış olmaları ürün kalitesini yakından etkilemektedir (Oğuz ve Öğüt 2005).

Türkiye biyodizel üretimi için tarımsal olarak büyük potansiyele sahiptir. Fakat bugün için en önemli biyodizel kaynağı lokantalar ve otellerin atık yağları, endüstriyel yağ üreticilerinin atıkları ve kızartmalık yağ kullanan fast-food türü işletmelerin atık yağları olarak görülebilir. Tarımsal alanlar biyodizelin en büyük potansiyel kaynaklarıdır. Doğrudan bu kaynaklardan üretilmemesinin nedeni, yağın çok pahalı olmasıdır. Aynı zamanda ülkemizde her yıl ortalama 1,5 milyon ton civarında mutfaklık yağ tüketilirken, bunun yaklaşık üçte birini kendimiz üretiyor, geri kalanını ise ithal ederek karşılıyoruz. Başka bir ifadeyle, bugünkü durumda Türkiye, ihtiyacı olan yağın ancak %30'unu üretirken, %70'lik bölümünü ithal etmektedir. Bu rakamlar ülkemizdeki bitkisel yağ açığını gözler önüne sermektedir. Yağlar bu şartlarda biyodizele dönüştürüldüğünde, petrol kökenli dizele oranla fiyatı daha yüksek olmaktadır.

Biyodizelin fiyatını belirleyen en önemli parametre hammadde olduğuna göre, daha ucuz hammadde biyodizelin maliyetini de düşürecektir. Bu nedenle de atık yağlar en önemli kaynak olarak ortaya çıkmaktadır. Atık yağlar, bedava veya düşük fiyatlarla elde

edilebilir. Eğer atık yağlar biyodizel yakıt olarak kullanılacaksa biyodizele dönüştürülmeden önce işlem görmesi ve atıkların temizlenmesi gerekecektir. Atık yağların kullanımındaki zorluk ise, atık yağların toplanması ve farklı kaynaklardan gelen yağların ayrılarak işlem görmesidir. Sonuç olarak, atık yağlardan elde edilecek olan biyodizel, petrol kökenli dizel (fosil dizel) ile rekabet edebilir.

Biyodizel üretiminde kullanılan bitkisel ve hayvansal yağlar; soya yağı, kanola yağı, kolza yağı, ayçiçek yağı, pamuk çekirdeğı yağı ve sığırlardan elde edilen don yağıdır. Hammadde olarak Amerika'da genellikle soya yağı kullanılırken, Avrupa'da kolza yağı daha sık kullanılmaktadır. Malezya'da palm yağı, Fransa ve İtalya'da ayçiçek yağı ve Kanada'da kanola yağı tercih edilmektedir.

Dünyada farklı toprak ve iklim şartlarında yetiştirilebilen bilinen 50'nin üzerinde yağ bitkisi bulunmaktadır. Bu bitkiler arasında, biyodizel üretiminde yaygın olarak kullanılanlardan bazıları aşağıda kısaca açıklanmıştır.

### **3.1.1. Kolza yağı**

Kolza bitkisi, toprak ve iklim koşulları bakımından fazla seçici olmadığı için tarımı bütün dünyada yapılabilen bir yağ bitkisidir. Tohumlarında %30-42 arasında değışen yağ içeriğı ve %20-55 gibi yüksek orandaki erüsik asit içeriğı ile bilinen bitkisel kaynaklı bir yağ çeşididir. Toplam doymuş yağ asidi içeriğı %5,4-9,5; toplam doymamış yağ asidi içeriğı ise %90,5-94,2 arasındadır. Düşük erüsik asitli kolza yağlarının bileşimindeki en önemli yağ asitleri ise, oleik ve linoleik asitlerdir (Gümüşkesen 1999).

Kolza bitkisi, ülkemize ilk defa 1960 yıllarında Balkanlardan gelen göçmenlerle getirilmiş ve Trakya'da ekim alanı bulmuştur. Ancak, kolza bitkisinin yağında insan sağığına zararlı erüsik asit ihtiva etmesi ve aynı zamanda küspesinde de hayvan sağığına zararlı glikosinolat bulunması nedeniyle 1979 yılında ekimi yasaklanmıştır. Kolza tohumlarından elde edilen yağlar, sanayide, biyoyakıt (biyodizel) olarak Fransa ve Almanya gibi Avrupa ülkelerinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Yapılan tohum ıslah çalışmaları sonucu erüsik asit içeriği sıfır ve küspede ise glikosinolat içeriği 30 mikromol'un altında yeni türler geliştirilerek **kanola** adı verilmiştir (Algan 1990, Shadidi 1990).

Bugün Dünya yağ bitkileri tarımında kanola önemli bir yer tutmaktadır. 23,1 milyon hektar ekim alanı; 36,5 milyon ton üretim ve 158,3 kg\da verimi ile dünyada yetiştirilen en önemli yağ bitkilerinden biridir. Dünya'da üretim bakımından soya fasulyesi ve pamuk çiğidinden sonra üçüncü sırada yer alırken, ekim alanı bakımından beşinci sıradadır. En çok üreten ülkelerden ekim alanı bakımından Çin, 7,2 milyon hektar ile ilk sırayı alırken %20'lik paya sahiptir. Çin'i sırasıyla Kanada 4,6 (%13), Hindistan 4,4 (%12), Almanya 1,2 (%3) milyon hektar ekim alanı ile takip etmektedir (Odabaşı ve Taşkaya 2004).

Kanola tohumu, sıfıra yakın erüsik asit, %38-50 yağ ve %16-24 protein içeriği sebebiyle de önemli bir yağ bitkisidir. Kanola çeşitlerinden elde edilen bitkisel yağ, besin değeri ve içeriği bakımından zeytinyağı ve yer fıstığı yağının kalitesine yakın olup, dünya kanola üretiminin önemli bir kısmı insan beslenmesinde kullanılmaktadır. Kanola tohumlarından yağ çıkarıldıktan sonra geriye kalan küspe değerli bir hayvan yemidir. Küspesinde %38-40 oranında protein bulunduğundan soya küspesi ile karıştırılıp hayvan yemi olarak kullanılabilir. Kanola tohumlarından soğuk presleme yolu ile elde edilen ham yağ, metanol ile katalizör eşliğinde normal basınç ve ısıda estere dönüştürülür. 1 kg tohumdan yaklaşık olarak 450 gr yağ çıkmaktadır ve metanol ile reaksiyondan sonra 450 gr biyodizel yakıt elde edilebilmektedir (Atakişi 1991).

Kanola, iklim isteklerinin geniş sınırlar içinde olması ve ayrıca yazlık-kışık formlarının bulunması nedeniyle diğer ülkelerde olduğu gibi ülkemizde de geniş alanlarda ekilebilecek potansiyele sahip bir yağ bitkisidir. İlkbahar yağışlarının yeterli olduğu yöreler ile su tutma yeteneği yüksek topraklarda başarılı bir şekilde kışık olarak yetiştirilme imkanına sahiptir (Öztürk vd 2003). Ayrıca yetiştirme devresinin kısa olması, birim alandan birçok yağ bitkisine göre daha yüksek verimde tohum (150-250 kg/dekar) ve yağ (%40-50) vermesi, ekimden hasadına kadar bütün yetiştirme tekniğinin mekanizasyona uygun olması, bu bitkinin yetiştirildiği tarlalarda erken devrede gelişip gölge tavı yaratarak yabancı otların gelişmesini engellemesi üstün bir

yağ bitkisi olduğunu göstermektedir. Hasat devrinin diğer yağ bitkilerine göre 1-2 ay erken gelmesi, atıl kapasitedeki yağ ve yem fabrikalarına hammadde sağlayarak çalışma kapasitelerinin yükselmesine olanak vermektedir. Bunun yanı sıra, ilkbaharda ilk çiçek açan kültür bitkisi olması nedeniyle arıcılıkta da büyük önem taşımaktadır (Kolsarıcı vd 2000).

Kanola, değerli küspesi ve hektar başına 1000 kg'ı aşan yağ verimi ile dünya yağ piyasasında ticari açıdan çok önemli bir yere sahip olmakla birlikte, içerdiği doymuş ve doymamış yağ asitlerinin oranları ve yapıları itibari ile biyodizel üretimine en uygun hammaddelerden biridir. Dünya biyodizel üretimi hammaddelerinin yaklaşık %84'lük bölümünü kanola yağı oluşturmaktadır (Körbitz 2002).

### **3.1.2. Soya yağı**

Soya, Japonya ve Çin gibi doğu Asya ülkelerinin en önemli tarımsal ürünlerinden biri olarak yüzyıllardan beri, buradaki insanların temel besinlerini oluşturmuştur. Anavatanının doğu Asya, muhtemelen Çin olduğuna inanılan soya, insanoğlu tarafından kültüre alınan ve yetiştirilen en eski bitkilerden bir tanesidir. Soya tarımının yaygın olarak yapıldığı başlıca ülkeler Amerika, Brezilya, Arjantin, Çin ve Japonya'dır. Bugün dünyada yaklaşık 90 milyon hektarlık akanda soya tarımı yapılmakta ve yıllık 200 milyon ton civarında bir üretim gerçekleştirilmektedir (Peterson 1986).

Ülkemizde ise, soya bitkisi ilk olarak Ordu ilinde I. Dünya Savaşı yıllarında yetiştirilmeye başlandığı bilinmektedir. 1980'li yıllara kadar Orta ve Doğu Karadeniz Bölgesinde I. Ürün olarak ekimi yapılan soya, 1981'den sonra yeni alanlara yönelme uğraşları sonucunda II. Ürün Projesi çerçevesinde Çukurova Bölgesinde geniş ekim alanlarına sahip olmuştur (Yosmaoğlu 2002).

Soya bitkisi, tanesindeki ortalama %18-20 yağ, %40 protein, %30 karbonhidrat, %5 mineral madde (fosfor, potasyum, kalsiyum, kükürt, magnezyum v.b.) ve çok sayıdaki vitaminlerle (en çok A ve B), ayrıca proteinin yapısında zengin ve değerli amino asitler bulundurması nedeniyle 'harika bitki' olarak da anılmaktadır. Bunun yanında, omega-3 yağ asidi olarak da bilinen linolenik asit yönünden oldukça zengindir. Soya yağı, %4-11 linolenik, %44-62 linoleik asit içeriği ile linolenik grubu yağlar arasında yer almaktadır.

Toplam doymuş yağ asidi içeriği %9-20 arasında değişir. Aynı zamanda, triterpenler, steroller ve tokoferoller gibi yağın sabunlaşmayan bileşenlerini de değişik oranlarda içermektedir. Soya yağının bünyesindeki bu yararlı maddeler sebebiyle tüketimi sağlık açısından oldukça faydalıdır (Gümüskesen 1999).

İnsan beslenmesinin yanı sıra, hayvan yemi olarak da iyi bir besin kaynağıdır. Küspesi, hayvan yemi olarak, içerdiği yüksek orandaki protein nedeniyle hayvanlar için çok yararlıdır. Tarımsal açıdan da yararları olan soya, bir baklagil bitkisidir. Toprağın serbest azotunu köklerindeki nodüllerle bağlayarak, masrafsız bir şekilde hem kendine besin maddesi temin etmekte, hem de kendisinden sonra ekilecek bitkiye hazır besin elementi sunmaktadır (Peterson 1986).

Toprak isteği bakımından çok seçici olmayıp, hemen hemen her türlü toprakta rahatlıkla yetiştirilebilen yazlık bir bitkidir. Ekimi, bahar ayında yapılır. Ekiminden itibaren 90 günde olgunluğunu tamamlayarak hasada uygun hale gelir. II. Ürün olarak ise, Trakya bölgesinde haziran ayının ikinci yarısında ekilir (Babaoğlu 2005).

Soya, bu özelliklerinin dışında sanayide de en çok kullanılan bitkilerden birisidir. Soyadan elde edilen sanayi ürünlerinin sayısı 200 civarındadır. Aynı zamanda, biyolojik kökenli bir yakıt olan biyodizelin hammaddesini oluşturan yağ bitkilerinden biridir. Amerika'da üretilen birçok biyodizel çoğunlukla saf soya yağından ya da kullanılmış kızartma soya yağından yapılmaktadır. Bir dekaradan üretilen soya miktarı yaklaşık olarak 300 kg civarındadır. Ortalama %20'lik yağ içeriği sebebiyle, 1 kg soyadan 200 g biyodizel üretilmektedir. Geriye kalan 800 g ise küspe olarak değerlendirilmektedir. Bu değerler dikkate alındığında, 1 dekarlık alanda ekimi yapılan soya bitkisinden, 60 kg (68,176 L) biyodizel ve 180 kg küspe elde edilmektedir (Yosmaoğlu 2002).

### **3.1.3. Aspir yağı**

Yalancı safran olarak da bilinen aspir bitkisi, 80-100 cm arasında boylanabilen, dikenli-dikensiz formları olan, yaz sonuna doğru sarı, beyaz, krem, kırmızı ve turuncu gibi değişik renklerde çiçek açan bir bitkidir. Renkli çiçekleri, gıda ve kumaş boyasında kullanılır. Tohumlarında %30-50 arasında yağ bulunan aspir bitkisinin dikenli formları, dikensiz formlarına göre daha yüksek oranda yağ içerir. Yapısında linoleik asit (omega-



6) ve oleik asit (omega-9) olduğu için yemeklik yağ olarak kullanılır ve oldukça kalitelidir. Yağı; sabun, boya, vernik ve cila olarak kullanıldığı gibi, biyodizel üretiminde de kullanılır. Yağı alındıktan sonra geriye kalan küspe, içerdiği %22-24 protein nedeniyle iyi bir hayvan yemi olarak değerlendirilmektedir (Babaoğlu 2005).

Aspir bitkisinin anavatanı Arabistan Yarımadası olup; İran, Hindistan, Pakistan gibi ülkelerde de tarımı yapılmaktadır. Ülkemizde ise, Anadolu'da yabancı olarak rastlanmakta ve ayrıca ekimi de yapılmaktadır. Aspir, kuraklığa dayanıklı bir bitki olduğundan Orta Anadolu ve geçit bölgelerimizde ekim nöbetine alınarak üretimi yaygınlaştırılabilir. Halen Eskişehir, Burdur, Isparta gibi belli yörelerde üretilmekte ve bizzat üretici tarafından tüketilmektedir (Kolsarıcı vd 2000).

Aspir yazlık karakterde ve ortalama 110-140 gün arasında yetişebilen tek yıllık bir uzun gün bitkisidir. Toprak bakımından fazla seçici olmayıp, kıraç topraklarda bile başarılı bir şekilde yetiştirilmektedir. Yazlık bir bitki olduğu için ekimi bahar ayında yapılır. Bunun yanında, kışları fazla soğuk olmayan ılıman bölgelerde kışlık olarak ekilmesi mümkündür. Ülkemizde Çukurova Bölgesinde, Şanlıurfa gibi güney illerimizde kışlık olarak, kasım ayında ekimi yapılır (Babaoğlu 2005).

Aspir kuraklığa dayanıklı bir olarak bilindiğinden sulama koşulları sağlanmadan yetiştirilmekte, verimi de bu yüzden 100 kg/dekar gibi oldukça düşük gerçekleşmektedir. 1 kg soyadan ortalama %30'luk yağ içeriği sebebiyle 300 g biyodizel üretilebilmektedir. Geriye kalan 700 g ise küspedir. Sonuç olarak, 1 dekarlık alanda ekimi yapılan aspir bitkisinin tamamı (yaklaşık 100 kg) biyodizel üretimi için kullanılacak olursa, 30 kg biyodizel elde edilebilmektedir (Yosmaoğlu 2002).

#### **3.1.4. Ayçiçek yağı**

Ayçiçekleri, estetik şekilli yağ ürünleridir. 0,7 ile 0,35 metre arasında boylanabilen, sıcak bölgelerde ve zengin topraklarda yetiştirilebilen bir bitkidir (Çildir 2003). Ülkemizde ekimi yapılan yağlı tohumlu bitkiler arasında ekim alanı ve yağ üretimi bakımından, %73'lük bir payla ilk sırayı alan bitki ayçiçeğidir. Bugün ülkemizde üretimi yapılan bitkisel yağların yaklaşık yarısından fazlası ayçiçeğinden elde edilmektedir. Ayçiçeği, ülkemiz ekonomisi açısından en önemli yağlı tohum bitkisidir.

Tohumları %40-50 arasında yağ ihtiva etmekte olup, bitkisel yağ üretimimizin %65'i ayçiçeğinden elde edilmektedir. Küspesi, %40-45 arasında protein ihtiva eden değerli bir hayvan yemidir. Ülkemizde 1918 yılından beri ekimi yapılan ayçiçeğinin ekim alanları Trakya Bölgesi, Marmara Bölgesi, İç Anadolu ve Ege Bölgesidir. Özellikle Trakya ve Marmara Bölgelerinde ayçiçeği tarımı önemli bir yer tutmaktadır. Bu nedenle, %40'lık ayçiçek yağı tüketimi ile Trakya ve Marmara Bölgesi lider durumdadır (Yosmaoğlu 2002).

Ayçiçeği genellikle kuru koşullarda yetiştirilmektedir. Ancak yağışlarla alınan miktar yeterli değilse sulama gerektirir. Kurak koşullarda sulama ile %100'e varan oranlarda verim artışı sağlanabilmektedir (Anonymus 1997). Ayçiçeği ürünleri, kolza ürünlerine göre daha az ürün verir. Ayçiçek yağı, dünyada 2. önemli yenilebilir yağdır. Dünyada ekimi yapılan başlıca ülkeler; Rusya, Ukrayna, Arjantin, Macaristan, Fransa, İspanya ve Hindistan'dır. Dünya ayçiçeği ihracatının yaklaşık %30'unu Rusya gerçekleştirmektedir. Bunu sırasıyla AB ve Amerika izlemektedir. Dünya ayçiçek yağı ihracat miktarı ise yaklaşık 3 milyon ton olup, bunun %40'ı Arjantin tarafından gerçekleştirilmektedir. Bunu sırasıyla AB ve Amerika izlemektedir (Yosmaoğlu 2002).

Ayçiçek yağı, gıda sektöründe yemeklik yağ ve margarin hammaddesi olan katı yağ üretiminde yaygın olarak kullanılırken; aydınlatmada, yağlamada ve sabun yapımında da kullanımı olan bir yağdır. Sarı renkli, rafine edilerek kullanılan bir yağ olan ayçiçek yağı %15 doymuş, %85 doymamış yağ asidi içerir. Doymamış yağ asitlerinin %14-43'ünü oleik asit, %44-75'ini linoleik asit ve en fazla %0,7'sini de linolenik asit oluşturmaktadır. Aynı zamanda, %0,025-0,31 hidrokarbon, %0,542-0,584 steroller, %0,008-0,044 vakslar olmak üzere sabunlaşmayan maddeleri içermektedir (Gümüşkesen 1999).

### **3.1.5. Atık yağlar**

Atık yağların, yağ asidi esterlerine dönüştürülmek suretiyle alternatif bir dizel yakıtı olarak dizel motorlarda kullanımı hem insan sağlığı hem de çevresel açıdan önemli bir avantajdır. Şimdiye kadar ülkemizde bu yağların sadece küçük bir yüzdesi toplanarak sabun üretiminde kullanılmıştır (Çanakçı ve Özsezen 2005).

Özellikle büyük şehirlerde binlerce lokanta, fast-food ve restoran, onlarca hazır yemek hazırlama merkezi ve yüzlerce otel ve motel bulunmaktadır. Bu yerlerde dikkate değer miktarlarda atık yağlar ortaya çıkmaktadır. Türkiye’de yılda 1,5 milyon ton bitkisel yağın gıda amacı ile kullanıldığı ve bu yağın yaklaşık 350 bin tonunun atık olarak ortaya çıktığı bilinmektedir. Atık yağların bir kısmı piyasada yağ toplama işi yapan birkaç firma tarafından toplanmaktadır. Toplanan bu atık yağlar, geri dönüşümü yapıldıktan sonra arap sabunu ve hayvan yemi üretiminde kullanılmakla beraber, son yıllarda biyodizel üretiminde de kullanılmaya başlamıştır (Öztürk 2004). Fast-food kültürünün en yaygın olduğu ülkelerden biri olan Amerika Birleşik Devletleri’nde restoranlardan yıllık ortalama 1,1 milyon ton atık yağ toplanmaktadır (Çanakçı ve Gerpen 2001).

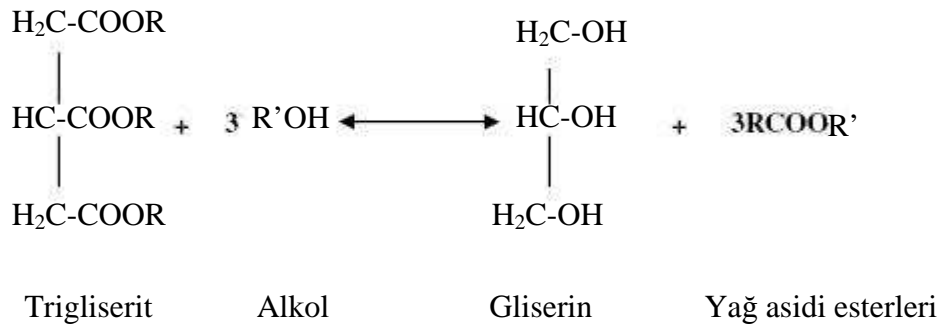
Atık yağlar suya ve kanalizasyona döküldüğü zaman su yüzeyini kaplar, havadan suya oksijen transferini önler ve zamanla suda bozunarak sudaki oksijenin tükenmesini hızlandırır. Bununla birlikte, atık su arıtma tesisinin işletme maliyetini artırır, su kanal borularına yapışarak boru kesitinin daralmasına ve tıkanmasına neden olur. Kullanılmış bitkisel yağların atık su kirliliğinin %25’ini oluşturduğu tahmin edilmektedir. Denize, akarsuya ve göle ulaşan atık bitkisel ve hayvansal yağlar, canlılara zarar vermektedir. Bu yüzden, gelişmiş ülkelerde kullanılmış bitkisel ve hayvansal yağların kanalizasyona ve yüzeysel sulara dökülmesi yasaktır (Öztürk 2004). Bununla birlikte atık bitkisel yağlar, biyodizel üretimi açısından da en ucuz hammaddelerden biridir. Bu atıkların alternatif dizel yakıtı olarak değerlendirilmesi hem yağların geri kazanımı açısından hem de daha düşük emisyonlu dizel yakıtı üretilmesi bakımından çevre sağlığına katkıda bulunmaktadır (Tillem 2005).

Atık mutfak yağlarının toplanarak biyodizele dönüştürülmesiyle, bu yağların çevresel olmayan yollarla imhasının önlenmesi ve atık bir enerji kaynağının tekrar hayata geçirilmesi sağlanabilir. Bu durum hem alternatif yakıt kaynakları hem de çevresel açıdan önemli bir avantajdır. Bu avantajları nedeniyle biyodizel üretiminin önü açılmıştır (Yu vd 2002).

Yaklaşık olarak 350 milyon kg civarında oluşan kullanılmış bitkisel ve hayvansal atık yağların geri kazanılması ile yılda 350 milyon kg gliserin ve 350 milyon kg sabun üretilerek ekonomiye katkı sağlanabilmektedir (Öztürk 2004).

### 3.2. Biyodizel Üretim Yöntemleri

Bitkisel ve hayvansal yağların bileşiminde bulunan trigliseritler ester yapılı bileşiklerdir. Trigliseritlerin alkollerle reaksiyonu sonucu yeni yağ asidi alkil esterleri meydana gelir ve bu alkil esterlere **biyodizel** denir. Reaksiyon kimyasal olarak, bitkisel ve hayvansal yağları oluşturan trigliseritlerdeki glioksi grubu ile mono alkoksi gruplarının yer değiştirmesi olan bir iç ester dönüşüm işlemi ya da kısacası gliserin esaslı triesterlerin alkil esaslı mono esterlere dönüştürülmesidir. Stokiyometrik bir iç ester değişiminde bir mol yağ için üç mol mono alkol kullanılır. Ürünler ise, üç mol yağ asidi mono alkil esteri yani biyodizel ve yan ürün olan gliserindir (Çildir ve Çanakçı 2006). Şekil 3.1’de teorik bir iç ester değişim reaksiyonu görülmektedir.



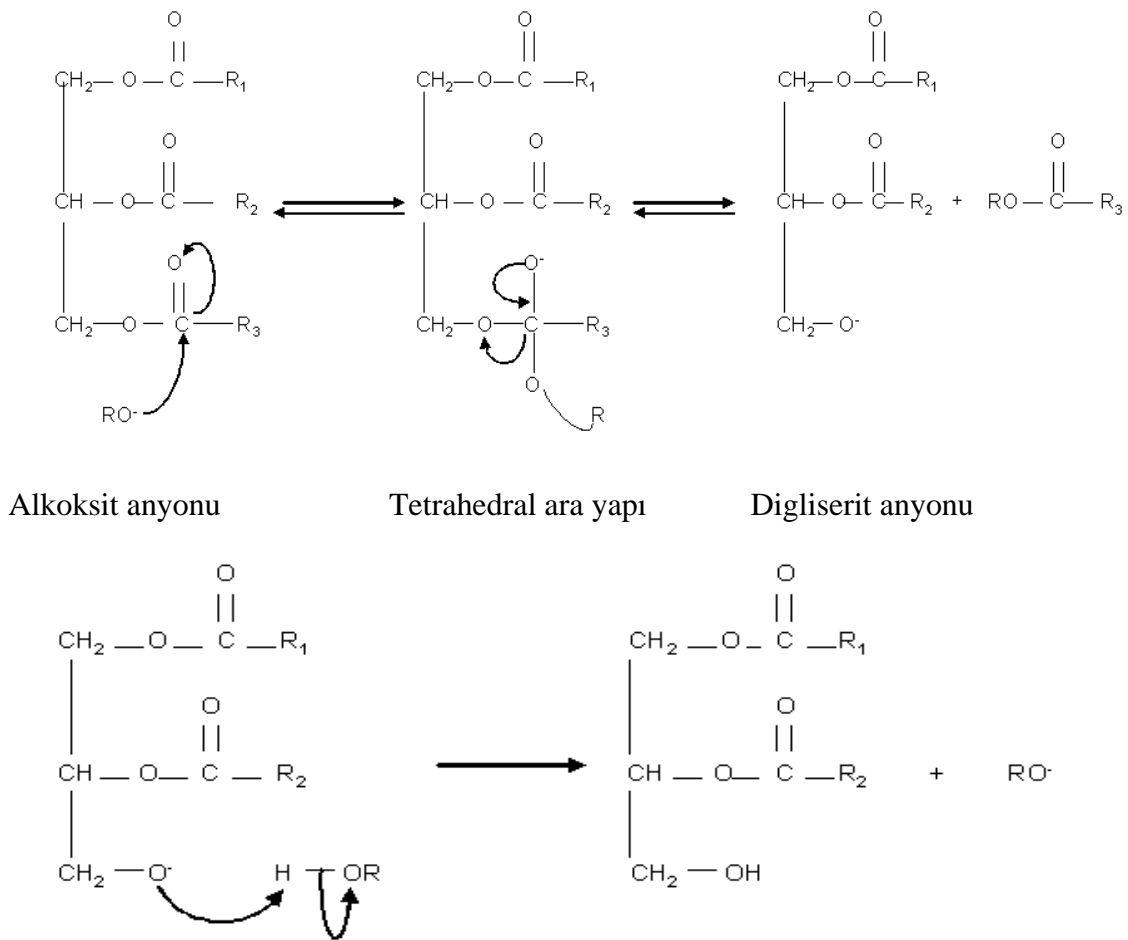
**Şekil 3.1** İç ester değişim reaksiyonu

Ester değişim reaksiyonu asitlerle, bazlarla ve enzimlerle katalizlenebilen bir denge reaksiyonudur. Bu sebeple, reaksiyonun yönünü ürünler tarafına kaydırmak için alkol, stokiyometrik miktarın üzerinde kullanılır. Katalizör burada, normal şartlarda birbiri ile karışmayan alkol ve yağın etkileşmesi ve bu sayede reaksiyon veriminin artırılması için kullanılır.

Günümüzde biyodizel genel anlamda üç metot ile üretilmektedir. Bunlar; baz katalizörlü metot, asit katalizörlü metot ve süperkritik akışkan kullanılan metottur (Ma ve Hanna 1999). Bu metotlar aşağıda kısaca açıklanmıştır.

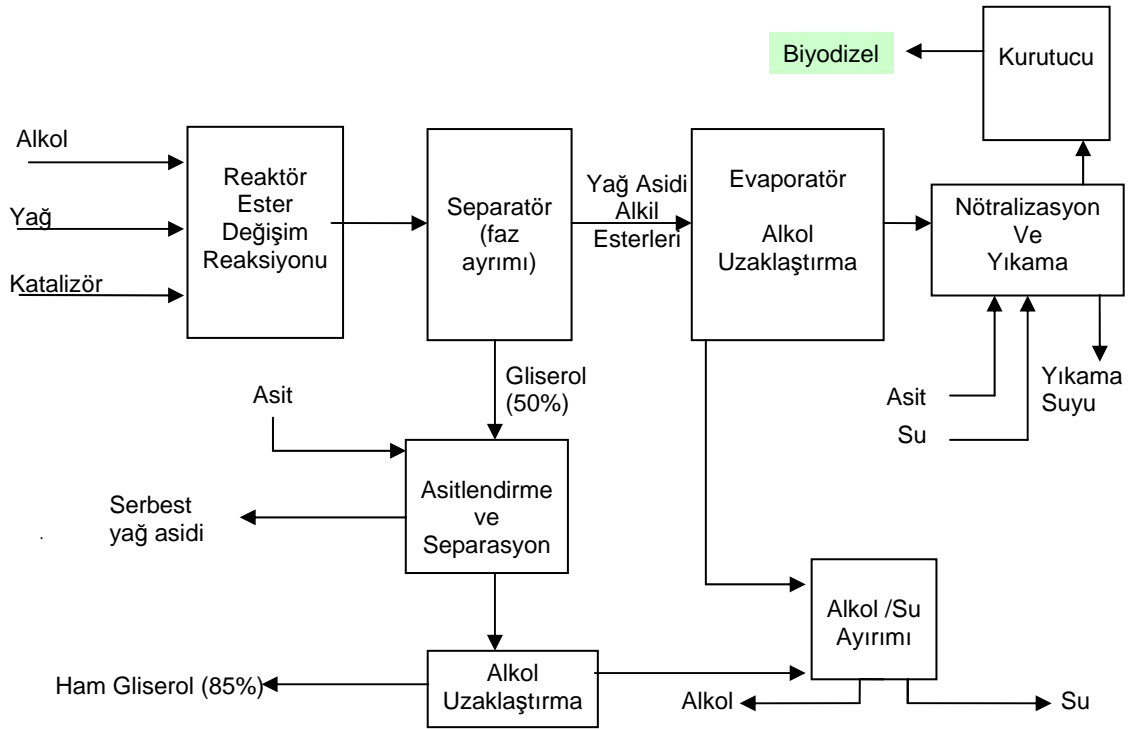
### 3.2.1. Baz katalizör kullanımıyla biyodizel üretimi

Trigliseritlerin ester değişim reaksiyonu ardışık üç denge reaksiyonundan oluşur. Triglicerit molekülü adım adım digliserit, monogliserit ve son olarak da gliserine parçalanır. Reaksiyonun her basamağında bir mol ester açığa çıkar. Alkali katalizörlü ester değişiminin reaksiyon mekanizması üç adımda açıklanır. İlk adımda, alkolün bazik katalizörle muamelesinden meydana gelen alkoksit anyonu, tetrahedral bir ara yapı meydana getirmek üzere karbonil karbonuna bağlanır. İkinci adımda, tetrahedral ara yapıda meydana gelen düzenlemeyle yağ asidi alkil esteri ve digliserit anyonu meydana gelir. Son adımda, digliserit anyonu alkolle digliserit ve alkoksit anyonu vermek üzere reaksiyona girer. Reaksiyon digliserit üzerinden aynı mekanizmayla devam eder. Sonuçta, yağ asidi alkil esteri ve gliserin açığa çıkar. Şekil 3.2’de iç ester değişim reaksiyonunun mekanizması gösterilmektedir.



**Şekil 3.2.** Baz katalizli iç ester değişim reaksiyonu (Akçay 2006)

Şekil 3.3'de baz katalizli iç ester değişimi reaksiyonunun genel proses şeması görülmektedir.



**Şekil 3.3.** Baz katalizli iç ester değişimi reaksiyonuna ait genel proses (Karaosmanoğlu 2007)

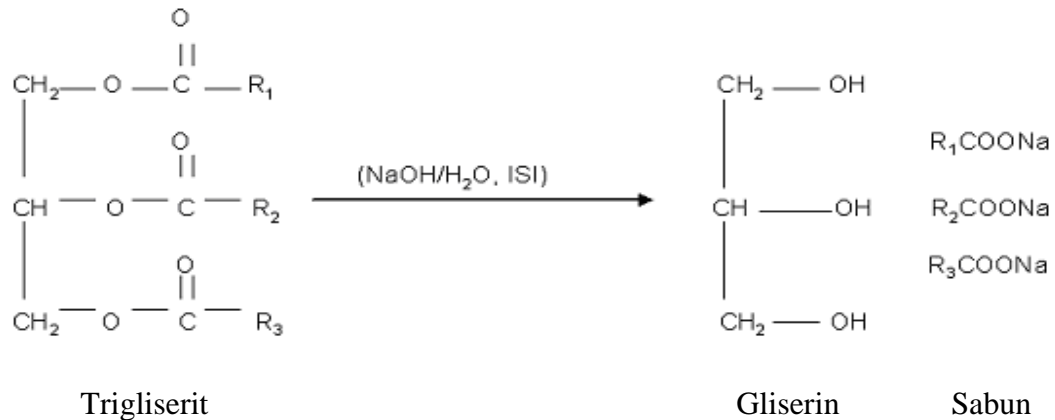
Alkol, bazik katalizör ve yağ reaktöre yerleştirilir. Uygun sıcaklık ve karışma etkinliği sağlanarak ester değişim reaksiyonu yürütülür. Reaksiyon gerçekleştikten sonra, gliserol ve yağ asidi alkil esterleri seperatörde birbirinden ayrılır yani faz ayrımı gerçekleşir. Gliserolün esterlerdeki düşük çözünürlüğü nedeniyle bu ayırma genelde çok hızlı gerçekleşir. Ayırma, ya çöktürme tankında ya da santrifüjle yapılır. Faz ayrımı gerçekleştikten sonra gliserolden ayrılan alkil esterleri, nötralizasyon ünitesine gönderilir ve suyla yıkama işleminden önce alkol evaporatörde buharlaştırılarak uzaklaştırılır. Biyodizele yani ester fazına, arta kalan katalizörü nötralize etmek ve reaksiyon boyunca oluşabilecek sabunu parçalamak için asit eklenir. Sabun, suda çözünür tuzlar ve serbest yağ asitleri oluşturmak için asitle etkileşir. Tuzlar, suyla yıkama basamağında ayrılırken serbest yağ asitleri biyodizelde kalır.

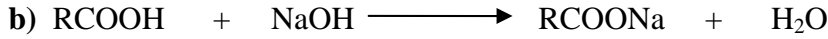
Suyla yıkama basamağı, biyodizelden arta kalan katalizör, sabun, tuzlar, alkol ya da gliserolü ayırmak için düşünülmüştür. Yıkamadan önceki nötralizasyon işlemi ise, su gereksinimini azaltır ve biyodizele yıkama suyu eklendiğinde oluşabilecek emülsiyonlar için potansiyeli mümkün olduğu kadar azaltır. Yıkama işleminden sonra kalan su, vakum flaş işlemiyle (kurutucu) biyodizelden ayrılır. Seperatörden ayrılan gliserol akımı yalnızca %50 oranında gliserol içerir. Akım; aşırı alkolü, katalizörün çoğunu ve sabunu içerir. Bu nedenle de saflaştırılması gereklidir. Gliserolün saflaştırılmasında ilk işlem, sabunların serbest yağ asitlerine ve tuzlara dönüşümü için parçalandığı asit ekleme işlemidir. Asit eklendikten sonra oluşan serbest yağ asitleri gliserolde çözünmez ve ortamdan ayrılır. Geri kalan gliserol, alkol buharlaştırma işlemine tabi tutulur ve %85'lik ham gliserol elde edilir (Fukuda vd 2001, Gerpen 2005).

Bu metodun en büyük iki dezavantajı, kullanılan katalizörlerin reaksiyon sonunda ortamdaki uzaklaştırılmalarının gerekli olması ve reaksiyonun çok uzun zaman almasıdır. Baz katalizör yardımıyla biyodizel üretiminde transesterifikasyon reaksiyonunu etkileyen bazı faktörler vardır. Bu faktörler aşağıda kısaca açıklanmıştır.

**Serbest yağ asidi ve nemin etkisi:** Nem ve serbest yağ asidi (FFA) içeriği transesterifikasyon reaksiyonunu etkileyen en temel kriterlerdir. Baz katalizörlü reaksiyonda, FFA miktarı %3'ün altında olmalıdır. Yağın asitliğinin yüksek oluşu katalizörün tükenmesine sebep olacağından dönüşüm verimi azalır. Baz katalizör miktarının aşırı olması sabunlaşmaya yol açtığı gibi yetersiz miktardaki baz katalizör de sabunlaşmaya yol açabilir (Meher vd 2006). Şekil 3.4'de trigliseritlerin ve yağ asidinin baz katalizörlü ortamda sabunlaşma reaksiyonları gösterilmiştir.

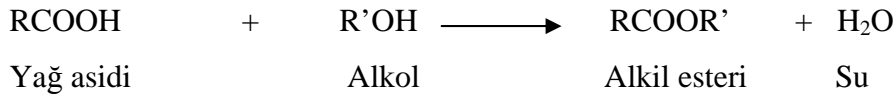
a)





**Şekil 3.4** (a) Trigliserit molekülünün ve (b) yağ asidinin sabunlaşma reaksiyonu

FFA seviyesi %3'ün üzerinde olduğunda sabun, esterler ve gliserolün ayrılmasını engelleyerek yıkama boyunca emülsiyon oluşumuna neden olur. Bu gibi durumlarda, serbest yağ asidinin esterleşerek alkil esterlere dönüşebilmesi için aşağıdaki reaksiyonda gösterildiği gibi bir asit katalizörü kullanılabilir.



Bu yöntem yüksek serbest yağ asidi içeren besleme stoklarında FFA seviyesini düşürmek için ön işlem olarak kullanılmaktadır (Gerpen 2005).

Baz katalizörlü sistemlerde başlangıç maddelerinin belirli özelliklere sahip olması gerekir. Trigliseritlerin susuz ve düşük asit değerine sahip olmalıdır. Reaksiyonu katalizlemek için gerekli olan katalizörün ilavesi, ortamdaki yağ asitlerini nötralize ederek asitliği düşürebilir, fakat sabunlaşma viskozitenin artmasına ve jelleşme meydana gelmesine yol açar. Bu durum reaksiyon verimini etkilediği gibi reaksiyon sonunda oluşan gliserinin ayrılmasını da zorlaştırır. Kullanılacak katalizör susuz ortamlarda muhafaza edilmelidir. Katalizörlerin hava ile uzun süre teması havadaki karbondioksit ve nemden etkilenmeleri sebebiyle katalizlenme etkinliklerini azaltır (Meher vd 2006).

**Katalizör tipi ve konsantrasyonu :** Bazik katalizörlü sistemlerde en yaygın olarak kullanılan katalizörler sodyum hidroksit (NaOH), potasyum hidroksit (KOH) ve bu bileşiklerin metoksitleridir. Bu metoksitlerin yanında bazı toprak alkali metal bileşikleri de katalizör olarak kullanılabilir. Sodyum ve potasyum metoksit, yağın %0,4-2'si arasında değişen oranlarda kullanılır. Rafine ve ham yağda, hem sodyum hem de potasyum hidroksitin %1 oranında kullanımıyla oldukça başarılı analizler gerçekleştirilebilir (Meher vd 2006).



**Alkol tipi ve miktarı :** Genellikle transesterifikasyon reaksiyonunda metil, etil, propanol ve bütanol gibi kısa zincirli alkoller kullanılır. Bu alkoller arasında kinetik ve reaksiyon sonu ürünler açısından bazı farklılıklar vardır. Transesterifikasyon reaksiyonlarında genel olarak 1-8 karbon arası primer ve sekonder alifatik alkoller kullanılır. Bu alkollerden en sık kullanılanları metil ve etil alkollerdir. Özellikle metanol, diğer alkollere göre daha polar olması, küçük bir molekül olması, sodyum hidroksit içinde kolay çözünmesi, kolay reaksiyona girmesi ve düz yapısı nedeniyle yüksek dönüşüm oranına sahip olması gibi fiziksel ve kimyasal özelliklerinin yanı sıra ucuz oluşuyla da en çok tercih edilen alkoldür (Çanakçı ve Gerpen 1999).

Baz katalizörlü ester değişim reaksiyonu ile etil esterinin elde edilmesi, metil esterinin elde edilmesinden çok daha zordur. Etanoliz sırasında meydana gelen sabit emülsiyon durumu önemli bir problemdir. Metanolizde meydana gelen emülsiyonlar çok çabuk bir biçimde dağılır ve gliserin bakımından zengin alt faz ve metil ester bakımından zengin üst faz oluşur. Etanolizde meydana gelen emülsiyonlar ise çok daha sağlam yapılıdır. Oluşan etil esterini ayırmak ve saflaştırmak oldukça zordur. Emülsiyonların meydana gelişinde hem hidroksi grubunun hem de polar olmayan hidrokarbon zinciri içeren mono ve digliseritlerin payı vardır. Bu ara yapılar güçlü yüzey aktif maddelerdir. Ester değişim reaksiyonunda söz konusu ara yapıların konsantrasyonu sınır seviyeyi aştığında emülsiyonlar meydana gelir. Etanoldeki polar olmayan grubun, metanole göre daha büyük olması sebebiyle oluşan emülsiyon kararlılık kazanır. Ayrıca mono ve digliseritler konsantrasyonları düşük olsa bile emülsiyonları kararlı hale getirebilir. Tablo 3.1’de alkol tipinin ester dönüşümü ve yoğunluğu üzerine etkisi verilmiştir (Meher vd 2006).

**Tablo 3.1** Alkol tipinin ester dönüşümü ve yoğunluğu üzerine etkisi (Çanakçı ve Gerpen 1999)

Alkol Tipi	Kaynama Noktası( °C)	Reaksiyon Sıcaklığı( °C)	Ester Dönüşümü(%)	Elde Edilen Esterin Yoğunluğu (g/ml)
Metanol	65	60	87,8	0,8876
2-Propanol	82,4	75	92,9	0,8786
1-Bütanol	117	110	92,1	0,8782
Etanol	78,5	75	95,8	0,8814

Kullanılan alkolün miktarı, alkil esterinin iyot, sabunlaşma, peroksit ve asit sayısı değerlerini etkilemez. Ancak, alkolün çok aşırı kullanımı gliserinin çözünürlüğünü arttırarak ayrılmasını zorlaştırır. Reaksiyon sırasında gliserinin ortamda çözünmüş olarak bulunması reaksiyon yönünü sola çevireceğinden reaksiyon verimi düşer (Meher vd 2006).

**Alkol / yağ molar oranı :** Alkol/yağ molar oranı ester verimini etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Reaksiyonda stokiometrik olarak üç mol alkolle bir mol trigliserit, üç mol yağ asidi alkil esteri ve bir mol gliserin vermek üzere reaksiyona girerler. Reaksiyon, bir denge reaksiyonu olduğu için reaksiyonun yönünü sağa yani ürünlere kaydırmak için alkolün aşırısı kullanılır. En yüksek ester verimi için alkol:yağ molar oranı 6:1 olarak kullanılmaktadır (Meher vd 2006).

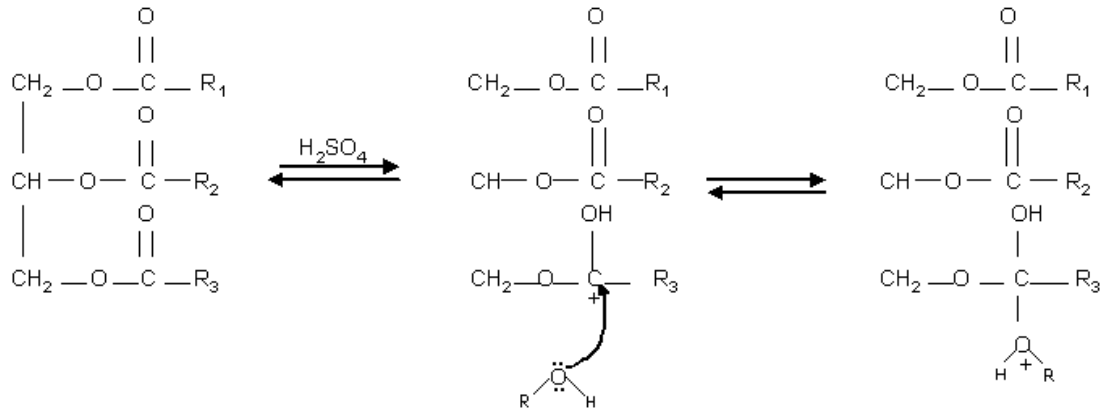
**Reaksiyon sıcaklığı :** Transesterifikasyon reaksiyonu, kullanılan alkol ve yağa bağlı olarak farklı sıcaklıklarda gerçekleşebilir. Genelde reaksiyon, kullanılan alkolün kaynama noktasına yakın bir sıcaklıkta gerçekleştirilmektedir. Aynı zamanda, bu reaksiyon oda sıcaklığında da gerçekleştirilebilir. Sonuç olarak, alkolün kaynama noktası ile sınırlı olmakla birlikte, alkolün kaynama derecesi arttıkça dönüşüm oranında da bir artış gerçekleşmektedir (Fangrui ve Milford 1999).

### 3.2.2. Asidik katalizör kullanımıyla biyodizel üretimi

Biyodizel üretimi için ikinci geleneksel yöntem asit katalizli yöntemdir. Bu yöntemde, trigliseritler baz katalizör yerine asitlerin katalizörlüğünde alkolle reaksiyona sokulur. Asit katalizli reaksiyonun verimi oldukça yüksek olmasına rağmen, reaksiyon hızı baz katalizli reaksiyona göre yavaştır. Reaksiyonda katalizör olarak sülfürik asit, fosforik asit, hidroklorik asit ve organik sülfonik asit kullanılmaktadır. Asit katalizörlü ester değişim reaksiyonu genel olarak yüksek miktarda FFA içeren yağların dönüşümü için daha uygundur (Fukuda vd 2001).

Asit katalizörlü ester değişim reaksiyonunun mekanizması Şekil 3.5’de, asit katalizörlü esterleşme reaksiyonu da Şekil 3.6’da gösterilmiştir. Reaksiyon mekanizması başlangıç esterine proton bağlanarak karbokatyon oluşumu ile başlar. Oluşan karbokatyona, alkol bağlanarak alkoksokatyon olarak ifade edilen ara yapı

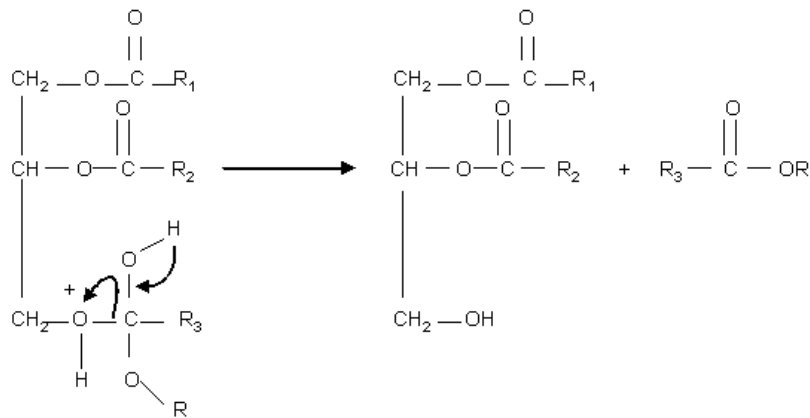
oluşur. Oluşan ara yapıdan trigliseridin alkolünün ayrılması ile yağ asidi esteri meydana gelir (Tüzün 1996).



Trigliserit

Karbokasyon oluşumu

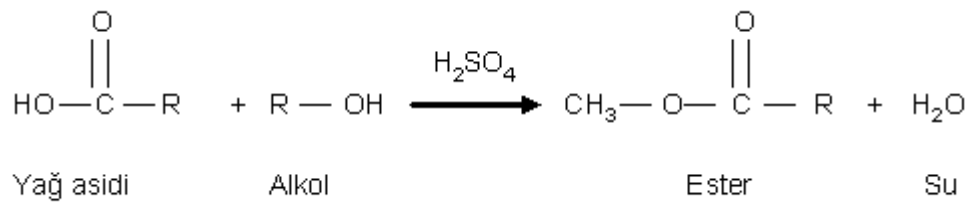
Alkoksokasyon



Alkol ayrılması

Yağ asidi esteri

**Şekil 3.5** Asit katalizli iç ester değişim reaksiyonunun mekanizması (Akçay 2006)



**Şekil 3.6** Asit katalizli esterleşme reaksiyonu

Asit katalizörlü reaksiyon trigliseritleri sadeleştireceğinden daha sonra bir alkali katalizörle transesterifikasyon yapılabilir. Bu yöntem, aynı zamanda, yüksek oranda FFA içeren besleme stoklarından baz katalizli transesterifikasyonla biyodizel üretirken, yağın FFA seviyesini düşürmek için kullanılan bir ön işlemdir. Genellikle, yağ endüstrisinin düşük kaliteli yan ürünlerinden biyodizel üretirken tercih edilir.

Transesterifikasyon reaksiyonu, aynı miktarda asit ve baz katalizör kullanarak iki yöntemle yapıldığında, baz katalizör için 4000 kat daha hızlı gerçekleşir. Baz katalizör kullanıldığında oda sıcaklığı yeterliyken, asit katalizör kullanılması durumunda reaksiyon sıcaklığını arttırmak gerekmektedir. Baz katalizör için, kütleli olarak, reaksiyona sokulan yağın %0,1-1'i yeterli iken, bu oran asit katalizör kullanıldığında %3-5'e kadar çıkmaktadır. Ayrıca asit katalizör kullanıldığında reaksiyon için gerekli alkol miktarı da baz katalizöre göre daha fazladır. Baz katalizör ile 6:1 alkol/yağ molar oranında elde edilen ester dönüşümünü, aynı sürede asit katalizör ile sağlamak için 30:1'lik bir oran gerekmektedir (Çildir ve Çanakçı 2006). Alkol/yağ molar oranı transesterifikasyonu etkileyen ana faktörlerden biridir. Alkolün aşırı ürünlerin oluşumuna yardımcı olurken, aşırı miktardaki alkol gliserinin geri kazanımını zorlaştırır. Bu yüzden ideal alkol/yağ molar oranı her özel prosese göre deneysel olarak belirlenmelidir (Demirbaş 2008).

Asidik katalizör kullanılarak yapılan bir çalışmada, alkol/yağ molar oranı 100:1 ile 300:1 arasında alınmıştır. Bu oran, kullanılan sülfürik asit miktarı ve reaksiyon süresi gibi diğer reaksiyon koşullarına da bağlıdır. 200:1 alkol:yağ molar oranında, 4 saatlik reaksiyon süresi sonunda %96,5'lik verim elde edilirken, molar oran 300:1 olarak alındığında 1 saatlik reaksiyon süresi sonunda %97,9'luk verime ulaşıldığı görülmüştür. Bu pratik olarak reaksiyonun tamamlandığı anlamına gelmektedir (Akçay 2006).

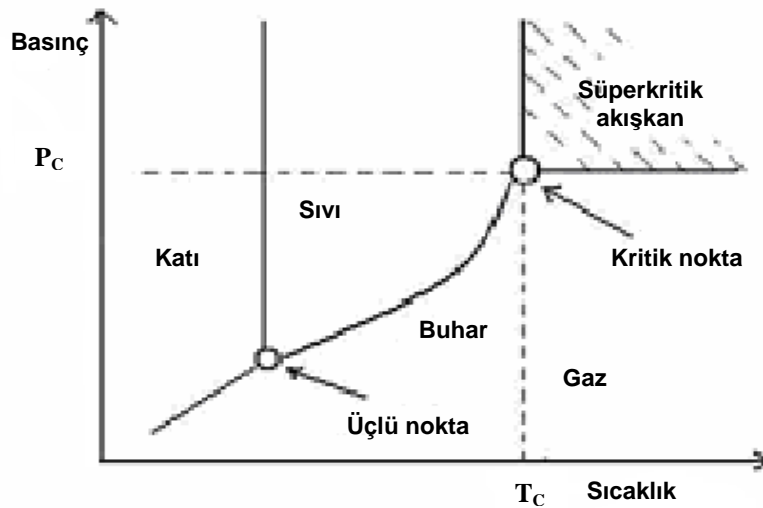
Asidik katalizörler ile gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonu bitkisel yağ içerisinde bulunan FFA ve su miktarından etkilenmemektedir. Reaksiyon süresi uzun olmasına rağmen, yağın FFA miktarından etkilenmemesi, alkali katalizörlere göre su miktarına daha az duyarlı olması ve bu özellikleri sonucunda da ayrıca bir ön işlem gerektirmemesi asidik katalizli yöntemin avantajlarından. Bu avantajlar özellikle atık yemeklik yağların ve sabun stoklarının hammadde olarak kullanılması durumunda büyük önem taşımaktadır (Tillem 2005).

### 3.2.3. Süperkritik alkol kullanımıyla biyodizel üretimi

#### 3.2.3.1. Süperkritik akışkanlar ve uygulamaları

Süperkritik akışkan (SF), kritik sıcaklık ve kritik basınç değerlerini aşmış maddeler şeklinde tanımlanabilir. Bir madde için kritik sıcaklık ( $T_C$ ), basınç ne olursa olsun o sıcaklığın üzerinde maddenin sıvı bir faz olarak bulunamayacağı sıcaklıktır. Kritik basınç ise ( $P_C$ ), maddenin kritik sıcaklığındaki buhar basıncıdır. Yani SF, bir başka deyişle, hem sıcaklığı hem de basıncı kritik noktanın üzerinde olan maddeler için kullanılan bir terimdir.

Şekil 3.7’de bir maddenin faz diyagramında süperkritik akışkan hali gösterilmiştir.



Şekil 3.7 Tek bir maddenin faz diyagramı (Dinçer vd 2005).

Son yıllarda zaman zaman karşılaşılan ayırma problemlerine süperkritik akışkanlar ile çözüm getirilebilmektedir. SF’lerin başlıca özelliği, bu tür akışkanların çözme gücünün yoğunluk değişimi ile kontrol edilebilmesidir. SF’nin çözünürlüğü, yoğunluğu ve difüzyonu yüksektir.

Bir maddenin kritik noktası ilk kez Boron Cagniard de la Tour tarafından 1822'de gözlenmiştir. 1899'da Hannay ve Hogart metal halojenürler gibi katı maddelerin süperkritik metanol ve karbon tetra klorürde çözüldüğünü rapor etmişlerdir.

Francis 1954'de yayımladığı bir makalede 261 tane farklı bileşenin süperkritik karbondioksitte çözüldüğünü belirtmiştir. 1980'lerden sonra süperkritik sıvıların analitik kimyada uygulamaları büyük gelişme göstererek hızla pek çok endüstriyel alanda yer almaya başlamıştır (Hiçsönmez ve Eral 2003).

Süperkritik akışkanlar yüksek derecede sıkıştırılmış gazlar gibi, hem sıvı hem de gaz özellikleri kombine ederler. Örneğin; içinde bulunduğu kabı gazmış gibi doldururken, aynı zamanda maddeleri sıvıymış gibi çözer. Kritik basıncın üzerinde bir basınçta tutulan bir sıvının bazı özellikleri (yoğunluk, viskozite vb.), sıcaklığın yavaş yavaş artırılması ile değişir, bu da SF'nin oluşumunu sağlar. Benzer şekilde, kritik sıcaklığın üstüne ısıtılan gaz, yavaşça artan basınçla SF'yi oluşturur.

Saf bir maddenin kritik sıcaklığının ve basıncının üstünde bulunan alana süperkritik akışkan bölgesi denir. Süperkritik bölgede, çözme gücü yoğunluğun doğrusal fonksiyonudur. Yoğunluk, sabit sıcaklıkta artan basınçla kuvvetlice artar; sabit basınçta ise, artan sıcaklıkla azalır.

Süperkritik akışkan, bir sıvının yoğunluğuna (0,1-1 g/mL) ve onun karakteristik çözme gücüne sahiptir. Böylece çözme gücü, sıcaklık veya basınç ayarlaması ya da her ikisinin de ayarlanması ile değiştirilebilir. Difüzyon, sıvı durumundakinden daha yüksektir. Viskozite ise, sıvı halinden daha düşük, gaz halinden 400 atm gibi yüksek basınçlarda bile biraz daha yüksektir. SF'nin bu fiziksel özellikleri kütle transferinin hızlı olmasını sağlar.

Süperkritik akışkanların yoğunluk, viskozite ve diğer özellikleri maddenin sıvı ve gaz hallerindeki özellikleri arasında yer alır. Tablo 3.2'de süperkritik koşullardaki bazı akışkanların birtakım özellikleri, maddenin sıvı ve gaz hallerindeki özellikleri ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Tabloda verilen üç özellik gaz, sıvı ve SF uygulamalarında önemli olan özelliklerdir.

**Tablo 3.2** Maddenin süperkritik akışkan, gaz ve sıvı haldeki özelliklerinin karşılaştırılması

	<b>GAZ</b>	<b>SÜPERKRİTİK AKIŞKAN</b>	<b>SIVI</b>
<b>Yoğunluk ( g/ cm<sup>3</sup> )</b>	(0,6-2).10 <sup>-3</sup>	0,2-0,5	0,6-2
<b>Difüzyon Katsayısı ( cm<sup>2</sup> / s)</b>	0,1-0,4	10 <sup>-3</sup> – 10 <sup>-4</sup>	(0,2-2).10 <sup>-5</sup>
<b>Viskozite ( g/ cm.s)</b>	(1-3).10 <sup>-4</sup>	(1-3) . 10 <sup>-4</sup>	(0,2-3).10 <sup>-2</sup>

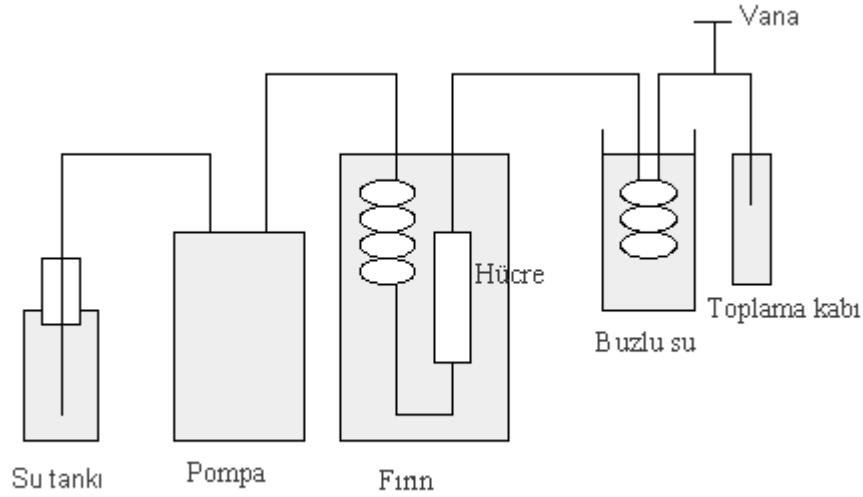
Süperkritik akışkanların yüksek yoğunluklarından (0,2-0,5 g/cm<sup>3</sup>) kaynaklanan önemli bir özellikleri uçucu olmayan büyük molekülleri çözme yeteneklerinin oldukça iyi olmasıdır. İkinci bir önemli özellikleri, bu akışkanlarda çözülmüş analitlerin çözeltiler nispeten düşük sıcaklıklarda atmosferle dengeye getirildiği için, kolayca geri kazanılabilmesidir. Örneğin; süperkritik CO<sub>2</sub>'te çözülmüş bir analit, çözeltilinin üzerindeki basıncın düşürülüp çözücünün normal laboratuvar koşullarında uçurulmasıyla geri kazanılabilir. Analitlerin termal olarak kararsız olmaları halinde bu özellik önem kazanır. Pek çok SF'nin bir başka üstünlüğü de ucuz ve zararsız olması, zehir etkisi göstermemesidir. Bu akışkanlar çevreye zarar vermedikleri için rahatlıkla atmosfere bırakılabilirler. SF'lerin viskozitelerinin, sıvıların viskozitelerinden on kat daha düşük, çözünen moleküllerin bu ortamlardaki difüzyon hızlarının da sıvılarınkinden on kat daha büyük olması da bir diğer önemli özelliktir. Ayrıca SF'lerin yüzey geriliminin sıfır olması, mikro gözenekli yapılar içine kolayca difüze olmalarını sağlar (Skoog vd 1998).

Süperkritik akışkanlar reaksiyonlarda ya reaktif ya da reaksiyon ortamı olarak kullanılırlar. SF, reaktant ve katalizörü tek bir fazda çözer. Böylece fazlar arası kütle aktarımında meydana gelebilecek dirençler ortadan kaldırılmış olur ve reaksiyon hızı artar. Bunun yanı sıra düşük viskoziteye ve yüksek çözme gücüne sahip oldukları için başlatıcının etkinliğini de artırırlar. SF'lerin özelliklerini genel olarak şu şekilde sıralamak mümkündür:

1. Süperkritik akışkanlar sıkıştırılabilir, homojenlik ve sürekli değiştirilebilir gibi önemli karakteristik özellikler gösterirler.
2. Süperkritik akışkanlar gaz ve sıvı arasında özelliklere sahip olup, basınçla kontrol edilebilirler.

3. Sıvı ve gaz olarak yoğunlaştırılmaz veya buharlaştırılmazlar.
4. Çözünürlük, artan basınçla dolayısıyla artan yoğunlukla beraber artar.
5. Süperkritik akışkanlar inert gazlar ile ( $N_2$  ve  $H_2$  gibi) tamamen karışabilirler.

Süperkritik akışkan elde etmek için kullanılan bir düzenek Şekil 3.8'de gösterilmiştir.



**Şekil 3.8** Süperkritik akışkan ekstraksiyonu (SFE) sisteminin basit bir görünüşü

SF uygulamaları, bilimsel ve teknolojik açıdan hızla gelişen bir alan haline gelmiştir. Son yıllarda Almanya başta olmak üzere Amerika Birleşik Devletleri ve Japonya'da bu konuyla ilgili çalışmalar yoğun bir şekilde yürütülmektedir. Ancak SF uygulamalarında kullanılan yüksek basınçlar dolayısıyla endüstriyel boyuttaki tasarımın özel bir itina ile yapılması gerekir. Her ne kadar bazı akışkanlar için yüksek sıcaklıklar gerekmiyorsa da, su gibi yüksek kritik sıcaklığı olan ve korozif özelliklere sahip akışkanlar için itina gösterilmesi gerekmektedir. Geleneksel ekstraksiyonun gerektirdiği yüksek sıcaklıklarda bozulan veya içinde geleneksel çözücülerin eser miktarının bile olmaması gereken ürünler için uygun olan SF süreçleri, birçok uygulamada kullanılan geleneksel reaksiyonlu veya reaksiyonsuz ayırma işlemlerine oranla ekonomik açıdan daha dezavantajlıdır. Yüksek basınç malzemelerinin pahalı olması, yüksek basınçlar dolayısıyla ilgili tesislerin bakım ve onarım giderlerinin yüksek olması ve işletme emniyet önlemlerinin üst düzeyde olması gereği yüzünden sanayicinin ihtiyatla yaklaştığı SF uygulamaları, özellikle çevre kirlenmesine karşı ve birçok uygulamada



kullanılan düşük sıcaklık ve dolayısıyla düşük enerji ihtiyacı sebebiyle gelecekte birçok uygulamada reaksiyonlu veya reaksiyonsuz ortamda geleneksel ayırma işlemlerinin yerini tek başına alabilecek potansiyele sahiptir. SF uygulamaları endüstriyel açıdan çevre dostu ve ekonomik olan, kolay ve bol bulunabilen çözücülerle çalışılabilmesi araştırmacıları ve sanayicileri bu konu üzerinde daha çok araştırmaya ve yatırıma yöneltmiştir (Dinçer vd 2003). Bunun sonucunda, geleneksel yöntemlerle yapılan birçok ayırma işleminin yerini SF uygulamalarının aldığı Tablo 3.3’de açıkça görülmektedir.

**Tablo 3.3** Süperkritik akışkanların farklı alanlarda uygulamaları (Dinçer vd 2003)

<b>GIDA ALANINDA UYGULAMALARI</b>	Çay ve kahveden kafeinin giderilmesi Tütünden nikotin ve katranın uzaklaştırılması Yağlı çekirdeklerden yağ ekstraksiyonu Narenciye sularının acılığının giderilmesi Yağ ve aromaların fraksiyonlanması
<b>KİMYASAL İŞLEMLERDE UYGULAMALARI</b>	Düşük buhar basınçlı yağların fraksiyonlanması veya saflaştırılması Aktif karbon rejenerasyonu Polar ve polar olmayan bileşenlerin ayrılması
<b>ÇEVRESEL UYGULAMALARI</b>	Sulu çözeltilerden organik atıkların uzaklaştırılması Süreç akımlarından toksik malzemelerin uzaklaştırılması Topraktan ağır metallerin uzaklaştırılması
<b>HİDROKARBON İŞLEMLERİNDE UYGULAMALARI</b>	Kömür sıvılaştırma Kömürden ve bitümden gazlaşabilir maddeler ve yağların ekstraksiyonu Yağlardan asfaltın uzaklaştırılması
<b>YÜZEY İŞLEMLERİNDE KULLANIM ALANLARI</b>	Tekstil boyama (polietilen elyafları) Tekstil temizleme ve kuru temizleme
<b>REAKSİYONLARDAKİ UYGULAMALARI</b>	Fischer-Tropsch sentezi Hidrojenasyon Alkilleme Oksidasyon Transesterifikasyon (biyodizel) Biyoreaksiyonlar
<b>ANALİTİK KİMYADA UYGULAMALARI</b>	Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu Süperkritik Akışkan Kromatografisi

SF uygulamalarında CO<sub>2</sub> , amonyak (NH<sub>3</sub>), etilen ve toluen genel olarak amaca uygun çözücülerdir. En iyi akışkanın seçimi birçok faktöre bağlıdır. Bunlar arasında, analitlerin ve matriksin polaritesi ve çözünürlüğü, analitlerin derişimi, örnekteki nem oranı ve kinetik parametreler sayılabilir. Süperkritik akışkan olarak kullanılan bazı önemli maddelerin kritik değerleri Tablo 3.4’de verilmiştir.

**Tablo 3.4** Süperkritik akışkan olarak bazı maddelerin özellikleri

AKIŞKAN	KRİTİK SICAKLIK ( T <sub>c</sub> , °C )	KRİTİK BASINÇ ( P <sub>c</sub> , ATM)
Karbon dioksit	31	74
Su	373	221
Propan	97	43
Amonyak	133	114
Metanol	239	81
Etanol	243	64

Pek çok çalışmada akışkan olarak CO<sub>2</sub> tercih edilmiştir. CO<sub>2</sub>, çok geniş bir kullanım alanına sahiptir (%95’in üzerinde). CO<sub>2</sub>, apolar maddeler için çok iyi bir çözücüdür. Aynı zamanda, içerisine metanol gibi polar bir madde katılarak çözücülük gücünün modifiye edilmesiyle çok polar analitler için de iyi bir çözücü haline getirilebilir. CO<sub>2</sub>’in en çok kullanılan süperkritik akışkan olmasını sağlayan bazı spesifik özellikleri vardır. Bunları şu şekilde sıralamak mümkündür:

1. Hemen hemen hiç tükenmeyen bir kaynaktır. Atmosferden, fermantasyondan, yanma proseslerinden, doğal jeolojik kaynaklardan elde edilebilir.
2. Kullanımı kolaydır, çalışma ortamlarında sorun yaratmaz. Geri kazanılabilir.
3. Teknik anlamda kritik noktası çalışmaya uygundur.
4. Toksik, korozyif, yanıcı ve tehlikeli değildir, ucuzdur.
5. Kimyasal olarak ve radyoaktif uygulamalarda kararlıdır.
6. Kullanımdan sonra prosten uzaklaştırılması mümkündür. Çünkü CO<sub>2</sub> oda sıcaklığında gaz olarak bulunur ve atmosfere kısa bir sürede, hızlı bir biçimde bırakılabilir.
7. Çevrecidir, proseslerde atık suya sebep olmaz.

### 3.2.3.2. Süperkritik metil alkol kullanımıyla biyodizel üretimi

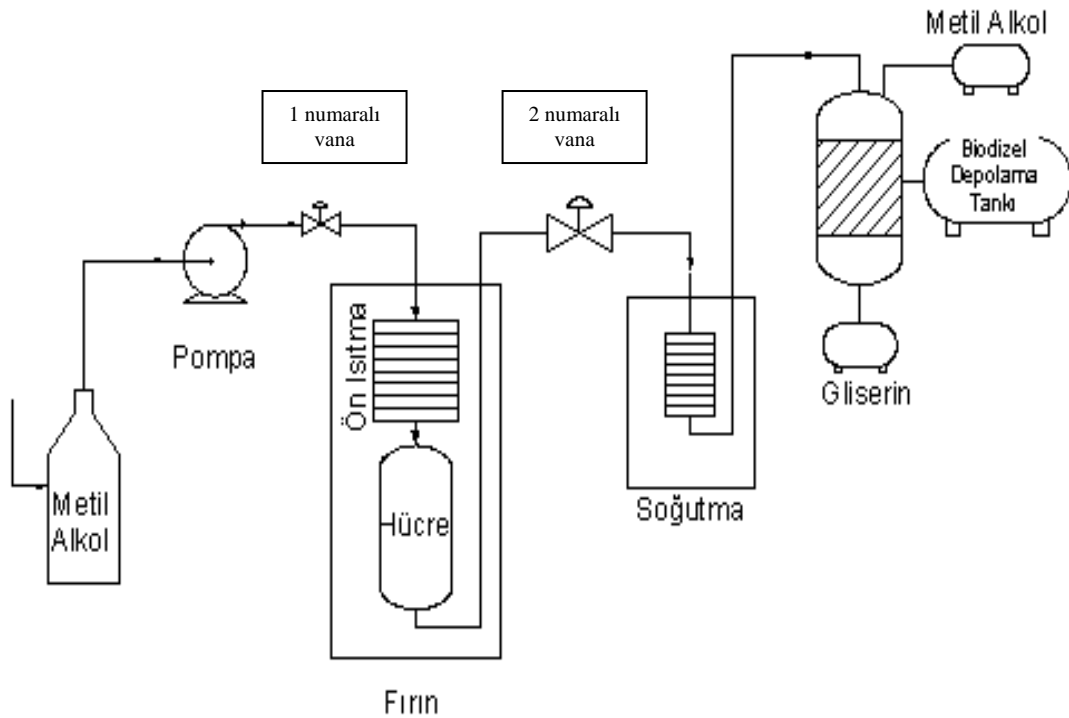
Baz katalizli ester değişim reaksiyonu; reaksiyon hızı, reaktiflerin ve yöntemin ucuzluğu gibi avantajlara sahip olması sebebiyle biyodizel üretiminde en yaygın olarak kullanılan yöntem olmasına rağmen, reaksiyon sonunda katalizörün ayrılması, sabunlaşma nedeniyle esterin ayrılamaması ve saflaştırılmaması gibi sorunları da beraberinde getirir.

Alkollerin süperkritik sıcaklıkta katalizörsüz olarak bitkisel yağlarla ester değişim reaksiyonları bu sorunları büyük ölçüde azaltır. Süperkritik alkollerle transesterifikasyon, bitkisel yağlardan biyodizel eldesinde kullanılan ve katalizör olmadan uygulanabilen bir yöntemdir.

Değişik alkollerle süperkritik akışkan ortamında yapılan çalışmalar metanolün, biyodizel üretimi için uygun bir akışkan olduğunu göstermiştir. Metanolün kritik sıcaklık ve basıncı, 512 K (239 °C) ve 8 MPa (81 atm)'dır. Süperkritik sıcaklıkta metil alkolün dielektrik sabitindeki düşme sebebiyle tek faz oluşur ve böylece bitkisel yağ ile metil alkol fazlarının ayrılmasından kaynaklanan problem ortaya çıkmaz. Bitkisel yağ ile metil alkol karışımının tek fazlı bir sisteme dönüşmesi, reaksiyonun 2-4 dakika gibi çok kısa bir sürede gerçekleşmesini sağlar. Bunun ötesinde, katalizör kullanılmadığı için biyodizelin saflaştırılması çok daha kolaydır (Akçay 2006). Biyodizel üretiminde süperkritik alkollerin kullanımı belli başlı avantajlara sahiptir. Bunları şu şekilde sıralamak mümkündür.

1. Transesterifikasyonda karıştırma hızı ve süresi oldukça önemli parametreler olmalarına rağmen, süperkritik ortamda reaktantlar tek faz halindedir, karıştırmaya gerek yoktur.
2. Atık/yan ürün oluşumunda azalma söz konusudur.
3. Katalizör kullanılmadığı için katalizör maliyeti açısından tasarruf sağlanır.
4. Kesikli klasik sistemlerle (saatler bazında) karşılaştırıldığında, son derece hızlı (dakika bazında) bir reaksiyondur.
5. Otomasyon nedeniyle işçilik maliyetlerinde azalma söz konusudur.
6. Başlangıç maliyeti yüksek olmasına rağmen işletme maliyetlerinde azalma söz konusudur.

Süperkritik alkol kullanılarak biyodizel üretilecek sistem, şematik olarak Şekil 3.9'da gösterilmiştir. Şekle göre; biyodizel üretilecek olan yağ, hücre olarak tanımlanan bir tank içerisine yerleştirilir. Tepkime için gerekli olan metil alkol, ihtiyaç duyulan basınçta (70-400 atm) pompa yardımıyla ön ısıtıcıdan geçerek istenilen sıcaklıkta (300-400 °C) hücre içerisine gönderilir. Yağ ile süperkritik alkol, yüksek sıcaklık ve yüksek basınçta, hücre içerisinde istenilen tepkime süresi kadar tutulur. Tepkime sürecince fırın çıkışındaki ve girişindeki vanalar kapalı tutulur. Tepkime bittiğinde 2 numaralı vana açılarak biyodizel, gliserin ve metil alkolün aşırısını içeren üç fazlı sistem soğutma ünitesinden geçirilerek toplama kabında toplanır. Toplama kabında belirli bir süre (yaklaşık olarak 30 dk) beklenerek gliserin, biyodizel ve metil alkolün ayrışması sağlanır. Ayrışma tamamlandığında biyodizel, gliserin ve metil alkol bekleme tankından alınır.

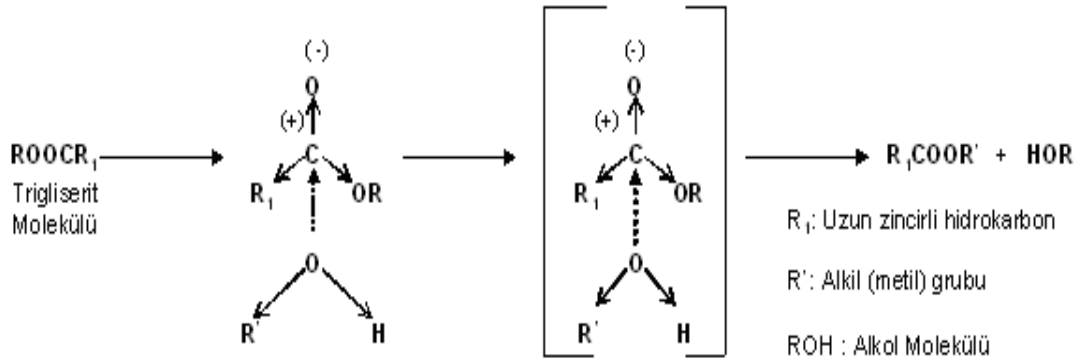


**Şekil 3.9** Süperkritik sıcaklıkta ester değişimi reaksiyon düzeneği

Süperkritik sıcaklıkta çalışmanın ana fikri, basınç ve sıcaklık arasındaki ilişkinin etkisiyle çözücünün (metanol) dielektrik sabiti, viskozite, yoğunluk ve polarite gibi özelliklerini reaksiyon için uygun hale getirmektir. Örneğin, kimyasal reaksiyonların en

önemli parametresi olan iyoniklik, basınç artırılarak iyileştirilebilir. Bu yüzden bitkisel yağların süperkritik metil alkolle muamelesinde, metil alkolün reaktif olarak davranmasının yanı sıra asidik katalizör gibi davranması da beklenir. Buna ek olarak, süperkritik şartlarda metil alkolün dielektrik sabiti, bitkisel yağın dielektrik sabitine çok yaklaştığı için, normal şartlarda alkolde çözünmeyen yağ süperkritik şartlarda metil alkol içinde çözünerek homojen bir karışım meydana getirir. Böylece yağ hızla reaksiyona girer ve kolaylıkla esterine dönüşür.

Bitkisel yağların süperkritik metil alkolde reaksiyon mekanizması, esterlerin süperkritik suda hidrolizi için geliştirilen mekanizma üzerine şekillendirilmiştir. Süperkritik metil alkolde katalizsiz ester değişimi reaksiyonunun mekanizması Şekil 3.10'da görülmektedir. Basıncın etkisiyle alkol molekülü karbonil karbonuyla direkt olarak etkileşir. Süperkritik ortamda basınç ve sıcaklığa bağlı olarak hidrojen bağları metil alkolün serbest bir monomer gibi davranmasını mümkün kılacak derecede zayıflar. Ester değişim reaksiyonu metoksinin, ürün olarak yağ asidi metil esteri ve digliserit meydana getirecek biçimde transferi ile sonuçlanır. Aynı yolu izleyerek digliserit monogliseride ve metil esterine, oluşan monogliseritte tekrar bir mol metil esteri ve gliserine dönüşür (Akçay 2006).



**Şekil 3.10** Süperkritik sıcaklıkta ester değişim reaksiyonunun mekanizması

Bu metodun en önemli avantajları; katalizör kullanılmaması, bazik katalizörlü sistemlerde karşılaşılan sabunlaşma reaksiyonundan kaynaklanan sorunların olmaması, yağda bulunabilen farklı oranlardaki su miktarlarının biyodizel verimini azaltmaması ve saflaştırma işlemine gerek duyulmaması olarak sayılabilir.

Sıcaklık ve basıncın yüksek olması bir dezavantaj gibi görünse de gelişen teknolojiler istediğimiz basınç ve sıcaklıkları, istediğimiz akış oranlarında sunabilecek çok farklı pompa sistemlerini içermektedir. Aynı zamanda süperkritik alkole farklı oranlarda katılabilecek CO<sub>2</sub> gibi kritik sıcaklığı düşük olan maddeler, biyodizel prosesinde ortam sıcaklığını ve basıncını düşürebilmektedir (280 °C ve 143 atm). Ayrıca reaksiyon, 2-30 dk gibi kısa bir sürede gerçekleştiği için enerji tasarrufu sağlar. Ürün işleme süresi kısaldığı için üretim miktarı kolayca arttırılabilir ve sonuçta üretim alanı küçülür (Saka ve Kusdiana, 2001).

### 3.3. Biyodizelin Genel Özellikleri

ASTM biyodizeli, bitkisel veya hayvansal yağlardan türetilen yağ asidi zincirinin mono alkali esteri olarak tanımlanmaktadır. Alkil esterlerin kimyasal yapısı, yağ asidi zincirinin uzunluğuna ve doymamışlık derecesine bağlıdır. Alkil esterlerin doymamışlık derecesine bağlı olarak karbon/hidrojen oranı dizel yakıtı göre biraz daha farklıdır. Yapısal analizde en önemli fark, biyodizelin kütleli olarak %10-12 oranında oksijen içeriğidir. Bu oran, yakıtça zengin bölgedeki yanma olayında oksijen ihtiyacının karşılanmasına olanak vererek, partikül emisyonlarını azaltırken, enerji yoğunluğunu da %10 oranında azaltmaktadır. Fakat nedeni belli olmamakla birlikte, NO<sub>x</sub> emisyonlarında da %10'luk bir artış gözlenmiştir. Yapısal analizde tespit edilen bir diğer önemli nokta ise, biyodizelin hiç sülfür içermemesidir.

Petrol kökenli yakıtlar, hacimsel olarak %20-40 oranında aromatik bileşiklerden oluşmaktadır. Bilindiği gibi aromatik bileşikler partikül ve NO<sub>x</sub> emisyonlarını arttırmaktadır. Biyodizel ise, hiç aromatik bileşik içermediği için bu yönüyle dizel yakıtı üstünlük sağlar (Çanakçı ve Özsezen 2005).

Biyodizel kimyasal yapısı sebebiyle kauçuk malzemelerde bozunmaya sebep olabilmektedir. Bu nedenle, bu tür malzemelerin kullanıldığı 1996 yılından önce üretilen dizel motorlarda biyodizelin saf olarak kullanılmaması önerilmektedir. Tablo 3.5’de biyodizel ile dizel yakıtının bazı özellikleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

**Tablo 3.5** Biyodizel ile dizel yakıtının karşılaştırılması (Anonymous 2001)

ÖZELLİKLER	BIYODİZEL	DİSEL
Yağlayıcılık	Oldukça iyi	Çok düşük
Biyolojik ayrışabilirlik	Kolayca ayrışabilir	Zayıf
Toksik	Gerçekte toksik değil	Yüksek derecede toksik
Oksijen	% 11 den fazla serbest oksijen	Çok düşük
Aromatikler	Aromatik içermez	18-22%
Kükürt	Yok	0.05%
Taşınması	Zarar vermeden ve patlamadan taşınabilir	Tehlikelidir
Isıl Değeri	Dizel’den % 2-3 daha yüksektir	
Temin kaynağı	Yenilenebilir	Yenilenemez
Alternatif Yakıt	Evet	Hayır

Biyodizel orta uzunlukta C16-C18 yağ asidi zincirlerini içeren metil veya etil ester tipi bir yakıttır. Motorda hiçbir değişiklik yapmadan doğrudan kullanılabilen bitkisel yağ bazlı tek yakıttır. Petrol kökenli dizel yakıtına benzer özellikleri sayesinde bu yakıtla her oranda karıştırılabilir. Bu tip karışımlar genel olarak BXX şeklinde ifade edilmektedir. XX toplam yakıt karışımı içinde kullanılan biyodizel miktarının yüzdesi olarak tanımlanır. Biyodizel-dizel karışımları, motor parçalarının daha uzun süre çalışmasını sağlayacak üstün yağlama özelliğine sahiptir. Piyasada yaygın olarak kullanılan dizel-biyodizel karışımları aşağıdaki gibi adlandırılmaktadır.

B20 : %20 biyodizel + %80 dizel

B50 : %50 biyodizel + %50 dizel

B100 : %100 biyodizel

Biyodizel özellikle taşımacılıkta kullanılabilen bir yakıt olarak birçok avantaja sahiptir. Biyolojik olarak parçalanabilir olması ve kirlilik meydana getiren partikül, hidrokarbon, sülfür dioksit, karbon monoksit emisyonlarının geleneksel dizel yakıtta göre düşük olması sebebiyle çevre dostu bir yakıttır. Petrol bazlı dizel yakıtta göre dört kat daha hızlı bozunur. 28 gün içinde, saf biyodizel suda %85-88 oranında parçalanır. Aynı sürede dizel yakıtın ise yalnızca %40'ı bozunmaktadır. Biyodizel-dizel karışımlarında, karışımın bozunma ömrü saf petrol kaynaklı dizelin bozunma ömründen daha kısadır. Örneğin; bir B20 karışımının bozunma hızı, yalnız petrol kaynaklı dizelin bozunma hızının iki katıdır.

Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (EPA), tarafından yapılan son çalışmalar biyodizelin petrol kökenli dizelle her orandaki karışımının hidrokarbon, karbon monoksit ve partikül emisyonlarını düşürdüğünü ortaya koymaktadır. Buna rağmen, azot oksit emisyonunda artış olduğu saptanmıştır. Biyodizel yakıt karışımının polisiklik aromatik hidrokarbon, kükürt dioksit emisyonlarını ve duman yoğunluğunu düşürmektedir. Biyodizelin kullanımıyla %80 daha düşük karbon dioksit emisyonu ve neredeyse %100 daha az sülfür dioksit emisyonu elde edilmektedir. Tablo 3.6'de B100, B20 ve dizel emisyon değerleri karşılaştırmalı olarak verilmektedir.

**Tablo 3.6** Biyodizel ve dizel yaşam döngü emisyonlarının karşılaştırılması (Karaosmanoğlu 2007)

<b>EMİSYONLAR</b>	<b>B20</b>	<b>B100</b>
<b>Karbon monoksit (CO)</b>	-6.90%	-34.50%
<b>Partikül Madde (PM)</b>	-6.48%	-32.41%
<b>Hidroflorik Asit (HF)</b>	-3.10%	-15.51%
<b>Kükürt Oksitler (CO<sub>x</sub>)</b>	-1.61%	-8.03%
<b>Metan (CH<sub>4</sub>)</b>	-0.51%	-2.57%
<b>Azot Oksitler (NO<sub>x</sub>)</b>	2.67%	13.35%
<b>Hidroklorik Asit (HCl)</b>	2.71%	13.54%
<b>Hidrokarbonlar (HC)</b>	7.19%	35.96%



Biyodizel taşıma ve depolamada normal dizele göre daha emniyetlidir. Normal çevre sıcaklığında zararlı buhar üretmediği için olumsuz bir toksik etkisi bulunmamaktadır. İnsanlar üzerinde yapılan elle temas testleri biyodizelin ciltte %4'lük sabun çözeltilisinden daha az toksik etkisi olduğunu göstermiştir. Tek başına toksik olmamasına rağmen, biyodizel-dizel karışımlarının kullanımında, dizel yakıtlar için zorunlu olan standart koşulların (göz koruyucular, havalandırma sistemleri v.b.) kullanılması önerilmektedir.

Genel olarak dizel yakıtı ASTM tarafından No 1, No 2 ve No 4 şeklinde sınıflandırılmaktadır. Ulaşım sektöründe dizel motorlarda yakıt olarak dizel yakıt No 2 kullanılmaktadır. Biyodizel, genel olarak bu yakıtla karşılaştırılır. Dizel yakıt No 2'nin genel özellikleri Tablo 3.7'de verilmektedir.

**Tablo 3.7** Dizel yakıt No 2'nin özellikleri (ASTM)

<b>YAKIT ÖZELLİĞİ</b>	<b>DEĞER</b>
<b>Kinematik viskozite ( mm<sup>2</sup> / s, 40 °C'de)</b>	1,9-4,1
<b>Yoğunluk ( kg / m<sup>3</sup> , 15 °C'de )</b>	0,85
<b>Alevlenme noktası ( °C, en düşük)</b>	52
<b>Bulutlanma noktası ( °C )</b>	( -15) -5
<b>Setan sayısı</b>	40-55
<b>Su ve tortu miktarı ( % hacimce, en yüksek)</b>	0,05
<b>Toplam kükürt ( % kütlece, en yüksek)</b>	0,05
<b>Kül ( % kütlece)</b>	0,01

Biyodizelde, dizel yakıt No 2'de aranan özelliklerin yanında sadece biyodizele özgün bazı özelliklerin de bulunması gerekmektedir. Biyodizel için farklı standartlar oluşturulmakla birlikte, ASTM ve EN standartları en yaygın olarak değerlendirilmeye alınan standartlardır.

ASTM D 6751'e ve EN 14214'e göre biyodizel yakıtların sağlaması gereken özellikler Tablo 3.8'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

**Tablo 3.8** Biyodizelin yakıt özellikleri

<b>YAKIT ÖZELLİĞİ</b>	<b>SINIR DEĞER ASTM D 6751</b>	<b>SINIR DEĞER EN 14214</b>
<b>Yoğunluk</b> ( kg/ m <sup>3</sup> , 15 °C'de )	0,86-0,90	0,86-0,90
<b>Viskozite</b> ( mm <sup>2</sup> /sn 40 °C'de )	1,9-6,0	3,50-5,0
<b>Alevlenme noktası</b> ( °C , en düşük)	130	120
<b>Toplam kükürt</b>	0,05 ( % kütle, en yüksek )	10,0 ( mg/ kg, en yüksek)
<b>Setan sayısı (en düşük)</b>	47	51
<b>Kül içeriği</b> ( % kütle, en yüksek)	0,02	0,02
<b>Su içeriği</b>	0,050 ( % hacim )	500 ( mg/ kg, en yüksek)
<b>Serbest gliserin</b> ( % kütle, en yüksek)	0,02	0,02
<b>Toplam gliserin</b> ( % kütle, en yüksek)	0,24	0,25
<b>İyot sayısı</b>	115 ( g İyot/100 g, en yüksek)	120 ( % kütle, en yüksek )
<b>Fosfor içeriği</b>	0,001 ( % kütle, en yüksek)	10,0 ( mg/ kg, en yüksek)

Dizel motorlarda biyodizelin kullanımı genel olarak performans değerlerinde önemli değişimler olmadan emisyon değerleri açısından olumlu sonuçlar vermektedir. Sahip olduğu özellikler nedeniyle alternatif dizel yakıtı olarak kullanımının dışında “Acil Durum Yakıtı” ve “Askeri Stratejik Yakıt” olarak da kullanımı mevcuttur. Bunun yanında, kalorifer ve jeneratör yakıtı olarak da değerlendirilmektedir. Seralar için mükemmel bir yakıt olabilecek niteliktedir ve ayrıca gıda kurutulmasında da başarı ile kullanılabilir (Tillem 2005).

### 3.3.1. Biyodizelin yanma özellikleri

#### 3.3.1.1. Yoğunluk

Yoğunluk, yakıtın birim hacmindeki kütle miktarı olup; yakıtın yapısı, karbon/hidrojen miktarı, yakıtın parçalanması ve tutuşma kabiliyeti ile ilgili bir ön bilgi verir. Yoğunluk biyodizel için önemli parametrelerden biridir. Yoğunluğun yüksek çıkması, gliserinin prostenen yeterince uzaklaştırılmadığının bir göstergesidir. Biyodizelin yoğunluk değeri, hammadde ve yapılan işleme bağlı olmakla birlikte dizel yakıttan biraz daha yüksektir. Dizel yakıt için yoğunluk değeri  $0,85 \text{ kg/m}^3$  civarında iken, biyodizel için bu değer  $0,86-0,90 \text{ kg/m}^3$  arasında değişir ve genellikle  $0,88 \text{ kg/m}^3$  olarak kabul edilmektedir. Biyodizel için ASTM D 6751 standartlarına göre sınır değer  $0,86-0,90 \text{ kg/m}^3$  arasındadır (Öğüt ve Oğuz 2006).

#### 3.3.1.2. Kinematik viskozite

Kinematik viskozite, bir akışkanın yer çekimi etkisi altında akmaya karşı gösterdiği direnç olup; dizel motorların özellikle yakıt besleme ve enjeksiyon sistemleri için önemli bir parametredir. Biyodizelin viskozitesi sıcaklık ve doymamışlık derecesi arttıkça artar. Biyodizelin yüksek viskoziteye sahip olması, enjektörlerde tıkanmalardan başlayıp yetersiz püskürtme ve silindir içinde kurumlaşmayla sonuçlanan bir dizi soruna neden olmaktadır. Viskozitenin yüksek çıkması, transesterifikasyon reaksiyonunun başarıyla tamamlanamadığının bir göstergesidir. Ayrıca atomizasyonu olumsuz yönde etkilemektedir. Viskozite küçüldükçe motorda yanma iyileşmekte ve duman emisyonları miktarı da azalmaktadır.

Bununla birlikte, enjeksiyon sistemlerinin ana elemanları yakıt ile yağlandığından viskozitenin belli bir değer altına düşmemesi gerekmektedir. Ayrıca, viskozitenin çok düşük olması püskürtme sistemindeki kaçakları arttırmaktadır.

Biyodizelin viskozitesi, dizel yakıttan biraz daha yüksek olup, ASTM D 6751 standartlarına göre sınır değeri  $1,9-6,0 \text{ mm}^2/\text{s}$  arasındadır. EN 14214 standartlarına göre ise bu değer  $3,5-5,0 \text{ mm}^2/\text{s}$  arasındadır (Tillem 2005).

### 3.3.1.3. Parlama noktası

Parlama noktası; yakıt buharının, yakıt üzerindeki hava ile yanıcı bir karışım meydana getirmesi için yakıtın ulaşması gereken en düşük sıcaklık olarak ifade edilmektedir. Biyodizelin dizel yakıt karşısındaki başlıca üstün özelliklerinden biri de parlama noktasının yüksek olmasıdır. Bu özellik, biyodizelin depolama, taşıma kolaylığı ve güvenliğini beraberinde getirmektedir. ASTM D 6751 standartlarına göre biyodizel için parlama noktası sınır değeri minimum 130 °C'dir (Öğüt ve Oğuz 2006).

### 3.3.1.4. Akma ve bulutlanma noktası

Yakıtların kış şartları için en temel akış özellikleri akma ve bulutlanma noktalarıdır. Bu değerler yakıtların soğukta çalışma özelliklerinin önemli bir göstergesidir. Akma noktası; yakıtın belirlenmiş standart şartlar altında soğutulurken akıcılığını devam ettirdiği en düşük sıcaklık olarak tanımlanmaktadır. Diğer bir deyişle, yakıtın hiç kristalleşme olmadan akabildiği en düşük sıcaklıktır. Bulutlanma noktası ise, yakıtın belirlenmiş standart şartlar altında soğutulurken parafin (wax) kristallerinden oluşan bir sis veya bulutun gözlemlendiği ilk sıcaklık olarak tanımlanmaktadır. Yakıtın sıcaklığı, bu sıcaklığın altında bir değere düşmeye devam ederse yakıt jelleşir ve akış yavaş yavaş durur.

Bulutlanma noktası, esterleşme kompozisyonu içerisindeki doymuş yağ asidi miktarı ile anlaşılmaktadır. Biyodizel üretiminde özellikle düşük maliyeti sebebi ile kullanılan hayvansal ve atık kızartma yağları, yüksek oranda doymuş yağ asitleri içerdiği için yüksek sıcaklıklarda kristalize olurlar. Doymuş yağ asidi oranı yüksek olan hammaddelerden üretilen biyodizelin bulutlanma noktası da yüksek olmaktadır. Bu nedenle biyodizelin bulutlanma noktası dizel yakıttan 20-25 °C daha yüksektir. Bu özellik, iklim şartlarından etkilenerek donmalarına, depolama ve kullanım esnasında problemler çıkmasına neden olmaktadır. Yani, soğukta çalışma özellikleri kötüleşir. Bu sorunu çözmek için de, ya yakıt içerisine özel katkı maddeleri karıştırılır ya da üretimi esnasında kullanılacak yüksek doymuş yağ asitli yağlara, düşük yağ asitli yağlar katılarak asitlik düşürülür (Öğüt ve Oğuz 2006).

### 3.3.1.5. Setan sayısı

Setan sayısı, dizel yakıtların tutuşma meylinin ve tutuşma gecikmesinin bir ölçüsüdür. Dizelin ateşleme kolaylığını ve düzenli yanmasını setan sayısı belirler. Dizelin performansı öncelikle tutuşma kalitesine bağlıdır. Dizel motorun yanma hücreindeki gecikme süresi, dizelin tutuşma kalitesinin bir ölçüsüdür. Düşük setan sayılı dizel, yanma hücreinde doğru noktada tutuşmaz, bunun sonucunda da kontrolsüz biçimde yanan yakıt, gürültüye ve motor içinde hasara neden olur. Bununla birlikte, setan sayısının çok yüksek olması tutuşma gecikmesini azaltmakta fakat enjektörlere çok yakın bir yerde yanmanın başlamasına neden olduğu için enjektörlerde tıkanmaya yol açmaktadır.

Setan sayısı karbon zincirinin kısılması ve dallanmanın artmasıyla azaldığı gibi, zincir uzunluğu arttıkça ve çift bağ sayısı azaldıkça da artar. ASTM D 975 standartlarına göre geleneksel dizel yakıtın setan sayısının en az 40 olması gerekirken, biyodizel için bu değer, ASTM D 6751 standartlarına göre minimum 47, EN 14214 standartlarına göre ise minimum 51'dir (Akçay 2006).

### 3.3.1.6. Karbon kalıntısı

Isıl ayrıştırmaya maruz bırakılan petrol kaynaklı ürünlerden çıkan uçucu gazlardan arta kalan karbonlu kalıntılardır. Karbon kalıntısı terimi standartlarda numunenin buharlaşması ve termal bozunma esnasında oluşan karbonlu kalıntıları tarif etmekte kullanılmaktadır.

Karbon kalıntısı miktarı, ester yakıtının kalitesinin bir göstergesidir. Yakıtın gliseritlerden, sabunlardan ve diğer organik kalıntılardan arındığını gösterir. Bu kalıntılar ne kadar fazla olursa arınma o kadar az demektir ve motordaki aşınma o oranda artar. Biyodizel için DIN E 51606 standartlarına göre maksimum karbon kalıntısı değeri kütlece %0,3'tür (Safgönül vd 2005).

### 3.3.1.7. Su ve tortu miktarı

Yakıtın temizliğini gösteren önemli bir parametredir. Yakıtlarda bulunan su ve tortu, kullanıldıkları motorun bazı parçalarının işlevini olumsuz yönde etkileyerek motor performansını düşürmektedir. Yakıt içindeki su, enjeksiyon sistemlerinde aşınma ve paslanmaya sebep olabildiği için yakıt içinde hiç su istenmez. Tortu ise, filtrelerin tıkanmasına, enjeksiyon sistemlerinde birikerek tortulaşmaya ve diğer motor arızalarına sebep olabilmektedir. Biyodizel için ASTM D 6751 standartlarına göre sınır değeri hacim olarak en yüksek %0,05'tir (Öğüt ve Oğuz 2006).

### 3.3.1.8. Kükürt miktarı

Yakıtlardaki kükürt hem motora hem de çevreye verdiği zararlar sebebiyle istenmeyen bir elementtir. Yakıt içindeki kükürt, yanma reaksiyonu sonucunda kükürt dioksit ( $SO_2$ ) dönüşür, kükürt dioksit de su ile reaksiyona girerek sülfürik asidi ( $H_2SO_4$ ) oluşturur. Bu asidin motor içinde ve egzoz sisteminde yoğunlaşması korozyona neden olmaktadır. Ayrıca kükürdün neden olduğu  $SO_2$  emisyonları ve bu emisyon nedeniyle oluşan  $H_2SO_4$ , insan sağlığına ve doğaya zararlı maddelerdir. Bu yüzden yakıt içerisindeki kükürt miktarının düşük olması istenir. ASTM D 6751 standartlarına göre kükürt miktarı için sınır değer kütlece maksimum %0,05'tir (Safgönül vd 2005).

### 3.3.1.9. İyot sayısı

İyot sayısı, yakıtın doymamışlık derecesini vermektedir. Doymamışlık, tortu ve depolama stabilitesi sorunlarını ortaya çıkarmaktadır. Esterlerin dizel motorlarda kullanımı, yakıtın motor yağını inceltmesine ve motor yağının incilmesi de yakıtın viskozitesinin düşmesine neden olmaktadır.

Esterlerdeki yüksek doymamış yağ asidi miktarı, yüksek iyot sayısı ile açıklanır ve motor yağının polimerleşme tehlikesini artırır. Yakıtın doymamışlığının oksidasyonu ve polimerizasyonu, yakıtın incelmesini ve yağın bozulmasını desteklemektedir. DIN E 51606 standartlarına göre iyot sayısı için sınır değer, g İyot/ 100 g olarak en yüksek 115'tir. Yapılan araştırmalar sonucunda 115'ten yüksek iyot sayısının aşırı karbon kalıntısı oluşumuna neden olduğu saptanmıştır (Öğüt ve Oğuz 2006).

### **3.3.1.10. Kül miktarı**

Yakıt içerisinde yanmayan maddelerin miktarını göstermektedir. Biyodizel içinde esterleşme işlemi sırasında kullanılan katalizörlerden gelen ve uzaklaştırılmayan artık maddelerin miktarı, yakıtın kül miktarını artırır. Kül miktarı, motorun iç parçaları üzerinde zımpara gibi bir etki yaptığından oldukça az oranda olması istenir.

### **3.3.1.11. Alevlenme noktası**

Yakıt buharının açık alev ile temas ettiğinde bir an için alev aldığı sıcaklığa alevlenme noktası denir. Yüksek alevlenme sıcaklığı, depolama ve taşıma güvenliği şartlarını kolaylaştırdığından yakıtlar için istenen bir özelliktir.

### **3.3.1.12. Bakır korozyonu**

Yakıtın bakır veya bakır içeren malzemeler üzerinde bıraktığı aşındırma etkisinin bir göstergesidir. Esas olarak, yakıt içindeki asit miktarını ifade eder. Asit, motorun ana parçalarının aşınmasına sebep olur, bu da motorun ömrünü kısaltır.

### **3.3.1.13. Isıl değer**

Yakıtın ısı değeri, birim hacminin veya kütesinin verdiği enerji olarak tanımlanmaktadır. Motordaki yanma sonu egzoz gazı sıcaklıklarında su her zaman buhar olarak bulunduğu için ısı değeri olarak alt ısı değeri dikkate alınmaktadır. Yakıt enerjisinin miktarının bir göstergesi olduğu için ısı değerinin büyük olması istenir. Biyodizelin ısı değeri, yapısında bulundurduğu oksijen nedeniyle dizel yakıttan yaklaşık olarak %10 daha azdır.

## **3.3.2. Biyodizelin yakıt özellikleri**

Biyodizel yakıtlarda, dizel yakıt No 2'de aranan özelliklerin yanında sadece biyodizel özgün bazı özelliklerin de bulunması gerekmektedir. Bu özellikler hakkında açıklayıcı bilgiler aşağıda verilmektedir.

### **3.3.2.1. Asit numarası**

Asit numarası, biyodizel yakıtının içerisindeki serbest yağ asitleri miktarının ölçüsüdür. Serbest yağ asitleri motorda korozyona neden olurlar. Katalizör eşliğinde gerçekleşen biyodizel üretiminde serbest yağ asitleri ortadan kaldırılır. Ancak yakıtın su veya hava ile temas etmesiyle asit numarası yükselebilir. Bu nedenle üreticilerin kalite kontrol işlemleri sırasında mutlaka takip etmeleri gereken bir değerdir.

### **3.3.2.2. Serbest gliserin**

Serbest gliserin, yakıt içerisinde moleküler gliserinlerin bulunmasıdır ve bu da transesterifikasyon reaksiyonunun sonunda ester ve gliserin ayrışmasının tam anlamı ile gerçekleşmediğini göstermektedir. Yeterli bir yıkama işleminin uygulanamamış olması veya başka bir nedenle gliserinin biyodizelden etkili bir şekilde ayrıştırılmamış olmasıdır. Serbest gliserin motor içinde oluşan karbon birikintilerinin en önemli kaynağıdır (Gerpen vd 2004).

### **3.3.2.3. Toplam gliserin**

Toplam gliserin, yakıt içerisindeki serbest ve bağlı gliserinlerin toplamıdır. Bağlı gliserinler mono-, di- ve trigliseritler içerisindeki gliserinlerdir. Toplam gliserinin yüksek olması, transesterifikasyon reaksiyonunun tam anlamıyla gerçekleşmemiş olduğunu ve motor içerisinde aşırı karbon biriktiğini göstermektedir.

### **3.3.2.4. Fosfor içeriği**

Biyodizelde fosfor içeriği, proses sırasında bitkisel yağlardan ve hayvansal yağlar içerisindeki zar ve proteinlerden gelen fosfolipidlerin tam olarak rafine edilememesi sonucu oluşan ve yakıtın yapısında istenmeyen bir özelliktir (Gerpen vd 2004).



### 3.4. Türkiye’de Biyodizelin Mevcut Durumu

Türkiye, bölgesel fosil enerji kaynakları yeterli olmayan ve ihtiyacı olan enerjinin %85’ini ithal eden bir ülkedir. İthalatı yapılan enerji kaynaklarının uluslar arası dalgalanmaları ekonomiye büyük bir yük getirmektedir. Türkiye’nin enerji tüketimini, ithal edilen fosil yakıtlara dayalı olarak sürdürmesi, gayri safi yurtiçi hasılanın azalmasına neden olmaktadır. Bu durum, alternatif enerji kaynaklarını gündeme getirmektedir. Biyodizel, Türkiye’de mevcut olanaklarla uygulamaya konabilecek en önemli alternatif yakıt seçeneklerinden biridir.

Türkiye’de ticari anlamdaki ilk biyodizel üretimi 1998 yılında Bursa’da küçük bir işletme ile başlamıştır. 2000 yılından beri de biyodizele ticari girişimcilerce, medyada ve devlet kurumlarında artan bir ilgi mevcuttur; böylece biyodizel popüler bir konuma ulaşmıştır. T.C. 59. Hükümet döneminde Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı biyodizel ile ilgili hukuki düzenlemeleri öncelikli icraatlar arasına koymuştur. Bu kapsamda, EİEİ bünyesinde “Biyoenjerji Proje Grubu” oluşturulmuş; bu grup, konuya ilişkin olarak “Türkiye’de Biyodizel Kullanımı” konusunda çeşitli araştırmalar yapmış ve pilot ölçekte biyodizel üretim sistemi ve laboratuvarı Ekim 2003 yılında hizmete alınarak, aspir-kanola enerji tarımı deneme üretimi de başlatılmıştır. Bu gelişmelerin yanı sıra, Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı’nda “Yağlı Tohum Bitkileri İçin Sözleşmeli Tarım Modeli Uygulaması” ve kanola ekiminin arttırılması çalışmaları, Sanayi ve Ticaret Bakanlığı’nda da “Yağlı Tohum Bitkilerinin Alternatif Alanlarda Değerlendirilmesi” çalışmaları da sürdürülmüştür (Akçay 2006).

Biyodizel üretimi için ülkemizde öncelikle “Yağlı Tohum Politikaları”nın gözden geçirilmesi, bazı radikal önlemlerin alınması ve kanola, aspir, ayçiçeği, soya gibi yağlı tohum bitkileri üretiminin teşvik edilmesi ve yeterli düzeyde desteklenmesi gerekmektedir. Ülkemizde her yıl 1 milyon 500 bin ton civarında mutfaklık yağ tüketilirken, bunun yaklaşık 450-500 bin tonunu kendimiz üretiyor, geri kalanını ise ithal yolla karşılıyoruz. Başka bir ifadeyle, bugünkü durumda Türkiye ihtiyacı olan yağın ancak %30’unu üretmekte, %70’lik kısmını ise ithal etmektedir. Biyodizel üretiminin yakın gelecekte yasal çerçeveye oturtularak yaygınlaşacağı gerçeği göz önüne alınırsa, gerekli tedbirler alınmadığı ve yerli yağlı tohum bitkileri üretimi desteklenmediği takdirde ithalat oranlarının daha da artması kaçınılmazdır.

Yağlı tohum bitkileri devlet eliyle teşvik edildiği takdirde, bir yandan bitkisel yağ ithalatımız büyük oranda azalacak, bir yandan yağ sanayicilerimiz ve biyodizel üreticileri gerekli hammaddeyi iç piyasadan kolaylıkla sağlayabilecek, dolayısıyla çiftçimiz de desteklenmiş olacaktır. Ülkemiz petrol tüketiminin yalnızca %8,6'sı yerli üretim ham petrol ile karşılanabilmekte, ithalat ile karşılanan %91,4'lük kısım içinse 5,9 milyar ABD doları ödenmektedir. OECD'nin yaptığı bir araştırma sonucu, 2010 yılından başlayarak ülkemizin, petrol ithalat yükünü karşılamakta zorlanacağı ve 2020 yıllarında ise baş edilemez noktaya geleceğini göstermiştir. Bu nedenle de, biyodizelin ülkemizde yaygın olarak kullanılabilir hale getirilmesi için bilinçli politikaların oluşturulması ve acil olarak uygulamaya konulması gerekmektedir.

Ülkemizde biyodizel üretimine ilişkin gelişmeler başta hızlı ve sevindirici olmakla beraber zaman içerisinde yaşanan sıkıntılar sektörün gelişimini olumsuz yönde etkilemiştir. Ülkemiz için oldukça yeni olan biyodizel sektörü, 2005 yılında faaliyet gösteren 156 firmaya sahipken 2006 yılında bu rakam 3479 adete ulaşmıştır. Bu rakamlar sektörün gelişmesi açısından olumlu gibi gözükse de, sektörde faaliyet gösteren bu tesislerden 3000 adet tesisin kayıt dışı olduğu ya da kendisine üretim yaptığı yapılan tespitler arasındadır. Aynı dönem içerisinde tespit edilen biyodizel üretim miktarı 2005 yılı için 90 bin ton olup, 2006 yılında ulaşılan yasal üretim miktarı 10 bin tondur. Bu gelişmelerle birlikte 2007 yılına geldiğimizde ülkemizde EPDK'dan lisans alan firma sayısının 53 olduğu tespit edilmiştir. Bu tesislerin ülke geneline dağılımı Şekil 3.11'de verilmiştir.



Şekil 3.11 Ülke genelindeki biyodizel üretim tesisleri (Akyarlı 2006)

Sektördeki olumsuz bu gelişmelerin sebepleri incelendiğinde, biyodizel yakıtına yüklenen yüksek özel tüketim vergisi ve işleme lisansı gibi düzenlemelerin sektörü olumsuz etkilediği ve kayıt dışı üretime davetiye çıkardığı görülmektedir. Bu nedenle biyodizel ile ilgili yasal düzenlemelerin ve gerekli mevzuatların en kısa zamanda düzenlenip, uygulamaya konulması gerekmektedir (Yaşar 2007).

Biyodizel üretmek ve kullanmak için Türkiye yeterli ve uygun altyapıya sahiptir. Biyodizel kullanımı Türkiye açısından değerlendirilecek olursa şu sonuçlar ön plana çıkmaktadır.

1. Türkiye’de dizel yakıtına alternatif bir yakıt üretilbilecek,
2. Üretilen yakıt çevre dostu olarak Türkiye’nin kanayan yarası olan çevre kirliliğine büyük oranda çözüm olabilecek,
3. Türkiye’nin petrole olan ihtiyacı bakımından dışa bağımlılıktan kurtulmasına yardımcı, enerji açığına çözüm olacaktır.
4. Türkiye mevcut tarımsal potansiyelini daha doğru ve faal olarak kullanabilecek ve yeni iş olanakları açılacaktır.

### **3.5. Dünya’da Biyodizel**

Dünya’da biyodizel konusunda ilk telaffuz 1990’lı yıllarda ABD’de yapılmış olsa da, 1980’lerde Avrupa’da küçük ölçekli biyodizel üretim tesislerinin varlığı bilinmektedir. ABD’de yapılan üretim teşvikleri ve vergi kolaylıkları biyodizel yakıtının gelişmesine katkıda bulunmuş ve sektör hızlı bir gelişme göstermiştir.

AB’de biyodizele ilişkin gelişmeler diğer ülkelere nazaran daha hızlı ve sistemli olmuştur. AB içerisinde 1990’lı yıllarda hız kazanan biyodizel çalışmaları, AB’nin yağlı tohumlara verdiği destek ve teşviklerle hammadde sorununun çözülmesi, ayrıca sektöre yönelik yaptığı teşvik ve desteklerle de biyodizel üretimini hızlı bir biçimde arttırmıştır. AB’de biyodizel üretimi 2002 yılında 1.065 bin tondan, 2006 yılında 4.890 bin tona ulaşmıştır. 2005-2006 yılları arasında AB’de biyodizel üretimi yaklaşık olarak %54 oranında artmıştır. 2006 yılı itibariyle Almanya %54’lük pay ile lider konumda olup, bunu %15 ile Fransa ve %9 ile İtalya izlemektedir.

Almanya’da biyodizel 1500’den fazla istasyonda yıllık 450 bin ton kapasite ile satışa sunulmuştur ve dizelden daha ucuzdur. Fransa’da tüm dizel satışları %2-5 arasında biyodizel içermektedir ve kapasite 300 bin ton/ yıl’ın üzerindedir (Ulusoy 2006).

Almanya ve Fransa dünyanın en büyük biyodizel üreticileri olmakla beraber şehir içi ulaşımda B100 kullanımıyla ilgili olarak ilk ticari uygulamayı başlatan Japonya (Kyoto’da) olmuştur. Bu uygulama kısa sürede 81 belediye otobüsünde B20 kullanımının sağlanmasıyla genişletilmiştir. Avusturya’da benzine %2 oranında biyodizel katılması devlet tarafından tavsiye edilmekte ve vergi alınmamaktadır. Çek Cumhuriyeti’nde küçük işletmelerden oluşan 70 bin ton/yıl kapasite mevcuttur ve benzin istasyonlarında B70 harmanı “Bionafta” adıyla satışa sunulmuştur. İtalya’da hükümet 100 binden fazla nüfuslu belediyelerde alternatif enerji kaynaklı yakıt kullanımını tavsiye etmektedir. Belçika’da 240, Danimarka’da 30 ve İspanya’da 50 bin ton/yıl’lık biyodizel üretim kapasitesi mevcuttur.

Dünya’daki bu hızlı büyümeden dolayı AB ülkeleri fosil yakıtlara belirli oranlarda biyoyakıtın katılmasını yasal zorunluluk haline getirmiştir. AB’nin 2003/ 30/ EC Direktifi ile 2005 yılında piyasaya arz edilen fosil yakıtlara %2 oranında biyoyakıt eklenmesi zorunluluğu getirilmiş, bu oran 2006 yılı için %2,75, 2007 yılı için %3,75 ve 2008 yılı için %4,25 olarak uygulanmıştır. Bu oran 2009 yılı için %5 ve 2010 yılı için ise %5,75 olarak hedeflenmektedir (Çağlar 2007).

#### 4. KROMATOGRAFI

Genellikle, kimyasal tayin yöntemleri seçici olup, belki çok azı spesifiktir. Bunun sonucu olarak, analitik işlemlerde analitin girişim yapabilecek maddelerden ayrılması çoğu zaman zorunludur. Yirminci yüzyılın ortalarına kadar analitik ayırmalar çöktürme, damıtma ve ekstraksiyon gibi klasik yöntemlerle yapıyordu. Günümüzde analitik ayırmalar, özellikle numune çok bileşenli ve karmaşık ise, çoğunlukla kromatografi ve elektroforez ile yapılmaktadır.

Kromatografi, bilimin tüm dallarında uygulaması bulunan güçlü bir ayırma yöntemidir. Kromatografi yirminci yüzyılın başında Rus botanikçi Mikhail Tswett tarafından bulunmuş ve onun tarafından isimlendirilmiştir. Tswett bu tekniği, toz kalsiyum karbonat doldurulmuş bir cam kolondan bitki pigmentleri çözeltisini geçirerek klorofil ve ksantofil gibi birçok bitki pigmentini ayırmada kullanmıştır. Ayrılan maddeler kolonda renkli bantlar şeklinde gözüktüğünden, yöntem için “kromatografi” adını kullanmıştır.

Hem birçok yeni kromatografik teknik geliştiği ve hem de bilim adamlarının karmaşık karışımları ayırmak için daha iyi tekniklere gereksinimleri arttığı için son yıllarda kromatografik uygulamalar büyük oranda artmıştır.

Kromatografi kompleks karışımlarda bulunan birbirine yakın özellikteki maddeleri ayırmak için kullanılan birçok farklı yöntemi içermektedir ve bu ayırmaların çoğu başka yöntemlerle yapılamamaktadır. Bütün kromatografik ayırmalarda numune gaz, sıvı veya süperkritik akışkan olan bir hareketli faz ile taşınır. Bu hareketli faz, bir kolonda veya bir katı yüzeyde sabitleştirilmiş kendisi ile karışmayan bir sabit faz içinden geçmeye zorlanır (Skoog vd 1998).

Bu iki faz, numune bileşenlerinin hareketli ve durgun fazlarda farklı oranlarda dağılacığı şekilde seçilir. Durgun faz tarafından kuvvetli tutulan numune bileşenleri, hareketli fazın akışıyla çok yavaş hareket ederler. Buna karşılık, durgun faz tarafından zayıfça tutulan bileşenler hızlı hareket ederler. Bu hareket hızlarının farklılığı sonucu, numune bileşenleri birbirinden farklı bantlar veya bölgeler şeklinde ayrılırlar. Bileşenlerin kolonda zayıf veya kuvvetli olarak tutunmasını sağlayan bazı kuvvetler vardır. Bu kuvvetleri aşağıdaki gibi sıralamak mümkündür.

- Dağılma kuvvetleri
- Dispersif (Van Der Waals) kuvvetleri
- Dipol-dipol etkileşimleri
- H- bağı etkileşimleri
- Yük transfer oluşumu
- Adsorpsiyon-adsorpsiyon oluşumu

Kromatografik yöntemler iki şekilde sınıflandırılmaktadır. Birincisinde, hareketli ve durgun fazların fiziksel olarak nasıl temas ettirildikleri esas alınmaktadır. Bu anlamda kromatografi, kolon kromatografi ve düzlemsel kromatografi olmak üzere ikiye ayrılır. **Kolon kromatografide**, durgun faz ince bir kolonda tutturulur ve hareketli faz basınç altında bu durgun faz arasından geçmeye zorlanır. **Düzlemsel kromatografide**, durgun faz düz bir plaka üzerine veya bir kağıdın gözenekleri arasına tutturulur ve bu durumda hareketli faz durgun faz arasından kapiler etkisiyle veya yer çekiminin etkisiyle hareket eder.

İkinci sınıflandırma kromatografi için daha temel bir sınıflandırmadır ve durgun ve hareketli fazların tipleri ve fazlar arasında madde aktarımını sağlayan dengelerin cinsine göre yapılmaktadır. Bu sınıflandırmaya göre kromatografi; sıvı kromatografi, gaz kromatografi ve süperkritik akışkan kromatografi olmak üzere üçe ayrılır. Üç teknikte hareketli faz sıvı ile sıvı, gaz ve süperkritik akışkandır. Tablo 4.1 kromatografinin üç temel tipini göstermektedir (Skoog vd 1998).

**Tablo 4.1** Kolon kromatografik yöntemlerin sınıflandırılması

Genel sınıf	Özel yöntem	Durgun faz	Denge tipi
<b>Sıvı – kromatografisi</b> (LC) (hareketli faz: sıvı )	Sıvı-sıvı veya dağılma	Katı üzerine adsorplanmış sıvı	Karışmayan sıvılar arasında dağılma
	Sıvı-bağlı faz	Katı yüzeyine bağlanmış organik türler	Sıvı ve bağlı yüzey arasında dağılma
	Sıvı-katı veya adsorpsiyon	Katı	Adsorpsiyon
	İyon değişimi	İyon değiştirici reçine	İyon değişimi
	Boyut eleme	Polimer bir katının gözeneklerindeki sıvı	Dağılma /eleme
<b>Gaz kromatografisi</b> (GC) (hareketli faz: gaz )	Gaz-sıvı	Katı yüzeyine adsorplanmış sıvı	Gaz ve sıvı arasında dağılma
	Gaz-bağlı faz	Katı yüzeyine bağlanmış organik türler	Sıvı ve bağlı faz arasında dağılma
	Gaz-katı	Katı	Adsorpsiyon
<b>Süperkritik akışkan kromatografisi (SFC)</b>		Katı yüzeyine bağlanmış organik türler	Süper kritik akışkan ve bağlı yüzey arasında dağılma

#### 4.1. Gaz-Katı Kromatografi

Gaz-katı (GSC) kromatografinin temeli, gaz haldeki maddelerin katı yüzeylerinde adsorpsiyonuna dayanır. GSC’de hareketli faz bir gaz olup, durgun faz ise analitleri fiziksel adsorpsiyon ile tutan bir katıdır. Aktif veya polar moleküllerin yarı-kalıcı tutulmaları ve adsorpsiyonun doğrusal olmayan niteliği sonucu, elüsyon tepelerinin önemli şekilde kuyruk oluşturmasından dolayı GSC’nin uygulama alanı kısıtlıdır. GSC, gaz-sıvı kolonunda alıkonamayan oksijen, azot, hidrojen sülfür, karbon disülfür, azot oksitler, karbon monoksit, karbon dioksit ve bazı düşük molekül ağırlıklı gaz türlerinin ayrılmasında kullanılan bir kromatografi çeşididir.

#### 4.2. Gaz-Sıvı Kromatografi

Gaz-sıvı (GLC) kromatografide, hareketli faz bir gaz olup durgun faz ise inert bir katı yüzeyine adsorpsiyon veya kimyasal bağ ile tutulmuş bir sıvıdır ve hareketli faz ile durgun faz arasından analitin dağılımına dayanır. Gaz-sıvı kromatografi kavramı ilk kez 1941 yılında Martin ve Synge tarafından ileri sürülmüştür. Buna göre gaz-sıvı kromatografisinin deneysel olarak uygulanması için 10 yıldan fazla bir süre geçmiştir. 1955’de ilk ticari gaz – sıvı kromatografi cihazı piyasaya sunulmuştur. Gaz-sıvı kromatografi bilimin tüm dallarında yaygın olarak uygulanır ve genellikle adı gaz kromatografi (GC) olarak kısaltılır. Uygulamalarda %95’in üzerinde gaz-sıvı kromatografi kullanılmaktadır.

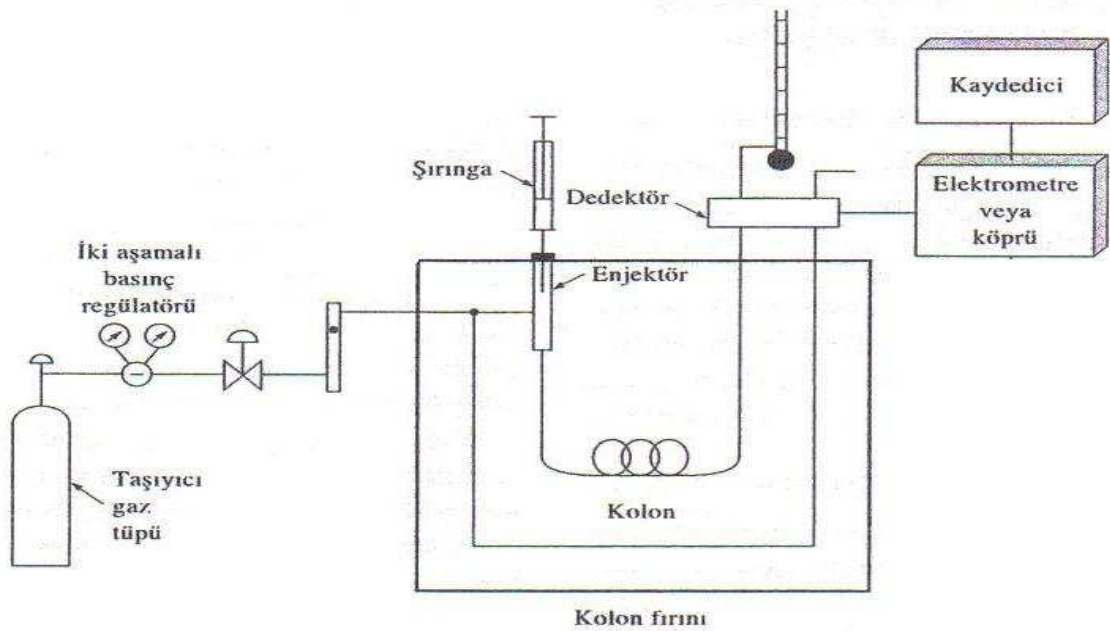
GC’nin önemini anlayabilmek için yöntemin oynadığı iki farklı rolü iyi ayırt etmek gerekir. Öncelikle yöntem ayırma amacı ile kullanılmaktadır. Bu anlamda, kendisi veya bir türevi buharlaşabilen maddelerden oluşmuş kompleks organik sistemlerin, metal – organik maddelerin ve biyokimyasal sistemlerin ayrımında paha biçilemez ölçüde yararlıdır.

İkinci önemli rolü ise bu yöntemin, ayrılan maddelerin teşhisini ve tayinini sağlamasıdır. Kalitatif analiz için alıkonma zamanları veya hacimleri kullanılır. Pik yükseklikleri veya alanları ise kantitatif amaçla değerlendirilirler. Madde teşhisinde ise yüksek potansiyele sahip kütle ve infrared spektrometreleri gibi cihazların GC ile beraber kullanılması eğilimi ağırlık kazanmaktadır (Skoog vd 1998).



Gaz kromatografisi de öteki kromatografi dalları gibi bir karışımda bulunan maddeleri ayırmaya yarar. Burada numune buharlaştırılır ve kromatografik kolonun girişine enjekte edilir. İnert bir hareketli gaz faz ile elüsyon yapılır. Diğer kromatografik yöntemlerin aksine gaz faz analitin molekülleri ile etkileşmez; gazın tek işlevi, analiti kolon boyunca taşımaktır.

Şekil 4.1’de gaz-sıvı kromatografi cihazının şekli verilmiştir. Bu cihazın ismi de Gaz Kromatografi Cihazı şeklinde isimlendirilmektedir. Gaz kromatografi cihazının her elemanının işlevi aşağıda açıklanmaktadır.



**Şekil 4.1** Bir gaz kromatografi cihazı

#### 4.2.1. Taşıyıcı gaz tüpü

Taşıyıcı gaz tüpünde kimyasal olarak inert olması gereken taşıyıcı gaz bulunmaktadır. Hareketli fazımız, bu taşıyıcı gazlardan biridir. Gazın tek işlevi analiti kolon boyunca taşımaktır. Bu amaçla helyum, hidrojen, azot gibi gazlar kullanılır. Gaz seçimi, kullanılacak dedektörün tipine göre yapılır. GC'nin güvenilirliği kullanılan taşıyıcı gazın akışının ve basıncının ayarlanmasına bağlıdır. Akış hızı kontrolü, normal olarak gaz silindirene bağlı iki basamaklı basınç ayarlayıcıları ve

kromatografa bağlı akış reğratörleri ile yapılır. Gaz akımı ayarlayıcısı dakikada 200 mL'ye kadar gaz verebilir. Giriş basınçları, genelde 10-50 psi (oda basıncının 1-5 atmosfer üzerinde) arasında değişir ve taşıyıcı gaz hızı açık boru tipi kapiler kolonlarda 1-25 mL/dakika, dolgu kolonlarda ise 25-150 mL/dakika kadardır. Genel olarak, giriş basıncının sabit kalması halinde akış hızının değişmeyeceği varsayılır. Gaz akış hızı ve kolon giriş gaz basıncı ayarlanarak kontrol edilir ve bilyeli rotametreler veya kolon çıkışında bir sabun köpüğü büreti ile ölçülür (Skoog vd 1998, Henden 2000).

#### 4.2.2. Numune enjeksiyon sistemi

Kolon verimi, numunenin uygun miktarda ve buhar halinde bir defada verilmesini gerektirir. Yavaş enjeksiyon veya fazla miktarda numune verilmesi, pik genişlemesine ve düşük ayırma gücüne sebep olur. Bu nedenle, sıvı veya gaz numune enjeksiyonunda en yaygın yöntem, sızdırmaz enjektör kullanımındır. Normal analitik amaçlar için enjeksiyon hacmi 0,1-20  $\mu$ L arasındayken, kılcal kolonlarda bu değer  $10^{-3}$   $\mu$ L'ye düşer.

#### 4.2.3. Sabit faz (kolon) ve fırın

Gaz kromatografide iki tür kolon kullanılır. Bunlar; dolgulu ve kılcal (açık boru) kolonlardır. Dalgulu kolonlarla kıyaslandığında kılcal kolonların;

- Daha büyük ayırma gücü,
- Daha kısa analiz süresi,
- Daha iyi seçimlilik gibi avantajları ve,
- Daha düşük örnek kapasitesi gibi dezavantajları vardır.

Kromatografik kolonların boyları 2-50 m veya daha büyük olabilir. Paslanmaz çelikten, camdan, erimiş silisten veya teflondan kolonlar yapılabilir. Bu kolonlar ısı kontrolü yapılan bir fırına yerleştirmek için 10-30 cm çapında spiraller haline getirmek gerekir. Kolonlarda kullanılan sabit fazlar ayrılacak analitlerin yapısına göre seçilir. Apolar maddeleri ayırmak için apolar kolonlar ve polar maddeleri ayırmak için ise polar kolonlar kullanılır.

Kolon sıcaklığı kromatografide oldukça önemlidir.  $0,1^{\circ}\text{C}$  duyarlıkla kontrol edilmelidir. Bu nedenle, sıcaklığı kontrol edilebilen kolon fırın içine yerleştirilir. Optimum kolon sıcaklığı, numunenin kaynama sıcaklığına ve istenen ayırma verimine bağlıdır. Kabaca, numunenin kaynama sıcaklığının biraz üstünde bir sıcaklığa ayarlanır. Bu durumda elüsyon 2-30 dakika arasında tamamlanır. Çok geniş kaynama sıcaklığına sahip numuneler için sıcaklık programlaması yapılır. Sıcaklık programlanmasında kromatografik ayırım devam ederken kolon sıcaklığı sürekli veya basamaklar halinde arttırılır (Skoog vd 1998, Henden 2000).

#### 4.2.4. Dedeksiyon sistemi

Dedektör, herhangi bir kromatografik sistemin en önemli ve bütünleyici parçasıdır. Kolon ayırma prosesinin sonunda gerekli olan duyum kapasitesini sağlar. Kromatografik pik görünüşlerinin yakın olarak izlenmesi için dedektör kapasitesinin iyi olması gereklidir. Gaz kromatografide kullanılan ideal bir dedektörün şu özelliklere sahip olması gerekir:

- Yeterli duyarlılık sağlamalıdır. Günümüzde kullanılan dedektörlerin duyarlılıkları  $10^{-8} - 10^{-15}$  g madde/s arasında değişmektedir.
- İyi bir kararlılık ve tekrarlanabilirlik sağlamalıdır.
- Geniş bir doğrusal çalışma aralığına sahip olmalıdır.
- Oda sıcaklığı ile  $400^{\circ}\text{C}$ 'ye varan sıcaklık aralığına sahip olmalıdır.
- Akış hızından bağımsız küçük cevap zamanı sağlamalıdır.
- Yüksek güvenilirliğe sahip olmalı ve kullanımı kolay olmalıdır.
- Her türden analite benzer cevap alınmalı veya belirli sınıf maddelere karşı tahmini kolay ve seçici cevap verme özelliği olmalıdır.
- Numuneyi parçalamamalıdır.

Mevcut dedektörlerin hiçbiri bu özelliklerin hepsini taşımamaktadır. Alev iyonlaştırma ve kütle spektroskopisi dedektörleri GC'de en sık kullanılan dedektörlerdir.

### 4.3. Gaz Kromatografi Uygulamaları

Gaz kromatografinin önemini anlayabilmek için yöntemin oynadığı iki farklı rolü ayırt etmek gerekir. Öncelikle yöntem ayırma amacıyla kullanılmaktadır. Bu anlamda, kendisi veya bir türevi buharlaşabilen maddelerden oluşmuş kompleks organik sistemlerin, metal-organik maddelerin ve biyokimyasal sistemlerin ayırımında paha biçilmez ölçüde yararlıdır. İkinci önemli rol ise; bu yöntemin, ayrılan maddelerin teşhisini ve tayinini sağlamasıdır. Kalitatif analiz için alıkonma zamanları veya hacimleri kullanılır. Pik yükseklikleri veya alanları ise kantitatif amaçla değerlendirilir. GC ile teşhis imkanları diğer spektroskopik yöntemlere göre çok sınırlıdır. Bunun sonucu olarak da madde teşhisinde yüksek potansiyele sahip kütle (MS), infrared (IR) ve nükleer manyetik rezonans (NMR) spektrometreleri gibi cihazların GC ile beraber kullanılması eğilimi ağırlık kazanmaktadır.

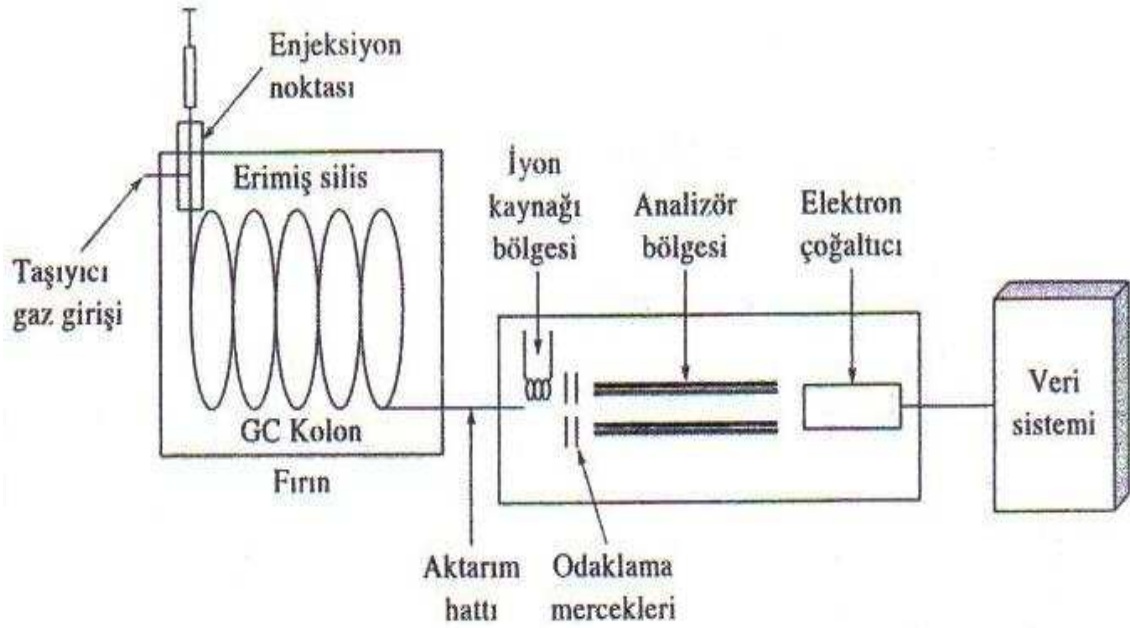
### 4.4. Gaz Kromatografi ile Spektroskopik Yöntemlerin Birlikte Kullanımı

Gaz kromatografi çoğu zaman seçici spektroskopik ve elektrokimyasal tekniklerle bağlantılı olarak kullanılır. Böylece ikili yöntemler adı verilen bu sistemler, kompleks karışımların analizinde güçlü bir araç olarak kullanılmaktadır. Daha önceleri, ikili yöntemlerde kromatografik kolondan gelen eluat, maddeyi parçalamayan veya seçici olmayan bir dedektörden geçirildikten sonra soğuk tuzakta fraksiyonlar halinde tutulurdu. Her fraksiyon, daha sonra NMR, IR, MS veya elektro analitik yöntemlerle analiz edilirdi. Bu yöntemin en büyük sakıncası, toplanan fraksiyonlardaki maddelerin miktarlarının mikromol dolayında olmasıdır. Bunlara rağmen, bu genel yöntemler çok bileşenli karışımların kalitatif analizinde güçlü yöntemlerdir.

Şimdilerde yaygın olarak kullanılan ikinci genel bir yöntem, kolon çıkışında maddeleri seçici bir dedektörle izlemektir. Bu yöntemlerde bilgisayar kullanımı gerekir. Böylece bilgisayar hafızasındaki spektral veriler ve kromatogramlar kullanılarak maddeler daha kolay bir biçimde kalitatif ve kantitatif olarak tayin edilebilmektedir.

#### 4.4.1. Gaz kromatografi / kütle spektrometri (GC/MS)

Gaz kromatografi/kütle spektrometre sistemi, gaz kromatografi cihazının hızlı tarama yapabilen çeşitli kütle spektrometrelerine doğrudan bağlanmasıyla oluşur. Kılcal kolonlarda gelen eluatın akış hızı genellikle küçük olduğu için, madde doğrudan kütle spektrometresinin iyonlaşma bölgesine verilebilir. Bu tür bir sistemin şematik görünümü Şekil 4.2’de verilmektedir.



**Şekil 4.2** Gaz kromatografi/kütle spektrometrenin şematik gösterimi

Kütle spektrometrik dedektörler genellikle iki tip sinyal görüntüsü verebilirler: anında sinyal görüntüleri ve bilgisayarda yeniden biçimlendirilmiş sinyal görüntüleri. Bunların her birinde aşağıdaki seçimler yapılabilir.

- Toplam iyon akımı kromatogramları (zamana göre tüm iyon akımlarının grafiği)
- Seçimli iyon akımı kromatogramları (zamana karşı bir veya birkaç iyonun oluşturduğu akımlar)
- Bazı kromatografik piklerin kütle spektrumları

Gerçek zamanlı kütle spektrumu kütle işaretleyicileri bulunan osiloskopik ekranında görülür. Anında kütle spektrumları kütle belirleme imkanları ile donatılmış bir osiloskop ekranında belirir; kütle kromatogramı da osiloskop ekranına çıkarılabilir veya ayırma esnasında grafik çıktı olarak kaydedilebilir. Ayırım olayı tamamlandıktan sonra bilgisayar ile oluşturulmuş kromatogramları ekrana yansıtmak veya yazıcıda grafiklendirmek mümkündür. Kromatogramdaki her pik için kütle spektrumu da osiloskopta gözlenebilir veya yazıcıdan alınabilir.

Gaz kromatografi / kütle spektrometre sistemi biyolojik veya doğal sistemlerdeki yüzlerce maddeyi aynı anda tanımak amacıyla kullanılmaktadır. Örneğin; gıdalardaki tat ve koku veren maddelerin tayininde, su kirleticilerinin tayininde, nefesle dışarı verilen eser halde maddelerden yaralanan tıbbi teşhislerde ve ilaç ve uyuşturucu metabolitlerinin incelenmesinde kullanılır.

GC'ye bağlanan MS sistemleri gün geçtikçe gelişmektedir. Son birkaç yıldır uçuş zamanlı kütle spektroskopisi (TOF/MS) sistemi geliştirilmiş olup, bu sistem ile birim zaman da çok daha fazla sayıda analitin karakterizasyonu mümkün hale gelmiştir, bu da birim zamanda analiz edilebilecek analit sayısını, kolon verimliliğine göre arttırmaktadır (Skoog vd 1998).

## 5. MATERYAL VE METOT

### 5.1. Deneyleerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Biyodizel üretimi için deneyleerde, yemeklik yağ olarak kullanılan Beşler marka ayçiçek yağı ve Aymar marka kanola yağı kullanıldı. Alkol olarak, %95 saflıkta metil alkol (CH<sub>3</sub>OH) kullanıldı. Elde edilen biyodizel numuneleri, analiz edilmeden önce seyreltildi. Bu amaçla da, %95 saflıkta n-hegzan (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>) kullanıldı.

### 5.2. Deneyleerde Kullanılan Cihaz ve Malzemeler

#### 5.2.1. Biyodizel üretim sistemi

Biyodizel (bitkisel yağ metil esteri) üretimi, Şekil 5.1'de görülen ve laboratuvarımızda mevcut olan süper ısıtılmış su ekstraksiyonu (SWE) cihazında gerçekleştirildi. SWE cihazındaki 4200 GC serisi Carlo Erba fırın, metanolün sıcaklığını ayarlamak için kullanıldı. Yaklaşık olarak 100 mL hacimde çözücü kapasitesine sahip Model 100D Şırınga Pompa, metanolü sisteme belirli bir akış hızında göndermek için kullanıldı.

Deneyleerde, kullanılan yağ miktarına bağlı olarak 5 ve 18 mL hacminde iki farklı hücre kullanıldı (Phenomex, Leeds, UK). Hücreler Şekil 5.2'de gösterilmiştir. Fırından çok yüksek sıcaklıklarda çıkan numuneyi soğutma amacıyla sistemde soğutma ünitesi olarak beher içinde hazırlanan buzlu su kullanıldı. Fırın ile soğutma ünitesi (buzlu su) arasına basınç kontrol vanası yerleştirilerek çalışmanın belli basınç aralığında yapılması sağlandı.



Şekil 5.1 Biyodizel üretim sistemi (SWE sistemi)



Şekil 5.2 Deneylerde kullanılan hücreler



### 5.2.2. Gaz kromatografi/kütle spektrometresi (GC-MS)

Elde edilen biyodizel numunelerinin kalitatif ve kantitatif analizleri için, laboratuvarımızda mevcut olan ve Şekil 5.3’de görülen GC/MS cihazı kullanıldı. Shimadzu GC-MS-QP 2010 Plus cihazı, iki elektronik basınç kontrollü split/splitless enjektörleri, GC-2010 gaz kromatografi cihazı, AOC-20i oto enjektör, AOC-20s oto örnekleyici ve TRB-5MS (Teknokroma, 30m×0,25mm×0,25  $\mu$  m) kolondan oluşmuştur. Kolon, 0,25  $\mu$  m kalınlığında apolar karakterli polisiloksan dolgu maddesi ile kaplanmıştır. Cihazda taşıyıcı gaz olarak helyum gazı kullanılmıştır.



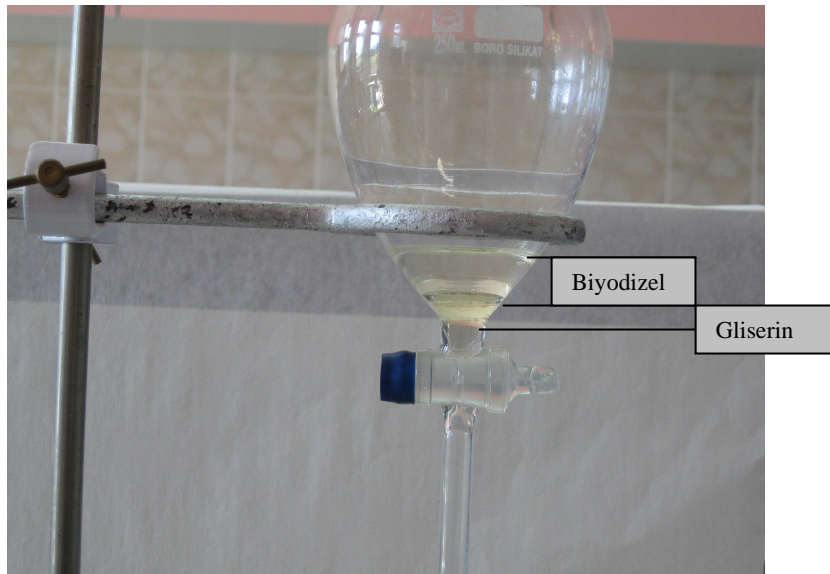
Şekil 5.3 Gaz kromatografi/kütle spektrometresi (GC/MS)

### 5.3. Süperkritik Metanol ile Biyodizel Üretimi

Biyodizel üretimi için laboratuvarında mevcut olan SWE cihazı kullanıldı. SWE cihazının pompasında bulunan çözücü haznesi, %95 saflıkta metanol ile dolduruldu. Çalışmalar 2 mL/dk’lık sabit akış hızında gerçekleştirildi. Basınç değeri ise, basınç kontrol vanası yardımıyla 150-200 atm değerleri arasında tutuldu. Deneyde kullanılacak yağ miktarı, çalışılacak yağ/alkol molar oranlarına göre hesaplanarak tartıldı ve fırın içerisine yerleştirilen hücreye kondu.

Metil alkol sisteme pompalanmadan önce, fırın içerisine yerleştirilen hücre ve 1,5m uzunluğundaki ön ısıtma sarmalından meydana gelen sistem, çalışılacak sıcaklığa ısıtıldı. Fırından çıkan uç, fırının dışında 1m'lik sarmal soğutma sistemine (buzlu su) bağlandı.

Sistem çalışılacak sıcaklık değerine ulaştığında, pompa çalıştırılarak sisteme metil alkol pompalanması sağlandı. Pompanın ekranından takip edilen basınç değeri 200 atm'e yaklaştığında basınç kontrol vanası açılarak numunenin soğutma sisteminden geçerek toplama kabına alınması sağlandı. Toplama kabındaki numune, biyodizel ve transesterifikasyon reaksiyonunun yan ürünü olan gliserin fazlarının ayrışabilmesi için ayırma hunisine alındı. Burada faz ayrımının tam olarak gerçekleşebilmesi için en az 30 dk beklendi. Şekil 5.4'ten de açıkça görüleceği gibi, faz ayrımının gerçekleşmesiyle yoğunluğu yüksek olan gliserin dibe çökmüş, daha düşük yoğunluklu biyodizel ise gliserinin üzerinde belirgin bir çizgi ile ayrılmıştır.



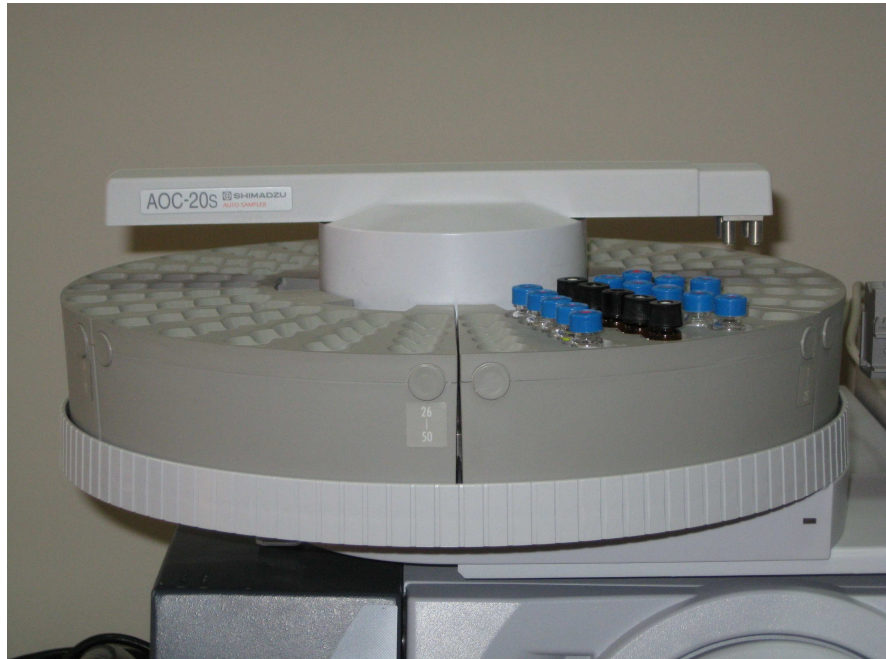
**Şekil 5.4** Biyodizel-gliserin faz ayrımı

Dibe çöken gliserinin alınmasından sonra biyodizel, içerisinde kalması muhtemel reaksiyonuna girmemiş metil alkolden ve gliserinden tamamen ayrılması için oda sıcaklığında 1 gün dinlendirildi. Analize hazır hale getirilen numuneler, analiz zamanına kadar buzdolabında +4 °C'de saklandı.

Deneyler, metil alkolün kritik sıcaklığının ( $239^{\circ}\text{C}$ ) altında ve üstünde olmak üzere belirlenen iki farklı sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Bu sıcaklıklar sırasıyla,  $200^{\circ}\text{C}$  ve  $350^{\circ}\text{C}$ 'dir. Deneylerde beş farklı yağ/alkol molar oranıyla çalışıldı. Bunlar, 1/3; 1/8; 1/21; 1/35 ve 1/42'dir. Bu molar oranlara göre kullanılan yağ miktarları sırasıyla, 1,5; 3,8; 10; 14,3 ve 20 g'dır. Deneyler her bir yağ/alkol molar oranı için, iki farklı sıcaklıkta, hem ayçiçek hem de kanola yağı ile üç tekrar olarak gerçekleştirildi. Buradaki amaç, farklı molar oranların, sıcaklığın ve kullanılan yağın türünün biyodizel dönüşüm verimi üzerine etkisini incelemektir.

#### 5.4. Gaz Kromatografi/Kütle Spektrometresi ile Analiz

Biyodizel numunelerinin kalitatif ve kantitatif olarak analizleri gaz GC/MS kullanılarak gerçekleştirildi. Analizden önce numuneler, n-hegzan ile 1/1000 oranında seyreltildi. Seyreltilmiş numuneden  $1\ \mu\text{L}$  alınarak GC vialine kondu (Şekil 5.5) ve split metodu kullanılarak cihaza enjekte edildi. Split oranı 1/100 olarak seçildi. GC sisteminde hareketli faz olarak 1,2mL/dk akış hızında helyum gazı kullanıldı.



Şekil 5.5 Gaz kromatografi vialeri (Oto örnekleyici içinde)

GC-MS sisteminde, kromatogramların daha iyi ayrılabilmesi için iki farklı sıcaklık programlaması uygulandı. Birinci sıcaklık programlamasında, fırının giriş sıcaklığı ilk 5 dk için 60<sup>0</sup>C olarak ayarlandı. Daha sonraki sıcaklık değeri 300<sup>0</sup>C'ye ulaşınca kadar dakikada 10<sup>0</sup>C artacak şekilde ayarlandı. Bu sıcaklık programlaması uygulanarak yapılan denemeler sonucunda kromatogramların yeterince iyi ayrılmadığı ve maddelerin tam olarak teşhis edilemediği gözlemlendi. Bunun sonucunda da, kademeli bir sıcaklık programlaması yapıldı. Bu sıcaklık programına göre, fırının giriş sıcaklığı ilk 1 dk için 60<sup>0</sup>C olarak belirlendi. Daha sonraki sıcaklık değeri 170<sup>0</sup>C'ye ulaşınca kadar dakikada 25<sup>0</sup>C artacak şekilde ayarlandı. 170<sup>0</sup>C'de 1 dakikalık bekleme süresinden sonra sıcaklık 300<sup>0</sup>C'ye ulaşınca kadar dakikada 5<sup>0</sup>C artacak şekilde ayarlandı. Diğer bütün analizler bu sıcaklık programlaması uygulanarak yapıldı.

Analiz sonucunda elde edilen kromatogramlardaki piklerin tanınması, 90 eV elektron iyonizasyonuna sahip kütle spektrometresi ile yapıldı. Kütle spektraları, NIST 147, NIST 25 ve WILEY7 Kütle Spektra Kütüphanesi ile karşılaştırılarak teşhis edildi.

## 6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Yapılan deneysel çalışmalarda, ayçiçek ve kanola yağının farklı alkol/yağ molar oranlarında, kritik altı ve kritik üstü olmak üzere iki farklı sıcaklıkta, süperkritik yöntemle ester değişim reaksiyonları yürütüldü. Reaksiyonlar sonucunda, farklı verimlerde metil esterleri içeren ürün karışımları elde edildi. Elde edilen ürünlerin içerdikleri yağ asidi metil ester verimleri aşağıdaki formül kullanılarak hesaplandı.

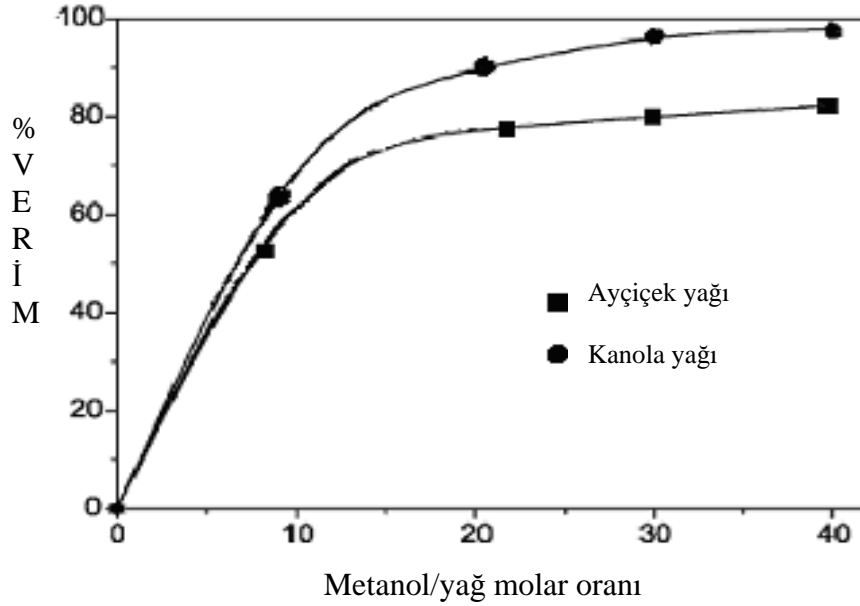
$$\% \text{ Verim} = m_{\text{gerçek}} / m_{\text{teorik}} \cdot 100$$

Burada,  $m_{\text{gerçek}}$  ve  $m_{\text{teorik}}$  sırasıyla deneysel olarak elde edilen ve teorik olarak hesaplanan metil ester kütlelerini vermektedir. Her deney sonucunda hesaplanan % verim üzerinden, ürünler içerisindeki yağ asidi metil esteri miktarı ayrı ayrı hesaplandı. Ürünlerin içerdikleri metil esterlerin bileşimleri ise GC-MS cihazı kullanılarak aydınlatıldı.

### 6.1. Metanol/Yağ Molar Oranının Metil Ester Verimine Etkisi

Ayçiçek ve kanola yağı metil esterlerinin esterleşme oranlarının, reaksiyona giren metanol/yağ molar oranlarıyla değişimi Şekil 6.1’de verilmektedir.

Şekil 6.1’de, stokiometrik oranda yani 3:1 metanol:yağ molar oranında ve 350 °C sıcaklıkta ayçiçek ve kanola yağı ile gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen esterlerin dönüşüm veriminin oldukça düşük olduğu gözlenmektedir. 42:1 metanol:yağ molar oranında ise dönüşüm veriminin oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Şekilden de anlaşılacağı gibi, metanol:yağ molar oranı arttıkça reaksiyonun verimi de artar.



**Şekil 6.1** Ayçiçek ve kanola yağı metil ester veriminin metanol/yağ molar oranıyla değişimi

Metanol/yağ molar oranının artmasıyla metil ester veriminde meydana gelen artışın sebebi, reaksiyonda stokiometrik alkol miktarından çok daha fazla alkolün kullanılmasıdır. Teorik olarak transesterifikasyon reaksiyonunda 1 mol trigliserite karşılık, 3 mol alkol gereklidir. Ve reaksiyon sonucunda 3 mol yağ asidi metil esteri ve 1 mol gliserin elde edilir.

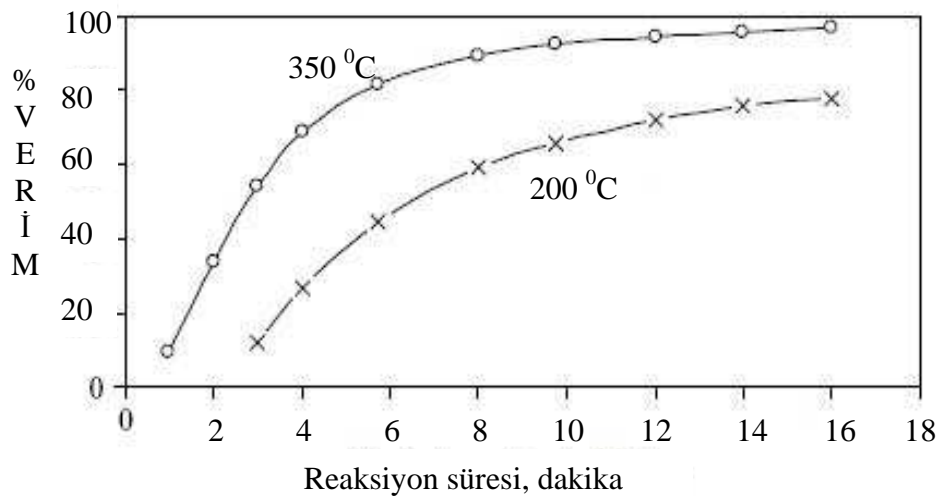
Reaksiyonda metanol reaktant olduğunda, yüksek metanol içeriği reaksiyon dengesinin ürünler yönüne kaymasını sağlayarak daha fazla metil ester oluşumuna yol açar. Bu durum da, dönüşüm veriminin artmasını sağlar. Aynı zamanda metanolün aşırısında, metanol ve yağın etkileşim alanı artar ve yağ metanolde tamamen çözünebilir. Bu nedenle her iki yağ ile de yapılan reaksiyonlarda, en yüksek metil ester verimi 42:1 metanol:yağ molar oranında elde edilmiş ve bu oran süperkritik yöntem için en iyi alkol:yağ molar oranı olarak kabul edilmiştir.

Alkol:yağ molar oranı ester verimini etkileyen en önemli değişkenlerden biridir. Yüksek molar oranlarla gerçekleştirilen reaksiyonlar, şekillerde de görüldüğü gibi, daha kısa zamanda daha yüksek ester verimiyle sonuçlanmaktadır.

Transesterifikasyon reaksiyonunun bir denge reaksiyonu olduğunu göz önüne alırsak, daha düşük molar oranlarda ve daha kısa alıkonma zamanlarında reaksiyonun dengeye gelememesi ve reaksiyona giren yağa karşılık metanolün yetersiz olması sebebiyle yüksek oranda ara ürün oluşumu gözlenir. Bu ara ürünler estere dönüşmemiş monoglisidler ve diglisidler olabilir. Bu durum da, esterleşme veriminde düşüğe yol açar. Eğer ortamda metanolün aşırısı bulunursa, bu ara ürünler de metanol ile reaksiyona girerek metil esterleşmiş bileşiklerin miktarını dolayısıyla da dönüşüm verimini arttırdığı düşünülebilir.

## 6.2. Reaksiyon Sıcaklığının Metil Ester Verimine Etkisi

Reaksiyon sıcaklığının metil ester verimi üzerine etkisini araştırmak için, ayçiçek ve kanola yağı, kritik üstü ve kritik altı olmak üzere sırasıyla 350 °C ve 200 °C'de metanol ile reaksiyona sokularak ayçiçek yağı ve kanola yağı metil esterleri elde edildi. Sıcaklığın metil ester verimi üzerine etkisi Şekil 6.2'de gösterilmiştir.



**Şekil 6.2** Sıcaklığın metil ester verimi üzerine etkisi

Reaksiyon sıcaklığının verim üzerine etkisi incelenirken, her iki yağ için de sıcaklık etkisinin hemen hemen aynı olduğu gözlemlenmiştir. Bu nedenle Şekil 6.2 her iki yağ için de geçerli bir şekildir.

Şekil 6.2'ye göre, 200°C'de metanolün kritik altı durumu nedeniyle düşük bir dönüşüm elde edildi. Bu şartlarda oluşan metil esterlerin dönüşüm verimi yaklaşık

olarak %80 civarındadır. 350<sup>0</sup>C'de ise metanol 239<sup>0</sup>C'lik kritik sıcaklığının üzerine çıktığı için dönüşüm verimi ayçiçek yağı için %95, kanola yağı için de %98 civarındadır. Sonuç olarak, artan reaksiyon sıcaklığının metil ester verimi üzerinde olumlu bir etkiye sahip olduğu söylenebilir.

Süperkritik yöntemde transesterifikasyon reaksiyonu kullanılan alkolün cinsine bağlı olarak farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilir. Reaksiyon sıcaklığı genellikle alkolün kritik sıcaklığı ya da üzerinde bir sıcaklık olarak seçilir. Çünkü süperkritik koşullarda çözünen maddenin sıvı olması durumunda, kritik noktanın altında, çözücü ve çözünen madde arasında bir faz dengesi bulunur. Bu nedenle de çözünecek madde, reaksiyon ortamında yeteri kadar çözünmez. 200<sup>0</sup>C'de verimin düşük olmasının nedeni de, yağın metanol içerisinde tam anlamıyla çözünememesi olarak düşünülebilir.

Kritik ve kritik üstü sıcaklıklarda ise, çözücü yoğunluğundaki ani değişimlerden kaynaklanan tek bir faz meydana gelir. Bu durumda süperkritik akışkan, çözünecek maddeyi tek bir fazda çözer. Böylece fazlar arası kütle aktarımından meydana gelen dirençler ortadan kaldırılmış olur ve reaksiyon verimi artar. Sonuçta kritik sıcaklığın üzerindeki bir sıcaklık değerinde elde edilen verim daha yüksek olur. 350<sup>0</sup>C'de gerçekleştirilen reaksiyonda da verimin yüksek olmasının bu durumdan kaynaklandığı düşünülmektedir. Kritik sıcaklığın üzerindeki sıcaklık değerlerinde verimin yüksek olması, başka bir yaklaşımla şu şekilde açıklanabilir.

Normal şartlarda yağ, metanol içerisinde düşük bir çözünürlük değerine sahiptir. Metanolün süperkritik şartlara getirilmesiyle, dielektrik sabitinde bir azalma meydana gelir. Böylece metanolün çözünürlük değeri, yağın çözünürlük değerine yaklaşır. Bu durumda yağ ile metanol homojen bir karışım meydana getirir ve yağ tek bir faz içerisinde çözülmüş olur. Sonuçta reaksiyon verimi artar.

Yapılan deneylerde maksimum yağ asidi metil ester verimi 350<sup>0</sup>C'lik sıcaklıkta elde edildi. Yapılan ön denemelerde ise, 350<sup>0</sup>C'nin üzerindeki sıcaklıklarda da çalışıldı ve sıcaklık artışıyla verimde düşme olduğu gözlemlendi. Yapılan literatür araştırması sonucu, verim düşüşünün ayrışma, dehidrojenasyon ve diğer yan reaksiyonlardan kaynaklandığı saptandı. Bu nedenle çalışmalarımızda, süperkritik yöntem için optimum sıcaklık değeri olarak kabul edilen 350<sup>0</sup>C kullanıldı.



### 6.3. Optimum Şartlarda Elde Edilen Metil Ester Verimleri

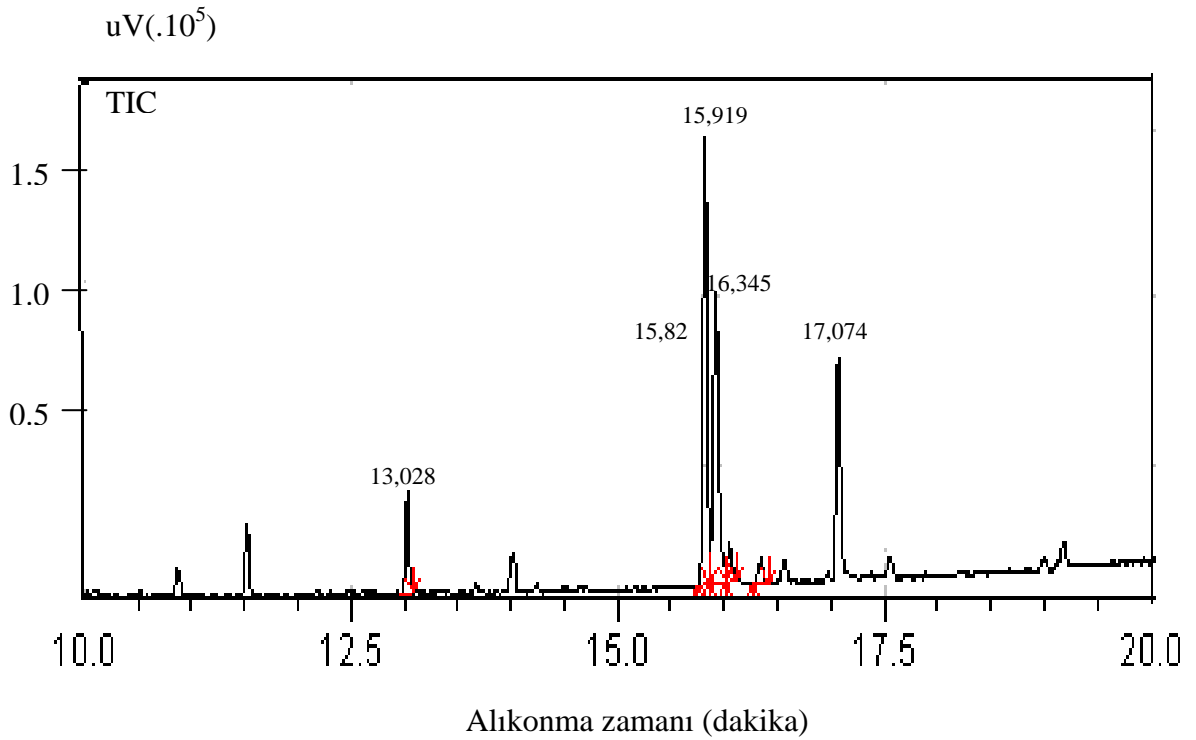
Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda, süperkritik yöntem için belirlenen en iyi şartlar; 42:1 metanol:yağ molar oranı ve 350<sup>0</sup>C sıcaklıktır. Bu şartlarda elde edilen ayçiçek yağı ve kanola yağı metil esterlerinin bileşimleri sırasıyla Tablo 6.1 ve Tablo 6.2’de, GC-MS’te elde edilen kromatogramları ise sırasıyla Şekil 6.3 ve Şekil 6.4’te verilmektedir.

Tablo 6.1 ve Tablo 6.2’de de görüldüğü gibi, kullandığımız ayçiçek yağı linoleik asitçe zengin, kanola yağı ise oleik asitçe zengin bir yağdır. Ayçiçek yağının yapısında %72,8 oranında linoleik asit bulunur. Kanola yağının yapısında ise %64,1 oranında oleik asit bulunur.

Genel olarak, ayçiçek yağının yapısında yüksek oranda bulunan linoleik asit, kimyasal yapı olarak iki çift bağa sahip bir yağ asididir. Kanola yağının yapısında yüksek oranda bulunan oleik asit ise, kimyasal yapı olarak tek çift bağa sahip bir yağ asididir.

**Tablo 6.1** Ayçiçek yağı metil esterlerinin bileşimi (1:42 ayçiçek yağı/metanol molar oranında, 350 <sup>0</sup>C sıcaklıkta)

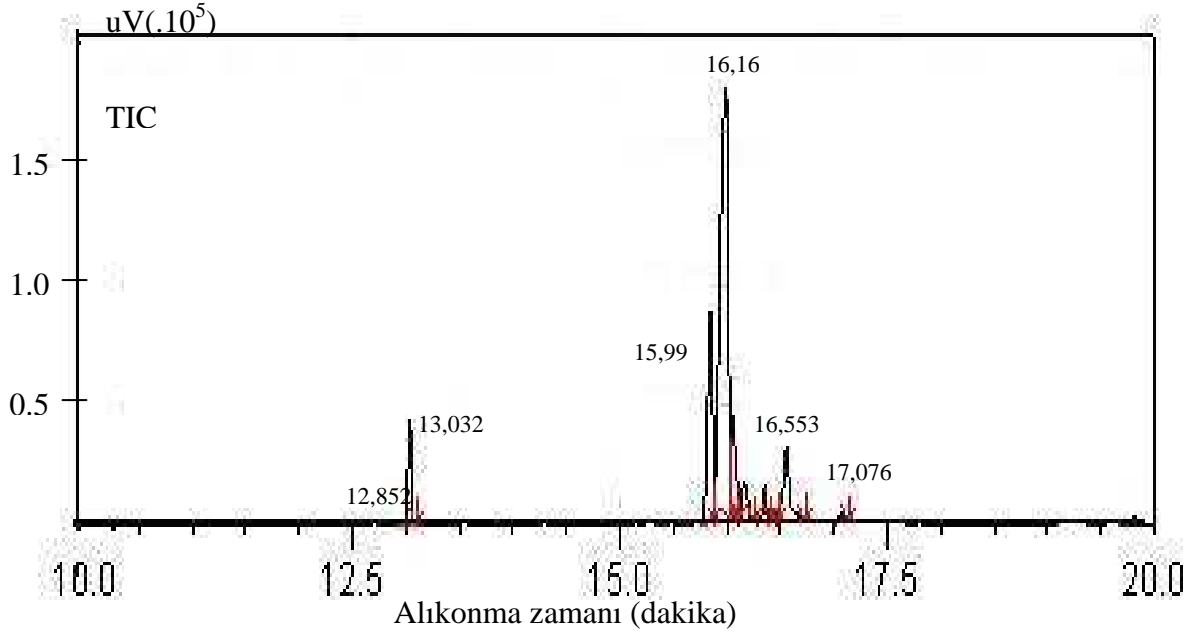
Alıkonma zamanı	% Miktar	Analit
13,028	6,04	Hegzadekanoik asit, metil ester (metil palmitat)
15,82	65,18	9,12-Octadekadienoik asit metil ester (metil linoleat)
15,919	20,28	9-Octadekanoik asit metil ester (metil oleat)
16,345	1,9	Octadekanoik asit metil ester (metil stearat)
17,074	1,4	Dekanedioik asit dibütül ester



**Şekil 6.3** Ayçiçek yağı metil ester kromatogramı

**Tablo 6.2** Kanola yağı metil esterlerinin bileşimi (1:42 kanola yağı/metanol molar oranında, 350 °C sıcaklıkta)

Alıkonma zamanı	% Miktar	Analit
12,852	16,9	9,12-Octadekadienoik asit metil ester (metil linoleat)
13,032	5,62	Hegzadekanoik asit, metil ester (Metil palmitat)
15,99	58,85	9-Oktadekanoik asit metil ester (Metil oleat)
16,16	3,75	9,12,15-Oktadekatrienoik acid, metil ester (Metil linolenat)
16,553	2,2	Oktadekanoik asit, metil ester (Metil stearat)
17,076	0,66	Dekanedioik asit dibutil ester



**Şekil 6.4** Kanola yağı metil ester kromatogramı

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda, aynı reaksiyon şartları altında ( $350\text{ }^{\circ}\text{C}$  sıcaklık ve 42:1 metanol:yağ molar oranı) kanola yağı için, daha düşük reaksiyon sürelerinde, ayçiçek yağı için elde edilenden daha yüksek bir verim elde edilmiştir (Şekil 6.2). Elde edilen veriler sonucunda kanola yağının, biyodizel hammaddesi olarak ayçiçek yağına üstünlüğü olduğu saptanmış ve literatür tarafından da desteklenmiştir.

Araştırma ve uygulamalar, biyodizel üretiminde hammadde olarak kullanılacak bitkisel yağın, kimyasal yapı olarak uzun, dallanmış ve tek çift bağlı yağ asitlerini içeren nitelikte yağlar olması gerektiğini ortaya koymuştur. Bu nitelikteki yağların uygun dizel yakıt alternatifi olduğu ve artan doymamışlık derecesinin, dizel yakıtlar için önemli bir parametre olan setan sayısını olumsuz yönde etkilediği saptanmıştır. Bu durum oleik asitçe zengin yağları ön plana çıkarmaktadır. Bu yağlardan biri ve en önemlisi, kanola yağıdır. Kanola yağı, çok düşük seviyede doymuş yağ (yaklaşık % 7), orta seviyede çoklu doymamış yağ (yaklaşık % 32) ve yüksek seviyedeki tekli doymamış yağ (yaklaşık % 61) içeriğine sahiptir. Bu nedenle, bu çalışma da dahil birçok çalışma ve uygulamada biyodizel hammaddesi olarak yaygın biçimde kullanılmıştır.

## KAYNAKLAR

- Acaroğlu, M., (2003). Alternatif Enerji Kaynakları, Atlas Yayın Dağıtım, 2003, İstanbul.
- Anonymous, (1997). Türkiye Bitkisel Yağ Raporu, Bitkisel Yağ San. Dern. Yay. No: 3, İstanbul.
- Anonymous (2001). [http:// www.oceanairenvironmental.com](http://www.oceanairenvironmental.com)
- Akçay, H.T.,( 2006). Bazı Bitkisel Yağlardan Biyodizel Üretimi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Temmuz 2006, Trabzon.
- Akyarlı, A., (2006). Ülkemiz Güncelinde Biyodizel Sürecine Genel Bir Bakış ve Stratejik Değerlendirmeler, Yenilenebilir Enerji Kaynakları ve Teknolojileri Sempozyumu, 5 Eylül 2006, İzmir.
- Alfelbeck, R., (1986). Production and Processing of Plant Oils and by Products to Fuels. Paper No: 83, Biomass Conversion For Energy Thermochemical Conversion, Proceeding of the First Technical Consultation of CNRE. Freising, F.R. of Germany, October 14-17.
- Algan, N., (1990). Kanola Tarımında Çeşit Sorunu ve Agroteknik Yöntemler, TOKB Ege Tarımsal Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü, Menemen, İzmir.
- Altın, R., Yücesu, H.S. (1999). Mısır Yağının Alternatif Yakıt Olarak Dizel Motorlarda Kullanımının Motor Performansı ve Egzoz Emisyonlarına Etkilerinin Deneysel İncelenmesi. 6. Uluslararası Yanma Sempozyumu, 19-21 Temmuz1999, İstanbul, s. 409-422.
- Atakişi, İ.K., (1991). Yağ Bitkileri Yetiştirme ve Islahı, Tekirdağ Üniversitesi Tekirdağ Ziraat Fakültesi Yayın No: 148, Ders Kitabı No: 10, Tekirdağ.
- Babaoğlu, M., (2005,a). Soya ve Tarımı, Tekirdağ Tarımsal Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü, Edirne 2005.
- Babaoğlu, M., (2005,b). Aspir Tarımı, Trakya Tarımsal Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü, Edirne, 2005.
- Baydar, H., (2000). Bitkilerde Yağ Sentezi, Kalitesi ve Kaliteyi Arttırmada Islahın Önemi, Ekin Dergisi, 11: 50-57.
- Çanakçı, M. and Gerpen, J.H.V. (1999). Biodiesel production via acid catalysis, Transesterification of the ASAE, 42(5): 1203-1210.

- Çanakçı, M. ve Gerpen, J.H.V. (2001). Comparison of engine performance and emissions for petroleum Diesel fuel, yellow grease biodiesel and soybean oil biodiesel. ASAE Annual International Meeting, Sacramento, U.S.A. Paper No: 016050, s. 3.
- Çanakçı, M. ve Özsezen, A.N., (2005). Atık Mutfak Yağlarının Alternatif Dizel Yakıtı Olarak Değerlendirilmesi, G.Ü. Fen Bilimleri Dergisi, 18(1) : 81-91, 2005, ISSN 1303-9709.
- Çildir, O., (2003). Bitkisel Yağ Metil Esterlerinden Dizel Motorlar İçin Yakıt Üretimi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Haziran 2003.
- Çildir, O. ve Çanakçı, M., (2006). Çeşitli Bitkisel Yağlardan Biyodizel Üretiminde Katalizör ve Alkol Miktarının Yakıt Özellikleri Üzerine Etkisinin İncelenmesi, Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der. Cilt 21, No:2, 367-372, 2006.
- Demirbaş, A., (2003). Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey, Energy Conversion and Management 44: 2093-2109.
- Demirbaş, A., (2008). Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats, Energy Conversion and Management 49, s. 125-130.
- Dinçer, S., Acaralı, N.B., Uzun, İ.N., Deniz, S., (2005). Supercritical Fluid Processes, Sigma, cilt 25, bölüm 2, s. 106-120.
- Dinçer, S., Akgün, M., Akgün, N., Deniz, S., Baran, N., Emel, S.D., Uzun, N., (2003) Süperkritik Akışkan Uygulamaları”, Çağrılı tebliğ, 17. Ulusal Kimya Kongresi, İstanbul Üniversitesi, 8-11 Eylül.
- EPDK, 2007. Enerji Piyasası Düzenleme Kurumu Kayıtları, <http://www.epdk.gov.tr/>
- Erdoğan, D., (1991). Bitkisel Yağların Dizel Motorlarında Yakıt Olarak Kullanılması, Tarımsal Mekanizasyon 13. Ulusal Kongresi, Bildiri Kitabı, 25-27 Eylül, Konya.
- Erdoğan, D. ve A.A., Mohammed, (1997). Yakıt Olarak Kullanılan Bazı Bitkisel Yağların Dizel Motor Performanslarına Etkileri, Tarımsal Mekanizasyon 17. Ulusal Kongresi, Bildiriler Kitabı, 17-19 Eylül, Tokat.
- Fangrui, M. and Milford, A.H., (1999). Biodiesel production: a review, Bioresource Technology, 70:1-15.
- Fukuda, H., Kondo, A., Noda, H., (2001). Review: Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils, Journal of Bioscience and Bioengineering, cilt: 92, No: 5 : 405-416.

- Gerpen, J.V., Shanks, B., Pruszko, R., Clements, D., Knothe, G., (2004). "Biodiesel Production Technology, August 2002-January 2004 Subcontractor Report" National Renewable Energy Laboratory, Colorado, sayfa 22-27. [www.nrel.gov/docs/fyO4osti/36244.pdf](http://www.nrel.gov/docs/fyO4osti/36244.pdf)
- Gerpen, J.V., (2005). Biodiesel processing and production, Fuel Processing Technology, 86, s. 1097-1107.
- Georing, C.E., A.W. Schwab, M.J. Daugherty, E.H. Pryde, A.J. Heakin, (1982). Fuel Properties of Eleven Vegetable Oils, Transactions of the ASAE, p. 1472-1477, USA.
- Gümüşkesen, A.S., (1999). Bitkisel Yağ Teknolojisi, Asyatıp Yayıncılık Ltd. Şti, İzmir.
- Graboski, M.S., McCormick, R.L., (1998). Combustion of Fat and Vegetable Oil Derived Fuels in Diesel Engines, Prog. Energy Combust. Sci. cilt: 24, s. 125-164.
- Hiçsönmez, Ü. ve Eral, M., (2003). Nükleer Teknolojide Süperkritik Akışkanın Yeri ve Uygulamaları, İzmir.
- Kann, J., Rang, H., Kriis, J., (2002). Advances in biodiesel fuel research, Proc. Estonian Acad. Sci. Chem., 51 (2) : 75-117.
- Kaplan, C., (2001). Ayçiçek Yağı Metil Esterinin Dizel Motorlarında Alternatif Yakıt Olarak Kullanımı, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Mayıs, Kocaeli.
- Karaosmanoğlu, F., Aksoy, H.A., (1994). Kullanılmış Kızartma Atık Yağının Seyreltme Yöntemi ile Alternatif Yakıt Olarak Değerlendirilmesi, Türkiye 6. Enerji Kongresi, Sayfa No: 461, 17-22 Ekim, İzmir.
- Karaosmanoğlu, F., (2003). Sürdürülebilir Enerji, Yenilenebilir Enerji Kaynakları ve Türkiye, Akasya 2. Ulusal Gençlik Çevre Zirvesi, 25-27 Nisan, İstanbul.
- Karaosmanoğlu, F., (2007). Biyomotorin ve Türkiye, "Motor Biyoyakıtları ve Türkiye", Biyoenerji 2004 Sempozyumu, Ekim 2004, İzmir.
- Kaufman, K.R.; M., Ziejewski; G.L., Pratt; H.J., Goettler, (1986). Fuel Injection Anomalies Observed During Long-Term Engine Performance Tests on Alternative Fuels, Society of Automotive Engineers, Paper No: 852089, USA
- Kayahan, M., (2003). Yağ Kimyası, ODTÜ Yayıncılık, Ankara.

- Kolsarıcı, Ö., Gürbüz, B., Arıoğlu, H., Çalışkan, C., Algan, N., (1990). ‘Türkiye’de Yağ Bitkileri Üretimi ve Sorunları’, Türkiye Ziraat Mühendisliği III. Teknik Kongresi, 8-12 Ocak, Ankara.
- Kolsarıcı, Ö., Başalma, D., İşler, N., Arıoğlu, H., Gür, A., Olhan, E., Sağlam, C., (2000). Yağ Bitkileri Üretimi, Ziraat Müh. Teknik Kongresi, sayfa 485 – 503.
- Korbitz, W., (1999). Biodiesel Production in Europe and North America, an Encouraging Prospect, *Renewable Energy*, 16: 1078-1083.
- Korbitz W. (2002). New trends in developing biodiesel world-wide. *Landlicher-Raum*. 2002, No.5, sayfa 21-23.
- Kutlular, Ö., (2007). Bazı Adaçayı ve Kekik Türlerinin Uçucu Yağlarının Süper Isıtılmış Su ile Ekstraksiyonları ve GS-MS ile Karakterizasyonları, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Haziran.
- Ma, F., ve Hanna M.A., (1999). Biodiesel Production: a review, *Bioresource Technology*, 70, s. 1-15.
- Meher, L.C., D., Vidya, S.M., Naik, (2006). Technical aspects of biodiesel production by transesterification : A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 10, s. 248-268.
- Nas, S., Gökalp, Y.H., Ünsal, M., (2001). Bitkisel Yağ Teknolojisi, Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Matbaası, 322.
- Odabaşı, S., Taşkaya, B., (2004). T.E.A.E-Bakış, Tarımsal Ekonomi Araştırma Enstitüsü, sayı 7, nüsha 11, Aralık.
- Oğuz H., (1998). Dizel Yakıtı-Ayçiçek Yağı Karışımlarının Dizel Motorlarında Yakıt Olarak Kullanılma İmkanlarının Araştırılması, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Haziran 1998.
- Öğüt, H., ve Oğuz, H., (2005). Üçüncü Milenyum Yakıtı Biyodizel, Nobel Yayın Dağıtım, Ankara, s. 43-98.
- Özaktaş, T., (1998). Dizel Motorlarında Dört Çeşit Bitkisel Yağ Kullanılması, *Mühendis ve Makine Dergisi*, sayı 465.
- Özçimen, D., Kardeşler, D., Çulcuoğlu, E., Karaosmanoğlu, F., (2000). Biyomotorin Nedir?, III. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, 15-17 Kasım 2000, İstanbul Cilt II.
- Öztürk, Ö., (2003). ‘Yağ Açığının Kapatılmasında Alternatif Bir Yağ Bitkisi Kanola’, Türkiye 1. Yağlı Tohumlar, Bitkisel Yağlar ve Teknolojileri Sempozyumu Bildirimleri, 22-23 Mayıs, İstanbul.

- Öztürk, M., (2004). Kullanılmış Bitkisel ve Hayvansal Yağlar, Çevre ve Orman Bakanlığı, Ankara 2004.
- Pamir, N., (2006). Stratejik Öngörü 2023, Avrasya Stratejik Araştırmalar Merkezi, Ekim 2006, sayfa 14.
- Peterson, C.L., (1986). Vegetable Oil as a Diesel Fuel: Status and Research Priorities. Transactions of the ASAE. USA, p. 1413-1422.
- Purcell, D.L., Mc Clure, B.T., Mc Donald, J., Basu, H.N., (1996). Transient testing of soy methyl ester fuels in an indirect injection, compression ignition engine. Journal of the American Oil Chemist Society, cilt 73 s: 38-388.
- Safgönül, B., Ergeneman, M., Aslan, H.E., Soruşbay, C., (1995). İçten Yanmalı Motorlar, Birsen Yayınevi, İTÜ Makine Fakültesi, s. 50-57.
- Saka, S., Kusdiana, D., (2001). Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol, Fuel, 80, s. 225-231.
- Skoog, D., Holler, F.J., Nieman, A.T., (1998). Enstrümantal analiz ilkeleri, Bilim Yayıncılık, 5. baskı, Ankara.
- Shadidi, F., (1990). Rapeseed and Canola: Global Production and Distribution Chapter 1, Grain Yearcargo Bulletin, No: 260, Canada.
- Srivastava, A., Prasad, R., (2000). Triglycerides-based diesel fuels, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 4, 111-133.
- Şen, Z., (2004). Solar Energy in Progress and Future Research Trends, Progress in Energy and Combustion Science, 30, 367-416.
- Tillem, İ., (2005). Dizel Motorlar İçin Alternatif Yakıt Olarak Biyodizel Üretimi ve Kullanımı, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Temmuz, Denizli.
- Tüzün, C., (1996). Organik Kimya, Yedinci Basım, Palme Yayın Dağıtım, Ankara.
- Ulusoy, Y., ve K. Alibaş, (1999). Using various vegetable oils as alternative fuel in diesel engine, 7 th International Congress on Agricultural Mechanization and Energy, 26-27 Mayıs, s. 297-301.
- Ulusoy, Y., (2000). Kullanılmış Ayçiçek Yağı Metil Esterinin Alternatif Yakıt Olarak Kullanım Olanağı, III. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, cilt 2, 15-17 Kasım, İstanbul.



Ulusoy, Y., (2006). Bitkisel yağlardan çevreci yakıt: Biyodizel, 26 Haziran, [www.uludag.edu.tr/dergi2/biodiesel](http://www.uludag.edu.tr/dergi2/biodiesel).

Yaşar, B., (2007). Adana İlinin Enerji Bitkileri Potansiyeli ve Biyodizel Üretim Olanakları, I. Çukurova'da Sanayileşme ve Çevre Sempozyumu Bildirileri/23, Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarım Ekonomisi Bölümü, 2007.

Yosmaoğlu, M., (2002,a). T.C. Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı Araştırma Planlama ve Koordinasyon Kurulu Başkanlığı Soya Fasulyesi Raporu, Aralık.

Yosmaoğlu, M., (2002,b). T.C. Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı Araştırma Planlama ve Koordinasyon Kurulu Başkanlığı Ayçiçek Raporu, Aralık.

Yu, C.W., Bani, S., Ameen, A. (2002). A Comparison of combustion characteristics of waste cooking oil with diesel as fuel in a direct injection diesel engine, Proc. Instn. Mech. Engrs., Part D, 216: 237-243.

**ÖZGEÇMİŞ**

**Adı** : Selcen  
**Soyadı** : YILMAZ  
**Doğum Yeri** : ANTALYA  
**Doğum Tarihi** : 06.08.1982  
**Mezuniyet** : Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya  
Mühendisliği Bölümü, Temmuz 2004  
**Yabancı Dil** : İngilizce