

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ZEYTİNYAĞI RAFİNASYON ATIKLARINDAN
SÜPERKRİTİK ORTAMDA BİODİZEL ÜRETİMİ**

Kimya Mühendisi Filiz ÖZDEMİR

**FBE Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Yrd.Doç.Dr. Nalan A.AKGÜN

İSTANBUL, 2008

Bu alışma,

TÜBİTAK 107M243 ve BAPK 25-07-01-03 numaralı

projeler tarafından desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	ii
KISALTMA LİSTESİ	iv
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
ÇİZELGE LİSTESİ	v
ÖNSÖZ	vi
ÖZET	ix
ABSTRACT.....	x
1. GİRİŞ	1
2. ZEYTİNYAĞI ÜRETİMİ VE RAFİNASYONU.....	2
2.1 Zeytinyağının Tanımı ve Genel Üretim Aşamaları.....	2
2.2 Zeytinyağı Rafinasyonu	5
2.3 Rafinasyon İşlemi Sonucunda Açığa Çıkan Atıklar	9
3. BİODİZEL	12
3.1 Biodizelin Teknik Özellikleri.....	13
3.2 Biodizelin Kalitesini Belirleyen Parametreler	14
3.3 Biodizelin Çevresel Özellikleri.....	19
3.4 Ülkemizde Biodizel Üretimi	19
3.4.1 Ülkemizde biodizel kullanım potansiyeli	20
3.5 Dünyada Biodizel Uygulamaları.....	23
4. BİODİZEL ÜRETİM YÖNTEMLERİ.....	27
4.1 Transesterifikasyon	27
4.1.1 Transesterifikasyon yönteminin aşamaları.....	29
4.2 Süperkritik Alkol Ortamında Biodizel Üretimi	31
4.2.1 Süperkritik alkol ortamında reaksiyon parametreleri.....	32
5. BİTKİSEL YAĞ RAFİNASYON ATIKLARINDAN BİODİZEL ÜRETİMİ.....	37
5.1 Ülkemizdeki Bitkisel Yağ ve Rafinasyon Atığı Potansiyeli	37
5.2 Asit Yağından Biodizel Üretimiyle İlgili Çalışmalar	39
6. DENEYSEL ÇALIŞMA	41
6.1 Hammadde	41
6.2 Deney Sistemi	41
6.3 Deney Planı	42
6.4 Deneysel Yapılışı	43
6.5 Analiz Yöntemleri.....	45
6.6 Deney Sonuçları.....	47
7. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	53

KAYNAKLAR	54
EKLER	56
EK-1 Serbest Yağ Asidi Tayini	57
ÖZGEÇMİŞ	58

SİMGE LİSTESİ

x	Parametre
F	“Sum of squares” teriminin maen of squares terimine oranı
p	Olasılık değeri
R^2	Korelasyon katsayısı
y	dönüşüm

KISALTMA LİSTESİ

3D	Three Dimensional
AD	Asitlik Değeri
ANOVA	Analysis of Variance
DİE	Devlet İstatistik Enstitüsü
dk	Dakika
FFA	Serbest Yağ Asitleri
FID	Flame Ionization Dedector
K.İ	Kırılma İndisi
MS	Maen of Squares
Mt	Metrik ton
MTEP	Milyon Ton Eşdeğer Petrol
nPAH	Nitratlı Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar
n.ş.a	Normal Şartlar Altında
PAH	Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar
RSM	Response Surface Methodology
s	Saniye
SCF	Süperkritik Akışkanlar
SS	Sum Of Squares
TCDD	Türkiye Cumhuriyeti Devlet Demir Yolları
TEP	Ton Eşdeğer Petrol
THF	Tetrahidrofur
ZAY	Zeytinyağı Asit Yağı

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Eski çağlarda zeytinin yağa sıkımı.....	2
Şekil 2.2 Zeytin toplama ve işletmeye gelme aşaması.....	3
Şekil 2.3 Konveyör ile taşınan zeytinler	3
Şekil 2.4 Zeytin yıkama aşaması.....	3
Şekil 2.5 Zeytin pastasının oluşturulması	4
Şekil 2.6 Malaksasyon aşaması.....	5
Şekil 2.7 Karasu ve zeytinyağının seperatörde ayrılması	5
Şekil 2.8 Prinanın işletme dışına alımı.....	6
Şekil 2.9 Zeytinyağını temizleme aşaması.....	6
Şekil 2.10 Zeytinyağı üretimi akış şeması	7
Şekil 2.11 Kimyasal rafinasyon işlemi.....	10
Şekil 3.1 Farklı hammaddelerden yapılmış biodizellerin 40°C'deki viskozite değerlerinin karşılaştırılması	16
Şekil 3.2 Biodizelin kimyasal yapısı itibarıyla oksidasyon kararlılığı.....	18
Şekil 3.3 Türkiye'nin dizel yakıt tüketiminin sektörlere göre dağılımı	21
Şekil 3.4 Ulaştırma sektöründeki kara taşıtlarının dağılımı.....	21
Şekil 3.5 Konutlarda tüketilen yakıt miktarının bölgelere göre dağılımı.....	22
Şekil 3.6 KOP Alternatif Enerji Sistemleri Ltd. Şti. tarafından üretilen "KOP Biodizel" Makinesi.....	22
Şekil 3.7 Dünyada enerji talebi	23
Şekil 3.8 Avrupa'daki en büyük biodizel üreticisi firmalar	25
Şekil 3.9 AB ülkeleri biodizel üretim kapasiteleri	26
Şekil 4.1 Reaksiyon mekanizmasının ilerleyişi	28
Şekil 4.2 Transesterifikasyon yöntemiyle biodizel üretim şeması.....	30
Şekil 4.3 Ester fazının temizlenmesi	31
Şekil 4.4 Alkol cinsinin etkisi	35
Şekil 5.1 Türkiye'de tarım alanlarının dağılımı	37
Şekil 5.2 Türkiye'nin zeytinyağı üretimi	38
Şekil 5.3 Asit yağından biodizel üretimi.....	40
Şekil 6.1 ZAY'ın laboratuvar koşullarındaki ve 30°C'deki fiziksel hali	41
Şekil 6.2 Deney sisteminin şematik gösterimi	42
Şekil 6.3 Fazla alkolün uzaklaştırıldığı döner buharlaştırıcı.....	44
Şekil 6.4 Sodyum sülfat uygulanan ham biodizel numunelerinin filtrasyonu	44
Şekil 6.5 Viskozite ölçümü	45
Şekil 6.6 Oksidasyon stabilitesi test cihazı, Rancimat 743	46
Şekil 6.7 Rancimat 743 model cihazın çalışma prensibi.....	47
Şekil 6.8 Basınç (x_1) ve sıcaklığın (x_2) dönüşüm (y) üzerindeki etkisi.....	50
Şekil 6.9 Debinin (x_3) ve hacimsel oranın (x_4) dönüşüm (y) üzerindeki etkisi.....	50
Şekil 6.10 Sıcaklığın (x_2) ve debinin (x_3) etkileşim etkisinin hacimsel orana (x_4) karşılık dönüşüm (y) üzerindeki etkisi.....	51

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1	Zeytinyağı rafinasyonundan elde edilen yan ürünler	11
Çizelge 3.1	Dizel yakıtı ve biodizelin yakıt özellikleri	13
Çizelge 3.2	Biodizel standartları TS EN 14214	15
Çizelge 3.3	B100 ve B20 kullanıldığında emisyon değerlerinin dizel ile karşılaştırılması .	19
Çizelge 3.4	Dizel yakıt üretim ve talep verileri.....	20
Çizelge 3.5	Dizel yakıt ithalat ve ihracat verileri	20
Çizelge 3.6	AB Biyoyakıt kullanım hedefleri	24
Çizelge 3.7	AB’de yıllara göre öngörülen biodizeli dizelle harmanlama yüzdesi	26
Çizelge 4.1	Normal ve süperkritik koşullarda metanole ait bazı fizikokimyasal özellikler.	32
Çizelge 4.2	Süperkritik metanol, alkali ve asit katalizör ortamında üretilen metil ester dönüşümlerinin karşılaştırılması	34
Çizelge 5.1	Türkiye’nin yıllar itibariyle bitkisel rafine yağ üretim miktarları.....	37
Çizelge 6.1	DeneySEL tasarım	43
Çizelge 6.2	Deney planı	43
Çizelge 6.3	Deney sonuçları.....	48
Çizelge 6.4	Modeldeki her katsayının p değerleri.....	49
Çizelge 6.5	ANOVA tablosu.....	49
Çizelge 6.6	Debi etkisinin ester özellikleri üzerindeki etkisi	52

ÖNSÖZ

Gerek bu tez çalışmam süresince gerekse daha önceki çalışmalarımda beni her zaman daha iyisine yönlendiren, yol gösteren ve bu yolda her zaman destekleriyle yanımda olan tez danışmanım, sevgili hocam Sayın Yrd.Doç.Dr. Nalan A.Akgün'e bana bu çalışma fırsatını verdiği ve akademik hayatta başarılı olmanın anlamını öğrettiği için, ayrıca; çalışmalarım süresince yardımlarını esirgemeyen hocam Sayın Yrd.Doç.Dr. Mesut Akgün'e, deneysel çalışma örneklerinin gaz kromatografi analizlerinin gerçekleştirilmesini temin eden Sayın Vehbi Koç'a, destekleri için çalışma arkadaşım Esra Yıkar'a ve anlayışları için aileme en içten dileklerle teşekkür ederim.

ZEYTİNYAĞI RAFİNASYON ATIKLARINDAN SÜPERKRİTİK ORTAMDA BİODİZEL ÜRETİMİ

ÖZET

Zeytinyağının rafinasyonu sürecinde oluşan yan ürünlerden biri olan “soapstock”un asitlendirilmesiyle elde edilen zeytinyağı asit yağından, süperkritik etanol ortamında 45 ml hacminde boru tipi reaktör kullanılarak deneysel ölçekte biodizel üretimi gerçekleştirilmiştir. Kullanılan hammaddenin başlangıçtaki serbest yağ asidi içeriği %85’dir. Deneyler, deneysel tasarıma dayalı olarak gerçekleştirilmiş ve dönüşüm üzerine etkili olan parametreler sıcaklık (280-360°C), basınç (100-180 bar), etanolün zeytinyağı asit yağına hacimsel oranı (1:1-2:1), ve reaktan karışımının debisi (0.3-0.9 mL/dk) olarak seçilmiş ve dönüşüm üzerine etkileri incelenmiştir. Reaksiyon gerçekleştirildikten ve fazla alkol vakumlu döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen ham biodizel numunelerine kuru sodyum sülfat uygulanarak numunelerde bulunabilecek nem giderilmiştir. Serbest yağ asitlerinin etil esterlere dönüşüm oranı Response Surface Methodology kullanılarak optimize edilmiştir. Dönüşüm üzerinde en çok etkili olan parametrelerin sıcaklık ve debi olduğu tespit edilmiştir. Etanolün zeytinyağı asit yağına hacimsel oranının düşük olduğu çalışma koşullarında ve düşük debilerde %99’a kadar varan etil ester dönüşümü elde edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Biodizel, zeytinyağı, asit yağı, oksidasyon stabilitesi, response surface methodology, süperkritik etanol.

BIODIESEL PRODUCTION FROM RAFINATION BY-PRODUCTS OF OLIVE OIL IN SUPERCRITICAL MEDIA

ABSTRACT

The production of biodiesel derived from olive acid oil, which is obtained by acidification of soapstock during the refinery process of olive oil, in supercritical ethanol was investigated by using a tubular reactor of 45 ml in a bench-scale. The initial free fatty acid content of the feedstock is 85%. Experiments were performed based on experimental design, and operating conditions such as temperature (280-360°C), pressure (100-180 bar), volumetric ratio of ethanol to olive acid oil (1:1-2:1), and flow rate of the reactants mixture (0.3-0.9 mL/min) were selected as parameters to evaluate their effects on conversion. After the reaction ended and the excess of ethanol was removed by vacuum distillation, crude biodiesel samples were dried with anhydrous sodium sulfate in order to remove probable water they might contain. The conversion extent of free fatty acids to ethyl esters was optimized using a Response Surface Methodology. The most important parameters on the conversion were found as temperature and flow rate. Higher ester contents up to 99% were observed at the lower ratios of ethanol to olive acid oil and lower flow rates.

Keywords: Biodiesel, olive oil, acid oil, oxidative stability, response surface methodology, supercritical ethanol

1. GİRİŞ

Son yıllarda, hava kirliliğini azaltmaya ve yerli enerji kaynaklarını kullanmaya yönelik olarak yapılan çalışmalar, birçok ülkede fosil kökenli olmayan yakıtları geliştirme konusundaki araştırmaları hızlandırmıştır. Bu süreçte en çok göze çarpan yenilenebilir enerji kaynaklarından biri de kuşkusuz biodizel olmuştur. Çevreci olması, oksijen içermesi, karbon monoksit ve partikül emisyonlarını düşürmesi, atık yağların değerlendirilmesine yönelik alternatif oluşturması ve dizelle her oranda harmanlanarak kullanılabilir olması biodizelin sağladığı önemli avantajlar arasında yer alır.

Günümüzde biodizel, ticari olarak transesterifikasyon yöntemi ile büyük oranda yemeklik kalitedeki rafine yağlar kullanılarak üretilmektedir. Transesterifikasyon yöntemiyle, verimli bir şekilde biodizel üretimi için hammaddenin başlangıç özelliklerinin önemli olması yöntemi bu noktada kısıtlamakta ve hammadde maliyetini, dolayısıyla biodizelin pazardaki satış fiyatını da arttırmaktadır. Sonuçta biodizelin bu yüksek üretim maliyeti, yakıt pazarında kayda değer oranlarda yer edinememesine neden olmakta ve büyük bir dezavantaj oluşturmaktadır. Diğer taraftan, biodizel üretiminin ana hammaddesi olan bitkisel yağlar, gıda amacıyla tüketilmekte olduğu için etik sorunlar gündeme gelmiştir. Ülkemizde bu konuya çözüm; atık yağ ve ithal yağ kullanımı olarak bulunmuşsa da bu durum biodizelin “yerli yakıt” imajına ters düşmektedir. Çünkü biodizel üretiminin ve kullanımının ülkemizde çok ilgi görmesinin temel nedeni; enerji açısından dışa bağımlılığı azaltmaya yardımcı olabileceği ve yerli hammadde kullanımıyla katma değer sağlayabileceği düşüncesi idi. Ancak, sektörün mevcut durumu, şu an bu amaca hizmet etmekten çok uzaktır. Ayrıca, yemeklik yağ üretiminin büyük bir kısmını ithal edilen yağlı çekirdeklerden sağladığımız düşünülürse, yemeklik kalitedeki yağların biodizel üretiminde kullanılmasının, birçok gıda otoritesinin tabiriyle çok yakında “gıda savaşlarının” başlamasına neden olacağı açıktır. Çözüm ise biodizel üretimini azaltmak değil, aksine yemeklik amaçla kullanılmayan bitkisel veya hayvansal kökenli yağlı hammaddelerin kullanımını etkin hale getirmek ve biodizel üretilebilecek ucuz hammadde aralığını genişletmektir. Atık yağlardan biodizel üretimi ile ilgili çalışmalar literatürde belli bir doygunluğa erişmiştir. Yeni eğilim ise atık yağların yanı sıra, “soapstock”, deodorize destilatlar ve asit yağ gibi bitkisel kaynaklı rafinasyon atıklarının biodizel üretiminde değerlendirilmesidir. Bu nedenle, bu çalışma kapsamında, ülkemizde büyük üretim potansiyeline sahip zeytinyağının rafinasyon atıklarından biri olan zeytinyağı asit yağından süperkritik etanol ortamında sürekli sistemde biodizel üretimi gerçekleştirilmiştir.

2. ZEYTİNYAĞI ÜRETİMİ VE RAFİNASYONU

2.1 Zeytinyağının Tanımı ve Genel Üretim Aşamaları

Yemelik yağ üretiminde, yağın çekirdekten sıkılmasından itibaren işlenmesi sürecinde birçok farklı yöntem kullanılabilir. Minimum maliyetle en yüksek verimin elde edilmesi işletmeler için birinci önceliktir. Bu açıdan bakıldığında, kullanılan yöntemlerin her aşamada iyi seçilmesi, kayıpların azaltılarak verimin artırılması, yüksek kaliteli ürün ve yan ürünler elde edilmesi için çok önemlidir. Özellikle bu noktada uygulanan rafinasyon işlemi öne çıkmaktadır. Ülkemizde ayçiçek yağı ve zeytinyağı bitkisel yağ rafinasyonu işleminde en geniş paya sahip iki yağ çeşididir ve dolayısıyla rafinasyon atıklarının miktarı da aynı ölçüde büyüktür.

Eski çağlarda zeytini ayakla ezme yöntemiyle başlayan zeytinyağı üretimi sonraları gelişerek iki taş arasında ezme sistemine ve sonrasında “mengene” denilen sisteme geçilerek sürekli bir gelişme göstermiştir (Şekil 2.1). XIX. Yüzyılda buharın kullanılmaya başlaması ile zeytinyağı sanayinde yeni bir döneme geçilmiş ve daha yüksek basınçla daha fazla zeytin işleme olanağı doğmuştur. Bu iş için kullanılan hidrolik presler teknolojik gelişmelere paralel olarak dizel motoru ve elektrikle çalışabilecek biçimde geliştirilmiş, zamanla günümüzde kullanılan en modern sistem olan *kontinü* tesislere dek gelinmiştir. Günümüzde zeytinyağı üretimi kısaca şu aşamalardan geçmektedir:



Şekil 2.1 Eski çağlarda zeytinin yağa sıkımı

Alım ve Depolama: Fabrikaya genellikle kasalar içerisinde gelen zeytinler (Şekil 2.2), zeytinyağı üretimi için havuza boşaltılır. Daha sonra, bir konveyör aracılığıyla yıkama bölümüne gönderilirler (Şekil 2.3). Zeytinlerin içerisine hasat ve taşıma sırasında karışmış olan ve zeytinlerin toplanma şekline bağlı olarak miktarları %5-15 arasında değişen toz,

toprak, dal, taş ve yaprak gibi yabancı maddeler zeytinlerin konveyörde taşınması sırasında zeytinden ayrılır. Temizlenen zeytinler yıkama bölümüne gönderilir (Şekil 2.4).



Şekil 2.2 Zeytin toplama ve işletmeye gelme aşaması [1]



Şekil 2.3 Konveyör ile taşınan zeytinler [2]



Şekil 2.4 Zeytin yıkama aşaması [1]

Yıkama Bölümü: Yıkama bölümü, zeytinler arasında bulunabilecek yabancı cisimlerin ve tozların kesin olarak uzaklaştırıldığı bölümdür. Yıkanmış zeytinler artık kırma işlemi için hazırdır ve kırıcıya taşınır.

Kırma Bölümü: Zeytinler, kırıcıda bir kaç farklı yöntemle kırılır ve zeytin hamurunu oluşturur (Şekil 2.5). Kırıcıdan çıkan bu hamura *zeytin pastası* da denir. Zeytin pastası malaksör adı verilen bölüme aktarılır ve burada hamur olgunlaşmaya kadar spiral şeklindeki bıçaklar aracılığıyla döndürülür (Şekil 2.6). Malaksasyon, hamuru katı ve sıvı fazların ayrılmasına hazırlaması açısından önemli bir aşamadır. Zeytinin yağı ilk olarak bu döndürme esnasında ayrılmaya başlar ve zeytin pastasının üzerine çıkar. Burada amaç, yağ damlacıklarının daha büyük damlalar haline gelmesine yardım etmek, yağ-su emülsiyon oluşumunu engelleyerek yağın serbest halde bir faz oluşturmasını sağlamaktır. Bu aşama 20-40 dakika arasında sürebilir. Karıştırma süresi, hızı ve sıcaklığı yüksek yağ verimi elde etmek için zeytin hamurunun özelliklerine göre çok iyi ayarlanmalıdır (Başoğlu, 2006).



(a) Taş değirmenle



(b) Çekiç değirmenle

Şekil 2.5 Zeytin pastasının oluşturulması [1]

Santrifüjleme Bölümü: Zeytin pastası malaksörde olgunlaştıktan sonra dekantöre gönderilir. Burada zeytin pastasının santrifüjlenmesiyle yoğunlukları farklı olan zeytinyağı, karasu ve prina (zeytin küspesi) birbirinden ayrılır (Şekil 2.7). Prina, taşıyıcı helezon aracılığıyla fabrika dışındaki bir alana taşınır (Şekil 2.8). Zeytinyağı ise basit bir süzgeç yardımıyla içerisindeki tortulardan arındırılır ve separatöre gönderilir (Şekil 2.9). Karasu, santrifüjleme sırasında tamamen ayrılamadığı için zeytinyağı içerisinde az da olsa hala mevcuttur, bu da separatörde ayrılır.



Şekil 2.6 Malaksasyon aşaması [1]



Şekil 2.7 Karasu ve zeytinyağının seperatörde ayrılması (foto: Akgün, 2005)

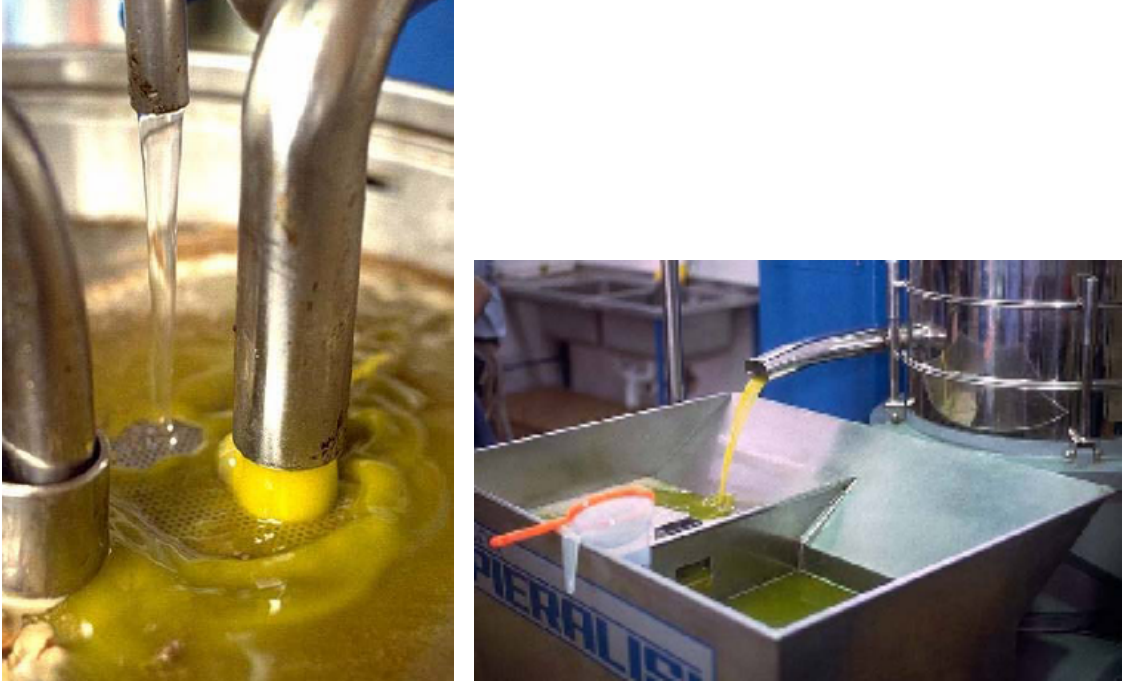
Sonuç olarak, zeytinyağı üretim aşaması Şekil 2.10'da görüldüğü gibi bir akış şeması içerisinde özetlenebilir.

2.2 Zeytinyağı Rafinasyonu

Zeytinyağı, asit oranının yüksek olduğu durumlarda yenilebilir nitelikte olmadığından rafinasyon işlemine tabi tutulur. Asitliği %3.3'ün üzerinde olan natürel zeytinyağlarının asitliğinin düşürülebilmesi ve içerdiği her türlü kötü koku ve tada sebep olan bileşenlerin yok edilmesi işlemine *rafinasyon* denir.



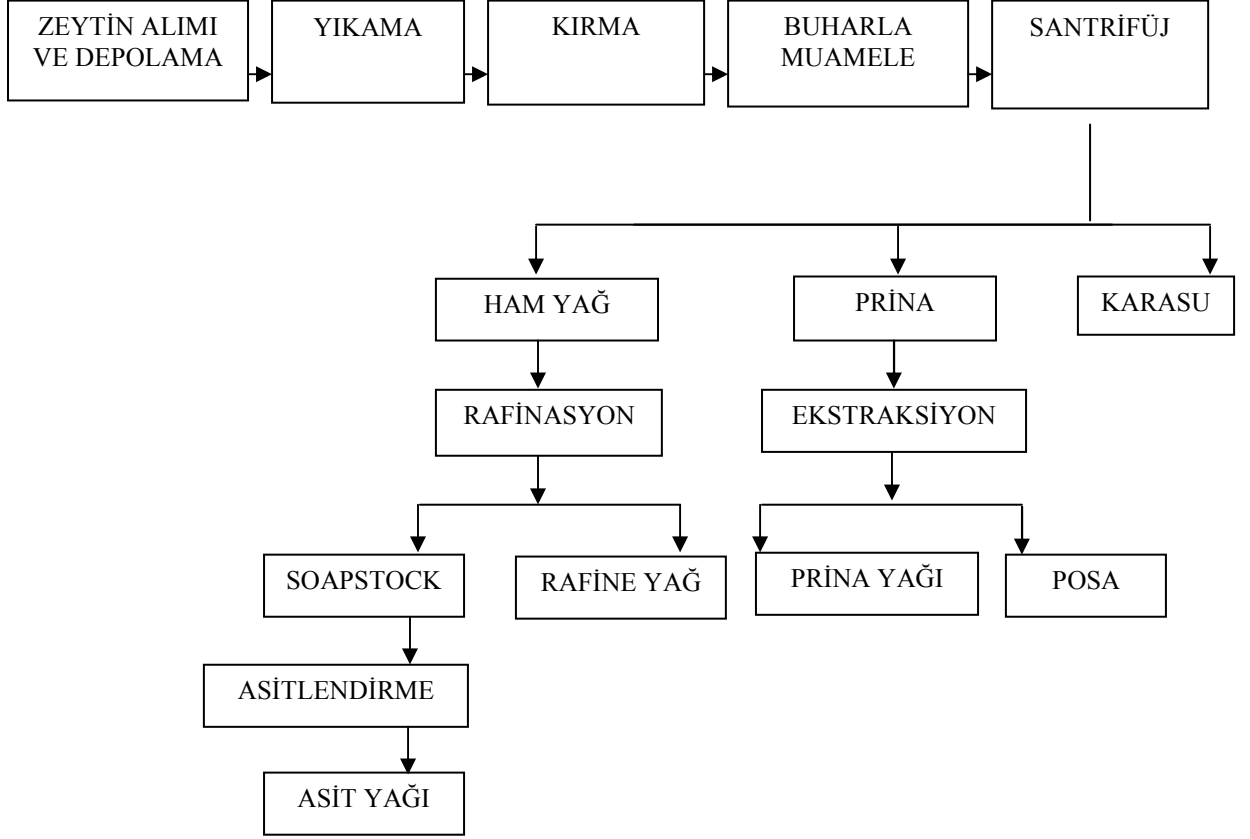
Şekil 2.8 Prinanın işletme dışına alımı [2]



Şekil 2.9 Zeytinyağını temizleme aşaması [1]

Ham zeytinyağının fiziksel yöntemlerle rafinasyonu sonucunda *rafine zeytinyağı* elde edilir. Asitliği maksimum %0.3'tür ve yağın kalitesini bozan maddelerden arındırılmıştır. Bu maddeler arasında serbest yağ asitleri (FFA), mekanik yolla kırma-ezme sırasında yağa geçen metalik maddeler, ısıl işlemlerle bozulmalarından ötürü kötü renk oluşumuna sebep olan pigmentler, yağın içinde askıda kalmış tortular ve emülsiyon oluşumuna neden olan bileşenler yer alır. Bu istenmeyen bileşenlerin zeytinyağından uzaklaştırılması, genel olarak bakıldığında 4 temel aşamadan oluşur: degumming (yapışkan maddelerden arındırma), nötralizasyon (asitlik giderme), ağartma (renk açma) ve koku giderme (deodorizasyon) (Başoğlu, 2006).

Rafinasyon günümüzde kimyasal ve fiziksel olmak üzere 2 şekilde uygulanabilmektedir. Fosfolipidlerin giderilmesi, nötralizasyon, ağartma, mumsu maddelerin uzaklaştırıldığı vinterizasyon (kışlama) ve koku giderme, kimyasal rafinasyonun aşamaları arasında yer alırken, fiziksel rafinasyonda ilk aşama yapışkan maddelerin giderilmesi, ikinci aşama renk açma işlemidir. Nötralizasyon ve deodorizasyon işlemleri ise son aşamada yüksek sıcaklık ve vakum altında su buharı destilasyonu ile tek kademedede gerçekleştirilir. Bu aşama tesisin büyüklüğüne göre maliyet göz önünde bulundurularak kesikli veya kontinü olarak gerçekleştirilir. Kontinü sistem, yüksek kapasiteli tesisler için uygundur [3].



Şekil 2.10 Zeytinyağı üretimi akış şeması

Fosfolipidlerin giderilmesi (degumming) : Ham yağın içerisinde başta fosfolipidler, proteinli bileşikler, tohumun yaralanması ve patolojik koşullar nedeniyle oluşan zamklar ve bu maddelerin parçalanması sonucu oluşan glikoz, galaktoz gibi bileşikler ve reçineler bulunabilir. Bunlar, yağ içerisinde çözünür halde bulunabildikleri gibi kolloidal yapıda veya çözünmez durumda da bulunabilirler. Bu maddeler yağdan uzaklaştırılmazlarsa emülsiyon oluşturma özelliklerinden ötürü nötralizasyon aşamasında kayıplar artar ve deodorizasyonda yüksek sıcaklıkta yağın renginin koyulaşmasına neden olurlar (Başoğlu, 2006). Sanayide fosfolipidlerin giderilmesi *degumming* veya *yağ yıkama* adıyla anılmaktadır. Degumming; rafinasyonda uygulanan ilk işlemdir ve ham yağın hidratlanması esasına dayanır. Fosfolipidler, proteinler ve gumlar, yapılarında su içermedikleri için ham yağda çözünebilirler Ancak hidratlandıkları zaman çözünürlüklerini kaybederler ve bu sayede yağdan uzaklaştırılırlar. Hidratlanamayan fosfolipidler ise asitle muamele ile uzaklaştırılırlar [3].

Nötralizasyon: Yağlı çekirdeklerden veya meyvelerden elde edilen yağlar; çekirdeğin veya meyvenin çeşidine, içerdiği kırık, ezik, parçalanmış tane miktarına, depolanma koşullarına ve yağ eldesinde uygulanan yöntemle ilgili olarak değişen miktarda FFA içerirler (Başoğlu, 2006). Bu yağların yemeklik yağ olarak ve margarin üretiminde kullanılabilmesi için

FFA'lerin uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu amaçla yaygın olarak sodyum hidroksit, potasyum hidroksit ve sodyum karbonat kullanılır. FFA'ler sodyum hidroksitle reaksiyonları sonucu su ve sabun oluştururlar. Oluşan sabun fazı ("soapstock") yağdan uzaklaştırılır (Gümüskesen, 1999).

Ağartma: Ağartma işlemi, bitkisel yağların rafinasyonunda çok önemlidir. Yağların kendilerine özgü renkleri; içerdikleri renk verici pigmentlerden kaynaklanmaktadır. Bitkisel kaynaklı yağlarda bulunan en yaygın doğal renk maddeleri alfa ve beta karoten, ksantofil ve klorofildir. Uygun olmayan şartlarda depolanan, sıcaklık, nem ve oksijen gibi etmenlere maruz kalan, düşük kaliteli hammaddelerden elde edilen yağlar, doğal renk maddeleri yanında yağın oksidasyonu sonucu oluşan ve yağa koyu renk veren bileşenleri de içerirler. Renkteki koyuluk, yağın tüketici tarafından tercih edilmemesinin başlıca nedenlerinden biridir.

Günümüzde yağların renklerinin açılmasında uygulanan en yaygın yöntem, yağdaki renk verici pigmentlerin, kalan fosfolipidlerin, oksidasyon ürünlerinin, iz metallerin, sabun kalıntılarının absorbanlarla tutulup daha sonra absorbanların filtrasyon yardımı ile yağdan uzaklaştırılmasıdır. Bu metotta absorban olarak aktif yüzey alanı fazla olan ağartma toprakları kullanılmaktadır. Ağartma işlemi yüksek sıcaklıklarda (95-110°C) yapıldığı için yağı oksidasyondan korumak amacıyla vakum altında yani oksijensiz bir ortamda gerçekleştirilir. Sonuçta, ağartma işlemiyle, yağların tat stabilitesi (kararlılığı) de artırılmış olur [3].

Vinterizasyon: Bazı durumlarda yağlar, başlangıçta bulundukları safsızlıklar, degumming, nötralizasyon ve ağartma işlemleri ile uzaklaştırıldıktan sonra dahi, yağı matlaştıran, tüketiciye hoş görünmesini engelleyen ve düşük sıcaklıklarda çökme eğiliminde olan bileşenler içerirler. Vakslar (uzun zincirli yağ alkolleri), stearinler ve erime noktası yüksek olan doymuş gliseridler bu bileşenler arasında yer alır. Bu nedenle yağın depolama şartlarından bağımsız olarak berrak ve parlak kalmasını sağlamak için vinterizasyon işlemi uygulanır [3].

Koku giderme (deodorizasyon) : Bitkisel yağların sahip oldukları doğal kokuları dışında, nötralizasyon ve ağartma süreçlerinden kaynaklanan hoş olmayan kokular oluşabilir. Bu kokuların giderilmesi aşamasında yağdan uzaklaştırılan maddeler; sabunlaşan maddeler (FFA, kısmi gliseridler, metil esterler, mumsu maddeler), sabunlaşmayan maddeler (parafinik hidrokarbonlar, olefinik ve poliolefinik maddeler, steroller, triterpenik alkoller) ve oksidatif tepkimeler sonucu oluşan ürünler (aldehitler, ketonlar, peroksitler) olmak üzere üç grupta toplanır.

Yağa istenmeyen tat ve koku veren maddeler, yüksek sıcaklıklarda düşük buhar basıncına sahiptir. Bu nedenle ancak yüksek sıcaklık (220-275°C) ve düşük basınç (1-8 mm Hg) altında destile edilebilirler. Deodorizasyon işleminde vakum kullanılması destilasyon için çalışma basıncını düşürür. Aynı zamanda sıcak yağın atmosferik oksidasyondan korunmasını sağlar ve hidroliz sonucu FFA'lerin oluşumunu önler (Gümüskesen, 1999).

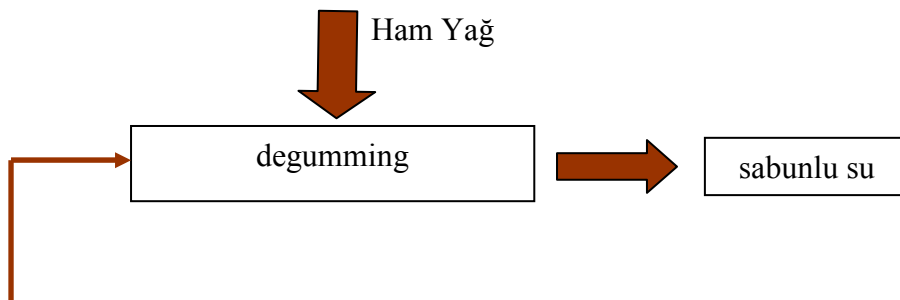
Genellikle deodorizasyon işlemi, 220-275°C arasındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilse de yüksek sıcaklık, doymamış yağ asitlerinde izomerizasyona neden olur. Özellikle 240°C'den yüksek sıcaklıklarda izomer yapı oluşumu ve doğal antioksidanların kaybı hızlanmaktadır. Kimyasal rafinasyonun yukarıda anlatılan temel aşamaları ve diğer aşamalar rafinasyonun genel akış şemasından takip edilebilir (Şekil 2.11).

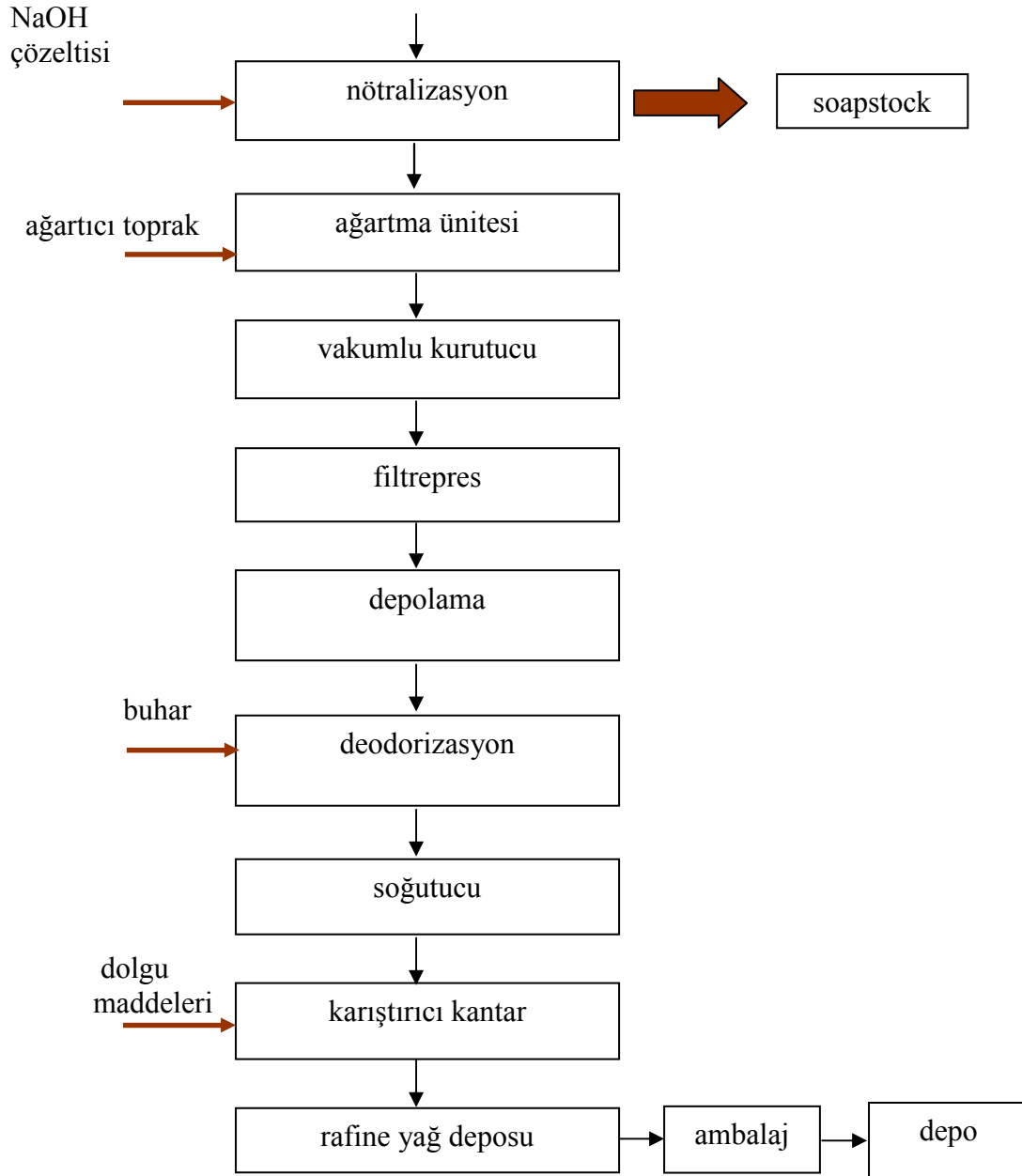
2.3 Rafinasyon İşlemi Sonucunda Açığa Çıkan Atıklar

Bitkisel yağların rafinasyonu sonucunda rafinasyon aşamalarından bazı yan ürünler ve atıklar ortaya çıkmaktadır. Bunların tanımları aşağıdaki gibi yapılabilir, miktarları ise Çizelge 2.1'deki gibi değişmektedir:

Soapstock: Bitkisel ham yağların rafinasyonunda FFA'lerin kostik ile nötralizasyonu sonrasında ayrıştırılan bir yan üründür. Genellikle, “soapstock”, su, serbest yağ asidi , gliserol esterleri, fosfolipid ve diğer bileşenlerden oluşur. Bu bileşenlerin oranları; yağın cinsine ve uygulanan rafinasyon metoduna göre değişir. “Soapstock”, genellikle hayvan yemi üretiminde katkı maddesi olarak kullanılır. Bununla birlikte, içerdiği FFA miktarının belli bir değeri aşmaması gerekmektedir. Yeni çalışmalar ise “soapstock”un katma değer sağlayacağı kullanım alanlarının belirlenmesi konusunda yoğunlaşmıştır.

Asit yağı : “Soapstock”un genellikle sülfürik asitle asitlendirilmesi sonucu elde edilen, gliserol esterler ve sabunlaşmayan maddelerin yanı sıra %40-90 arasında değişen yağ asitleri karışımı içeren rafinasyon yan ürünüdür. Genellikle sabun endüstrisinde, yağ asitleri üretiminde, gres yapımında ve hayvan yemi katkısı olarak kullanılır. Ancak Avrupa'da kullanılmış kızartma yağlarının dahi yüksek FFA içermeleri nedeniyle hayvan yemi olarak kullanılmasının yasaklandığını, sabun endüstrisi sektörünün de arz fazlası ile karşı karşıya olduğunu düşünecek olursak asit yağının yeni bir alanda değerlendirilmesi gerekmektedir





Şekil 2.11 Kimyasal rafinasyon işlemi

Çizelge 2.1 Zeytinyağı rafinasyonundan elde edilen yan ürünler (Bondioli, 2006)

yan-ürün	proses	ana bileşenler	miktarı (işlenmiş yağın %'si olarak)
asit yağları	kimyasal rafinasyon	FFA, trigliseridler, safsızlıklar, nem	1.6-1.0 x FFA
asit yağları	fiziksel rafinasyon	FFA, sabunlaşmayanlar, squalene, uçucu bileşikler	1.1-1.4 x FFA
ağartma toprağı ile muamele	kimyasal ve fiziksel	Ağartma toprağı, yağ, oksidasyon ürünleri, pigmentler	0.5-2.0

deodorize destilat	kimyasal	Monoesterler, sabunlaşmayanlar, FFA, uçucu bileşenler	0.1-0.2
--------------------	----------	--	---------

Deodorize destilatlar: Bitkisel yağlardan kötü koku ve tat giderilmesinde yağın yüksek sıcaklıklarda buhar ile muamelesi işlemi sonrasında açığa çıkan yoğunlaşma ürünüdür. Deodorize destilatlar değerli bir tokoferol (vitamin E) ve fosfosterol kaynağıdır (2000-4000 ppm) (Gunstone, 2000).

Tank dibi tortusu: Yağ üreten tesislerin ham bitkisel yağ depolarında dibe çöken ve yağ ihtiva eden tortulardır.

Yağlı toprak: Yemelik bitkisel yağ rafinasyonu yapan fabrikalardan vinterezasyon esnasında açığa çıkan yağ içeren topraklardır.

3. BİODİZEL

Biodizel, kimyasal olarak uzun zincirli yağ asitlerinden farklı yöntemlerle türetilen mono-alkil esterlerdir. Biodizel üretiminde bitkisel veya hayvansal kökenli yağ *transesterifikasyon* adı verilen kimyasal reaksiyona uğratılır. Bu reaksiyonda yağ molekülleri genellikle bazik bir katalizör varlığında genellikle metil alkol ile yağ asidi metil esterlerini oluştururlar (Knothe vd., 2005).

Biodizel, soya, kanola, ayçiçeği, pamuk, aspir, fındık, palm vb. bitkisel yağlardan üretilbildiği gibi, hayvansal yağları ve atık yağları da kapsayacak şekilde geniş aralıkta değişen yağ kaynaklarından üretilir. Hammaddenin seçimi; büyük oranda yaşanan coğrafyaya ve bulunma potansiyeline göre çeşitlilik gösterir. Ayrıca hammaddenin kökenine ve kalitesine bağlı olarak proses koşullarını değiştirmek gerekebilir.

Biodizel, dizel ile her oranda karışabilir. Bu özellik, birçok ülkede biodizeli tek başına kullanmak yerine dizelle harmanlanarak kullanılmasını sağlamıştır. Bu harmanlar içerdikleri biodizel yüzdesine göre isimlendirilirler. Örneğin;

%5 biodizel + %95 dizel \Rightarrow **B5**

%20 biodizel + %80 dizel \Rightarrow **B20**

%50 biodizel + %50 dizel \Rightarrow **B50**

%100 biodizel \Rightarrow **B100**

Biodizel fosil kökenli dizelle karşılaştırıldığında birçok avantaja sahiptir ve teknik özellikler açısından da dizelle rekabet edebilecek durumdadır. Biodizelin sağladığı avantajlar şu şekilde sıralanabilir.

- Biodizel, tüm klasik ve modifiye edilmemiş dizel motorlarda (pompalar ve taşıma araçları vb) çalışır. Biodizeli kullanmak için herhangi bir motor modifikasyonuna veya “motoru dönüştürmeye” gerek yoktur.
- Biodizel, dizelin depolandığı her yerde depolanabilir.
- Hammadde kaynağı yenilenebilir özelliklere sahiptir.
- Biodizel, çevre ile uyumlu bir yakıttır; sera etkisinin asıl nedeni olan karbon dioksit emisyonlarını azaltır, kükürt içermez.
- Biodizel, mükemmel bir yağlayıcıdır ve motorun ömrünü artırır.
- Biyolojik olarak parçalanabildiği ve zehirsiz olduğu için biodizelin kullanımı güvenlidir.
- Yüksek alevlenme noktasına sahip olduğu için biodizelin nakliyatı daha güvenlidir.
- Araç başlatma, ateşleme, güç çıkışı, motor torku da biodizelden fazla etkilenmez.

- ❑ Biodizeldeki yanmamış hidrokarbon oranı, petrol dizeline göre %90, kanserojen etkisi olan aromatik hidrokarbonlara göre ise %75-90 oranında daha azdır.

3.1 Biodizelin Teknik Özellikleri

Biodizel, orta uzunlukta C16-C18 yağ asidi zincirlerinin metil veya etil esterlerini içerir. Oksijen esaslı zincir yapısı, biodizeli dizelden ayırır ancak Çizelge 3.1’de dizel ile biodizelin yakıt özellikleri karşılaştırılmalı olarak incelendiğinde her iki yakıt arasında çok büyük farklılıklar olmadığı da görülür (Ulusoy, 2002).

Çizelge 3.1 Dizel yakıtı ve biodizelin yakıt özellikleri (Ulusoy, 2002)

yakıt özellikleri	birim	sınır değeri (min-max)	biodizel	dizel
kapalı formül	-	-	$C_{19}H_{35.2}O_2$	$C_{12.226}H_{23.29}S_{0.0575}$
molekül ağırlığı	g/mol	-	296	120-320
alt ısı değeri				
-kütleli	MJ/kg	-	37.1	42.7
-hacimsel	MJ/L	-	32.6	35.5
özgül ağırlığı (15°C)	kg/L	0.875-0.90	0.87-0.88	0.82-0.86
kinematik vizkozite (40°C)	mm ² /s	2-4.5	4.3	2.5-3.5
tutuşma noktası	°C	55-..	>100	>55
kükürt içeriği	% kütleli	..-0.05	<0.01	<0.05
tutuşma katsayısı	setan sayısı	49-..	>55	49-55
kül	% kütleli	..-0.01	<0.01	<0.01
su miktarı	mg/kg	..-200	<300	<200

Biobozunabilirlik: Biodizeli oluşturan C16-C18 metil esterleri doğada kolayca ve hızla parçalanarak bozunur ve 10000 mg/L’ye kadar herhangi bir olumsuz mikrobiyolojik etki göstermezler. Suyu bırakıldığında biodizelin 28 günde %95’i, dizelin ise %40’ı bozunabilmektedir [4].

Toksik Etki: Biodizelin toksik etkisi bulunmamaktadır. Biodizel için ağızdan alınmada öldürücü doz 17.4 g biodizel/kg vücut ağırlığı şeklindedir. Sofra tuzu için bu değer 1.75 g tuz/kg vücut ağırlığı olup, tuz biodizelden 10 kat daha yüksek öldürücü etkiye sahiptir. Biodizelin toksik olmamasına karşın, biodizel ve biodizel-dizel harmanlarının kullanımında; dizel için zorunlu olan standart koşulların (göz koruyucular, havalandırma sistemi vb.) kullanılması önerilmektedir [4].

Depolama: Dizel için gerekli depolama yöntemi ve kuralları biodizel için de geçerlidir. Biodizel temiz, kuru, karanlık bir ortamda depolanmalı, aşırı sıcaktan kaçınılmalıdır. Depo tankı malzemesi olarak yumuşak çelik, paslanmaz çelik, florlanmış polietilen ve florlanmış polipropilen seçilebilir. Depolama, taşıma ve motor malzemelerinde bazı elastomerlerin, doğal ve butil kauçukların kullanımı sakıncalıdır; çünkü biodizel bu malzemeleri parçalamaktadır [5].

Soğukta Akış Özellikleri: Biodizel ve biodizel-dizel harmanları, dizelden daha yüksek akma ve bulutlanma noktasına sahiptir. Bu durum, biodizelin soğukta kullanımında sorun çıkarır. Akma ve bulutlanma noktaları, uygun katkı maddeleri kullanılarak düşürülebilmektedir. Biodizel-dizel harmanları 4°C'nin üzerinde harmanlama ile hazırlanmalıdır. Soğukta harmanlamada biodizelin dizel üzerine eklenmesi, sıcakta harmanlamada ise karışımında daha fazla olan kısmın az kısım üzerine eklenmesi önerilmektedir. Eğer harmanda soğumaya bağlı olarak kristal yapılar oluşursa, harmanın tekrar normal görünümünü kazanması için bulutlanma noktası üzerine ısıtılması ve karıştırılması gerekmektedir [5].

3.2 Biodizelin Kalitesini Belirleyen Parametreler

Biodizelin genel olarak dizelle karşılaştırılan teknik özellikleri, aslında hammadde kaynağı, üretim yöntemi, depolama faktörleri gibi birçok nedene bağlı olarak değişir. Ancak biodizelin yakıt kalitesini belirleyen bazı parametreler ve bu parametrelerin değerlerini sınırlayan ve ülkelere göre değişen bazı standartlar vardır. Örneğin, EN 14214 Avrupa Birliği Standardı ile ASTM D 6751 Amerikan Standardı, bu parametrelerin alt ve üst değerlerini içerir. Ülkemizde ise TSE Standardı, EN 14214 Standardını esas almıştır (Çizelge 3.2).

- **Yoğunluk:** Biodizel, dizele göre daha yüksek yoğunluğa sahiptir (820-845 kg/m³, EN 590). Yoğunluk yakıt sarfiyatına ve yanma ısısına etki eden bir parametre olup hidrokarbon zinciri uzadıkça azalır, çifte bağ sayısı arttıkça artar. Ayçiçek ve soya gibi yağların yoğunlukları doymamışlık oranının fazla olması nedeniyle yüksektir.
- **Setan sayısı:** Setan sayısı, dizel yakıtlar için tutuşma özelliğini belirten bir kavram olup yüksek setan sayısı, tutuşmanın daha kısa sürede gerçekleşmesini sağlar. Setan sayısı uzun düz zincirli doymuş hidrokarbonlarda yüksektir, hidrokarbonların uzunluğu arttıkça artar, çifte bağ sayısı arttıkça azalır. Örneğin palm ve don yağında orta ve uzun zincirli doymuş hidrokarbonlarının oranı yüksek olduğundan bu kaynaklar kullanılarak üretilen biodizelin de setan sayısı yüksek olacaktır. Soya ve ayçiçeği yağlarında doymamışlık yüksek olduğundan setan sayıları düşüktür. Oksidasyon sonucu oluşan peroksitler ise setan

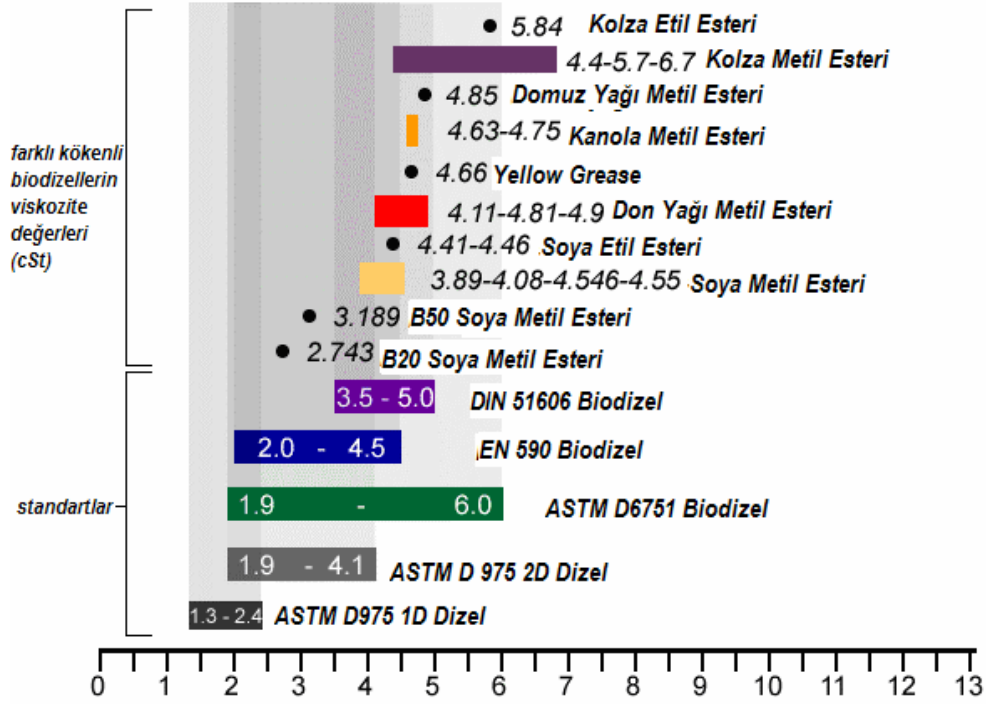
sayısını arttıran faktörler arasında yer alır. EN 14214 standardına göre biodizelin setan sayısı en az 51 olmalıdır.

Çizelge 3.2 Biodizel standartları TS EN 14214 (Prankl vd., 2004)

Özellik	Birim	En az	En çok	Test Metodu
Ester içeriği	% (m/m)	96.5	-	EN 14103
Yoğunluk, 15°C	kg/m ³	860	900	EN ISO 12185
Kinematik viskozite, 40°C	mm ² /s	3.50	5.00	EN ISO 3104
Parlama Noktası	°C	120	-	prEN ISO 3679
Kükürt içeriği	mg/kg	-	10	prEN ISO 20846
Karbon kalıntısı	% (m/m)	-	0.30	EN ISO 10370
Setan sayısı		51	-	EN ISO 5165
Sülfatlanmış kül içeriği	% (m/m)	-	0.02	ISO 3987
Su içeriği	mg/kg	-	500	EN ISO 12937
Toplam kirlilik	mg/kg	-	24	EN 12662
Bakır şerit korozyonu	-	1		EN ISO 2160
Oksidasyon kararlılığı (110°C)	h	6.0	-	EN 14112
Asit sayısı	mg KOH/g	-	0.5	EN 14104
İyot sayısı	g iyot/100 g	-	120	EN 14111
Linolenik asit metil esteri	%(m/m)	-	12	EN 14103
Çoklu doymamış (≥4 çift bağ) metil esterleri	% (m/m)	-	1	
Metanol içeriği	% (m/m)	-	0.20	EN 14110
Monoglisericid içeriği	% (m/m)	-	0.80	EN 14105
Diglisericid içeriği	% (m/m)	-	0.20	EN 14105
Triglisericid içeriği	% (m/m)	-	0.20	EN 14105
Serbest gliserol	% (m/m)	-	0.02	EN 14105
Toplam gliserol	% (m/m)	-	0.25	EN 14105
Grup I Metalleri (Na+K)			5.0	EN 14108
Grup II Metalleri (Ca+Mg)	mg/kg	-	5.0	EN 14109
Fosfor içeriği	mg/kg	-	10	EN 14107

- ❑ **Viskozite:** Bir yakıtın viskozitesi yakıtın motora beslenmesi ve yakıtın silindirler içinde atomizasyonun sağlanması açısından çok önemlidir. Yüksek viskozite yakıtın fakir atomizasyonuna, kötü yanmaya ve enjektörlerin tıkanmasına, karbon birikintilerinin oluşmasına neden olur, ayrıca yüksek pompalama basıncı gerektirir, enjektörlerin püskürtmesini azaltır. Biodizelin viskozitesi yaklaşık 3.5-5 mm²/s arasındadır.

Hidrokarbonların zincir uzunluğu arttıkça viskozite artar, çifte bağ sayısı arttıkça viskozite azalır. Biodizelin safsızlığı ve oksidasyon ürünleri viskoziteyi artırır. Şekil 3.1’de biodizelin üretildiği hammaddeye bağlı olarak viskozitenin hangi aralıklarda değiştiği görülmektedir.



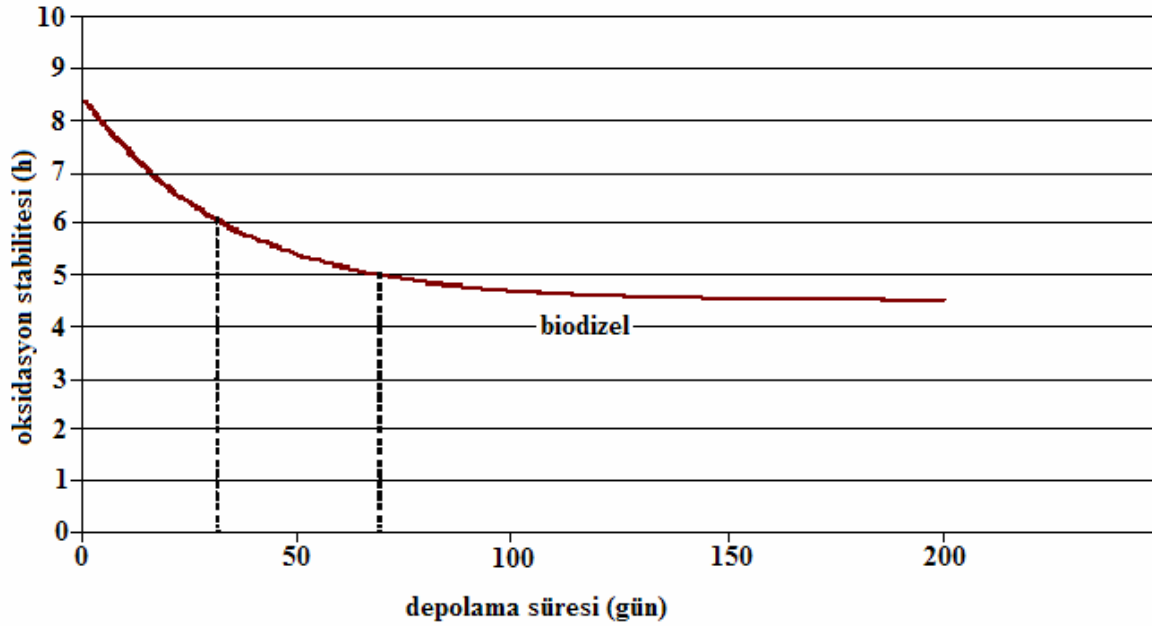
Şekil 3.1 Farklı hammaddelerden yapılmış biodizellerin 40°C’deki viskozite değerlerinin karşılaştırılması [6]

- **Isıl değer:** Yakıtın birim kütlesi/hacmi başına verdiği enerji miktarı *ısl değer* olarak bilinir. Özellikle ağırlık sınırlaması olan araçlar için bu değer daha da önemlidir. Setan sayısında olduğu gibi doymuş hidrokarbonların zincir uzunluğu arttıkça ısl değer artar, doymamışlık arttıkça yani hidrojen sayısı azaldıkça ısl değer azalır. Biodizelin ısl değeri oksijen içeriğinden dolayı (yaklaşık %11) dizel yakıtına göre daha düşüktür. Aynı motor çalışma şartları altında biodizelin güç ve torku daha düşüktür. Enjeksiyon hacmi artarsa aynı motor performansı elde edilebilir ancak yakıt sarfiyatı artar.
- **Akış özellikleri:** Bulutlanma, soğuk filtre tıkanma ve akma noktası, yakıtın soğuk akış özelliklerinin birer ölçüleridir. Bulutlanma, soğuk filtre tıkanma ve akma noktası değerleri doymuş hidrokarbonlarda daha yüksektir (örneğin, hayvansal yağlar, kızartma yağları) ve bunlar, yüksek sıcaklıklarda kristalize olurlar. Bir yakıt, iyi olmayan soğuk akış özelliklerine sahipse hem motorda yakıt besleme elemanlarına hasar verir hem de ilk hareket problemleri oluşturur.

- ❑ **Parlama noktası:** Yakıtların taşınma ve depolanmasında çok önemlidir. Düşük parlama noktası taşıma güvenliği açısından risk taşır. Yakıtın hava ile tutuşabilir bir karışım oluşturabilme eğilimini gösterir, ayrıca yüksek uçucu bileşenlerin varlığının da bir ölçüsüdür. Biodizelin en önemli avantajlarından biri; parlama noktasının dizele göre (70°C civarı) yüksek (yaklaşık 200°C) olmasıdır. Bu da taşıma ve depolamaya olumlu katkıda bulunur.
- ❑ **Yağlayıcılık:** Biodizel mükemmel bir yağlayıcıdır ve dizel ile yapılan harmanları da yağlayıcı olması açısından benzer özelliklere sahiptir. Biodizel dizele %1 gibi az oranda katıldığında dahi oluşan harman iyi yağlama özellikleri kazanmaktadır.
- ❑ **Kükürt içeriği:** Kükürt içeren bir dizel yakıtın motorda yanması sonucu egzozdan siyah bir duman ve yüksek miktarlarda emisyon gazları çıkışı olur. Kükürt içeriğinin çok düşük olduğu durumlarda bile enjektör pompalarında erken aşınmaya yol açtığı belirlenmiştir. Pompa üreticileri ise bu aşınmayı azaltmak için yakıtlara yağlayıcı katkı maddelerinin ilave edilmesini tavsiye etmektedir. Kükürdü uzaklaştırmak için uygulanan rafineri işlemleri sadece kükürt içeriğini azaltmamakta bunun yanında az miktarlardaki bazı polar safsızlıkları da uzaklaştırmaktadır. Hem organik-kükürtlü bileşikler, hem de polar safsızlıklar dizel yakıtta yakıt olarak gerekli olan doğal yağlama özelliklerini veren bileşenlerdir. Dizel motorlu araçlardan yayılan emisyonları azaltmak amacıyla dizel yakıtlardaki kükürt içeriği yasalar tarafından sınırlandırılmıştır. Fransa'da ise Ultra Düşük Kükürt İçerikli Dizel yakıtta düşük kükürt içeriğinden kaynaklanan aşınma problemini çözmek için bir miktar biodizel ilavesi zorunlu tutulmaktadır.
- ❑ **Oksidasyon stabilitesi:** Biodizelin kimyasal yapısı itibari ile oksidasyon kararlılığı dizelinkine göre çok daha düşüktür (Şekil 3.2). Özellikle çoklu doymamış yağ asitleri içeren yağların (örneğin ayçiçek yağı; linoleik ve linolenik asit miktarı fazla) oksidasyon kararlılığı düşüktür. Doymuş yağ asidi oranı yüksek olan palm yağı gibi yağların ise oksidasyon kararlılığı yüksektir. Oksidasyon kararlılığı yağın tokoferol ve karoten (antioksidan) içeriğine de bağlıdır. Kararlılığı arttırmak için antioksidan katkıları kullanılır.
- ❑ **Malzeme uyumu:** İyi çözücü özellikleri olduğu bilinen biodizel, boyanmış yüzeyler ile temas ettiğinde bazı boyaları çözer. Biodizelin bu çözme özelliği, daha önceden dizel yakıt kullanılan motorlarda kullanıldığında dizel yakıtının oluşturduğu sediment ve tortuların çözülmesine, yakıt filtresinin hatta enjektörlerin tıkanmasına neden olabilir. Bu yüzden yakıt deposuna biodizel konulmadan önce yakıt deposunun içi iyice temizlenmelidir.

Biodizelin oksidasyonu sonucu oluşan asidik özellikli bileşikler ise aşağıdaki malzemelere etki eder:

- Bakır, pirinç, bronz ve diğer bakır alaşımları
- Çinko, çinko alaşımları, çinko-fosfat yüzeyler
- Kurşun, bronz içinde kurşun (alaşım olarak)



Şekil 3.2 Biodizelin kimyasal yapısı itibariyle oksidasyon kararlılığı (Bockey, 2005)

Bu etkiler;

- Enjektörde koklaşma,
- Yüzeylerde zayıflama,
- Korozyon iyonlarından çözünemeyen sabunların oluşması gibi istenmeyen sonuçlar doğurur.

□ **Serbest ve toplam gliserin miktarı ve etkileri:** Biodizelin içerisinde moleküler halde bulunan gliserine *serbest gliserin* denir. Reaksiyon gerçekleştirildikten sonra gliserin ve ester fazının tam olarak ayrılamaması serbest gliserin miktarını artırır. Serbest gliserin motorda tortu oluşturur. Bu nedenle, biodizel içerisinde bulunabilecek maksimum serbest gliserin miktarı %0.02 olarak sınırlandırılmıştır. *Toplam gliserin* ise serbest ve bağlı gliserin miktarının toplamıdır. Biodizelde maksimum bulunma yüzdesi %0.24 olarak sınırlandırılmıştır. Bağlı gliserin, mono-, di-, trigliserid yapılarının bir parçasıdır. Toplam

gliserin, tamamlanmamış esterleşme reaksiyonunun bir ölçüsüdür. Ayrıca motorda tortu oluşturan fazla karbonun da nedenidir.

3.3 Biodizelin Çevresel Özellikleri

Biodizel, bitkisel veya hayvansal kaynaklı olduğundan, sera etkisini arttırıcı yönde etki etmez. Bununla beraber, CO, SO_x emisyonlarının, yanmamış hidrokarbonların ve partikülün oranı dizele göre daha azdır. Biodizelin yanması sonucu ortaya çıkan CO oranı, dizel yakıtın yanması sonucu oluşan CO oranından %50, insan sağlığı için zararlı olan partikül içeriğinden %30, toplam hidrokarbon emisyonundan ise %93 daha azdır (Çizelge 3.3). Bununla birlikte, biodizelin NO_x emisyonu dizel yakıtı göre %13 daha fazla olsa da, emisyon miktarı motorun biodizele uygunluğuna bağlı olarak değişir. Biodizel kükürt içermez, bu sayede NO_x kontrol teknolojileri biodizel yakıtı kullanan sistemlere uygulanabilir. Oysa dizel yakıtı kükürt içerdiği için NO_x kontrol teknolojilerine uygun değildir. Sonuç olarak, biodizel kullanımının ozon tabakasına verdiği olumsuz etkiler, dizel yakıtı nazaran %50 daha azdır. Biodizelin sudaki canlılar üzerinde zehirli etkisi de yoktur. Buna karşılık bir litre ham petrol 1 milyon litre suyun kirlenmesine neden olmaktadır.

Çizelge 3.3 B100 ve B20 kullanıldığında emisyon değerlerinin dizel ile karşılaştırılması

Emisyonlar (%)	B100	B20
Yanmamış hidrokarbonlar	-93	-30
Karbon monoksit	-50	-20
Partikül madde	-30	-22
NO _x	+13	+2
Sülfatlar	-100	-20
PAH	-80	-13
nPAH	-90	-50
Hidrokarbonların ozon tabakasına etkisi	-50	-10

3.4 Ülkemizde Biodizel Üretimi

Biodizel, ülkemiz için baştan keşfedilecek bir yakıt değildir. Yakıt ve otomotiv sektörü biodizeli bilmektedir. Türkiye’de yeni yatırım alanı arayanlar için, finans çevreleri, yabancı yatırımcılar ve çok uluslu şirketlerde de yakın bir ilgi söz konusudur. Ülkemizde 2005 yılında yaklaşık olarak 100 bin ton biodizel üretilmiştir. İstanbul, Bursa, Kocaeli, Ankara, İzmir,

Adana, Mersin, Urfa gibi illerimizde küçük ölçeklerde üretim yapılmaktadır. Aslında üzerinde durulması gereken konu, enerji tarımı programlaması ve standartlara uygun biodizelin ilgili yasa ve yönetmeliklerin gerektirdiği koşullarda akaryakıt çevriminde kullanılmasının sağlanması olmalıdır. Bugün, Almanya, Fransa, Avusturya gibi ülkelerin başarılı uygulamalarının arkasında kanola tarımı yatmaktadır. Ülkemizde ise iç pazarda yağ bulunmadığı için biodizel girişimcileri tarafından tercih edilen tek kaynak “ithal yağ” olmaktadır. Oysa ithal yağ ile biodizel üretimi, biodizelin amacına tamamen ters bir kavramdır. Bu durumun devam etmesi halinde biodizel üretimi, ülkemiz için ekonomik bir katkı oluşturamayacaktır.

Ülkemizin de taraf olduğu AB mevzuatı gereği, dizel yakıtta 2005 yılından itibaren %2’den başlayan ve her yıl artan oranlarda (2010 yılında %5.75, 2012 yılında %18) biodizel katılarak kükürt oranının düşürülmesi planlandığından, biodizel talebinin dizel yakıt talebinin en az %2’si kadar olacağı ve yıllar itibariyle de giderek artacağı söylenebilir. Çizelge 3.4 ve 3.5, arz-talep dengesini göstermektedir.

Çizelge 3.4 Dizel yakıt üretim ve talep verileri (Acaroğlu, 2005)

	2002		2003		2004		Yıllık Artış (%)	
	Miktar	Değer	Miktar	Değer	Miktar	Değer	2001/02	2002/03
Talep	9.407	845.081	10.214	904.091	10.200	933.048	7.0	3.2
Üretim	7.461	753.671	7.811	789.026	8.200	828.320	4.7	5.0

* Miktar bin ton, değerler ise bin YTL olarak verilmiştir.

Çizelge 3.5 Dizel yakıt ithalat ve ihracat verileri (Acaroğlu, 2005)

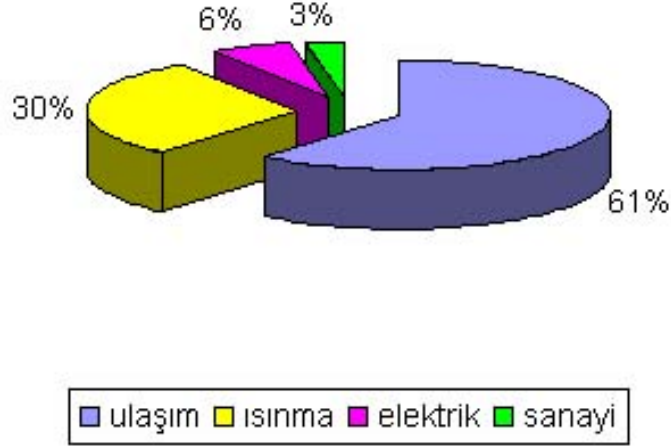
	2002		2003		2004		Yıllık Artış (%)	
	Miktar	Değer	Miktar	Değer	Miktar	Değer	2001/02	2002/03
İhracat	578	15.704	857	23.284	1.300	35.320	48.3	51.7
İthalat	2.524	107.114	3.260	138.349	3.300	140.047	29.2	1.2

* Miktar bin ton, değerler ise bin YTL olarak verilmiştir.

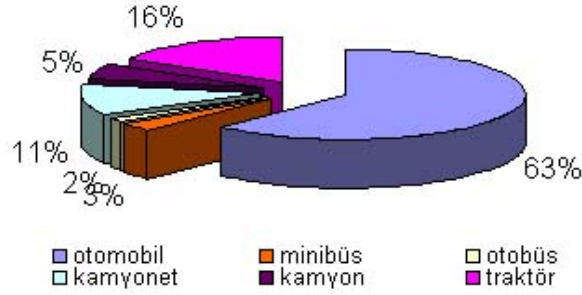
3.4.1 Ülkemizde biodizel kullanım potansiyeli

Petrol tüketimimizin yaklaşık %15'i yerli üretimle sağlanmakla birlikte bu tüketim içindeki en büyük pay %34 değeri ile dizele aittir. Ülkemizde dizel yakıt tüketimin sektörlere göre dağılımı ise Şekil 3.3’de verilmiştir. Buna göre en büyük pay %61 ile ulaştırma sektörüne (bu sektörde de %63 ile otomobillere, Şekil 3.4) ve %30 ise ısınmaya harcanmaktadır.

Ulaştırma Sektörü: “Taşıtlarda Kullanılacak Bioyakıtlar ve Diğer Yenilenebilir Yakıtlar” başlıklı AB yönergesi gereğince alternatif motor yakıtlarının 31 Aralık 2005'ten itibaren en az %2, 31 Aralık 2010 tarihinden sonra ise en az %5.75 oranında pazarda bulunması gerekmektedir. Ülkemizde bu yönergeye en uygun durumda olan biodizel olup dizel ile harmanlanarak kullanılabilir.



Şekil 3.3 Türkiye'nin dizel yakıt tüketiminin sektörlere göre dağılımı [7]



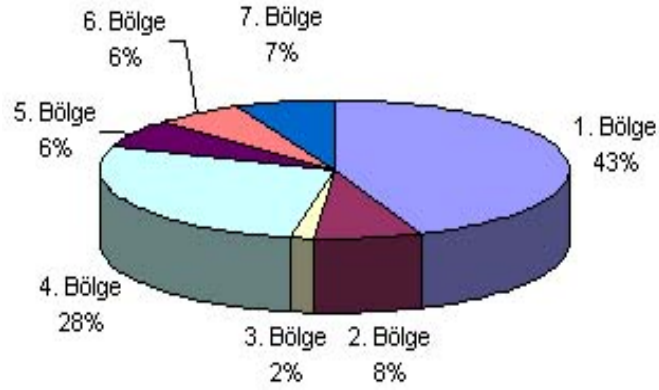
Şekil 3.4 Ulaştırma sektöründeki kara taşıtlarının dağılımı [7]

Bu noktadan bakıldığında biodizelin bu %34'lük kısım içerisinde yer alması üretimini son derece önemli bir noktaya taşımaktadır. Bununla birlikte şu an üretilen biodizeli dizelle harmanlayıp tüketiciye sunacak herhangi bir firma yoktur.

Biodizel üretimi ise ülkemizde OTOBİODİZEL TS EN 14214 ve YAKITBİODİZEL TS EN 14213 olmak üzere iki standart çerçevesinde yapılmaktadır. Üretilen “otobiodizeli” servis araçlarında, kamyonlarda B100 olarak kullanılırken binek otolarındaki kullanımında daha çok bireysel harmanlama tekniklerinin kullanıldığı dikkati çekmektedir. Yakın zamanlarda bazı devlet kuruluşları da biodizeli araçlarında kullanmak üzere araştırmalara başlamıştır. Örneğin, TCDD işletmesinde mevcut Dizel-Elektrik lokomotiflerde B20 kullanımının teknik ve

ekonomik açıdan kazançlı olup olmayacağı hususu pilot olarak seçilen 2. Bölge Müdürlüğü'nde araştırılmaktadır.

Konut Sektörü: Biodizel, fuel oil yakılan kazanlarda da yakıt olarak kullanılabilir. DİE'nin 2004 yılı verilerine göre Türkiye'deki toplam 903 bin adet kaloriferli konuttan (resmi daireler ve okullar hariç) %24.9'u fuel oil ile ısınmaktadır. Bunun yanı sıra konutlarda toplam 144 bin adet elektrik jeneratörü mevcuttur ve jeneratörlerde de biodizel kullanılabilir. Şekil 3.5'de de verilen istatistik bilgilerinin kapsadığı iller göz önüne alındığında bu dağılıma göre biodizel kullanım potansiyeli ve iklim koşulları itibariyle biodizel kullanımına en uygun bölge Marmara Bölgesidir.



Şekil 3.5 Konutlarda tüketilen yakıt miktarının bölgelere göre dağılımı [7]

Sanayi Sektörü: 2002 yılında DİE tarafından imalat sanayinde 500 TEP ve daha yukarısında enerji tüketimine sahip işletmelerde yapılan çalışmaya göre, yaklaşık bin adet sanayi tesisinde toplam 16 MTEP enerji tüketilmiş ve bu enerjinin % 23.4'ü (3.7 MTEP) fuel oil'den karşılanmıştır. Aynı yılda, yine bu tesislerin 132 bin TEP'lik (%0.83) enerjisi dizelden karşılanmıştır [7].

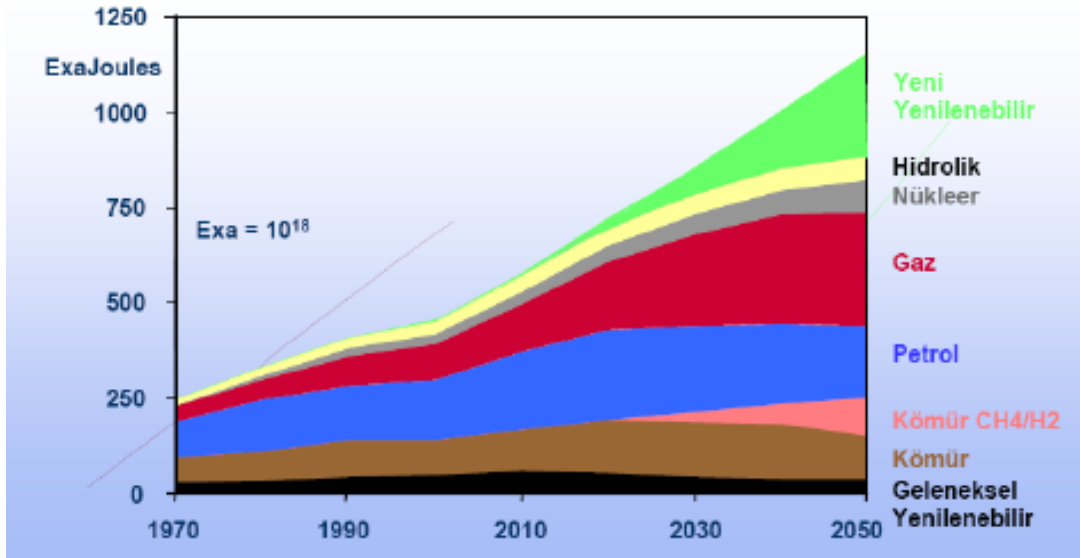
Tarım Birlikleri ve Biodizel Üreticilerinin yoğun çabası sonucunda tarım makinelerinde kullanımı konusu da gündeme gelmiştir. Hatta pek çok üretici, yeni geliştirdiklerini söyledikleri “çağ atlatıcak buluşları”nı tarım sektörünün hizmetine sunmuştur (Şekil 3.6). Bu makineyi alan herkes kendi yağı ile biodizel üreterek traktörlerinde kullanabilecektir.



Şekil 3.6 KOP Alternatif Enerji Sistemleri Ltd. Şti tarafından üretilen “KOP Biodizel” Makinesi, (kapasite 1 ton/gün) [8]

3.5 Dünyada Biodizel Uygulamaları

Dünyada birçok ülke, yeni ve yenilenebilir yakıt üretimini ve kullanımını arttırmaktadır (Şekil 3.7). Özellikle gelişmiş ülkeler enerji politikaları gereği yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanım paylarını artırma çabasında olduğu için teşvik ve destek programları da yasalar çerçevesinde belirlenmektedir.



Şekil 3.7 Dünyada enerji talebi (Acaroğlu, 2005)

İtalya'nın Livorno şehrinde kurulan (80 bin ton/yıl kapasiteli) ve halen dünyada en büyük kapasiteli üretim yapan Fransa'nın Rouen şehrinde kurulan (120 bin ton/yıl kapasiteli) tesislerin yanında Almanya ve İsveç başta olmak üzere Avrupa'nın birçok ülkesinde biodizel

üretim tesisleri kurulmuştur. Çek Cumhuriyeti, oluşturduğu üretim programını bitirerek 16 tesisle dünyada en çok tesise sahip olan ülke konumuna ulaşmıştır. Uluslararası Enerji Ajansı tarafından organize edilen ve “Avusturya Biyoyakıtlar Enstitüsü” tarafından bitirilen 1998 tarihli raporda, dünyada 21 ülkenin biodizel üretimi yaptığı belirlenmiştir. Biodizel endüstrisinin oluşmasını sağlayan Avrupa ülkelerinin yanı sıra son yıllarda ABD’de de büyük gelişmeler olmaktadır. Griffin Industries firması tarafından Kentucky’de kurulan ve farklı yağ kaynakları kullanan modern tesis, bu oluşumda önemli bir yere sahiptir. 1999 yılı sonrasında Avrupa Komisyonu’nun endüstriyel tarım ürünlerinin ekiminde yağlı tohumların payını %10 arttırması biodizel üreticileri için ışık olmuştur. Bu yeniliğin bir sonucu da Almanya’da gözlenmektedir. Daha önce 90 bin ton/yıl olan biodizel üretimi bu karar sonucunda, çoğunluğu Doğu Almanya’da olmak üzere 2003 yılı sonunda bir milyon ton/yıl değerine ulaşmıştır.

AB ülkelerinde biodizel kullanımı:

AB’de 2003 yılından bu yana biyoyakıtlar ve biodizel kullanımı için pek çok özendirici ve teşvik edici çalışmalar yapılmış ve Şubat 2006’da Komisyon tarafından biyoyakıtlarla ilgili 3 ana strateji hayata geçirilmiştir. Buna göre;

- biyoyakıtların daha fazla teşvik edilmesi ve pozitif çevresel etkinin temin edilmesi,
- hammadde maliyetinin rekabet edilebilir bir seviyeye getirilmesi, 2. kuşak biyoyakıtların AR-GE çalışmalarının ve pazara girmelerinin desteklenmesi,
- biyoyakıt hammaddesi ve biyoyakıtlarla ilgili gelişmekte olan ülkelerdeki fırsatların araştırılması,

öncelikli olacaktır (Çizelge 3.6).

Çizelge 3.6 AB Biyoyakıt kullanım hedefleri [9]

yıl	2007	2010	2020	2030
oran	%5	%7.75	%20	%30

Bu çerçevede biyoyakıtlar ve biodizel sürekli desteklenmiş, kapalı su havzalarında, orman arazilerinde, gıda işletmelerinde, maden ocaklarında, karbon dioksit emisyonları yüksek kentlerde toplu taşımacılıkta zorunlu kullanımlar getirilmiştir. Üye ülkelerden ilerleme

raporlarında ulusal hedeflerini belirlemeleri istenmiştir. AB’de biyoyakıtlar enerji güvenliği, tarımsal kalkınma ve küresel ısınmayla mücadele açısından büyük önem taşımaktadır. Enerji politikalarında vergilendirmede ise “kirleten öder” kriterini kullanmaktadırlar.

Uygulanan teşvikler ise ülkeler bazında değişiklik göstermektedir. Buna göre ;

Almanya: AB’de ve dünyada biyoyakıtlar ve biodizel konusunda Almanya bir öncüdür. Çünkü bu yakıtlar “Yenilenebilir Enerji Kaynaklarına Öncelik Tanıma Yasası” kapsamı içinde değerlendirilmektedir. 2007’den itibaren biyoyakıtlara kademeli vergi uygulamasına başlanılmış ancak biodizelin çiftçi yakıtı olarak kullanımında vergi istisnası getirilerek enerji tarımı desteklenmiştir.

Fransa: Yıllık üretim 450 bin ton olup, %5 harmanlama vergiden muaftır. Peugeot, Citroen, Renault gibi otomobil firmaları yanı sıra TOTAL gibi petrol şirketlerinin desteklediği projelerle üretim arttırılmaya çalışılmaktadır.

İtalya: 100 binden fazla nüfuslu yerleşim alanlarında belediye araçlarında kullanımı teşvik ederek başlattığı projeyi başarıyla devam ettirmekte ve özellikle biodizeli konut ısınması amacıyla desteklemektedir.

İspanya: Vergi teşvikinin yanı sıra özellikle ayçiçek yağı kullanımını teşvik etmek için AB standardı dışına çıkmıştır. Tüm itirazlara rağmen iyot sayısını 140 tutarak kendi standardını uygulamaya devam etmektedir.

İngiltere: Bölgesel uygulama yapmakta olup bazı bölgelerdeki biodizel kullanımını vergiden muaf tutmuştur.

Diğer ülkeler: Belçika %100 kullanıma izin verirken, Çek Cumhuriyeti atağa geçmiş, Finlandiya 0.025 €/L teşvik vermiş, Yunanistan biodizelden vergi almayacağını ve teşviklere devam edeceğini yasayla ilan ederek güvenilirliği sağlamış ve yatırımları teşvik ederken, bir taraftan da kullanımı yaygınlaştırmak için ithalatı serbest bırakmıştır.

Şekil 3.8 Avrupa’daki en büyük biodizel üreticisi firmaları, Şekil 3.9 üretim potansiyelini ve Çizelge 3.7 ise biodizelin dizel ile harmanlanmasına yönelik planlamayı göstermektedir.



**Fox-Petroli – İtalya
(120 bin ton)**



**Diester / Grand Couronne – Fransa
(250 bin ton)**



**Energea – Avusturya
(40 bin ton)**



**MUW Bitterfeld – Almanya
(150 bin ton)**

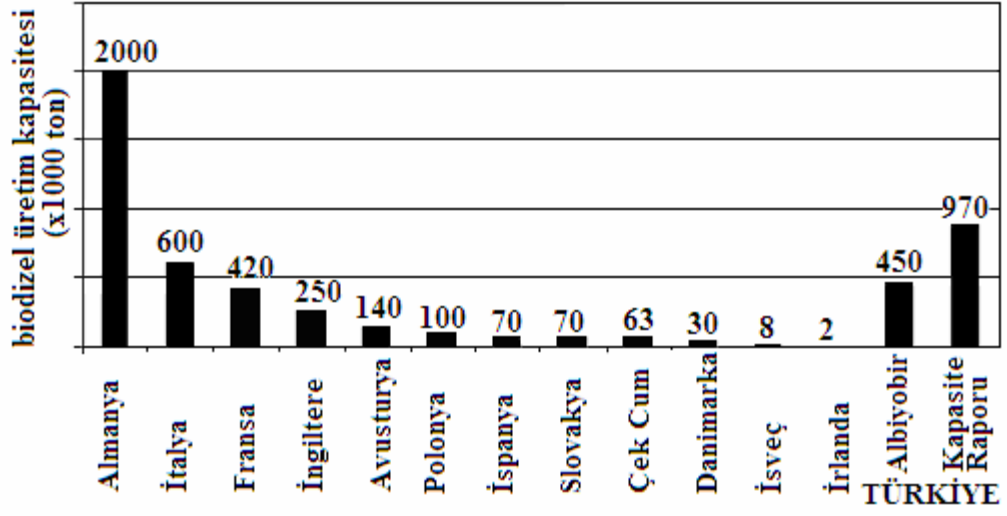
Şekil 3.8 Avrupa'daki en büyük biodizel üreticisi firmalar (Acaroğlu, 2005)

Çizelge 3.7 AB'de yıllara göre öngörülen biodizeli dizelle harmanlama yüzdesi [9]

Yıllar	2005	2006	2007	2008	2009	2010
Harman oranı (%)	2	2.75	3.5	4.25	5	5.75

ABD'de biodizel kullanımı :

“Enerji Arzında Güvenliği Ulusal Güvenliğin Unsuru” olarak gören ve “25x25” sloganıyla 2025 yılında toplam enerji tüketiminin %25’ini yenilebilir enerji kaynaklarından karşılamayı hedefleyen ve bu yönde projeler geliştiren ABD, biodizel konusunda da kendi ulusal sistemini kurmuştur. Öncelikle, ulusal bitkisel yağı olan, soya yağına göre uygulanabilir ASTM-6751 standardını belirlemiştir. Bu standartların yaygınlaşması ve biodizel üreticilerinin adaptasyonu için 10 yıllık bir geçiş süreci koymuştur. Ayrıca, B5 kullanımına izin vermiş, özellikle çiftçilere boyalı biodizel vermek suretiyle vergiden muaf tutmuş ve böylelikle biodizelin B100 kullanımını sağlamıştır.



Şekil 3.9 AB ülkeleri biodizel üretim kapasiteleri (Acaroğlu, 2005)

4. BİODİZEL ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Biodizel üretimi konusunda ülkelerin sahip oldukları alt yapıya ve hammadde kaynağına bağlı olarak literatürde adı geçen mikroemülsiyon, piroliz, esterleştirme, hidroliz vb. birçok yöntem denenmiş olsa da dünya çapında ticari olarak kabul görmüş tek yöntem; transesterifikasyondur. Son yıllarda üzerinde en çok durulan araştırma konuları arasında ise tetrahidrofuran (THF) veya katı katalizörlerin kullanıldığı ve katalizörsüz ortamda gerçekleştirilen reaksiyonlar yer almaktadır. Bu nedenle bu bölümde daha çok transesterifikasyon yöntemi ve henüz araştırma safhasında olan süperkritik alkol ortamındaki sonuçlar üzerinde durulacaktır.

4.1 Transesterifikasyon

Bitkisel ve hayvansal yağların biodizele dönüştürülmesinde en çok tercih edilen ve ticari olarak kullanılan yöntem transesterifikasyondur. Bitkisel yağların transesterifikasyonu, bir trigliseridin küçük molekül ağırlıklı bir alkolle katalizör ortamında gliserin ve yağ asidi esteri oluşturmak üzere reaksiyona girmesinden oluşur.

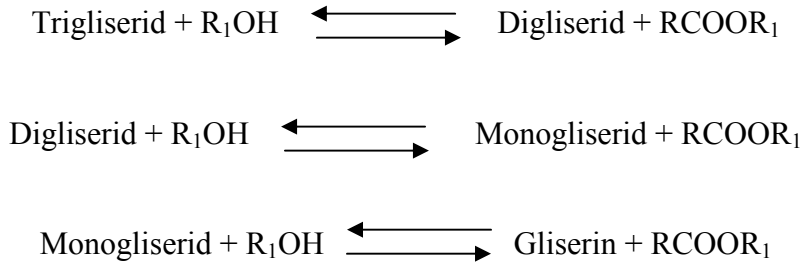
Bitkisel yağ olarak genellikle kanola, ayçiçek, soya ve kullanılmış kızartma yağları kullanılırken alkol olarak metanol, katalizör olarak ise daha çok alkali tipte olanlar tercih edilmektedir. Elde edilen ürünlerin miktarı ve özellikleri büyük ölçüde kullanılan katalizöre ve geçirdiği aşamalara bağlı olsa da transesterifikasyon, pek çok parametrenin bir arada kontrol edilmesini gerektiren bir yöntemdir (Prasad ve Srivastava, 1999). Bunlar;

- Reaksiyon sıcaklığı,
- Alkol cinsi ve alkol/yağ molar oranı,
- Katalizör cinsi ve konsantrasyonu,
- Karıştırma etkinliği,
- Reaktanların saflığı,
- Reaksiyon süresi,

olarak sayılabilir. Bu parametreler; yöntemi son derece karmaşık bir hale getirmekte, süreci yavaşlatmakta ve saflaştırma adımları için çok fazla zaman harcanmasına neden olmaktadır. Yine de, transesterifikasyon, ticari olarak en çok tercih edilen biodizel üretim teknolojisi olma özelliğini korumaktadır.

Transesterifikasyon aslında bir denge reaksiyonudur ve bu yüzden estere dönüşümü arttırmak çoğu zaman alkol fazlası kullanımı ile mümkün olmaktadır. Bu nedendir ki reaksiyon

stokiometrisi 3/1 oranını içerse de (Şekil 4.1) pratikte alkol/yağ molar oranı 6/1 olarak kullanılmaktadır.



Şekil 4.1 Reaksiyon mekanizmasının ilerleyişi (Prasad ve Srivastava,1999)

Reaksiyonda, ana ürün, kullanılan alkole bağlı olarak “metil” ya da “etil” ester olarak adlandırılırken oluşan yan ürün ise “gliserin”dir. Reaksiyon koşullarına bağlı olarak ortamda ayrıca di- ve mono- gliseridler, reaksiyona girmemiş reaktanlar, FFA’ler de bulunur, bunların toplam yüzdesi estere dönüşüm hakkında bilgi verir.

Hammaddenin özelliklerine bağlı olarak katalizör cinsinin ve miktarının seçimi, transesterifikasyonda estere dönüşüm yüzdesini arttıran en önemli parametrelerden biridir. Örneğin, rafine bir yağ ile çalışılması durumunda, bazik katalizör kullanımı reaksiyonun daha düşük sıcaklıkta gerçekleşmesine ve daha az yan reaksiyon oluşumuna neden olur. Ayrıca reaksiyonun daha kısa sürede gerçekleşmesi ve yüksek oranda (%99) ürün elde edilmesi nedeniyle de ekonomik bir çözüm sunar. Reaksiyonda en çok kullanılan bazik katalizörler NaOH, KOH ve sodyum metilatdır. NaOH’in veya KOH’in metanoldeki çözeltisi reaksiyonu çok iyi katalizlediği için reaksiyonda oluşan su, transesterifikasyon sırasında olumsuz bir etki yapmaz, fakat ortamdaki su miktarının artması yağın içerdiği FFA miktarının yüksek olması durumunda sabunlaşma reaksiyonunu hakim hale getirir. Bununla birlikte, reaksiyon hızında azalma ve yetersiz esterleşme olur. Bunun sonucunda, ortamda oluşacak olan mono- ve digliseridler kuvvetli emülsiyon oluşmasına neden olurlar ve safsızlıkların yıkanarak uzaklaştırılması zorlaşır. Sonuçta, ürün kalitesi ve verimi olumsuz etkilenir. Sodyum metilat ise NaOH’in etkilendiğinden daha fazla oranda nem içeriği ile baş edebilme özelliğine sahiptir.

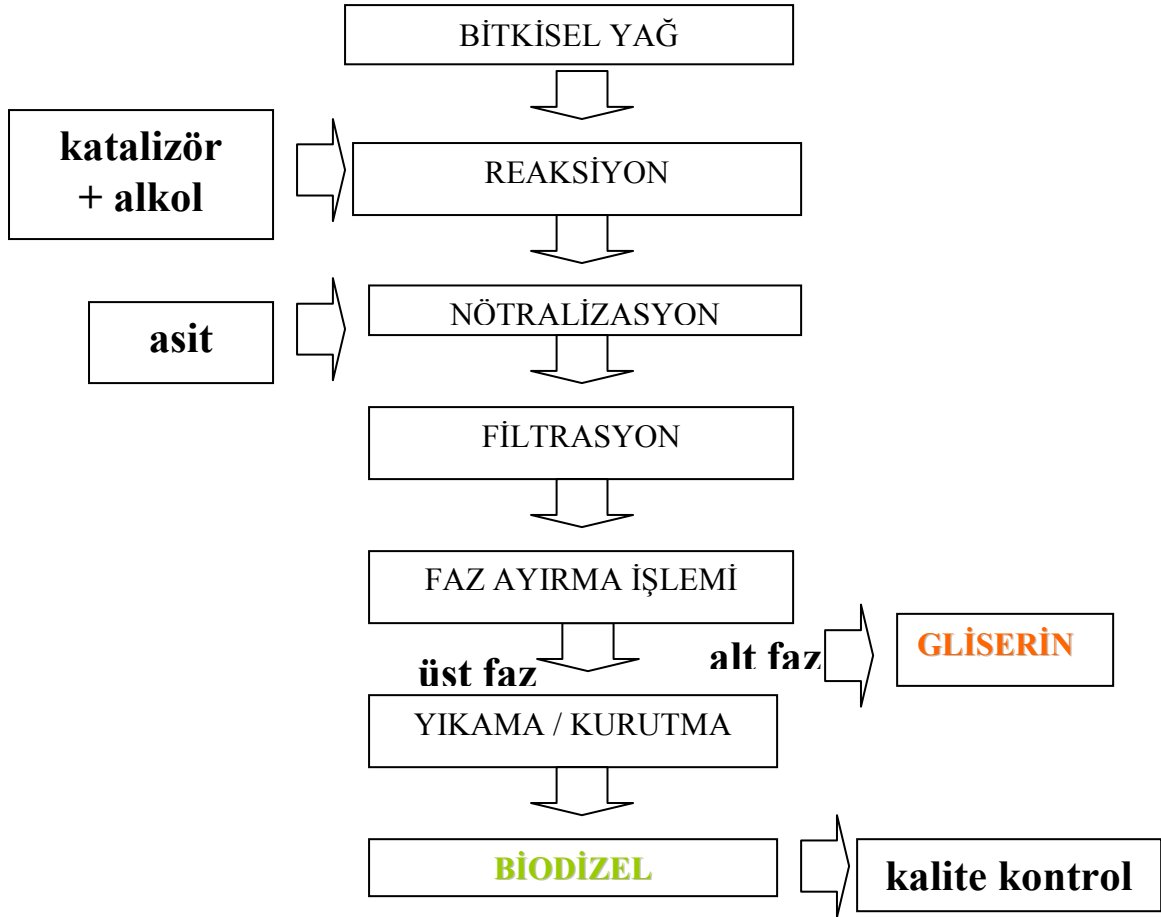
Asidik katalizörler ise hammaddenin rafine değil FFA içeriği yüksek (atık yağ, hayvansal yağlar, rafinasyon yan ürünleri, vb.) yağ olması durumunda daha çok tercih edilir. Diğer taraftan, transesterifikasyon reaksiyonunun yüksek enerji gerektirmesi, daha yavaş gerçekleşmesi ve asit katalizörlerin özelliğine bağlı olarak sonuçta korozyonun kaçınılmaz olması, bu katalizörlerin kullanım alanını kısıtlamaktadır.

4.1.1 Transesterifikasyon yönteminin aşamaları

Klasik bir biodizel üretim tesisinde izlenen transesterifikasyon akış şeması (Şekil 4.2) aşağıda anlatıldığı gibidir:

- ❑ **Alkol ve katalizörün karıştırılması:** Katalizör (NaOH, sodyum metilat vb.) standart bir karıştırıcı kullanılarak alkol (metanol, etanol vb.) içerisinde çözülür.
- ❑ **Reaksiyon:** Kapalı reaksiyon kabına bitkisel veya hayvansal yağ doldurulur üzerine alkol/katalizör karışımı ilave edilir. Reaktanlar, seçilen sabit sıcaklıkta (genellikle alkolün kaynama noktasına yakın bir sıcaklıkta) karıştırılır. Önerilen reaksiyon süresi 1-2 saat arasında değişmekte olup reaksiyonun ilerleyişi alınan örneklerle takip edilir.
- ❑ **Faz ayırma:** Reaksiyon tamamlandıktan sonra ana ürün ve yan ürünün (biodizel ve gliserin) birbirinden ayrılmasını sağlamak için karışım separatöre alınır. Gerek görülürse reaksiyon karışımı bu basamakta nötrale edilir. Gliserin fazının yoğunluğu, biodizel fazınınkinden çok daha fazla olduğu için bu iki faz yoğunluk farkına dayalı olarak kolaylıkla ayrılır ve gliserin fazı çöktürme kabının altından alınır. Bazı işletmelerde bu iki fazın birbirinden daha hızlı ayrılması santrifüj separatörlerle sağlanır.
- ❑ **Alkolün uzaklaştırılması:** Gliserin ve biodizel fazları ayrıldıktan sonra her bir fazdaki fazla alkol, flaş buharlaştırma veya destilasyon yöntemiyle uzaklaştırılır. Bazı uygulamalarda, önce fazla alkolün uzaklaştırıldığı daha sonra reaksiyon karışımının nötrale edildiği ve gliserin ile ester fazlarının ayrıldığı gözlenir.
- ❑ **Gliserin nötralizasyonu:** Gliserin fazı; reaksiyona girmemiş katalizör ile nötralizasyon sonucu oluşmuş yan ürünleri içerir. Bu nedenle ya ham gliserin (%60 saflıkta) olarak depolanmak üzere depoya gönderilir (kızıl kahve renkli) ya da bir dizi iyileştirme işleminden geçirilerek %80-88 saflıkta piyasaya sunulur. Daha karmaşık saflaştırma işlemlerinden geçirildiğinde ise kozmetik ve ilaç sektöründe kullanılabilecek kıvama (>%90 saflıkta ve şeffaf renkte) gelmiş olur [7].
- ❑ **Ester fazının temizlenmesi:** Gliserinden ayrıldıktan sonra üst faz; reaksiyona girmemiş katalizör ve metanol ile nötralizasyon ürünlerini içerir. Klasik sistemlerde, biodizel, yaklaşık 3 misli ılık su kullanılarak yıkanır ve kurutulduktan sonra depolanır. Modern tesislerde ise magnezyum silikat içeren adsorbanlarla, örneğin magnesol, kuru yıkama yapılmaktadır. Bu, suyla yıkama sisteminin getirdiği olumsuzlukları ortadan kaldırmakta ve atık su probleminde de kesin çözüm sağlamaktadır. Sonuç olarak, su ile yıkama sistemi, biodizel içindeki suda çözünen safsızlıkları üründen uzaklaştırırsa da suda çözünmeyen

safsızlıkların giderilmesinde etkili olamamaktadır. Diğer taraftan, kuru yıkama hem yağdan kaynaklanan rengin açılmasına yardım ederek son ürünün rengini iyileştirmekte hem de biodizelin oksidasyon kararlılığını arttırmaktadır (Şekil 4.3).



Şekil 4.2 Transesterifikasyon yöntemiyle biodizel üretim şeması



a) PuroBio PD206 kullanımı



b) Magnesol kullanımının ardından filtrede kalan biodizele ait safsızlıklar



c) Magnesol ve su ile yıkama yapılmış biodizel numuneleri arasındaki farklılık

Şekil 4.3 Ester fazının temizlenmesi [10]

4.2 Süperkritik Alkol Ortamında Biodizel Üretimi

Transesterifikasyon yöntemi reaksiyon aşaması, Şekil 4.2'den de takip edileceği üzere, reaksiyona girmemiş reaktanların geri kazanımı, esterin saflaştırılması, gliserinin ve katalizörün ayrılması gibi yüksek işletme maliyeti ve enerji tüketimine sebep olan aşamaları içerir. Ayrıca, yüksek FFA'den dolayı sabunlaşan ürünlerin de ayrılması gerekir. Bazı katalizör kullanımı ise hammaddenin FFA değerinin %3'ü aşmaması ile sınırlanmaktadır (Kusdiana ve Saka, 2004).

Su içeriği, FFA'den daha da olumsuz etki yarattığı için hammaddenin su içermesi istenmez. Suyun varlığı, hem katalizörün tükenmesine hem de katalizör etkinliğinin düşmesine neden olur. Bu problemler, atık veya ham bitkisel yağlardan ticari transesterifikasyonla verimli bir şekilde biodizel üretilmesine izin vermez. Oysa süperkritik alkol ortamında ister atık isterse rafine yağ olsun etkin bir şekilde biodizel üretilebilir. Transesterifikasyonda gözlenen başka bir problem ise reaksiyonun başlangıcında alkol ve yağ karışımının iki faz oluşturması, buna bağlı olarak da kuvvetli karıştırmaya ihtiyaç duyulmasıdır (Kusdiana ve Saka, 2004). Süperkritik ortamda ise reaktanlar tek faz halinde bulunur ve karıştırmaya gerek yoktur. Ayrıca, süperkritik akışkanlar (SCF) çevre dostu ve ekonomiktir. İlk yatırım maliyetinin fazla olmasına rağmen işletme maliyeti düşüktür. Klasik proseslere göre reaksiyon son derece hızlı (dakika bazında) gerçekleşir. Reaksiyona girmeyenler, reaksiyon ortamından kolaylıkla uzaklaştırılabilir. Süperkritik alkol ortamında biodizel üretiminde katalizör kullanımına gerek olmaması, katalizörün (m)etil esterlerden ayrılması ve sabunlaşan ürünlerin uzaklaştırılması vb. kademelerin de ortadan kalkmasını sağlar, bu da üretimde zaman ve maliyet açısından tasarruf demektir (Kusdiana ve Saka, 2001; 2004; Warabi vd., 2004).

SCF ile muamelenin temel fikri, basınç ve sıcaklığın, akışkanın dielektrik sabiti, viskozite, spesifik gravite ve polarite gibi termofiziksel özellikleri üzerindeki etkisine dayanır. Örneğin, basınç artırılarak iyonik ürün miktarı artırılabilir. Süperkritik metanolla muamelede dielektrik sabiti değişerek yağinkine yaklaşır ve bu da homojen bir karışıma izin verir (Kusdiana ve Saka, 2004). Çizelge 4.1’de metanolün bazı fizikokimyasal özellikleri normal ve süperkritik şartlarda verilmiştir.

Çizelge 4.1 Normal ve süperkritik koşullarda metanole ait bazı fizikokimyasal özellikler (Kusdiana ve Saka, 2004)

Özellikler	n.ş.a (1 atm., 25 °C)	Süperkritik koşullar (250°C ve 20MPa)
Spesifik gravite, kg/L	0.7915	0.2720
Dielektrik sabiti	32.6	7.2
Viskozite, Pa.s	5.4×10^{-4}	0.58×10^{-4}
Hidrojen bağı sayısı	1.93	<0.7
Çözünürlük parametresi, (MPa) ^{1/2}	7.1	4.1

Süperkritik metanol ortamında bitkisel yağlardan biodizel üretimine ait reaksiyon mekanizması ise Kramer ve Vogel’in geliştirdiği şekliyle açıklanabilir (Kusdiana ve Saka, 2004). Buna göre, yüksek basınç nedeniyle alkol molekülü doğrudan trigliserid molekülünün karbonil atomuna yönelir bu arada süperkritik şartlar gereğince basınç ve sıcaklığa bağlı olarak hidrojen bağı oldukça zayıflar, bu da metanolün serbest bir monomer gibi hareket edebilmesine olanak sağlar. Transesterifikasyon reaksiyonu bir metoksit değişimi ile tamamlanır. Yağ asidinin metil esteri ve digliserid oluşur. Benzer yolla digliseritten metil ester ve monogliserid, monogliseritten metil ester ve gliserin oluşur. SCF’nin adı geçen bu avantajları, süperkritik alkol ortamında biodizel üretimi konusunda çalışmaların artmasına neden olmuştur fakat kullanılan sistemler benzerlik arz etmekte olup kesikli tiptedir.

4.2.1 Süperkritik alkol ortamında reaksiyon parametreleri

Süperkritik alkol ortamında biodizel üretimini etkileyen parametreler şunlardır:

- **Alkol/yağ molar oranı:** Alkol/yağ molar oranı (m)etil ester dönüşümünü etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Reaksiyon stokiometrisi 1 molekül trigliseride karşılık 3 molekül alkol gerektirir. Molar oranın etkisi, Kusdiana ve Saka (2001) tarafından 350°C’de, 3.5-42 aralığında yapılan deneylerle incelenmiştir. Artan alkol oranı ile birlikte (m)etil ester dönüşümü artmaktadır. Örneğin, süperkritik metanol ortamında 350°C’de

molar oran 42 iken en yüksek metil ester dönüşümü (%95) elde edilmiştir. 6 ve daha düşük oranlarda çalışıldığında ise reaksiyon tamamlanmamıştır ve dönüşümün %80 ve altında olduğu görülmüştür. Bu veriler artan metanol oranıyla beraber muhtemel olarak alkol-yağ temas yüzeyinin artması sonucu, transesterifikasyonun daha iyi gerçekleştiğinin bir göstergesidir.

Denge reaksiyonunu, ürünlerden yana yönlendirmek için her zaman alkol fazlası ile çalışılır. Molar oran >24 için alkol oranının artması kritik basıncı artırır, dönüşüm ise düşer (Madras vd., 2004). Bu nedenle, ikincil çözücü kullanımı tercih edilebilir. Örneğin, 280°C de, CO₂'in ikincil çözücü olarak kullanıldığı deneylerde, CO₂/metanol oranı 0.1 iken, 6-42 arasında değişen metanol/yağ oranlarında optimum değer 24 olduğu görülmüş ve %98'lik dönüşüm değerine ulaşılmıştır (Han vd., 2005). Oysa transesterifikasyonda 4.05'den düşük molar oranlar için reaksiyon verimi düşüktür ve 5.67 den fazla molar oranlarda çalışıldığında ise gliserini ayırmanın zorlaştığı belirtilmiştir, ancak molar oran 6 olduğunda %98 dönüşüm elde edilebilmektedir. Diğer taraftan, hammaddenin FFA içeriği fazla ise süperkritik ortamda molar oranı 45'e kadar çıkartmak gerekebilir (Kusdiana ve Saka, 2001).

- **Reaksiyon sıcaklığı:** Molar oran sabit ve 42 iken, sıcaklığın dönüşüme etkisi Kusdiana ve Saka (2001) tarafından incelenmiştir. 200 ve 230°C, metanolün kritik sıcaklığının altında olduğu için dönüşüm oldukça düşüktür. 300°C'de dönüşüm 240 s'de %80'e çıkarken en yüksek dönüşüm aynı sürede, 350°C'de elde edilmiştir ve %95'dir. 400°C'nin üzerine çıkıldığında ise ısıl bozunma gerçekleşir.

200 ve 310°C arasında metanol/yağ oranı 24 ve CO₂/metanol oranı 0.1 iken yapılan deneylerde 200 ve 230°C'de metanolün kritik sıcaklığının altında olunmasına bağlı olarak dönüşümün düşük olduğu 260°C'de dönüşümün %70'e, 280°C'de ise %98'e ulaştığı gözlenmiştir. 300°C'ye çıkılması ise reaksiyon süresini oldukça kısaltmaktadır (Han vd., 2005).

- **Su içeriğinin etkisi:** Süperkritik metanolla trigliseridlerin metil esterlere dönüşümü su varlığında da başarıyla gerçekleştirilebilir. Kolza yağı ile %50'ye kadar su içeriğinde yapılan denemelerde; artan su miktarının metil ester dönüşümünü çok fazla etkilemediği görülmüştür. Ancak reaksiyon süresi kritik bir parametredir. Reaksiyon süresi, kritik süreden daha uzun tutulduğunda metil esterlerin hidrolizi söz konusu olur.

Trigliseridler, apolar bileşenler iken FFA'ler hafifçe polar ve asidik olan bileşenlerdir. Bu doğal farklılıktan dolayı, su içeriğinin oleik asitin metil esterifikasyonuna etkisi, 350°C, 43 MPa, molar oran 42 ve reaksiyon süresi 4 dakika için, ayrıca incelenmiştir ve diğer yöntemlerle karşılaştırılmıştır. Alkali katalizör ortamında herhangi bir miktar su içeriği söz konusu olduğunda metil ester üretilemez çünkü artan su miktarı, oleik asidin reaksiyon sonunda bozulmadan kalmasını sağlar bu da, suyun katalizörü tüketmesine bağlı olarak reaksiyonun gerçekleşmediğini gösterir. Diğer yandan, oleik asidin süperkritik metanolle farklı miktar su içeriği ile yapılan denemelerinde artan su miktarı ile metil oleat dönüşümünün düştüğü görülmüştür. Metil oleatın ilerleyen reaksiyon süresinde ve yüksek sıcaklıkta oleik aside hidrolizi bu duruma gösterilebilecek olası bir sebeptir. Bu da süperkritik ortamda metanolün asit katalizör gibi davrandığına yönelik görüşü destekler. Her ne kadar süperkritik metanol ortamında yağ asidinden (oleik asit) metil estere dönüşümün, su içeriği arttıkça azaldığı görülmüşse de süperkritik alkol yöntemi suya daha fazla tolerans gösterir. Asit katalizörlü transesterifikasyonda reaksiyon sistemine %5 su eklendiğinde trigliseridlerin metil estere dönüşümü %6 düşerken süperkritik metanol yönteminde eklenen suyun miktarının dönüşüm oranına kayda değer bir etkisi olmadığı görülmüştür. Su içeriğinin %5 olması durumunda bile tam dönüşüm elde edilmektedir (Kusdiana ve Saka, 2004).

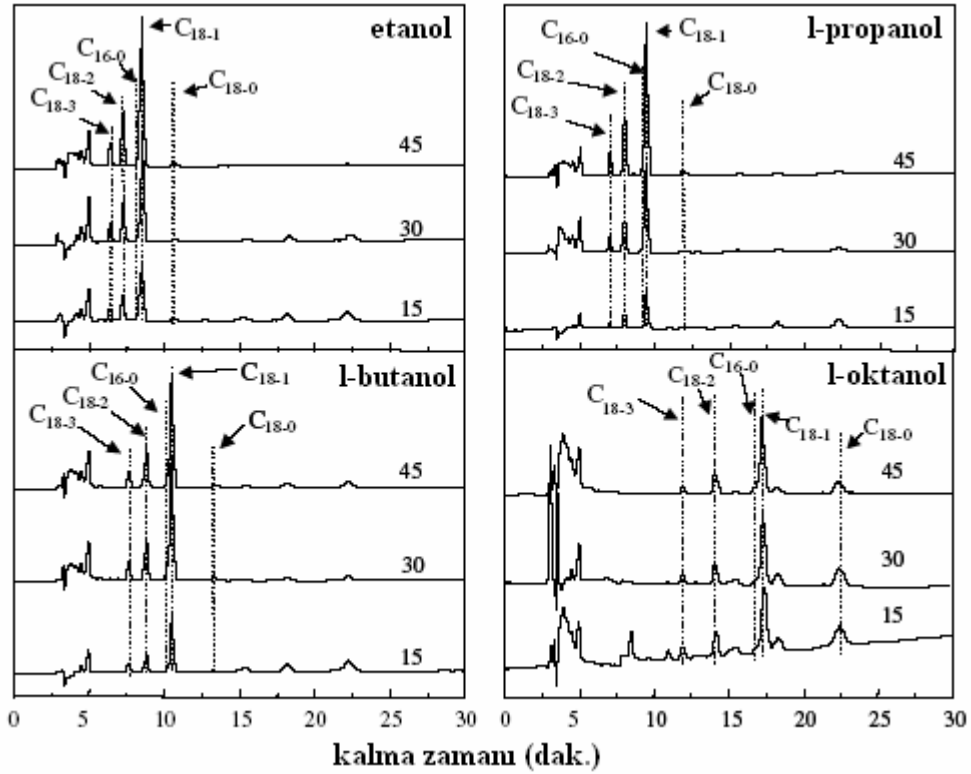
- **FFA etkisi:** Süperkritik metanol ve kanola yağı ile yapılan deneylerde artan oleik asit içeriğine karşılık neredeyse sabit dönüşüm elde edilmiştir. Aslında dönüşüm, kanola yağındaki oleik asit miktarının artmasıyla hafifçe artar (Kusdiana ve Saka, 2004). Çizelge 4.2'de süperkritik metanol ve diğer yöntemlerde elde edilen dönüşüm oranları karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Çizelge 4.2 Süperkritik metanol, alkali ve asit katalizör ortamında üretilen metil ester dönüşümlerinin karşılaştırılması (Kusdiana ve Saka, 2004)

Bitkisel yağ cinsi	FFA içeriği (%ağ.)	Su içeriği (%ağ.)	Metil ester dönüşümü (%ağ.)		
			Alkali katalizör	Asit Katalizör	Süperkritik metanol
Kolza yağı	2.0	0.02	97.0	98.4	98.5
Hurma yağı	5.3	2.1	94.4	97.8	98.9
Atık kızartma yağı	5.6	0.2	94.1	97.8	96.9
Atık hurma	>20.0	>61.0	Reaksiyon	Reaksiyon	95.8

yağı			yok	yok	
------	--	--	-----	-----	--

- **Alkol cinsi:** Ticari yöntemde kullanılan alkol, metanoldür. Warabi vd., (2004), metanol, etanol, 1-propanol, 1-bütanol, 1-oktanol ile yaptıkları deneylerde kısa zincirli alkollerle daha yüksek dönüşüm elde etmişlerdir (Şekil 4.4).



Şekil 4.4 Alkol cinsinin etkisi (Warabi vd., 2004)

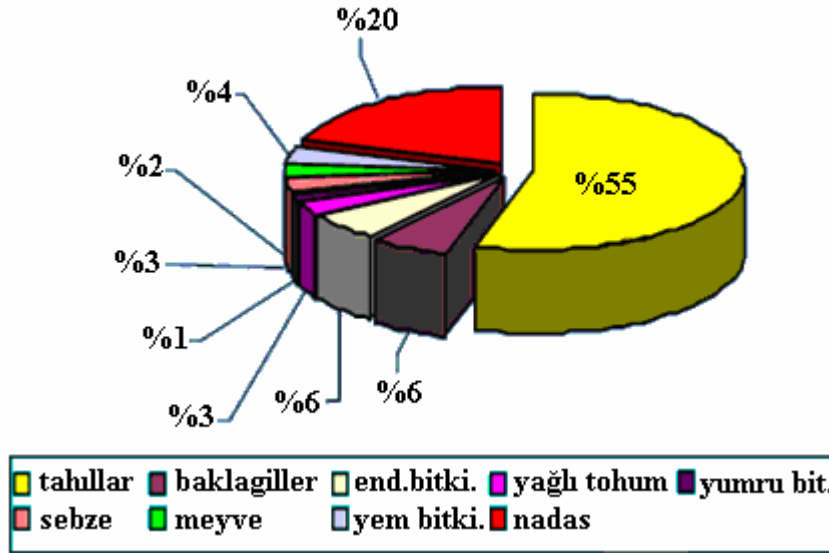
Saka ve Kusdiana (2001) çalışmalarında metanolü tercih ederken Madras vd., (2004), etanol ve metanol ile yaptıkları karşılaştırmalı denemelerde ise etanolün daha iyi sonuç verdiğini görmüşlerdir. Etanolla daha yüksek dönüşüm elde edilmesi, yağın etanol içindeki çözünürlüğü ile ilgili olarak açıklanabilir. Çünkü süperkritik şartlarda alkol ve yağ tek faz halindedir. Çözünürlük parametresi, kohesiv enerji yoğunluğunun karekökü olarak tanımlanır ve etanolün çözünürlük parametresinin, metanolün çözünürlük parametresinden daha düşük olduğu (yani yağınkine daha yakın olduğu) gözlenir. Bu özellik de etanolün metanolden daha yüksek dönüşüm vermesinin nedenidir.

- **Reaksiyon süresi:** Asit katalizörlü transesterifikasyonda metil esterlerin oluşumu dönüşüme bağlı olarak 1-45 saat arasında değişir. Bu süre uygun sıcaklık ve basınçta 1-8 saate kadar çekilebilir. Süperkritik ortamda ise reaksiyon süresi dakikalar bazındadır. Toplam metil ester dönüşümü %97 olmak üzere, 350°C'de, yalnızca 240 s'de elde edilmiştir (Kusdiana ve Saka, 2001).
- **İkincil çözücü etkisi:** Süperkritik şartları ve molar oranı azaltmak amacıyla karbon dioksit ve propan gibi ikincil çözücüler kullanılabilir. Cao vd., (2005), yaptıkları çalışmada propanın reaksiyon sıcaklığını ve basıncını düşürdüğünü görmüşler ve propan/alkol oranı 0.05 iken, 280°C'de %98 dönüşüm elde etmişlerdir. Süperkritik CO₂ yağ için iyi bir çözücü olduğundan reaksiyon karışımını daha düşük sıcaklıklarda tek faz halinde tutmaya yardımcı olur. Metanol-CO₂ ikili sisteminin kritik noktası, artan CO₂ miktarı ile düşer. Dolayısıyla ikincil çözücü olarak kullanıldığında alkol/yağ oranını düşürür ancak reaksiyon sıcaklığını sürekli olarak düşüremez. Molar oran düşük olduğunda ise artan CO₂ miktarı, optimum reaksiyon sıcaklığını oldukça düşürür fakat belli bir değerden sonra optimum reaksiyon sıcaklığı sabit kalır (Han vd., 2005).

5. BİTKİSEL YAĞ RAFİNASYON ATIKLARINDAN BİODİZEL ÜRETİMİ

5.1 Ülkemizdeki Bitkisel Yağ ve Rafinasyon Atığı Potansiyeli

Ülkemizde yağlı tohum üretimi, yıldan yıla gerek iklim koşullarına gerekse hükümetlerin yaklaşımlarına göre değişen yağlı tohum politikalarının uygulanmasına bağlı olarak önemli ölçüde farklılık göstermektedir (Tosun, 2003). Bununla birlikte, bitkisel yağ potansiyelinin ortalama ne kadar olduğu hakkında bilgi sahibi olmak, oluşan rafinasyon atıklarının da miktarını kestirmek açısından önem taşımaktadır. Şekil 5.1, ülkemizin tarım alanı dağılımında yağlı tohumların ne kadar geniş yer tuttuğunu, Çizelge 5.1'e ait veriler ise rafinasyon teknolojimizin eski olmasına bağlı olarak rafinasyon atığı açısından da yüksek potansiyele sahip olacağımızı göstermektedir.



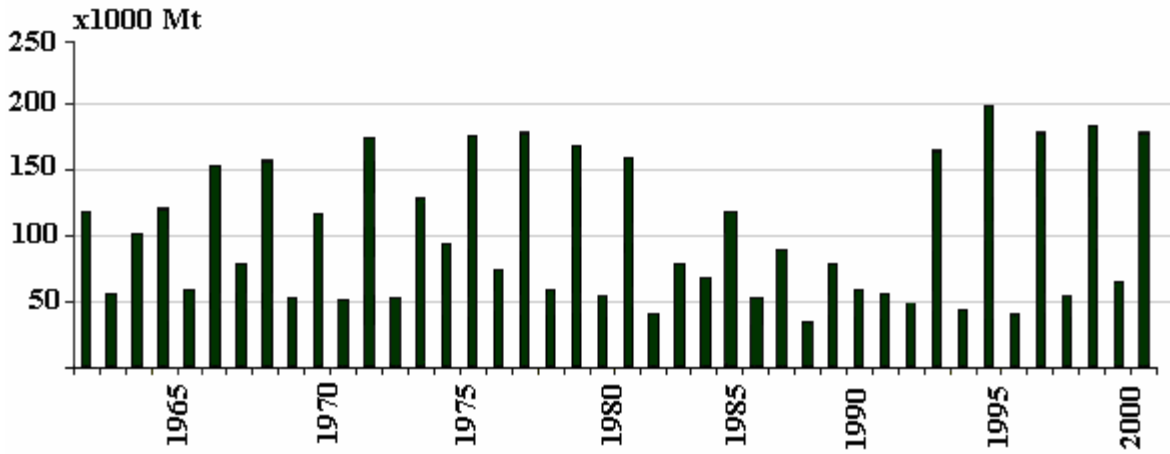
Şekil 5.1 Türkiye'de tarım alanlarının dağılımı (DİE, 2005)

Çizelge 5.1 Türkiye'nin yıllar itibariyle bitkisel rafine yağ üretim miktarları (bin ton)
(Taşkaya, 2005)

ÜRÜN/YIL	2000	2001	2002	2003	2004	2005
Ayçiçek yağı	98	113	93	92	78	196
Mısır yağı	97	92	117	95	90	112
Soya yağı	158	155	175	134	75	188
Kanola yağı	34	12	12	8	-	7
Hurma yağı	208	245	259	351	347	451
Hurma çekirdeği yağı	39	35	63	73	89	83
Margarin	-	-	18	23	22	22
TOPLAM	634	651	737	776	701	1059

Yağlı tohumların bu potansiyeline ek olarak zeytinyağı rafinasyonundan gelen katkıyı da düşündüğümüzde rafinasyon atığı potansiyelimiz daha da artmaktadır. Her ne kadar sıkım tekniği farklı olsa da zeytinyağı da benzer rafinasyon aşamalarına tabi tutulmaktadır. Buna karşılık, zeytin ağacında görülen periyodisiteden doğal olarak zeytinyağı üretimi de etkilenmektedir. Zeytinyağı üretiminde büyük yükseliş ve düşüşler olmasına rağmen son yıllarda artan bir seyir olduğu göze çarpmaktadır (Şekil 5.2).

Zeytin üretimindeki olumlu gelişmelere paralel olarak son yıllarda zeytin sıkma tesislerinin modernleşmesi, kapasitelerinin artması ve modern rafine zeytinyağı işleme tesislerinin devreye girmesi ile zeytinyağı üretimi ve kalitesinde de ilerleme kaydedilmiştir. Bununla birlikte, yağhanelerin halen %50'sinde kaliteyi olumsuz yönde etkileyen hidrolik presler kullanılmaktadır. Bu şekilde üretilen yağ, çoğunlukla rafine edilmek üzere dökme olarak fabrikalara satılmaktadır.



Şekil 5.2 Türkiye'nin zeytinyağı üretimi (Tüzün, 2003)

Ayrıca, zeytinyağı rafinasyonundan çıkan yan ürünler nedeniyle oluşan fire ve kayıp oranlarından “soapstock” ve zeytinyağı asit yağı (ZAY) miktarı konusunda da tahmin yürütülebilir. Zeytinyağı Rafinasyon Firesi:

1. Ön temizleme (dinlendirme ile çökertme, santrifüjleme, gumların ve asidin alınması, nötralizasyon safhası) aşamasındaki beher asit başına kayıp oranı;

Kimyasal rafinasyon yönteminde (Back sistemi ile) %2.2,

Fiziki rafinasyon yönteminde ise %1.4 tür.

2. Renk açma (ağartma), tasfiye toprağında kalan yağ ve filtreleme ile koku giderme (deoderizasyon) işlemlerindeki fire (nötralizasyon dışında) %2'dir. Natürel yemeklik zeytinyağının filtrasyon aşamasında, kullanılan pamuk, sünger ve bezde kalan yabancı madde ve pamuğun yağ emmesinden dolayı %1 fire verilir.

Tüm bu değerler göz önüne alındığında bir yılda ortalama 170 bin ton zeytinyağı üretimi yapılıyorsa ve zeytinyağı üretiminde % 2.2'lik fire veriliyorsa 3.74 bin ton ZAY içerikli atık çıkıyor demektir ki değerlendirilmek üzere dikkate alınması gereken bir rakamdır.

5.2 Asit Yağından Biodizel Üretimiyle İlgili Çalışmalar

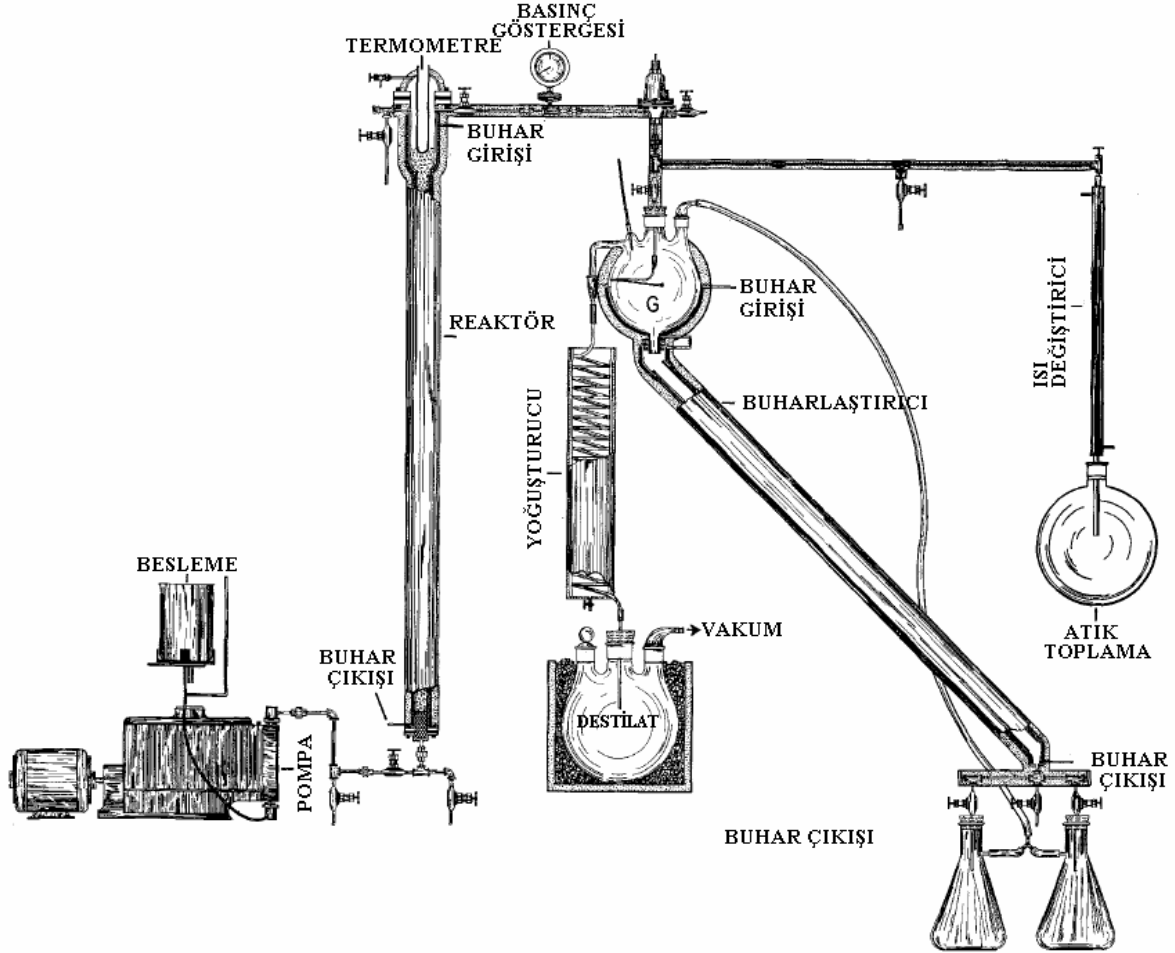
Asit yağı, ham yağdan alkali rafinasyon prosesi sürecinde “soapstock”un asitlendirilmesi sonucu büyük miktarlarda elde edilen yan ürünlerden biridir. Genellikle *asitlendirilmiş “soapstock”* olarak tanımlanan asit yağları, %40-90 arasında FFA, %20-50 arasında nötral açilgliseroller, sabunlaşmayan bileşenler ve diğer safsızlıklardan oluşur. Bu bileşimleri gereği asit yağlarının, temel hammadde olarak kullanım alanlarının deneysel olarak araştırılması gerekmektedir.

Balevi vd., (1996) yağ sanayi yan ürünlerinin broyler rasyonlarında kullanılabilirliğini araştırdıkları çalışmalarında; her grupta 46 adet olmak üzere toplam 184 broyler civciv kullanılmıştır. %5 oranında ham yağ, “soapstock”, asit yağı ve uçucu maddeler içeren rasyonlar broyler civcivlere verilerek, performansları karkas ve abdominal yağ ağırlıkları ile abdominal yağdaki yağ asitleri miktarları ile karşılaştırmalı olarak araştırılmıştır. 49 gün sonunda asit yağı içeren rasyonla beslenen grupta yem tüketimi ve yemden yararlanma oranının daha yüksek olduğu, en yüksek ortalama canlı ağırlık ve en düşük yem tüketiminin ise ham yağ içeren rasyonla beslenen grupta olduğu görülmüştür. Sonuçta, broyler rasyonlarına enerji kaynağı olarak ham yağ yerine, yağ sanayi atıklarının konmasının performansı önemli ölçüde etkilemediği, insan sağlığı yönünden önemi büyük olan ω -3 yağ asitlerini daha fazla içerdikleri sonucuna ulaşılmıştır.

Vieira vd., (2002), benzer bir çalışmada, asitlendirilmiş “soapstock”un kümes hayvanları için yem olarak kullanılması yönünde yaptıkları araştırmada; soya yağına %4-8 oranında karıştırılarak kullanılması halinde 42 gün içerisinde kümes hayvanlarının daha az yem yemelerine rağmen kontrol grubu ile aynı kiloda olduklarını gözlemişlerdir.

Eaves vd., (1957), FFA içeriği %70-94 olan asitlendirilmiş pamuk “soapstock”undan yola çıkarak HCl katalizörü (FFA'in %3-5'i kadar ilave ederek) eşliğinde, 5:1 molar oranında,

110-120°C ve 10.2 bar basınçta ve Şekil 5.3'de görülen sistemde biodizel üretmeyi başarmışlardır. Esterleşme yağ asitlerinin %83-86'sı kadar olup susuzlaştırmanın ardından bu oran yaklaşık %5 kadar artmıştır.



Şekil 5.3 Asit yağından biodizel üretimi (Eaves vd., 1957)

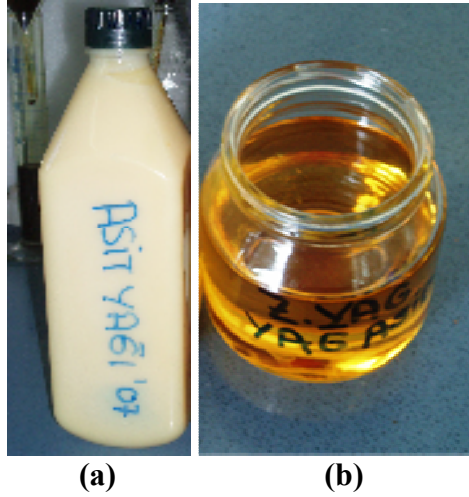
Asit yağlarından biodizel üretimi konusunda Haas vd., (2003) ise “soapstock”un asidik katalizörlerle esterleşmesi üzerine çalışmışlardır. Kullanılan asit yağı, ağırlıkça %96.2 FFA içeriğine sahiptir ve tri-, di-, monogliseric içeriği belirlenemeyecek kadar düşük düzeydedir. Bu asit yağının esterleştirilmesinde optimum reaksiyon koşulları, 65°C, FFA:metanol:sülfürik asit molar oranı 1:1.8:0.17, ve 14 saat reaksiyon zamanı olarak bulunmuştur. Bu koşullarda metil ester dönüşümünün teorik değerinin %89'u kadar ve kalan esterleşmemiş FFA içeriğinin yaklaşık 20 mg/g olduğu belirtilmiştir. Elde edilen biodizelin yüksek FFA içeriği NaCl, NaHCO₃, ve Ca(OH)₂ çözeltileriyle yıkanmasının ardından 3.5 mg/g değerine düşürülmüştür. Bu çözeltilerle yıkanmış esterleri, ikinci bir esterleştirmeye tabi tuttuklarında ise FFA değeri 2 mg/g'a düşürülmüştür, ancak bu FFA değeri hala standartlara göre kabul edilen değerin

üstündedir. Daha sonra 3. bir işlem uygulanarak 0.5 N NaOH çözeltisi ile yıkama yapılmış ve kabul edilebilir bir FFA değeri elde edilmiştir.

6. DENEYSEL ÇALIŞMA

6.1 Hammadde

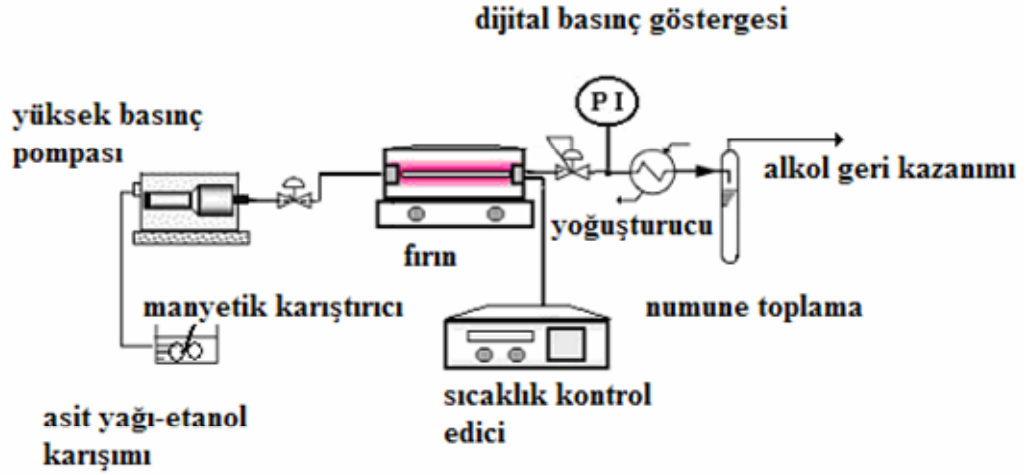
Deneyleerde, zeytinyağı üretiminde rafinasyon aşamasının bir yan ürünü olan ZAY (Şekil 6.1) kullanılmış olup 2006 yılında Verde A.Ş'den (www.olioverde.com.tr) temin edilmiş ve 1 yıl süresince laboratuvar koşullarında ve karanlıkta depolanmıştır. Yapılan gaz kromatografi analizi sonrasında bileşiminin çoğunluğu oleik asit olmak üzere %85 FFA, %6 sabunlaşmayan maddeler, %3 trigliseridler, %0.2 nem ve ayrıca %5 uzun süre depolanmasından kaynaklanan oksidasyon ürünlerinden oluştuğu tespit edilmiştir. Deneyleerde ve analizlerde kullanılan etanol, potasyum hidroksit, fenolftalein, magnesol ve sodyum sülfat gibi tüm kimyasal maddeler ise ticari olarak satılan ürünlerdir ve değişik firmalardan temin edilmiştir.



Şekil 6.1 ZAY'ın laboratuvar koşullarındaki (a) ve 30°C'deki (b) fiziksel hali

6.2 Deney Sistemi

Süperkritik alkol ortamında ve sürekli sistemde biodizel üretimini içeren deneyleer, Şekil 6.2'de görülen düzenek kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deney sistemi; ısıtıcılı manyetik karıştırıcı, yüksek basınç pompası, yüksek sıcaklık fırını ve içerisine yerleştirilmiş 45 mL iç hacimli boru tipi reaktör, yoğuşturucu ve basınç regülatöründen oluşmaktadır. Buna göre reaktörde kalma zamanı, yüksek basınç pompasından dijital olarak seçilen mL/dk cinsinden akış debisi ile kolaylıkla ayarlanabilmektedir. Boru tipi reaktörün iç sıcaklığı ise sıcaklık kontrol edicisiyle ayarlanmaktadır.



Şekil 6.2 Deney sisteminin şematik gösterimi

6.3 Deney Planı

Şekil 6.2’de verilen deney sistemi ve farklı yağ kaynakları (çeşitli atık bitkisel yağlar ve zeytinyağı deodorize destilatı) kullanılarak biodizel üretiminin amaçlandığı önceki çalışmalarda, 200 bar üzerindeki basınçlarda, basınçta yapılacak artışın estere dönüşümde pek bir etkisinin olmadığı bununla birlikte, sıcaklık ile dönüşüm arasında çok kuvvetli bir ilişki olduğu görülmüştür. Literatürde süperkritik alkol ortamında gerçekleştirilen biodizel üretimi ile ilgili çalışmalarda, alkol ve yağ oranı “molar oran” cinsinden belirtilirken bu çalışmada, kullanılan hammaddenin karmaşık yapısı itibariyle molekül ağırlığının kesin olarak belirlenmesi zor olduğu için oran “hacimsel” olarak tanımlanmıştır. Sonuçta, ön deneme sonuçlarına dayalı olarak çalışma aralığı; 280-360°C sıcaklık, 100-180 bar basınç, 1:1-2:1 etanol:ZAY hacimsel oranı, 0.3-0.9 mL/dk reaktan karışımının debisi olarak belirlenmiştir. Bu çerçevede planlanan deneysel tasarımda, dönüşümü etkileyen parametreler; basınç, sıcaklık, reaktan karışımının debisi ve reaktan karışımındaki etanolün ZAY’a hacimsel oranı olarak ele alınmış ve sırasıyla x_1 , x_2 , x_3 ve x_4 şeklinde kodlanmıştır (Çizelge 6.1). Seçilen debi değerleri, aynı zamanda reaktörde kalma zamanının da değişimini içermektedir. Üç seviyeli (-1, 0 ve 1) ve üç tekrarlı deneysel tasarım gereği 12 deneyin yapılması planlanmıştır (Çizelge 6.2).

Bağımsız değişkenlerin dönüşüm üzerindeki etkisi, Response Surface Methodology (RSM) kullanılarak belirlenmiştir. İkinci dereceden tam polinomal yaklaşımın kullanıldığı çalışmalarda elde edilen modelin uygunluğu da ANOVA (Analysis of Variance) ve R^2

değerleri dikkate alınarak yorumlanmıştır. İstatistiksel analiz ve optimizasyon çalışmalarında STATISTICA programı kullanılmıştır.

Çizelge 6.1 Deneysel tasarım

Parametre/Seviye	-1	0	1
Basınç (x_1), bar	100	140	180
Sıcaklık (x_2), °C	280	320	360
Reaktanların debisi (x_3), mL/dk	0.3	0.6	0.9
Alkolün ZAY'a hacimsel oranı (x_4), mL/mL	1:1	1.5:1	2:1

Çizelge 6.2 Deney planı

no	x_1	x_2	x_3	x_4	P	T	debi	oran
1	-1	-1	-1	-1	100	280	0.3	1:1
2	-1	0	0	0	100	320	0.6	1.5:1
3	-1	1	1	1	100	360	0.9	2:1
4	0	-1	0	1	140	280	0.6	2:1
5	0	0	1	-1	140	320	0.9	1:1
6	0	1	-1	0	140	360	0.3	1.5:1
7	1	-1	1	0	180	280	0.9	1.5:1
8	1	0	-1	1	180	320	0.3	2:1
9	1	1	0	-1	180	360	0.6	1:1
10	0	0	0	0	140	320	0.6	1.5:1
11	0	0	0	0	140	320	0.6	1.5:1
12	0	0	0	0	140	320	0.6	1.5:1

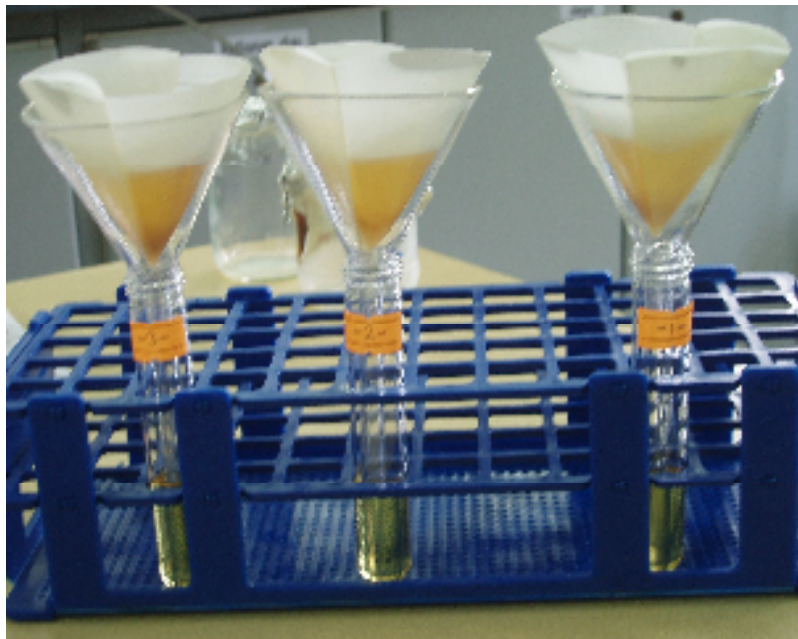
6.4 Deneyin Yapılışı

ZAY, laboratuvar koşullarında yumuşak katı halde olduğu için süperkritik etanol ortamında gerçekleştirilecek reaksiyonlarda yüksek basınç pompasına beslenmesi mümkün olmamıştır. Bu nedenle, etanol ile 30°C'de sabit karıştırma hızında ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanılarak karıştırıldıktan sonra yüksek basınç pompası ile seçilen debilerde reaktöre beslenmiştir.

Deneyle, deney planına uygun olarak seçilen reaksiyon koşullarında gerçekleştirilmiş ve ikişer saat süresince numune toplanmıştır. Toplanan numunelerin içerdiği fazla alkol, vakumlu döner buharlaştırıcı (Şekil 6.3) kullanılarak uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen ham biodizel örneklerinin içerdiği safsızlıklar ve nem sırasıyla magnesol ve kuru sodyum sülfat ortamında giderilmeye çalışılmıştır (Şekil 6.4). Filtre edildikten sonra elde edilen biodizel örneklerinin FFA miktarı, standartlar takip edilerek titrasyon yöntemi ile belirlenmiştir (Bkz. Ek 1).



Şekil 6.3 Fazla alkolün uzaklaştırıldığı döner buharlaştırıcı



Şekil 6.4 Sodyum sülfat uygulanan ham biodizel numunelerinin filtrasyonu

6.5 Analiz Yöntemleri

Elde edilen biodizel örneklerinin kalitesinin belirlenmesi ve standartlara uygunluğunun tespit edilmesi amacıyla bazı analizler yapılmıştır. Nem içeriği, METTLER TOLEDO DL 39 MODEL Karl Fischer cihazı ile ölçülmüştür. Etil ester bileşimi, AGILENT 6890N model FID detektörlü, HP-INNOWax kolon (30m x 320mm x 0.25 µm) içeren gaz kromatografi kullanılarak tespit edilmiştir. Ayrıca her numunenin kırılma indisi (K.İ) ve viskozite değerleri de uygun sıcaklıklarda ölçülmüştür (Şekil 6.5).



Şekil 6.5 Viskozite ölçümü

ZAY'ın içerdiği FFA'lerin etil estere dönüşümü ise (6.1) eşitliği esas alınarak hammadde ve ürünlerin asit değerleri arasındaki farktan hesaplanmıştır.

$$\text{Dönüşüm (\%)} = (\text{ZAY'a ait AD} - \text{biodizel örneğine ait AD}) \times 100 / \text{ZAY'a ait AD} \quad (6.1)$$

Numunelerin hızlandırılmış oksidasyon stabiliteleri ise tamamıyla PC kontrollü bir cihaz olan Rancimat 743 (Metrohm AG, Herisau, Switzerland, www.metrohm.com) cihazı kullanılarak EN 14214 standartlarına göre tespit edilmiştir. Şekil 6.6'da görüldüğü gibi cihaz üzerinde 2 sıcaklık bloğu ve 8 testin aynı anda yapılmasına olanak sağlayan 16 hücre mevcuttur. Bu hücrelerden 8'ine reaksiyon tüpleri, 8'ine ise saf su haznesi konulmaktadır. Reaksiyon kapları kullanılıp atılabilir özellikte olup temizlik için gerekli zamanı minimuma indirmekte hem de doğruluk ve hassasiyet artırılmış olmaktadır.

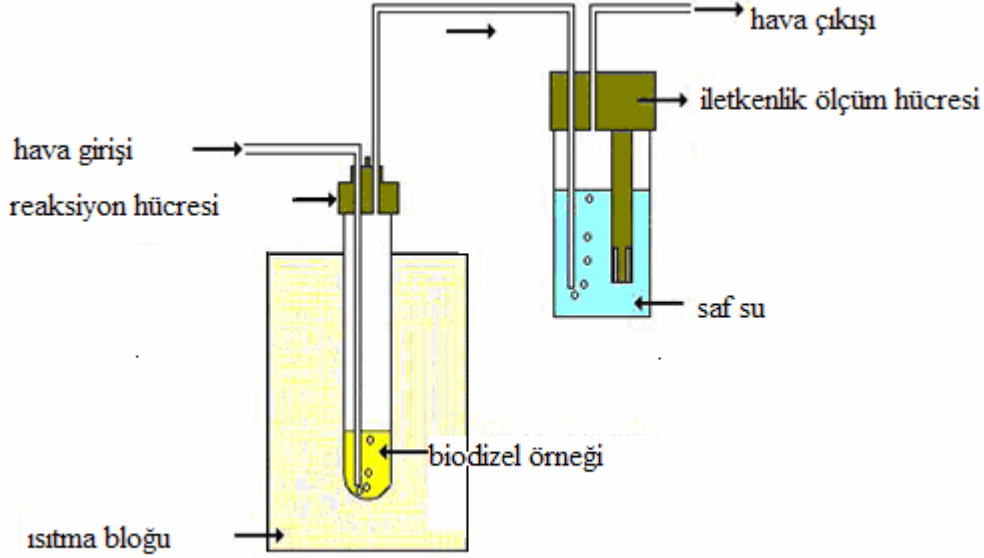


Şekil 6.6 Oksidasyon stabilitesi test cihazı, Rancimat 743

Oksidasyon deneylerine başlamadan önce reaksiyon tüpleri analizi yapılacak olan biodizel numunesi (3 g) ile su haznesi ise saf su (50 mL) ile doldurulmuştur. Daha sonra numuneler 10 L/h hava akış hızında ve 110°C'de hızlı yaşlandırmaya bırakılmıştır. Testin bitim noktası, saf suyun iletkenlik değerinin $200 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 'e eşit olacağı zaman olarak seçilmiştir. Sonuçların yorumlanması için kullanılan sıcaklık düzeltme faktörü (ΔT) ise her bir blok için 0.8 ve 0.67°C olarak GLP testi ile belirlenmiştir. İndüksiyon zamanları deney süresince bilgisayar kontrollü olarak belirlenmekte ve zamana karşı grafikleri otomatik olarak çizilmektedir.

Şekil 6.7'de görüldüğü gibi, bu metotta, oluşan uçucu oksidasyon ürünleri hava akımı aracılığıyla içerisinde saf su bulunan hazneye taşınmakta ve bunun sonucunda saf suyun iletkenliği hızlı bir şekilde artmaya başlamaktadır. Saf suyun iletkenliği cihaz tarafından otomatik ve sürekli olarak ölçülmekte ve zamanın fonksiyonu olarak grafiği çizilmektedir.

Test sona erdiğinde ise indüksiyon zamanı; eğiminin en hızlı değiştiği noktayı tespit etmek amacıyla verilerin 2. türevinden otomatik olarak hesaplanarak bulunmaktadır.



Şekil 6.7 Rancimat 743 model cihazın çalışma prensibi

6.6 Deney Sonuçları

Ticari transesterifikasyonda alkolün yağa molar oranı metil ester dönüşümünü etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Bu nedenle, denge reaksiyonunu ürünlerden yana kaydırmak için her zaman alkol fazlası kullanılmaktadır. Süperkritik metanol ile kesikli sistemde yaptıkları deneylerde Saka ve Kusdiana (2001), proseslerin çok farklı olmasına rağmen büyük oranda alkol fazlası kullanımı gerektiğini bulmuşlardır. Buna göre, alkolün yağa optimum molar oranı 42'dir. Bununla birlikte, süperkritik etanol kullanılarak gerçekleştirilen bu çalışmada, çok fazla alkol kullanımı gerekmemektedir ve bu açıdan benzer sonuçlar elde edilmemiştir. 280-360°C sıcaklık, 100-180 bar basınç 0.3-0.9 mL/dk debi aralığında yapılan deneylerin sonuçları; etanol:ZAY hacimsel oranının yüksek değerleri için reaksiyonun tamamlanmadığını göstermiştir. Bu durum, muhtemel olarak yüksek debilerde, reaksiyonun tersinir karakterine bağlı olarak hidroliz ve bozunma reaksiyonlarının olabileceği ile açıklanabilir. Ayrıca yemeklik yağ kullanımı yerine çok yüksek FFA içeren asit yağının

kullanılmış olmasının ve süperkritik ortamın asidik katalizör etkisi göstermesinin, kullanılması gereken alkol miktarını azalttığı yorumu yapılabilir.

Deney planına uygun olarak gerçekleştirilen ve analizleri yapılan biodizel numunelerinden farklı reaksiyon koşullarına bağlı olarak elde edilen sonuçlar Çizelge 6.3’de topluca görülebilir. Buna göre, en yüksek dönüşüm oranı %74.37 olup ester içeriği %72.79 seviyelerinde kalmıştır. Tüm numunelerin 20°C’deki K.İ değerlerinin ticari olarak satılan biodizel numunelerinkine yakın olmasına rağmen oksidasyon stabilitesi yine benzer şekilde EN 14112’de yer alan 6 h’lik oksidasyon kararlılığına ulaşamamıştır. Bununla birlikte viskozite ve yoğunluk değerleri uygun aralıktadır. Ayrıca, elde edilen ilginç bir yaklaşım FFA değerleri ile ilgilidir. Gliserin kalıntılarını ve diğer safsızlıkları bünyesinde tutabilmesi nedeniyle biodizel üreticileri tarafından tercih edilen magnesol, sanayi uygulamalarında yakaladığı başarıya rağmen, bu çalışmada hiçbir olumlu katkı gösterememiştir. Magnesol uygulanan numunelerin tümünde uygulanmadan önceki hallerine göre FFA değerlerinin arttığı tespit edilmiştir.

Deneysel tasarım gereği ikinci dereceden polinomal yaklaşım kullanılarak elde edilen indirgenmiş model denklem Eşitlik (6.2)’de görüldüğü gibidir. Model denkleme göre, dönüşümü etkileyen en önemli parametrelerin sıcaklık ve etanolün ZAY’a hacimsel oranı olduğu görülmüştür.

Çizelge 6.3 Deney sonuçları

no	dönüşüm (%)	viskozite (cSt,21.3°C)	K.İ (20°C)	oksidasyon stabilitesi (h)	ester içeriği (%)
1	59.34	12.58	1.4557	0.61	60.42
2	62.19	12.10	1.4563	0.61	58.18
3	60.01	12.00	1.4565	0.44	68.69
4	49.17	14.91	1.4578	0.71	55.65
5	59.26	12.13	1.4553	0.66	60.90
6	74.37	10.27	1.4550	0.54	72.79
7	47.52	14.61	1.4566	0.49	55.22
8	71.06	10.10	1.4552	0.73	70.43
9	73.93	9.52	1.4548	0.58	71.43
10	61.93	12.24	1.4551	0.56	63.80

11	61.49	12.79	1.4520	0.55	63.78
12	58.16	12.39	1.4567	0.41	62.76

Sıcaklığa (x_2) ait katsayının en büyük pozitif değerde (+8.71) olması dönüşüm üzerinde artırıcı yönde etkili olduğunu, yani sıcaklık arttıkça dönüşümün artacağını, etanolün ZAY'a hacimsel oranına (x_3) ait katsayının en büyük negatif değerde olması (-6.33) ise dönüşüm üzerinde azaltıcı yönde etkili olduğunu, yani hacimsel oran arttıkça dönüşümün azalacağını göstermektedir.

$$y=61.64+1.29x_1+8.71x_2-6.33x_3-2.05x_4-1.08x_3x_4+1.95x_1^2-2.36x_2^2+0.76x_4^2 \quad (6.2)$$

Modeldeki katsayıların güvenilirliği p değerleri ile kontrol edilmiştir. Çizelge 6.4'de görüldüğü gibi çoğunluğu 0.0001'den küçük olan p değerleri modelin uygunluğunu bir kez daha göstermiştir. R^2 , %95 güven aralığında 0.9997 olarak bulunmuş, %99 güven aralığındaki ANOVA sonuçları ise Çizelge 6.5'de verilmiştir. Tüm bu değerler model denklemin uygunluğunun son derece iyi olduğunu göstermektedir.

RSM sonucunda ise 3D grafikleri ile deneysel çalışmanın gidişatı hakkında daha detaylı bilgiler alınmıştır. Örneğin, model, önceki deneysel gözlemlerle uyum içerisinde basıncın bu sistemde etkili olmadığını, yüksek sıcaklıklarda ise dönüşümün daha yüksek olacağını göstermiştir (Şekil 6.8). Bununla birlikte, yüksek sıcaklıklarda reaksiyonda kalma zamanı için kritik bir değer söz konusudur ve kalma zamanı bu değeri aştığında dönüşüm değeri düşmektedir (Şekil 6.9). Sıcaklığa karşı kalma zamanını ve etanol oranının etkileşim etkilerinin FFA'lerin etil esterlere dönüşümde kilit noktası olduğu söylenebilir (Şekil 6.10).

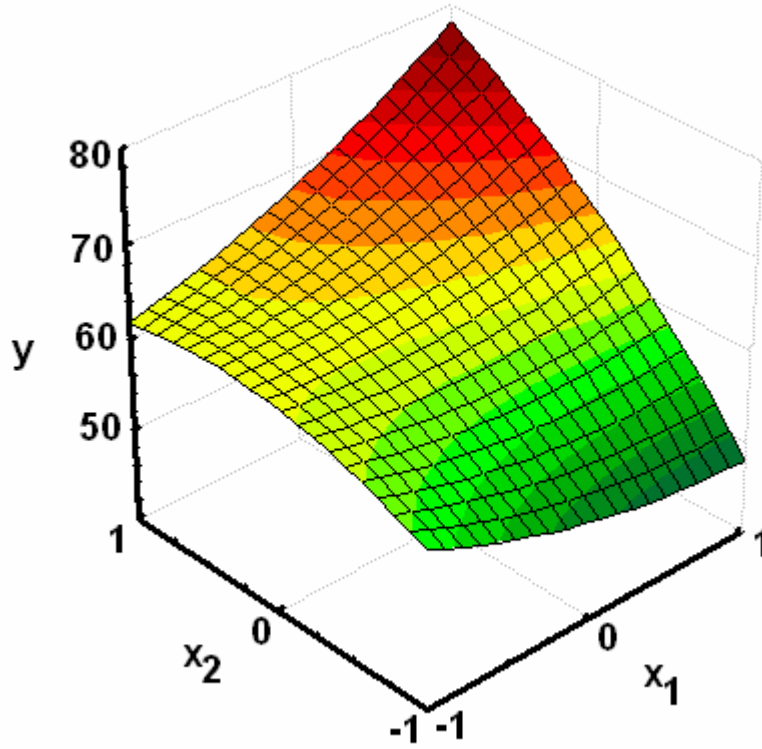
Çizelge 6.4 Modeldeki her katsayının p -değerleri

	Katsayılar	Standart hata	p -değeri
Kesişim	61.63984	0.140658	0.000000
x_1	1.28734	0.162418	0.004187
x_2	8.71295	0.099460	0.000003
x_3	-6.32926	0.099460	0.000009
x_4	-2.04816	0.099460	0.000250
x_3x_4	-1.08289	0.256805	0.024374
x_1^2	1.94901	0.162418	0.001245

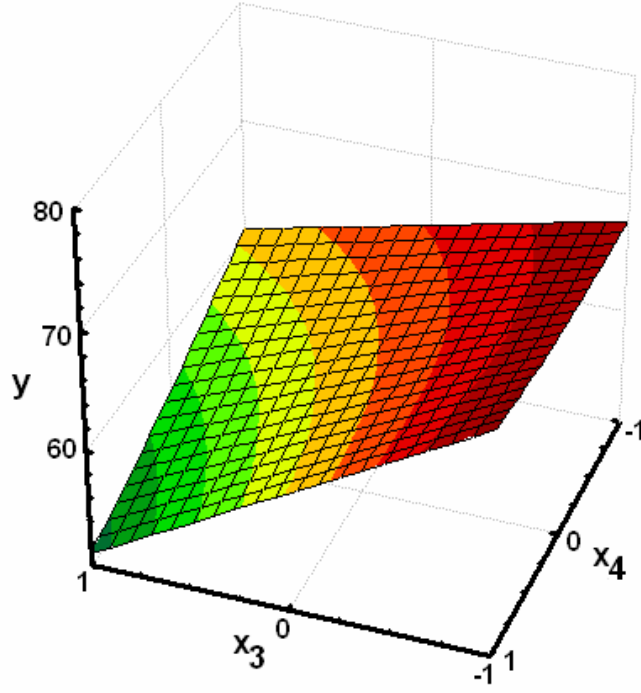
x_2^2	-2.36339	0.236763	0.002140
x_4^2	0.76229	0.172270	0.021436

Çizelge 6.5 ANOVA tablosu

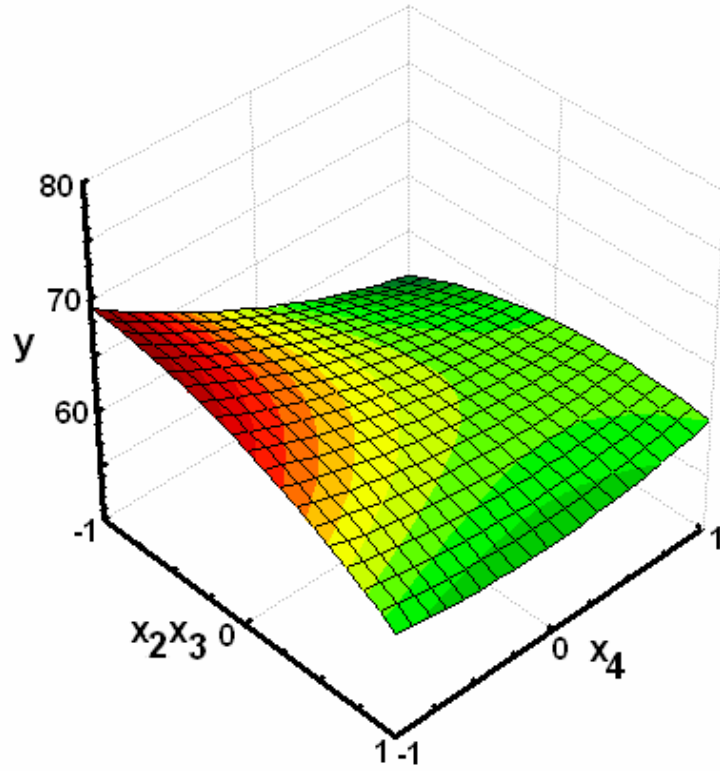
	SS	df	MS	F	<i>p</i> -değeri
Regresyon	770.0857	8	96.26072	1621.804	0.000023
Fark	0.1781	3	0.05935		
Toplam	770.2638				



Şekil 6.8 Basınç (x_1) ve sıcaklığın (x_2) dönüşüm (y) üzerindeki etkisi



Şekil 6.9 Debinin (x_3) ve hacimsel oranın (x_4) dönüşüm (y) üzerindeki etkisi



Şekil 6.10 Sıcaklığın (x_2) ve debinin (x_3) etkileşim etkisinin hacimsel orana (x_4) karşılık dönüşüm (y) üzerindeki etkisi

Genel olarak söylemek gerekirse, yüksek oksidasyon stabilitesine sahip bitkisel yağlardan elde edilen biodizelin de oksidasyon stabilitesi yüksek olur. Bununla birlikte, bu çalışmada ZAY'dan farklı koşullarda üretilen biodizel örnekleri oksidasyon stabilitesi açısından EN 14214 standartlarını sağlayamamıştır. Daha önce de söylenildiği gibi indüksiyon zamanlarının 6 saatten daha düşük çıkması, biodizel örneklerindeki yüksek FFA oranı ile açıklanabilir ki FFA'lerin oksidasyonu hızlandıran en önemli etmenlerden biri olduğu bilinmektedir. Bu soruna çözüm olarak; FFA oranı düşük ürünler verecek reaksiyon koşullarının bulunması veya biodizel örneklerinin içerisine uygun miktarlarda antioksidan ilave edilmesi önerilebilir. Bu çalışmada ise öncelikle biodizel numunelerine %0.1-0.4 arasında sentetik antioksidan ilavesi yapılarak oksidasyon stabilitesi testleri yinelenmiştir. Sonuçta %0.3 antioksidan ilavesi ile indüksiyon zamanlarının 7.32-8.24 saat aralığına taşındığı gözlenmiştir ki bu da standart değerlerin sağlanması demektir. Ticari boyutta transesterifikasyonla yemeklik yağlardan üretilen biodizellerden alınan numunelerle ilgili olarak yapılan oksidasyon stabilitesi testlerinde ise benzer şekilde antioksidan ilavesi olmadan elde edilen değerler 0.45-1.2 h arasında kalmıştır. Bu da standartlara uygun değerlerin ticari boyutta da hammaddenin cinsi ne olursa olsun antioksidan ilavesi ile sağlandığını göstermektedir.

Deneysel tasarımı desteklemek, ayrıca debinin dönüşüm ve ürün özellikleri üzerine etkisini detaylı biçimde araştırmak amacıyla yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar ise Çizelge 6.6'da verilmiştir. Görüldüğü gibi debinin artması, artan viskozite ve düşen ester içeriği ile sonuçlanmıştır. Bu deneylerin sonrasında elde edilen bilgiler ışığında 280 bar, 350°C, 0.3mL/dk debi ve 1.5:1 etanol:ZAY hacimsel oranı koşullarında ekstra bir deney yapılmış diğer numunelerde olduğu gibi magnesol ve sodyum sülfattan geçirilmiş ve %99 ester içeriğine ulaşılmıştır.

Çizelge 6.6 Debi etkisinin ester özellikleri üzerindeki etkisi

no	basınç (bar)	Sıcaklık (°C)	Debi (mL/dk)	etanol/ ZAY (mL/mL)	viskozite (cSt,21.3°C)	K.İ (20°C)	Oksidasyon stabilitesi (h)	ester içeriği (%)
5	140	320	0.9	1:1	12.13	1.4553	0.66	60.90
13	140	320	1.1	1:1	12.94	1.4560	0.47	58.86
14	140	320	1.3	1:1	13.62	1.4564	0.46	58.21

7. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Günümüzde transesterifikasyon, bitkisel ve hayvansal yağlardan biodizel üretimi konusunda ticarileşen tek yöntem olsa da üretim aşamasında dikkat edilmesi gereken pek çok parametre vardır ve bu nedenle de oldukça karmaşık ve zaman alıcı bir prosestir. Üretilen biodizelin performansını ve kalitesini arttırmak için kullanılan yağın FFA ve su içeriği, katalizör cinsi ve miktarı, alkol/yağ oranı, karıştırma etkinliği (karıştırıcı tipi, karıştırma süresi vb.), fazların ayrılma süreci ve ortamın özellikleri, yıkama ve kurutma süreçleri gibi parametrelere dikkat edilmesi gereklidir. Diğer taraftan, asidik karaktere sahip olan süperkritik alkol ortamında, numunenin sahip olduğu nem, FFA gibi limitleyici değerlerden bağımsız bir şekilde ve çok kısa sürede biodizel üretilebilmektedir. Bu çalışma, kapsamında ise yaklaşık %85 gibi çok yüksek bir oranda FFA içeren bir hammaddeden süperkritik etanol ortamında sürekli sistemde birkaç dakika süren reaksiyonla biodizel üretimi gerçekleştirilmiştir. Transesterifikasyonda olduğu gibi ne numune ne de biodizel açısından çok fazla iyileştirme işlemi gerektirmediği için de hem çevre dostu hem de enerji tasarruflu bir çözüm sunmaktadır.

Ülkemizde biodizel üretimi, genel olarak yemeklik kalitedeki rafine yağ kullanımı üzerine kurulmuştur. Bu yağların aslında gıda sektöründe kullanıldığı ve kullanılması gerektiği unutulmamalıdır. Bununla birlikte, biodizelin belirli bir hammaddeden üretimi, coğrafik bölgeye bağlı olarak her zaman mümkün olmayabilir veya yüksek oranda doymuş yağlardan üretilen biodizel soğuk iklimler için uygun olmayabilir. Bu açıdan bakıldığında bu çalışma, bahsedilen problemleri göz önüne alarak, düşük maliyetli kolaylıkla bulunabilir bir hammadde olan asit yağının süperkritik etanol ile biodizel üretiminde kullanımını önerebilmektedir. 280 bar, 350°C, 0.3mL/dk debi ve 1.5:1 etanol: ZAY hacimsel oranı koşullarında %99 ester içeriğine ulaşılmıştır ki bu, sonuç olarak, ZAY'ın ucuz biodizel üretiminde bir hammadde olarak kullanılabilceğini göstermektedir. Bundan sonraki düşünce, daha iyi yakıt özellikleri elde etmek için ZAY'ı, biodizel üretiminde kullanılan diğer hammaddelerle harmanlayarak kullanmak olabilir. Bununla birlikte, biodizel üreticilerinin orta vadedeki hedeflerinin 10 yıl içerisinde yemeklik olmayan yağlı hammaddelerin üretimdeki oranını %60'a arttırmak olduğu düşünülürse, süperkritik alkol yöntemi çok çeşitli hammaddelerle çalışma imkânı sunması açısından bu amaca büyük katkıda bulunabilir.

KAYNAKLAR

- Acaroğlu, M., (2005), “AB ve Türkiye’de Biyodizel Potansiyeli ve Biyodizel retimine Geleceği”, Türkiye’de Bitkisel ve Atık/Hayvansal Yağlardan Biyodizel retiminde Durum Saptanması Sempozyumu, 2 Aralık 2005, Ankara.
- Balevi, T., Coşkun, B. ve Aktümsek, A., (1996), “Broyler Rasyonlarında Yağ Sanayi Yan rnlerinin Kullanımı”, Vet. Bil. Der., 11(2): 101-106.
- Başoğlu, F., (2006), Yemeklik Yağ Teknolojileri, Nobel Yayın Dağıtım, Ankara.
- Bockey, D. ve Haupt, J., (2005) “Biodiesel Fuels Between Acceptance and Quality Fuels”, 5th International Colloquium , 12-13 Jan., Ostfildern, Germany.
- Bondioli, P., (2006), “Refining By-products as a Source of Compounds of High-added Value”, Grasas Y Aceites, 56(1):116-125.
- Cao W., Han H., ve Zhang J., (2005), “Preparation of Biodiesel from Soybean Oil Using Supercritical Methanol and Co-solvent”, Fuel, 84(4): 347–351.
- Devlet İstatistik Enstitüsü, (2005), “Tarım Alanlarının Dağılımı”, Ankara.
- Eaves, P. H., Spadaro, J. J., ve Gastrock, E. A., (1957), “Methyl Esters Directly from Acidulated Soapstock”, 36:230-234.
- Gunstone, F. D., (2000), Lipid Glossary 2, The Oily Press, Bridgwater.
- Gmşkesen, A. S., (1999), Bitkisel Yağ Teknolojisi, Bitkisel Yağ Sanayicileri Derneği Yayınları, İzmir.
- Haas M. J., Michalski P.J., Runyon S., Nunez A. ve Scott K.M., (2003), “Production of FAME from Acid Oil, a By-product of Vegetable Oil Refining”, JAOCS, 80(1): 97-102.
- Han H., Cao W., ve Zhang J., (2005), “Preparation of Biodiesel from Soybean Oil Using Supercritical Methanol and CO₂ as Co-solvent”, Process Biochemistry, 40(9): 3148–3151.
- Knothe, G., Gerpen, J. V., ve Krahl J., (2005), The Biodiesel Handbook, AOCS Pres, Champaign.
- Kusdiana D., ve Saka S., (2001), “Kinetics of Transesterification in Rapeseed Oil to Biodiesel Fuel as Treated in Supercritical Methanol” Fuel, 80(5): 693-698.
- Kusdiana D., ve Saka S., (2004), “Effects of Water on Biodiesel Fuel Production by Supercritical Methanol Treatment” Bioresource Technology, 91(3): 289–295.
- Madras G., Kolluru C., ve Kumar R., (2004) “Synthesis of Biodiesel in Supercritical Fluids”, Fuel, 83(14-15): 2029-2033.
- Prankl, H., Krbitz, W., Mittelbach, M., ve Wrgetter, M., (2004), Review on Biodiesel Standardization World-Wide, BLT-Federal Institute of Agricultural Engineering, Wieselburg.
- Saka S. ve Kusdiana D., (2001), “Biodiesel Fuel from Rapeseed Oil as Prepared in Supercritical Methanol”, Fuel, 80(2): 225-231.
- Prasad, R., ve Srivastava, A., (1999), “Triglycerides-based Diesel Fuels”, Department of Chemical Engineering, H. B. Technological Institute, 208002: 9-18.
- Taşkaya, B., Tunalıoğlu, R. ve Odabaşı, S., (2005), Yağlı Tohumlar ve Bitkisel Yağlar Durum ve Tahmin 2005/2006, Tarımsal Ekonomi Araştırma Enstitüsü, Eylül 2005.
- Tosun, M., (2003) “Bitkisel Sıvı Yağlar Sektör Araştırması” GA/03-1-2 Araştırma Müdürlüğü- Genel Araştırmalar, Ankara.

- Tüzün Y. T., “Zeytin Üretimindeki Periyodisitenin Zeytinyağı Ekonomisine Etkileri”, Türkiye I.Zeytinyağı ve Sofralık Zeytin Sempozyumu Bildirileri, 2, 3 Ekim 2003, İzmir.
- Ulusoy, Y. ve Alibaş, K., (2002) “Diesel Motorlarda Biodiesel Kullanımının Teknik ve Ekonomik Olarak İncelenmesi”, Ulud. Üniv. Zir. Fak. Derg., 16:37-50.
- Vieira, S. L., Ribeiro, A. M. L., Kesler, A. M., Fernandes, L. M., Ebert, A. R., ve Eichner, G., (2002), “Energy Utilization of Broiler Feeds Formulated with Acidulated Soybean Soapstock”, Brazilian Journal of Poultry Science, 4(2):1-13.
- Warabi Y., Kusdiana D., ve Saka S., (2004), “Reactivity of Triglycerides and Fatty Acids of Rapeseed Oil, in Supercritical Alcohols”, Bioresource Technology, 91(3): 283–287.

İNTERNET KAYNAKLARI

- [1] <http://cesonoma.ucdavis.edu> (Sonoma County Cooperative Extension, 2008)
- [2] <http://www.pelitkoy.bel.tr> (Balıkesir-Pelitköy Belediyesi, 2008)
- [3] <http://www.zade.com.tr> (Helvacızade AŞ, 2008)
- [4] <http://www.albiyobir.org.tr> (Albiyobir Alternatif Enerji ve Biyodizel Üreticileri Birliği, 2007)
- [5] <http://www.biodizel.tr.gg> (Aslan Alternatif Enerji Sistemleri Ltd. Şti. 2008)
- [6] <http://www.brevardbiodiesel.com> (Brevard County, Florida,2008).
- [7] <http://www.eie.gov.tr> (Elektrik İşleri Etüt İdaresi Genel Müdürlüğü, 2008)
- [8] <http://www.kopenerji.com> (KOP Alternatif Enerji Sistemleri, 2007)
- [9] <http://www.biodiesel.org> (The National Biodiesel Board, 2008)
- [10] <http://www.ukfueltech.com> (UKFUELTECH, 2007)

EKLER

EK-1 Serbest Yağ Asidi Tayini

Serbest yağ asidi belirlenecek olan yağ veya biodizel örneğinden bir erlene hassas olarak 3 g civarında tartım alınır. Üzerine, %96'lık etil alkol ile dietil eterin nötrallenmiş 1:1'lik karışımından yaklaşık 30 mL eklenir, 2 veya 3 damla %1'lik alkollü fenolftalein çözeltisi damlatılır ve erlen çalkalanarak örneğin çözünmesi sağlanır. Ayarlı 0.1 N KOH çözeltisiyle (etanol ile hazırlanmış) titrasyon gerçekleştirilir. Fenolftaleinin rengi değişmeden 15 saniye kaldığında nötralleşmenin tamamlandığı kabul edilir.

Asitlik değeri şu formülden bulunur:

$$\text{Asitlik değeri (AD)} = \frac{5.61 \times F \times S}{T} \text{ mg KOH/g}$$

Burada;

T : alınan yağ miktarı (g)

F : 0.1 N KOH çözeltisinin faktörü

S: KOH çözeltisinin sarfiyatı (mL)

Bir yağ numunesinin asit indisi değerinden, numunedeki FFA miktarı da hesaplanabilir.

$$\% \text{ FFA (oleik asit cinsinden)} = AD \times 0.503$$

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 13.08.1983

Doğum yeri İstanbul

Lise 1997-2001 Sakıp Sabancı Anadolu Lisesi

Lisans 2002-2006 Yıldız Üniversitesi Kimya Metalürji Fakültesi.
Kimya Mühendisliği Bölümü

Yüksek Lisans 2007- devam ediyor Yıldız Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Çalıştığı kurum(lar)

Mart 2007-Kasım 2007 İstanbul Kültür Üniversitesi
İnşaat Mühendisliği Bölümü
Araştırma Görevlisi

Aralık 2007-devam ediyor Yıldız Teknik Üniversitesi 107M243 numaralı
TÜBİTAK Projesi, Bursiyer Öğrenci