

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ZEYTİN ASİT YAĞININ SÜPERKRİTİK METANOL
ORTAMINDA ESTERLEŞTİRİLMESİ**

Kimya Mühendisi Anıl YAPRAKÇI

**FBE Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Nalan A. AKGÜN

Jüri Üyesi: Prof. Dr. Ülker BEKER

Jüri Üyesi: Doç. Dr. Sevil YÜCEL

İSTANBUL, 2009

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	iv
KISALTMA LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÇİZELGE LİSTESİ	vii
ÖNSÖZ.....	viii
ÖZET	ix
ABSTRACT	x
1. GİRİŞ.....	1
2. YAĞLAR.....	3
2.1 Yağ Bileşenleri	3
3. ZEYTİNYAĞI.....	6
3.1 Zeytinyağının Bileşimi	7
3.2 Zeytinyağı Üretimi.....	8
3.3 Zeytinyağının Sınıflandırılması	11
3.4 Rafinasyon	12
3.4.1 Kimyasal rafinasyon	13
3.4.2 Fiziksel rafinasyon.....	15
3.5 Rafinasyon Yan Ürünleri.....	15
4. BİODİZEL.....	17
4.1 Biodizelin Yakıt Özellikleri.....	17
4.2 Türkiye ve Dünyada Biodizel Üretimi	19
4.3 Biodizel Üretim Yöntemleri	22
4.3.1 Transesterifikasyon.....	23
4.3.1.1 Transesterifikasyon yöntemini etkileyen parametreler.....	23
4.3.2 Süperkritik alkol ortamında esterleştirme.....	25
4.3.2.1 Süperkritik alkol ortamında reaksiyonu etkileyen parametreler.....	27
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	30
5.1 Hammadde.....	30
5.2 Reaksiyon Sistemi	30
5.3 Deney Tasarımı.....	31
5.4 Deneysel Çalışma	32
5.5 Analiz Yöntemleri	33
5.6 Deneysel Çalışma Sonuçları	35

6.	SONUÇLAR ve ÖNERİLER	46
	KAYNAKLAR.....	48
	EKLER	51
EK-1	Model Denkleme Göre Optimum Noktaların Hesaplanması	52
	ÖZGEÇMİŞ.....	53

SİMGE LİSTESİ

\emptyset	Çap
F	F oranı
p	Olasılık değeri
R	Korelasyon katsayısı
x	Deneysel tasarım parametresi
y	Deneysel tasarımın cevabı

KISALTMA LİSTESİ

AB	Avrupa Birliği
ANOVA	Analysis of Variance
CCD	Central Composite Design
EBB	European Biodiesel Board
EPDK	Enerji Piyasası Düzenleme Kurumu
FFA	Free Fatty Acid
FID	Flame Ionization Detector
GC	Gaz kromatografisi
GSU ₂	Glycerol-Saturated fatty acid-2 Unsaturated fatty acid
GU ₃	Glycerol-3 Unsaturated fatty acid
HC	Hidrokarbon
Kİ	Kırılma indisi
MeOH	Metanol
�TV	�zel Tüketim Vergisi
RSM	Response Surface Methodology
THF	Tetrahidrofuran
TSE	Türk Standartları Enstitüsü
ZAY	Zeytin asit yağı

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Stearik asit	4
Şekil 2.2 Trigliserit yapısı.....	5
Şekil 2.3 Trigliserit oluşum reaksiyonu	5
Şekil 3.1 Zeytin ağacı	6
Şekil 3.2 Zeytin meyvesi.....	6
Şekil 3.3 Zeytinyağı üretimi	9
Şekil 3.4 Depolama koşulları.....	9
Şekil 3.5 Zeytinlerin temizlenmesi	10
Şekil 3.6 Yağ asitlerinin sabunlaşma reaksiyonu	14
Şekil 4.1 Transesterifikasyon reaksiyonu	17
Şekil 4.2 Dünyada biodizel üretimi ve kapasitesi.....	19
Şekil 4.3 ABD’de yıllara göre biodizel üretim miktarları	21
Şekil 4.4 Türkiye’de mevcut firmaların yerleşim bölgeleri	22
Şekil 4.5 Türkiye’de akaryakıt ve dizel yakıtı tüketimi ve biodizel kurulu kapasitesi	22
Şekil 4.6 Biodizel üretimi	23
Şekil 4.7 Atık yağlara uygulanan ön işlemler.....	24
Şekil 4.8 300°C’de süperkritik ortamda trigliseritlerin estere dönüşümünde farklı alkol kullanımının etkisi	27
Şekil 5.1 Zeytinyağı rafinasyon aşamasının yan ürünü olan asit yağı.....	30
Şekil 5.2 Esterleştirme prosesinin akım şeması.....	31
Şekil 5.3 Döner buharlaştırıcı	33
Şekil 5.4 Varian 450-GC.....	34
Şekil 5.5 Karl Fischer test cihazı	34
Şekil 5.6 Oksidasyon stabilitesi test cihazı.....	35
Şekil 5.7 Viskozi metre.....	35
Şekil 5.8 ZAY’ın “squalene” içeriğine ait GC kromatogramı.....	36
Şekil 5.9 Numunelerin metil ester içeriğine ait örnek bir GC kromatogramı.....	36
Şekil 5.10 Metanol/ZAY oranı (x_3) ve basıncın (x_2) ester dönüşümü üzerindeki karşılıklı etkisi	39
Şekil 5.11 Sıcaklık (x_1) ve basıncın (x_2) ester dönüşümü üzerindeki karşılıklı etkisi.....	40
Şekil 5.12 Sıcaklık (x_1) ve metanol/ZAY oranının (x_3) ester dönüşümü üzerindeki karşılıklı etkisi	40
Şekil 5.13 Akış hızı (x_4) ve sıcaklığın (x_1) ester dönüşümü üzerindeki karşılıklı etkisi.....	41
Şekil 5.14 Akış hızı (x_4) ve metanol/ZAY oranının (x_3) ester dönüşümü üzerindeki karşılıklı etkisi	41
Şekil 5.15 Akış hızı (x_4) ve basıncın (x_2) ester dönüşümü üzerindeki karşılıklı etkisi	42
Şekil 5.16 Optimum noktada ZAY ile yapılan deneye ait GC kromatogramı.....	43
Şekil 5.17 İyileştirme işlemleri sonrası ester içeriğine ait GC kromatogramı.....	44
Şekil 5.18 Oksidasyon stabilitesi grafikleri	45

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1	Katı ve sıvı yağlarda bulunan çeşitli yağ asitleri 4
Çizelge 3.1	Zeytinyağının bazı karakteristik özellikleri 7
Çizelge 3.2	Zeytinyağının trigliserit bileşimi..... 7
Çizelge 3.3	Zeytinyağının yağ asidi bileşimi 8
Çizelge 3.4	Zeytinyağının FFA içeriğine göre sınıflandırılması 12
Çizelge 3.5	Rafinasyon basamakları ve ham yağdan uzaklaştırılan maddeler 13
Çizelge 4.1	Biodizel ve motorinin karşılaştırılması 18
Çizelge 4.2	AB ülkelerinde 2008 yılında gerçekleşen toplam üretim miktarları..... 20
Çizelge 4.3	Süperkritik ve klasik transesterifikasyon yöntemlerinin karşılaştırılması 26
Çizelge 5.1	Deneyel tasarımdaki değişkenlerin kodları ve çalışma aralıkları..... 31
Çizelge 5.2	Deney Planı 32
Çizelge 5.3	Tasarım deneyleri sonucunda FAME verimi ve esterlerin yağ asidi içerikleri 37
Çizelge 5.4	Katsayıların p değerleri 38
Çizelge 5.5	ANOVA 39
Çizelge 5.6	Regresyon istatistikleri..... 39
Çizelge 5.7	Optimum noktada üretilen ham biodizele ait bazı özellikler 42
Çizelge 5.8	Üretilen ham biodizelin yakıt özelliklerini iyileştirme amacıyla yapılan çalışmalar 43
Çizelge 5.9	ZAY-FAME'nin bazı yakıt özelliklerinin EN14214 standardı ile karşılaştırması 44

ÖNSÖZ

Çalışmalarım süresince ilgi ve yardımlarını esirgemeyen danışmanım Doç.Dr.Nalan A. Akgün'e ve hocamız Doç.Dr.Mesut Akgün'e, laboratuvar çalışmalarında bana eşlik eden ve yardımcı olan arkadaşlarım Cansu Candemir ve Filiz Özdemir'e, desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen aileme ve sevgili Cihan'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma, TÜBİTAK 107M243 numaralı proje tarafından desteklenmiştir.

ZEYTİN ASİT YAĞININ SÜPERKRİTİK METANOL ORTAMINDA ESTERLEŞTİRİLMESİ

ÖZET

Zeytinyağı rafinasyonu sürecinde oluşan yan ürünlerden biri olan ve kütlece %91,67 oranında serbest yağ asidi (FFA), %3,76 oranında sabunlaşmayan madde içeren zeytin asit yağı (ZAY) süperkritik koşullarda metanol kullanılarak yağ asidi metil esterlerine (FAME) dönüştürülmüştür. Deneysel tasarıma dayalı olarak gerçekleşen deneylerde sıcaklık (300-380°C), basınç (200-280bar), metanol/ZAY hacimsel oranı (0,7/1,0-1,5/1,0) ve akış hızı (0,4-1,2 mL/dak) parametrelerinin ester dönüşümü üzerindeki etkileri incelenmiş ve sonuçlar ikinci dereceden tam polinomal yaklaşım kullanılarak modellenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre optimum reaksiyon koşulları, 380°C, 240bar, 1,12/1,0 metanol/ZAY ve 0,4mL/dak olarak bulunmuştur. Bu koşullarda gerçekleştirilen deney sonucunda, %92,30 metil ester verimi elde edilmiştir. Optimum noktada elde edilen ham biodizelin özellikleri iyileştirilmiş ve %0,09 FFA içeriği ve %96,59 FAME içeriğine ulaşılmıştır. Bu değerlere sahip olan numunenin özellikleri EN 14214 standardı ile karşılaştırılmıştır.

Anahtar kelimeler: Asit yağı, biodizel, esterleştirme, süperkritik metanol, zeytinyağı.

ESTERIFICATION OF OLIVE ACID OIL BY USING SUPERCRITICAL METHANOL

ABSTRACT

Olive acid oil, by-product of olive oil refining, containing 91.67 wt% FFA and 3.76 wt% unsaponified fraction was converted to fatty acid methyl esters by using supercritical methanol. By the experiments based on experimental design, the effects of temperature (300-380°C), pressure (200-280bar), volumetric ratio of methanol to acid oil (0.7/1.0-1.5/1.0) and flow rate of the mixture (0.4-1.2 mL/min) on the ester content were investigated. Data were fitted into the second-order polynomial model. It was predicted that the optimum reaction parameters within the experimental ranges would be the temperature of 380°C, pressure of 240bar, volumetric ratio of methanol to acid oil of 1.12 and flow rate of 0.4 mL/min. Under these conditions, the crude methyl ester content was found as 92.3%. After refining of the crude biodiesel, 0.09% FFA and 96.59% FAME content was achieved, and properties were compared with the European standard EN 14214.

Keywords: Acid oil, biodiesel, esterification, olive oil, supercritical methanol.

1. GİRİŞ

Bitkisel yağlar, dizel motorunun mucidi Rudolph Diesel'in 1898'te Fransa'da yer fıstığı yağı ile çalışan motorunu sergilemesinden beri petrol kökenli yakıtlara yenilenebilir bir alternatif olarak görülmektedir.

Yağlar, yüksek viskoziteye sahip oldukları için dizel motorlarda hiçbir ön işlem yapılmadan kullanıldıklarında; soğuk hava şartlarında hızla donarlar, motorda birikinti ve tıkanmalara, vuruntuya sebep olurlar, egzoz çıkışında ise yüksek kirlilik gösterirler. Bu nedenle, yağların sorunsuz bir yakıt olarak kullanılabilmesi için çeşitli işlemlerden geçirilmesi gerekir. Bu işlemlerden en çok tercih edileni ve endüstriyel ölçekte kullanılanı; yağın kısa zincirli bir alkolle katalizör eşliğinde reaksiyona sokulduğu "transesterifikasyon"dur. Sonuçta, ester içeriği yüksek, viskozitesi yağa göre daha düşük olan, yakıt olarak kullanımı daha uygun olan ve *biodizel* olarak adlandırılan bir ürün elde edilir.

Biodizelin yağ hammaddesi, başlangıçta, bitkisel kaynaklı yemeklik yağlardan karşılanırken dünya genelinde başlatılan "gıda mı yakıt mı?" konulu tartışmalar neticesinde atık kızartma yağlarının kullanımına doğru kaymıştır. Atık yağların hammadde olarak kullanımı; üretim maliyetinin düşmesine sağladığı katkı ve atıkların verimli bir şekilde geri dönüşümünü sağlaması açısından biodizel üretiminde yıllarca "en akıllı çözüm yolu" olarak görülmüştür. Yürütülen pek çok araştırma ve kurulan tesislere rağmen, atık yağın özelliklerinin biodizel kalitesi üzerinde etkili olduğu ve hem ekonomik bir çözüm sunmadığı, hem de emisyonları açısından pek de çevreci olmadığı sonucuna ulaşılmıştır. Bu noktada, üretim yönteminin değişikliği ve alternatif bir kaynak arayışı yeniden başlamıştır. Günümüzde, yürütülen araştırmaların vardığı sonuç; süperkritik akışkan teknolojisinin yağ kaynağının içerdiği serbest yağ asidi ve su içeriğinden bağımsız olarak kısa sürede biodizel üretimini sağlayabileceği yönündedir. Bu sonuç; aynı zamanda, hem yemeklik amaçla kullanılmayan yağların en ekonomik şekilde değerlendirilmesini hem de kaliteden ödün vermeden daha kısa sürede üretimin gerçekleştirilmesini sağlayan çözümler de içermektedir.

Bu nedenle, bu çalışma kapsamında, süperkritik alkol ortamında sürekli sistemde biodizel üretimi hedeflenmiş ve ülkemizin de dünya üretiminde yüksek bir paya sahip olduğu zeytinyağının rafinasyon yan ürünlerinden birisi olan asit yağı (ZAY) hammadde olarak seçilmiştir. Böylelikle, sadece hayvansal yem katkısı veya sabun sektörüne hammadde girdisi olarak kullanılan asit yağı için hem farklı bir kullanım alanı bulunmuş olacak hem de ülkemizde sadece araştırma konuları arasında görmeye alışkın olduğumuz süperkritik akışkan teknolojisi ticari bir değer kazanmış olacaktır. Bunun için deneyler, sürekli sistemde, deneysel

tasarıma uygun olarak gerçekleştirilmiş ve sistemi etkileyen sıcaklık, basınç, metanol/ZAY oranı, akış hızı vb. parametrelerin etkisi incelenerek çalışma koşulları optimize edilmiştir.

2. YAĞLAR

Yağlar, karbonhidrat ve proteinlerle birlikte canlıların yaşamını sürdürebilmesi için gereksinim duydukları en önemli yapıtaşları ve enerji kaynaklarıdır. Katı ve sıvı yağlar; gliserol ve yağ asitlerinden oluşan ve *trigliserit* olarak adlandırılan yapıların çoğunluğunu oluşturduğu bileşikler grubudur. Bu bileşikler, suda çözünmemekle birlikte pek çok organik çözücüde çözünürler. Sudan daha düşük yoğunluğa sahip olsalar da oda sıcaklığında, katı formdan sıvı forma kadar değişim gösteren, farklı erime sıcaklığına sahip bileşenlerin bir araya geldiği gruplar halinde bulunabilirler. Bu farklılık, her yağda, her bir trigliseritin ve yağ asidi bileşiminin farklı olmasından kaynaklanır. Yağ asidi bileşimi ise, yağların elde edildiği bitkinin çeşidine, büyüme mevsimine, olgunluğuna, mikrobiolojik etmenlere, genetik faktörlere, toprak tipine vb. özelliklere bağlı olarak değişim gösterir (O'Brien, 1998; Nas vd., 2001).

2.1 Yağ Bileşenleri

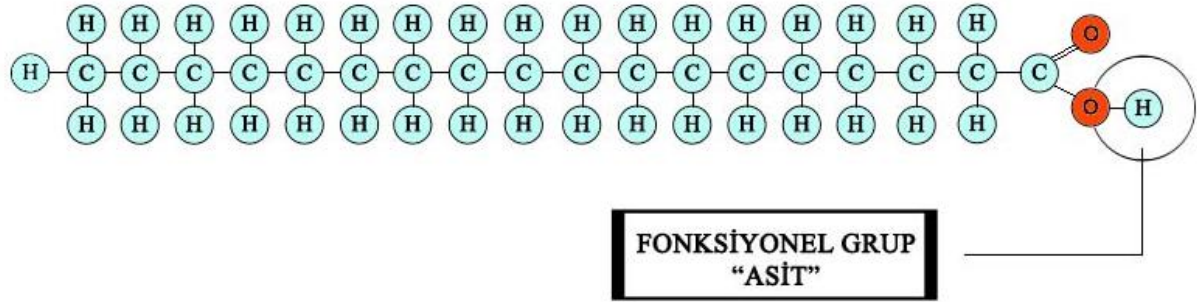
Yağı oluşturan bileşenler; yağ asitleri, gliserol, gliseritler, fosfatidler, steroller, lipokromlar, antioksidanlar, vitaminler, hidrokarbonlar, tat ve koku maddeleri, mumlar ve minerallerdir. Bu grup içinde gliseritler ve gliserit yapısının temel bileşeni olan yağ asitleri yağların büyük bir kısmını oluşturur.

Yağ asitleri, genellikle çift sayıda karbon atomu içeren, alifatik ve monobazik organik asitler olarak tanımlanabilirler. Günümüzde 200'den fazla yağ asidinin yağların içinde yer aldığı bilinmektedir. Ancak yağların büyük bir kısmını *temel yağ asitleri* oluşturmaktadır. Bunlar; yemeklik yağlar içinde %3 ve daha fazla orana sahip olan yağ asitleridir. Diğer yağ asitleri ise sık rastlanan yağlarda eser miktarda bulunur ve daha çok nadir bulunan bazı yağlarda yer alırlar (Bockisch, 1998; Kayahan, 2003).

Yağ asitleri, zinciri oluşturan karbon atomlarının arasındaki bağ sayısının birden fazla olması halinde, bu bağların yer ve adedine bağlı olarak, değişik düzeylerde doymamışlık gösterirler. Ayrıca bu doymamış yağ asitleri, aynı zincir uzunluğundaki doymuş yağ asitlerine göre, fiziksel ve kimyasal olarak farklılıklar gösterirler. Doymuş ve doymamış yağ asitleri, aynı sayıda karbon atomu içermeleri halinde bile, erime ve kaynama noktaları, optik özellikleri ve verebilecekleri değişik tepkimeler yönünden de büyük farklılıklar gösterirler.

Yağ asidi molekülü; bir alkil (R-) ve bir karboksil (-COOH) grubundan oluşur (Şekil 2.1). Böylece, karboksil grubu molekülün asidik karakterini belirlerken karboksil dışında kalan

zincir üzerinde değişik tepkimeler de oluşabilir (Kayahan, 2003). Çizelge 2.1’de katı ve sıvı yağlarda bulunan çeşitli yağ asitleri gösterilmektedir.



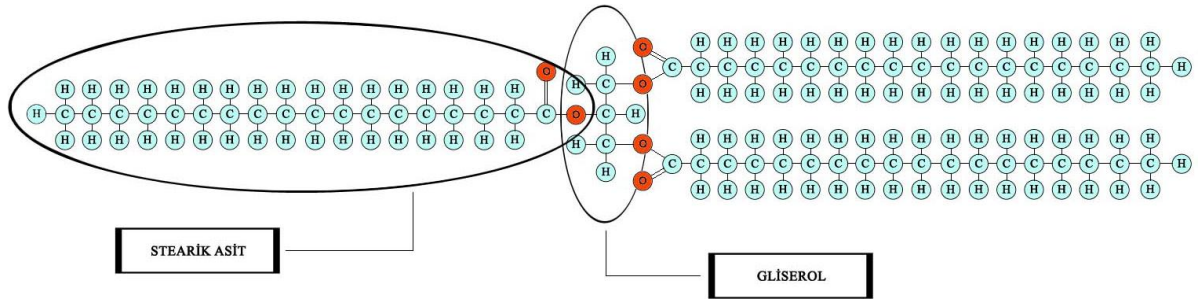
Şekil 2.1 Stearik asit ($C_{18}H_{36}O_2$) [1]

Çizelge 2.1 Katı ve sıvı yağlarda bulunan çeşitli yağ asitleri (O’Brien, 1998)

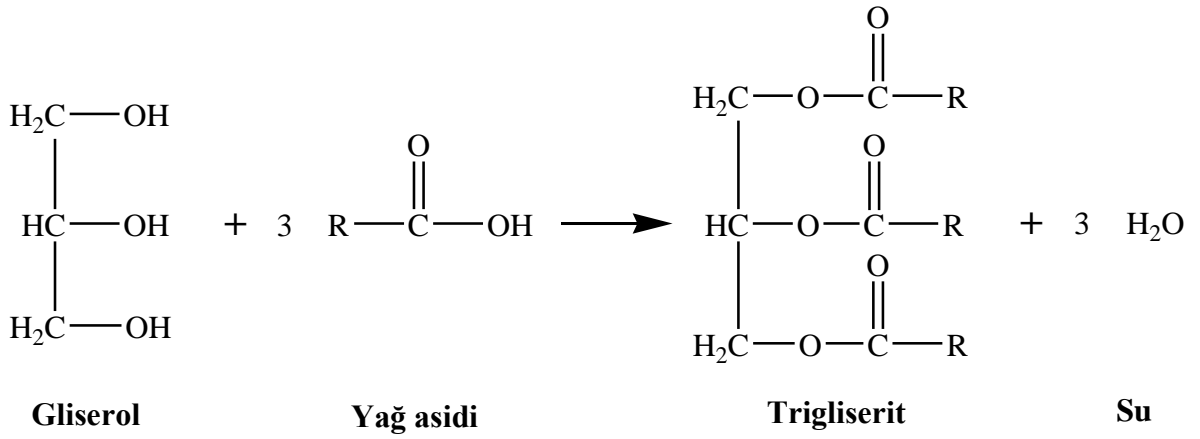
Zincir uzunluğu	Doymuş (çift bağ yok)	Tek çift bağ	İki çift bağ	Üç çift bağ
C-4	Bütirik			
C-6	Kaproik			
C-8	Kaprilik			
C-10	Kaprik			
C-12	Laurik			
C-14	Miristik	Miristoleik		
C-15	Pentadekanoik			
C-16	Palmitik	Palmitoleik		
C-17	Margarik	Margaroleik		
C-18	Stearik	Oleik	Linoleik	Linolenik
C-20	Araşidik	Gadoleik	Eikosadienoik	
C-22	Behenik	Erusik		
C-24	Lignoserik			

Gliseritler, farklı zincir yapısı ve uzunluğundaki yağ asitlerinin, gliserinle birleşerek esterleşmesi sonucu oluşan bileşiklerdir. Doğada genellikle trigliserit yapısında bulunan bu bileşikler, hidrolize olabildiklerinden az da olsa monogliserit ve digliseritleri de içerebilirler.

Yağların %95’ten fazlasını gliseritler oluşturur. Gliseritler, yapısında yer alan yağ asitlerinin tek çeşit veya birkaç çeşit olmasına bağlı olarak *basit gliseritler* (Şekil 2.2) ya da *karışık gliseritler* olarak adlandırılırlar (Kayahan 2003). Şekil 2.3’de ise gliserol ile yağ asitlerinin esterifikasyon reaksiyonlarının genel şeması gösterilmektedir.



Şekil 2.2 Trigliserit yapısı [1]



Şekil 2.3 Trigliserit oluşum reaksiyonu

3. ZEYTİNYAĞI

Zeytinyağı; narin ama son derece uzun ömürlü (ortalama ömrü 300-400 yıl) olarak bilinen ve arkeolojik araştırmalara göre yeryüzünün ilk ağacı olarak tanımlanan *Olea europaea* ağacının (Şekil 3.1) meyvelerinden fiziksel yöntemlerle elde edilen, oda sıcaklığında sıvı olan bir yemeklik yağ çeşididir.



Şekil 3.1 Zeytin ağacı [2]

Zeytin meyvesinin (Şekil 3.2) yağ içeriği %35-70 arasında değişmekle beraber, meyvenin etli kısmında bu oran %75'lere kadar çıkabilmektedir. Yeşilimsi-sarı renkte, kendine has kokusu ve tadı olan zeytinyağı, diğer bitkisel yağlardan farklı olarak, iyi bir meyveden uygun zamanda hasat edildiği ve mümkün olan en kısa süre içerisinde işlendiği takdirde, rafine edilmeden tüketilebilen tek yağ olma özelliğine sahiptir.



Şekil 3.2 Zeytin meyvesi [3]

3.1 Zeytinyağının Bileşimi

Zeytinyağı; yüksek oranda oleik asit (%65-85) ve linoleik asit (%4-15) içermektedir. Bu özelliği ile kalp ve damar hastalıklarını önleyici, sindirim sistemi hareketlerini düzenleyici etkiler gösterir. Buna karşılık, düşük oranda linolenik asit içeriğinden dolayı da oksidasyon stabilitesi birçok yağdan daha yüksektir. Ayrıca, zeytinyağı; farklı oranlarda hidrokarbon (phenanthrene, pyrene, β -karoten, squalene, perylene, vb.), tokoferol, sterol, klorofil, fosfolipid gibi birçok sabunlaşmayan madde de içerir. Bu içerikler aynı zamanda zeytinyağının kalitesini de belirler. Örneğin, yüksek kalitedeki zeytinyağında tokoferol içeriği 300mg/kg olabilirken, yüksek asitli çeşitlerinde bu değer 5mg/kg değerine kadar düşebilir (Gümüşkesen, 1999; Nas vd., 2001).

Zeytinyağının bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri, yağ asidi ve trigliserit bileşimi sırasıyla Çizelge 3.1, 3.2 ve 3.3’de verilmektedir.

Çizelge 3.1 Zeytinyağının bazı karakteristik özellikleri (Gümüşkesen, 1999)

Analizler	Değerler
Özgül ağırlık (25°C)	0,909-0,915
Kırılma indisi (20°C)	1,4690-1,4700
İyot sayısı	77-94
Sabunlaşma sayısı	185-200
Sabunlaşmayan madde miktarı	%0,5-1,5

Çizelge 3.2 Zeytinyağının trigliserit bileşimi (Nas vd., 2001)

Trigliseritler (Mol)	Miktar (%)
Bir doymuş yağ asidi, iki oleik asit (GSU ₂)	57,2
Bir doymuş yağ asidi, oleo linolein (GSU ₂)	4,2
Linoleo-diolein (GU ₃)	34
Triolein (GU ₃)	4,6

Çizelge 3.3 Zeytinyağının yağ asidi bileşimi (Nas vd., 2001)

Yağ asitleri	Miktar (%)
Doymuş yağ asitleri	9-19
Miristik asit	0,1-1,2
Palmitik asit	7-16
Stearik asit	1-3
Araşidik asit	0,1-0,3
Doymamış yağ asitleri	81-91
Oleik asit	65-85
Linoleik asit	4-15

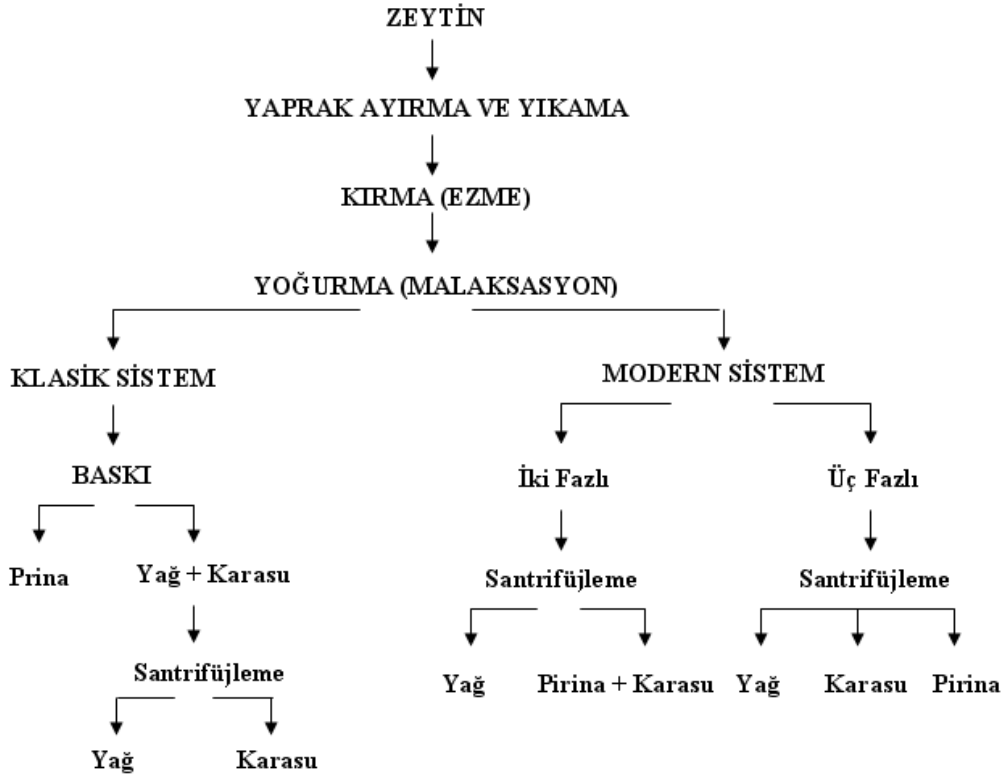
3.2 Zeytinyağı Üretimi

Eski dönemlerde, zeytin tanelerinin yuvarlak ya da yassı taşlar gibi sert cisimlerle ezilip, hamura dönüştürülmesi için ilk olarak taştan havanlar, dibekler kullanılmıştır. Daha sonra kayalar oyulmuş ve çeşitli şekillerde yuvarlak veya koni biçiminde ezme havuzları yapılmış, odun tokmaklar kullanılmıştır. Eski Mısır'da çuvallara doldurulan zeytinler taş ya da ahşap yalıklarda ayakla çığnenirken, Antik Yunan'da bu işi yapmak için ayaklara sert ağaçtan takunyalar geçirilmiştir.

Zamanla teknik ilerlemiş, mermerden merdaneler yapılmış, değirmen taşlarıyla zeytin ezilmeye çalışılmış, *mola* denilen büyük taş değirmenler ortaya çıkmıştır. Günümüze kadar bu değirmenler gelişmiş, tek taşlı yerine iki, üç, dört taşlı değirmenler yapılmış, hatta çelik değirmenler kullanılmaya başlanmıştır. Bu sırada, insan gücüyle çalışan sistemler geride kalmış, suyla, buharla ve elektrik enerjisiyle çalışan sistemler devreye girmiştir (Ünsal, 2008).

19.Yüzyılda buharlı sistemlerin kullanımıyla birlikte, zeytinyağı üretiminde yeni bir dönem başlamıştır. Bu ve bundan sonraki yüzyılda, teknolojiye yaşanan büyük ilerlemeler, üretimde kullanılan yöntemlerin gelişmesini sağlamış ve sürekli sisteme geçişi hızlandırmıştır. Şekil 3.3, üretim sürecinin temel kısımlarını göstermektedir.

Zeytinlerin Depolanması: Yağlı tohumlara kıyasla daha hassas bir hammadde olan zeytinden kaliteli yağ üretilebilmesi için zeytinlerin uygun koşullarda depolanması (Şekil 3.4) ve hasattan kısa bir süre sonra yağlarının çıkarılması gerekir. Bu işleme başlamadan önce hasat edilen zeytinlerin kolaylıkla zedelenmemeleri ve içerdiği yüksek orandaki su nedeniyle kolayca bozunmamaları için yağlı tohumlardan farklı bir tarzda depolanmaları gerekir.



Şekil 3.3 Zeytinyağı üretimi [4]

Zeytinler düz beton bölmelerde veya zeytin tanelerinin arasından hava akımının geçmesini sağlayan, sert plastikten imal edilmiş kasalarda depolanabilir. Bu şekilde yapılan depolama sıcaklık artışını engellemekle birlikte zeytinlerin bozulma süresini de geciktirmektedir. Ancak ülkemizde daha çok yığınlar veya çuvallar halinde depolama söz konusudur (Şekil 3.4).



(a) Standart depolama anlayışı

(b) Ülkemizdeki depolama anlayışı

Şekil 3.4 Depolama koşulları

Zeytinlerin Temizlenmesi: Hasat işleminden sonra fabrikaya gelen zeytinlerin arasında yaprak, dal, taş, toprak gibi yabancı maddeler bulunmaktadır. Bu maddelerin miktarı; hasadın yapıldığı iklim koşullarına ve hasat şekline göre değişir, zeytinyağının kalitesini veya üretim sistemini büyük ölçüde etkilediğinden uzaklaştırılmaları gerekir. Temizleme işlemi için,

genellikle; yıkama tankları, basınçlı su püskürtücüleri, elekler ve hareketli bantların yer aldığı bir sistem kullanılmaktadır (Şekil 3.5). Bu arada, yabancı maddenin içeriğine bağlı olarak 100kg zeytin için miktarı 10-100kg arasında değişen yıkama suyu kullanılmaktadır (Gümüşkesen, 1999).



Şekil 3.5 Zeytinlerin temizlenmesi

Zeytinlerin Kırılması ve Ezilmesi: Kırıcıya gelen zeytinler bir kaç farklı yöntemle kırılır ve zeytin hamuru oluşturulur. Ezme işlemi ile zeytin dokusu parçalanır, yağ damlacıkları birleşerek büyük damlacıklar haline gelir ve daha sonraki işlemlerde yağın alınması kolaylaşır. Bu işlem için taş veya metal değirmenler kullanılır.

Zeytin pastası olarak da adlandırılan hamur, malaksasyon denilen yoğrulma işleminin gerçekleşmesi için ayrı bir bölüme alınır ve burada olgunlaşması sağlanana kadar spiral şeklindeki bıçaklarla döndürülür. Malaksasyon işlemi, hamurun katı ve sıvı fazlarının ayrılması açısından önemli bir kademedir. Bu aşamadaki döndürme sırasında yağ, hamurdan ayrılmaya başlar ve zeytin pastasının üzerine çıkar. Burada amaç, devamlı faz oluşturacak şekilde yağ damlacıklarının daha büyük damlalar haline gelmesini kolaylaştırmak, yağ-su emülsiyonunu engelleyerek, yağın serbest hale gelmesini sağlamaktır. Kırma ve ezme aşamalarından sonra yağ damlacıklarının sadece %45'i 30 μ m'den büyük bir çapa sahip olurken, malaksasyon işleminden sonra damlacıkların %80'i bu değere ulaşır (Gümüşkesen, 1999; Başoğlu, 2006).

Zeytin Hamurundan Yağ Ekstraksiyonu: Sıvı fazı oluşturan yağ ve karasu karışımının hamurdan ayrılabilmesi için presleme, santrifüjleme, seçici filtrasyon gibi sistemler kullanılabilir.

- Presleme yöntemi: Yüksek basınç uygulanarak yağın zeytin hamurundan ayrılması sağlanır. Bilinen en eski yöntem olmakla birlikte günümüzde hala daha yaygın olarak kullanılan bu uygulama hidrolik preslerle gerçekleştirilir.
- Santrifüjleme: Zeytin hamuruna su ilave edilerek yüksek hızda santrifüjlenmesi sonucunda yağın su ile birlikte hamurdan uzaklaşması sağlanır.
- Seçici filtrasyon işlemi: Bu yöntemde, zeytin hamurunun içine çelik plakalar veya ızgaralar daldırılarak, zeytin hamuru içindeki sıvı fazların yüzey gerilimi farkından yararlanılarak, çelik plakanın üzerinin yağ ile kaplanması sağlanır. Bu yöntemle doğal yapısı en yüksek oranda korunan zeytinyağı üretmek mümkün olabilmektedir. Elde edilen pirinin yağ oranı yüksek olduğundan bu yöntem diğer yöntemlerle kombine edilerek kullanılabilir. Örneğin, yağlı pirina presleme işlemine tabi tutularak kalan yağ da alınabilmekte ve tekli preslemeden daha yüksek bir yağ verimi elde edilebilmektedir.

Karasuyun Yağdan Ayrılması: Farklı yöntemlerle elde edilen zeytinyağı-karasu karışımındaki karasuyun son aşama olarak zeytinyağından uzaklaştırılması gerekir. Önceleri özel havuzlarda bekletme yöntemiyle yoğunluk farkına dayalı olarak gerçekleştirilen bu ayırma işlemi, 20. yy'ın başlarından itibaren yerini santrifüj yöntemine bırakmıştır.

Zeytinyağının Filtrasyonu: Karasuyu uzaklaştırılan yağ, tortu oluşturan bir takım maddeler de içerebilmektedir. Yağın kalitesini etkileyerek asitliğinde yükselmeye sebep olabilecek bu maddelerin uzaklaştırılması ve berrak, doğal renginde zeytinyağı elde edilebilmesi için yağa depolama işleminden önce filtrasyon uygulanır. Bu işlem için genellikle pamuklu filtreler kullanılır.

3.3 Zeytinyağının Sınıflandırılması

Ülkemizde zeytinyağı kalitesi TSE (TS 341 Yemeklik Zeytinyağı Standardı) tarafından belirlenmekte olup kalite denetimi ise Tarım Bakanlığı tarafından gerçekleştirilmektedir. Sonuç olarak, zeytinyağının kokusu, tadı, rengi ve asitlik derecesi; elde edilme yöntemine göre *natürel*, *rafine* ve *tip* (rafine ve natürel zeytinyağının özel karışımı) olmak üzere üç sınıfa ayrılır. Natürel zeytinyağı ise kendi arasında içerdiği serbest yağ asidi (FFA) miktarlarına göre, *natürel sızma*, *natürel extra-extra*, *natürel birinci* olarak sınıflandırılır. Tip zeytinyağı; *riviera* ve *tip A* olmak üzere iki alt türe sahiptir. Bu yağların “yemeklik zeytinyağı”

standartlarına göre içerebilecekleri maksimum yağ asidi miktarı ise Çizelge 3.4’de verilmektedir (Gümüskesen, 1999).

Çizelge 3.4 Zeytinyağının FFA içeriğine göre sınıflandırılması (TS 341).

Zeytinyağı	Serbest Yağ Asitleri (% oleik)
Natürel zeytinyağı	
<i>Natürel sızma</i>	% 1
<i>Natürel extra-extra</i>	% 2
<i>Natürel birinci</i>	% 3
Rafine zeytinyağı	% 0,5
Tip zeytinyağı	
<i>Riviera</i>	% 1,5
<i>Tip A</i>	% 2

3.4 Rafinasyon

Zeytinyağı diğer yağlarla kıyaslandığında, kaliteli hammadde ve uygun teknoloji kullanıldığında, rafine edilmeksizin doğal olarak tüketilebilen tek yağ olma özelliği taşımasına rağmen çeşitli nedenlerden dolayı serbest yağ asitliği %5’in üzerine ulaşabilir. Bu durumda, zeytinyağının rafine edilmesi gerekir. Bununla birlikte, ham yağda yer alan ve *yağ dışı unsurlar* olarak tanımlanan sterol, tokoferol vb. bileşenler limit değerleri aşmadıkları sürece yağdan uzaklaştırılmazlar. Örneğin, steroller renksiz, ısıya dayanıklı, inert özelliğe; tokoferoller ise yağların oksidasyona karşı dayanımını artırıcı özelliğe sahiptir. Diğer pek çok bileşik ise yağa koyu bir renk kazandırmakla birlikte, yağda köpüklenme, dumanlanma ve işlemler sırasında tortulanmaya sebep olabilir. Sonuç olarak, rafinasyon işleminin amacı; yağda bulunmasında sakınca olmayan bileşikleri muhafaza ederek istenmeyen safsızlıkların uzaklaştırılmasını sağlamaktır (Nas vd., 2001).

Rafinasyon işlemi; kimyasal ve fiziksel olmak üzere iki şekilde uygulanabilir. Ayrıca uygulama için kesikli veya sürekli sistemler tercih edilebilir. Çizelge 3.5’de rafinasyon işleminde uygulanan basamaklar ve bu aşamalarda yağdan uzaklaştırılan maddeler gösterilmektedir.

Çizelge 3.5 Rafinasyon basamakları ve ham yağdan uzaklaştırılan maddeler (Başoğlu, 2006)

Rafinasyon Basamakları	Uzaklaştırılan Maddeler
Zamksı madde giderme	Fosfolipidler, şekerler, reçineler, proteinler, iz metaller
Asitlik giderme (<i>nötralizasyon</i>)	Serbest yağ asitleri, pigmentler, vitaminler, soapstock
Ağartma, renk giderme	Renk maddeleri, vitamin ve antioksidanlar
Koku giderme (<i>deodorizasyon</i>)	Aldehitler, ketonlar, yağ alkolleri, kükürt bileşikleri
Vinterizasyon	Stearinler, mumsu maddeler
Cilalama	Yağda çözünmeyen iz maddelerin uzaklaştırılması

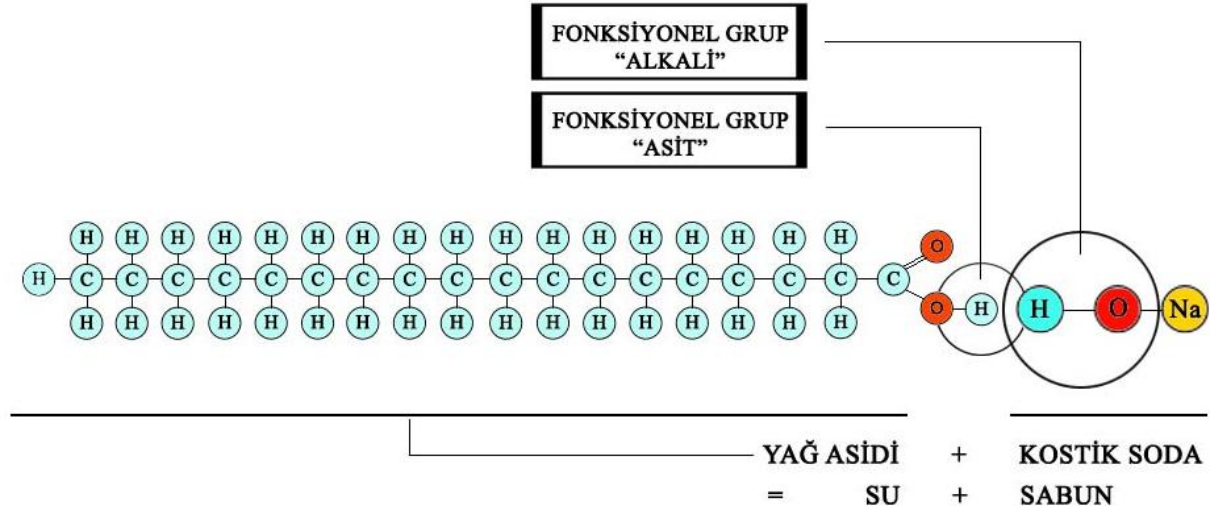
3.4.1 Kimyasal rafinasyon

Zamksı maddelerin giderilmesi (*degumming*): Ham yağın içinde, fosfolipidler, proteinli bileşikler, zamklar ve bu maddelerin parçalanması sonucu oluşan glikoz, galaktoz, reçineler vb. maddeler bulunur. Bunlar yağ içinde çözünür halde bulunabildikleri gibi kolloidal yapıda veya çözünmez halde de olabilirler.

Zamksı maddelerin giderilmesi işlemi rafinasyondaki ilk işlemdir ve genel olarak ham yağın hidratlanmasını kapsar. Bu bileşenler susuz yapıları nedeniyle ham yağda çözünürler ancak hidratlandıkları zaman çözünürlükleri kaybolur. Bu şekilde çökelen bileşikler santrifüj yardımıyla yağdan ayrılır. Sıcak su ile gerçekleştirilen bu uygulama dışında, fosforik asit veya pirofosfat çözeltileri ile muamele, ısıtma, zayıf alkalilerle muamele, adsorpsiyon maddeleri ile muamele, özel çözeltilerle (sitrik asit, alkali çözeltisi vb.) muamele gibi uygulamalar da mevcuttur (Başoğlu, 2006; [5]).

Asitlik giderme (*nötralizasyon*): Yağlık tohumların olgunlaşması veya ham yağ üretimi aşamasında çeşitli etkenlere bağlı olarak yağın FFA içeriği yükselmektedir. Bu yağların kullanıma uygun hale getirilebilmesi için serbest yağ asidi içeriklerinin giderilmesi gerekmektedir.

Asitlik giderme işlemi, NaOH ve az miktarda kullanılan Na_2CO_3 ile gerçekleştirilmektedir. Yöntem, ham yağ içinde bulunan uzun ve kısa zincirli serbest yağ asitleri ile sodyum hidroksitin sabunlaşma reaksiyonuna (Şekil 3.6) girmesi ve oluşan sabunun (*soapstock*) yağdan uzaklaştırılması aşamalarından oluşur.



Şekil 3.6 Yağ asitlerinin sabunlaşma reaksiyonu [1]

Nötralizasyon işlemi ile ham yağda %0,5-1,5 veya daha yüksek düzeylerde bulunan (~%5) serbest yağ asitlerinin miktarı %0,1 değerlerine kadar azaltılabilir. İşlem, sürekli veya kesikli olarak uygulanabilir (Nas vd., 2001; Başoğlu, 2006; [5]).

Ağartma, renk giderme (bleaching): Yağlarda renk veren maddeler, *lipokromlar*, α -karoten ve β -karoten gibi karotenoitler ile klorofil gibi bileşenlerden oluşur. Bu bileşenlerin yağdaki miktarı; yağın elde edildiği bitkinin yetiştirme koşullarına, ham yağın üretim aşamasına ve rafinasyon aşamasında kullanılan yöntemlere bağlı olarak değişebilmektedir.

Ağartma, ham yağın doğal olarak içerdiği, yağa kabuklardan geçen ve tohumdan yağ eldesi sırasında oluşan bu renk maddelerinin yağdan uzaklaştırılması işlemidir. Yağ içinde çözülmüş halde bulunan veya koloidal halde bulunan bu maddeler, uygun bir adsorban madde kullanılarak yağdan uzaklaştırılır. Bu adsorban, *ağartma toprağı* olarak adlandırılan hidrate olmuş alüminyum silikat yani kildir. Tonsil, Alsil, Bentonit gibi çeşitli ticari isimlerle endüstride kullanılmaktadır. Adsorbanla tutulan renk veren maddeler filtrasyonla yağdan uzaklaştırılır (Kayahan, 2003; Başoğlu 2006; [5]).

Koku giderme (deodorizasyon): Koku giderme, yağlarda doğal olarak bulunan veya yağ çıkarma işlemleri sonucu oluşan bazı tat ve koku maddelerinin buhar destilasyonu yoluyla yağdan uzaklaştırılması işlemidir. Bu işlem için yağ, vakum altında 200-260°C sıcaklıklara kadar ısıtılır ve içine enjeksiyonla buhar gönderilir.

İyi bir deodorizasyon aşamasından geçmiş yağlar, koku veya tat bakımından birbirinden farksızdır. Kötü koku ve tatların uzaklaştırılması yanında bu aşama hem FFA miktarının bir miktar düşmesine hem de yağın renginde açılmaya neden olur (Başoğlu, 2006).

Vinterizasyon: Yağın içinde bulunan safsızlıklar uzaklaştırıldıktan sonra, yağın içerisinde hala oda sıcaklığında bulanıklık yaratan bileşenler kalabildiği için bunlar beklenen kristalizasyon derecesine kadar (yaklaşık 0-10°C) kısa süreli olarak soğutulur. Böylece, düşük erime noktalı ve yüksek erime noktalı yağ bileşenleri fraksiyonlama ile birbirinden ayrılmış olur (Nas vd., 2001).

Cilalama: Rafinasyon işlemlerinde sıcaklık değişimleriyle birlikte deodorizasyon ve fiziksel rafinasyon gibi uygulamalar sonucunda karbon birikintileri, asidik bileşenler, ağartma toprağı gibi bazı istenmeyen maddeler yağın içinde kalabilir. Bu nedenle, deodorizasyon ünitesi ve rafine yağ depolama tankı arasında cilalama filtresi yer alır. Çeşitli gözenek boyutlarında kullanılan filtreler, 10µm büyüklüğe kadar parçacıkları tutabilirler. Bu işlem sonucunda yağa berrak bir görüntü kazandırılır (Başoğlu, 2006).

3.4.2 Fiziksel rafinasyon

Fiziksel rafinasyonda asitlik giderme ve deodorizasyon işlemi aynı kademede, su buharı destilasyonu kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Yağdan uzaklaştırılan tat ve koku maddeleri ile serbest yağ asitlerinin buhar basınçlarının birbirine yakın olması, bu iki işlem kademesinin aynı anda gerçekleştirilmesini sağlar. Böylece yüksek asitli yağların serbest asitliği %0,2-0,5 değerine kadar düşebilir. Fiziksel rafinasyon işlemi; genellikle 1mbar basınçta, 250°C sıcaklıkta, 40-50 kg buhar/ton yağ oranında su buharı kullanılarak gerçekleştirilir. Bununla birlikte, yaşanan en büyük zorluk; fosfolipidlerin ve kullanılan fosforik asit fazlasının yağdan tümüyle uzaklaştırılamaması, yüksek sıcak nedeniyle yağda istenmeyen tat ve koku oluşumunun olmasıdır. Ayrıca, ağartma işlemi yapışkan maddelerin giderilmesinden sonra uygulandığı için gerekli ağartma toprağı miktarı daha yüksektir. Sonuç olarak, fiziksel rafinasyon işlemi, yüksek asitli yağlar için ekonomik olduğundan kullanılan deodorizasyon kolonunun korozyona dayanıklı malzemeden yapılması son derece önemlidir.

3.5 Rafinasyon Yan Ürünleri

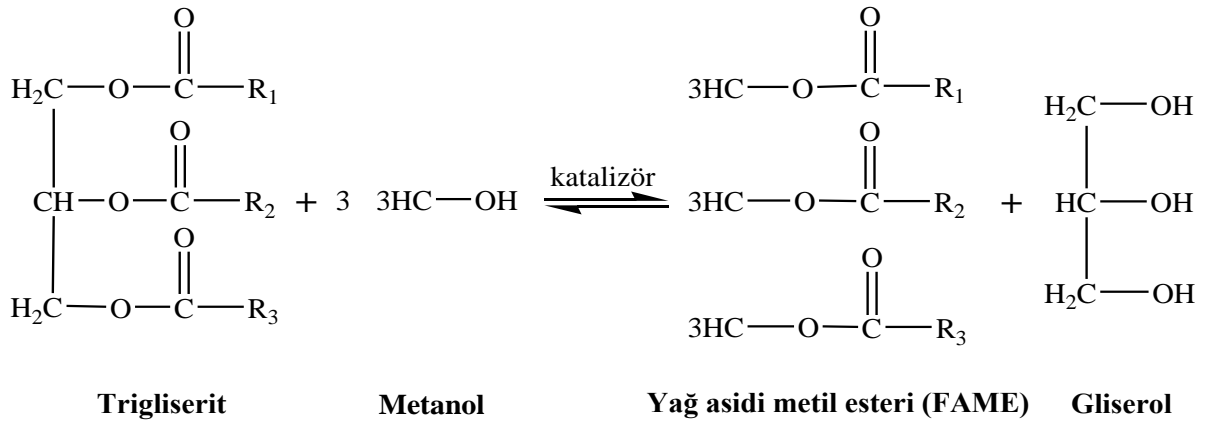
Yağların rafinasyon işlemleri sonucunda soapstock ve deodorizer destilat gibi yan ürünler ortaya çıkmaktadır. Bu ürünlerin içinde önemli birçok yağ bileşeni bulunmasına rağmen, bunlar daha çok yem ve sabun sektöründe kullanım alanı bulmaktadır.

Nötralizasyon sonucunda oluşan soapstock önemli bir yağ asidi kaynağıdır. Bunun için soapstock öncelikle kuvvetli kostik soda ile muamele edilir, yıkanarak ön saflaştırma işleminden geçirilir. Ardından asit çözeltisi ile muamele edilir. Asitlendirme işlemi, yağ asitlerinin büyük bir kısmının serbest hale geçmesini sağlar ve serbest yağ asidi içeriği %85-

90 değerlerine ulaşır (Nas vd., 2001). Yüksek yağ asidi içeriğinden dolayı işlem görmüş bu soapstock *asit yağı* olarak adlandırılır ve daha çok hayvansal yemler için yüksek enerji içeren bir katkı olarak veya kimyasal amaçlar için kullanılır.

4. BİODİZEL

Bitkisel veya hayvansal yağlar; dizel motorlarda hiçbir ön işlem yapılmadan kullanıldığında, yüksek viskoziteye sahip oldukları için soğuk hava şartlarında donmaya, motorda birikintiyeye ve vurutuya sebep olurlar. Egzoz çıkışında ise yüksek oranda kirlilik gösterdikleri için ancak çeşitli iyileştirme işlemlerinden geçirildikten sonra yakıt olarak kullanılabilirler. Yağlara bu amaçla uygulanan işlemlerden en önemlisi; yağın metanol (MeOH) gibi kısa zincirli bir alkolle katalizör eşliğinde reaksiyona sokulduğu “transesterifikasyon”dur (Şekil 4.1). Bu işlem sonucu, ester içeriği yüksek ve viskozitesi yağa göre daha düşük olan bir ürün elde edilir ki buna da *biodizel* denir.



Şekil 4.1 Transesterifikasyon reaksiyonu

4.1 Biodizelin Yakıt Özellikleri

Biodizel tek başına kullanılabilmesinin (B100) yanı sıra petrol kökenli dizel ile çeşitli oranlarda harmanlanarak da kullanılabilir. Adlandırılması ise biodizelin harmandaki oranına bağlı olarak aşağıdaki şekilde yapılır:

B5: %5 Biodizel + %95 Dizel

B20: %20 Biodizel + %80 Dizel

B50: %50 Biodizel + %50 Dizel

B100: %100 Biodizel+ %0 Dizel

Biodizel, dizelin ısı değerine çok yakın ısı değere ve dizelden daha yüksek alevlenme noktasına sahiptir. Bu açıdan bakıldığında kullanım, taşıma ve depolama açısından güvenli bir yakıttır (Koçar ve Demir, 2006). Diğer taraftan, fosil kaynaklı yakıtlarla kıyaslandığında biodizel aşağıdaki özelliklerden dolayı avantajlı bir yakıt haline dönüşmektedir.

- Yenilenebilir bir yakıt olması ve yerel kaynaklardan üretilmesi,

- Bitkisel yağlar ve hayvansal yağlar için yeni bir pazar oluşturması,
- Ülkenin petrole bağımlılığını dolayısıyla dışa bağımlılığı azaltması,
- Çevreye zehirleyici bir etkisinin olmaması,
- Dizel ile kıyaslandığında atmosfere salınan sera gazlarına katkısının az olması,
- Parlama noktasının dizelinkine göre daha yüksek olması,
- Kullanılmasının motorda yağlanmaya katkı sağlaması,
- Yapısında oksijen içeriği yüksek olduğundan yanma veriminin yüksekliği.

Bu avantajları dışında biodizelin motorlarda kullanımı çeşitli olumsuz durumları da beraberinde getirir. Bunlar; donma noktasının kullanılan bölgeler açısından sınırlayıcı bir özellik oluşturması, azot oksit emisyonlarının daha fazla olması ve B100 kullanımının motorda tıkanmalara neden olması vb. (Gerpen, 2005; Öğüt ve Oğuz, 2006). Bu olumsuz durumlar da, biodizele üretim sonrası eklenecek antioksidan gibi katkı maddeleriyle, NO_x düşürücü konvertörlerle veya B100 yerine başlangıç olarak B2 hatta B20 kullanımıyla çözülebilir.

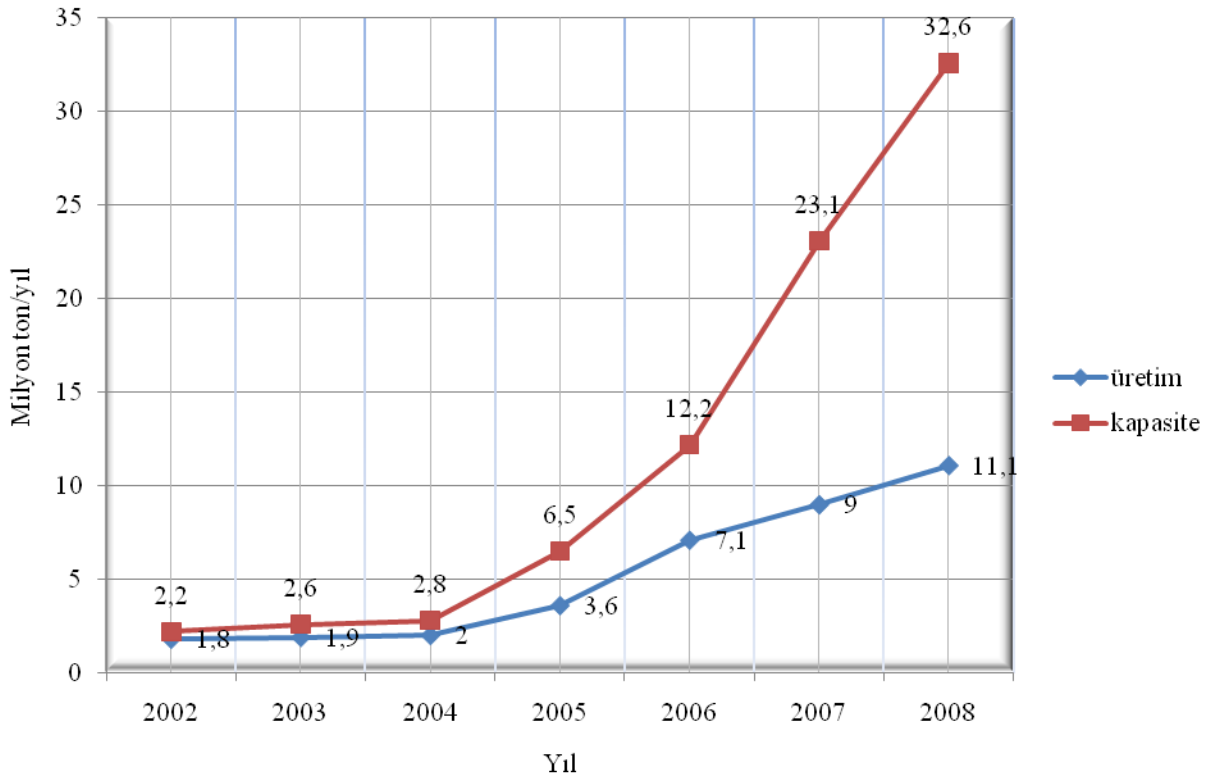
Çizelge 4.1’de biodizel ve dizel yakıtının özellikleri karşılaştırmalı olarak gösterilmektedir. Biodizel için Avrupa’da EN14214, Amerika’da ise ASTM D6751 standardı yürürlüktedir. Ülkemizde ise Avrupa standartları esas alınmıştır (TS EN 14214).

Çizelge 4.1 Biodizel ve motorinin karşılaştırılması (Koçar ve Demir, 2006)

Yakıt özellikleri	Dizel no.2	Biodizel
Standard	ASTM D975	ASTM D6751 EN 14214
Yakıt tertibi	C10-C21 (HC)	C12-C22 (FAME)
Alt ısı değeri (Mj/L)	36,56	32,61
Kinematik viskozite (mm ² /s)	1,3-4,1	1,9-6,0
Karbon (%)	87	77
Oksijen (%)	0	11
Kükürt (%)	<0,05	0-0,0024
Parlama noktası (°C)	60-80	100-170
Bulutlanma noktası (°C)	(-15)-(-5)	(-12)-(-12)
Akma noktası (°C)	(-35)-(-15)	(-15)-(-10)
Setan sayısı	40-55	48-65
Özgül ağırlık (kg/m ³), (15°C)	820-860	875-900
Su ve tortu (%)	<0,05	<0,05

4.2 Türkiye ve Dünyada Biodizel Üretimi

Dünya genelinde biodizel üretimi ve bu konuda yapılan çalışmalar, petrol fiyatlarının ve çevresel kaygıların giderek artmasına paralel olarak hızla yükselmektedir (Şekil 4.2). 2005 yılına kadar Avrupa'nın, dünyadaki biodizel üretim ve tüketiminin yaklaşık %90'ını karşılamasıyla birlikte, son yıllarda ABD'nin Avrupa'dan daha yüksek bir ivmeyle bu konudaki çalışmalarını arttırdığı görülmektedir. 2015 yılı itibariyle Brezilya'nın bu iki üreticinin üretim miktarını geride bırakacağı düşünülmekte, 2020'de ise biodizelin Avrupa'da, Brezilya, Çin ve Hindistan gibi ülkelerde taşımacılıkta kullanılan dizel yakıtın %20'sini karşılayabilecek durumda olması hedeflenmektedir (Thurmond, 2007).



Şekil 4.2 Dünyada biodizel üretimi ve kapasitesi [6]

Avrupa'da biodizel üretimiyle ilgili ilk girişimler 1987 yılında başlamış ve endüstriyel ölçekteki ilk üretim 1991 yılında Avusturya'da yapılmıştır. Daha sonra Almanya, Fransa ve İtalya bu konuyla ilgilenen ülkeler arasına girmiş ve endüstrinin önde gelen üyeleri tarafından, bu konuda yapılan çalışmalarını organize etmek amacıyla "Avrupa Biodizel Kurulu" (EBB) kurulmuştur. Kurulun ana görevi, Avrupa Birliği (AB) ülkelerinde biodizel kullanımını yaygınlaştırmaktır. Bu hedefe ulaşmak için EBB'nin gerçekleştirdiği çalışmalar ise şu şekilde açıklanabilir (Körbitz vd., 2003; Öğüt ve Oğuz, 2006):

- Konuya ilişkin bilimsel, teknolojik, ekonomik, hukuki çalışmaları ve araştırma faaliyetlerini teşvik etmek,
- Bilgi toplamak, analiz etmek ve bu bilgileri paylaşmak,
- Biodizel endüstrisinin karşılaştığı zorlukları belirlemek ve problemlerin çözülmesi için ekonomik, siyasi, hukuki, kurumsal ve teknik düzeyde öneriler sunmak.

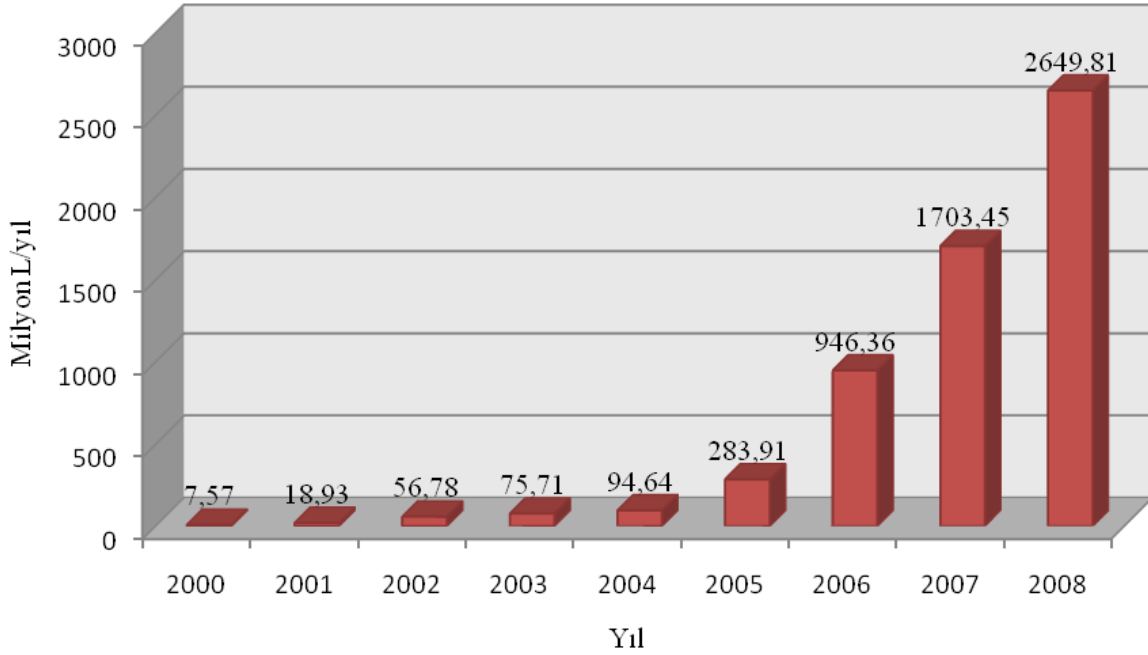
Üretimin büyük bir kısmının Almanya, Fransa, İtalya gibi ülkeler tarafından gerçekleştirildiği Avrupa'da 2008 yılında gerçekleşen üretim miktarları Çizelge 4.2'de verilmektedir.

Çizelge 4.2 AB ülkelerinde 2008 yılında gerçekleşen toplam üretim miktarları [7]

Ülke	Üretim (x10 ³ ton)	Ülke	Üretim (x10 ³ ton)
Almanya	2.819	Çek Cumhuriyeti	104
Fransa	1.815	Hollanda	101
İtalya	595	Finlandiya	85
Belçika	277	Litvanya	66
Polonya	275	Romanya	65
Portekiz	268	Letonya	30
Danimarka/İsveç	231	İrlanda	24
Avusturya	213	Bulgaristan	11
İspanya	207	Slovenya	9
İngiltere	192	Malta	1
Slovakya	146	Lüksemburg	0
Yunanistan	107	Estonya	0
Macaristan	105	Toplam	7.755

ABD'de biodizel konusu, 1990'larda fosil yakıtların düşük kükürt içermesinin gerekliliği ve bu konudan doğan temiz hava kaygılarıyla gündeme gelmiştir. 1992'de soya üreticileri Ulusal SoyaDizel Geliştirme Kurulu'nu oluşturmuş ve bu kuruluş biodizel çalışmalarının ve bu konudaki piyasa araştırmalarının gelişmesine önderlik etmiştir (Körbitz vd., 2003).

2009 yılı itibariyle, ABD'de biodizel tesislerinin kurulumu, geliştirilmesi ve biodizelin satışı alanında milyonlarca dolar yatırım yapan 173 kuruluş bulunmaktadır. Bu kuruluşların sahip olduğu tesislerin tamamı, yılda yaklaşık 10,18 milyar L biodizel üretim kapasitesine sahip durumdadır. ABD'de yıllara göre gerçekleşen üretim miktarları Şekil 4.3'de verilmektedir [8].



Şekil 4.3 ABD’de yıllara göre biodizel üretim miktarları [8]

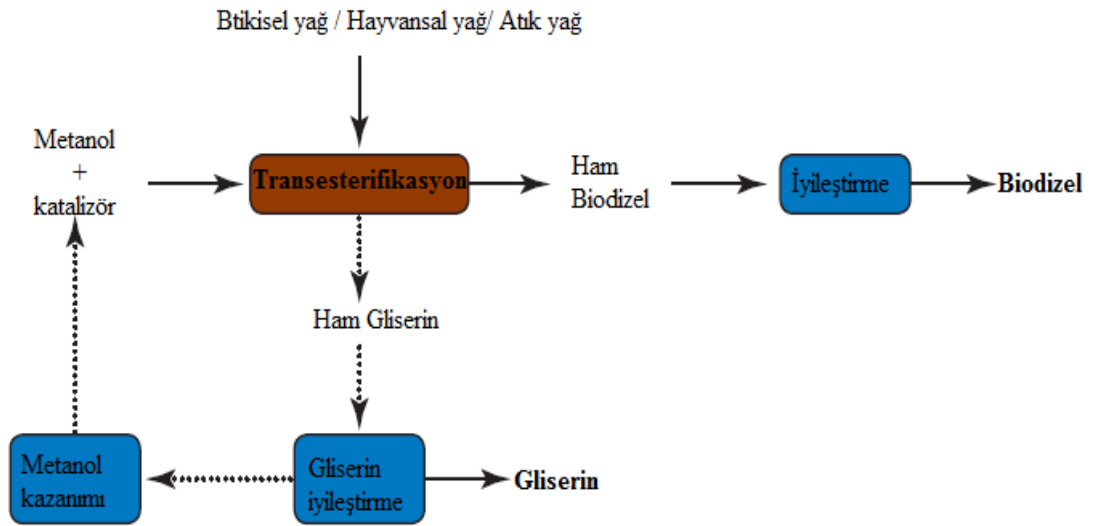
Ülkemizde ise biodizel konusu, dünyadaki gelişmelerin etkisiyle 2000 yılının başında gündeme gelmiştir. Bu konuda yapılan akademik seviyedeki araştırmalar artmış ve 2001 yılında Sanayi ve Ticaret Bakanlığı’nca “Biodizel Çalışma Grubu” oluşturulmuştur. Biodizele atıf yapılan ilk mevzuat T.B.M.M tarafından 20.12.2003 tarih ve 25322 sayılı Resmi Gazete’de yayınlanarak yürürlüğe giren 5015 Sayılı Petrol Piyasası Yasası’dır. Bu kanunun 2. Maddesi 5. Fıkrasına göre; “Akaryakıt: benzin türleri, nafta, gazyağı, jet yakıtı, motorin türleri, fuel-oil türleri ile kurum tarafından belirlenen diğer ürünler” olarak tanımlanmış ve diğer ürünler alanında EPDK’ya verilen yetki ile biodizel, Petrol Piyasası Lisans Yönetmeliği’nde akaryakıt olarak kabul edilmiştir. Bu kanunla birlikte, biodizelin ÖTV dışında tutulması, yatırımların dünya ile paralel biçimde artmasını sağlamıştır. Elektrik İşleri Etüd İdaresi Genel Müdürlüğü tarafından 2003 yılında teklif edilen Biodizel Standartları 2005 yılında TSE tarafından AB standartlarının benimsenmesiyle *TSE Standardı* olarak yayınlanmıştır. Daha sonra da yapılan bir takım düzenlemelerin sonunda üreticiler, biodizel üretmek için EPDK’dan, biodizel işleme lisansı almak, standartlara uygun üretim yapmak ve Petrol Piyasası Kanunu ve ikincil mevzuatına uygun dağıtım şirketleri üzerinden de ürünlerini ulusal “marker”le işaretleyerek satmak durumunda kalmışlardır.

Ülkemizde kurulu kapasite 1,5 milyon ton civarındadır. Tesisler Türkiye’nin değişik yerlerine dağılmıştır (Şekil 4.4). Bu firmaların birçoğu tarım ve yağ sektöründen gelmekle birlikte, üretim aşamasında daha çok gıda amaçlı çok fazla kullanılmayan kanola ve aspir bitkisine yönelmiş durumdadır (Öğüt ve Oğuz, 2006; [9]).

transesterifikasyondur. Bu nedenle bu bölümde daha çok transesterifikasyon yönteminin özellikleri ve ürünün kalitesini etkileyen parametreleri üzerinde durulacaktır.

4.3.1 Transesterifikasyon

Transesterifikasyon yönteminde biodizel (metil veya etil ester), yağla alkolün katalizör eşliğinde reaksiyona girmesi ve sonuçta da gliserinin yan ürün olarak uzaklaştırılması sonucunda elde edilir. Şekil 4.1 reaksiyon aşamasını, Şekil 4.6 ise üretimin genel akış şemasını göstermektedir. Bu yöntemde yağın içerdiği su ve serbest yağ içeriği hatta diğer safsızlıkların miktarı üretilen biodizelin kalitesi üzerinde son derece etkili olduğu için çeşitli ön işlemler uygulanarak bunların giderilmesi veya limit değerlerin altına çekilmesi gereklidir. Reaksiyon verimi ise kullanılan yağın kalitesi, yağ ve alkol oranı, sıcaklık, reaksiyon süresi, katalizör çeşidi ve miktarı vb. parametrelerden etkilenir.



Şekil 4.6 Biodizel üretimi (NREL, 2009)

4.3.1.1 Transesterifikasyon yöntemini etkileyen parametreler

Transesterifikasyonda reaksiyon süresi ve dönüşüm üzerinde en çok etkili olan değişkenler ana başlıklar halinde aşağıdaki gibi sıralanabilir (Pinto vd., 2005).

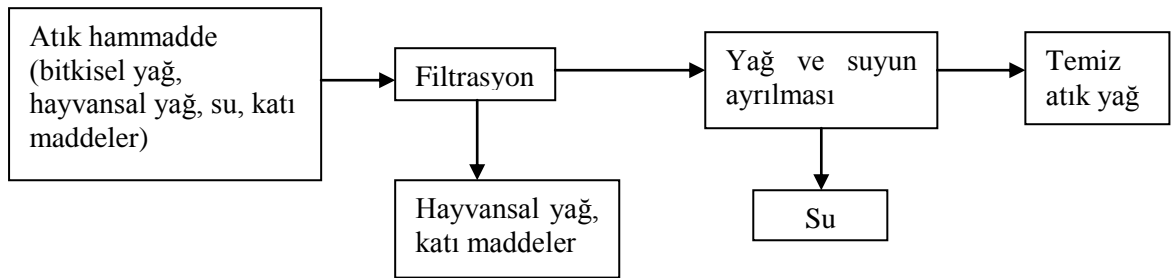
- Yağın cinsi,
- Alkol cinsi ve yağ:alkol molar oranı,
- Katalizör cinsi ve konsantrasyonu,
- Reaksiyon sıcaklığı,
- Karıştırma etkinliği,

- Reaktanların saflığı,
- Reaksiyon süresi.

Yağın Seçimi: Farklı kaynaklardan elde edilen yağlar farklı yağ asidi bileşimine sahiptir. Yağ asitleri; zincir uzunlukları, doymuşluk doymamışlık dereceleri veya diğer kimyasal fonksiyonlarındaki değişikliklere göre sınıflandırılır. Yüksek doymamış yağ asidi içeren yağ kaynaklarından üretilen ester tipi yakıtlar, düşük setan sayısına sahiptir ve kolaylıkla okside olur. Setan sayısı, yanma ısı, erime noktası ve viskozite artan zincir uzunluğu ile artar. Sonuç olarak, biodizelin özellikleri yağ asitlerinin varlığından büyük oranda etkilendiği için bazı yağ asitlerinin zenginleştirilmesi biodizelin kalitesini arttıracaktır. Aynı zamanda, hammadde olarak seçilecek yağın iki önemli etkeni sağlaması gerekmektedir; düşük üretim giderleri ve yüksek üretim verimi. Yağların rafinasyonu üretim giderlerinin artmasına neden olurken aynı zamanda bu işlem üretim verimini de artırır. Biodizel kaynağını seçerken, birim alan başına tohumun verimi ve bitkideki yağ yüzdesini de göz önünde bulundurmak gerekmektedir (Pinto vd., 2005).

Bitkisel yağların bileşimi, %95 oranında trigliseritlerden ve %5 oranında ise serbest yağ asitleri, mono ve digliseritler, zamklar, fosfatitler, steroller, yağda çözünen vitaminler, aldehitler, ketonlar vb. maddelerden oluştuğu için bu %5'lik kısım; transesterifikasyon yöntemiyle biodizel üretiminde istenmeyen kısmı oluşturur. Bu nedenle, üretime geçilmeden önce bu kısmın ön işlemlerle uzaklaştırılması istenir. Böylece, yağın trigliserit içeriği %99'un üzerine kadar çıkartılmış olur.

Diğer taraftan, hammadde kaynağı olarak, atık yağlar kullanılacak olursa uygulanması gereken ön işlemler; katı partiküllerin uzaklaştırıldığı filtrasyon işlemi, ardından da su ve seyreltik asit çözeltisi ile yıkama işlemlerini içerir (Sağiroğlu, 2004). Şekil 4.7'de atık yağlara uygulanan ön işlemlerin akış şeması gösterilmektedir.



Şekil 4.7 Atık yağlara uygulanan ön işlemler (Öğüt ve Oğuz, 2006)

Katalizörün Seçimi: Transesterifikasyon reaksiyonu için homojen veya heterojen katalizörler kullanılabilir. Bu amaçla kullanılan homojen katalizörleri; baz veya asitler oluştururken, heterojen katalizörler de enzimleri, titanyum silikatları, toprak alkali metal bileşiklerini, iyon değiştirici reçineleri vb. içerir (Vicente vd., 2004).

Bazik katalizörlü transesterifikasyonda katalizör olarak genellikle, sodyum veya potasyum hidroksitler, ya da sodyum veya potasyum karbonatlar kullanılır. Bu işlemde, ortamda bulunan su ve serbest yağ içeriği sabunlaşma gibi istenmeyen reaksiyonlara neden olacağından, kullanılan yağ ve alkol su içermemeli, ayrıca yağın serbest yağ asidi içeriği de düşük olmalıdır. Reaksiyon sonucunda sabun oluşması viskozitenin artmasına, jelleşmenin görülmesine ve gliserolün işlem sonunda ürünlerden güçlükle ayrılmasına neden olabileceği gibi katalizörün tüketimine neden olarak verimi de düşürür. Sabunlaşmanın önüne geçmek için asit katalizör kullanılabilir. Sülfürik veya hidroklorik asitler bu işlem için daha çok tercih edilirler. Bununla birlikte, reaksiyonun gerçekleşmesi için yüksek sıcaklık ve basınç gerekmesi, reaksiyonun bazik katalizörlerden daha yavaş yürümesi bu katalizörlerin kullanımını sınırlar (Fukuda vd., 2001; Sağıroğlu, 2004).

Biodizel üretiminde ve bu konuda yapılan araştırmalarda; homojen katalizörlerin kullanıldığı sistemlerin kuvvetli asidik veya bazik atıkları ortaya çıkarması, reaksiyon sonrası katalizörün üründen ayrılma gücü, katalizörün tekrar kullanılamaması, sabunlaşma gibi çeşitli yan reaksiyonların ortaya çıkması vb. nedenlerden dolayı heterojen katalizörlerin kullanımının son zamanlarda arttığı gözlenmiştir (Kawashima vd., 2008; Georgogianni vd., 2009). Heterojen katalizörler; su ve serbest yağ asidi içeriğinden etkilenmezler, reaksiyon sonrası sabun oluşumuna bağlı saflaştırma adımlarını gerektirmezler ve tekrar kullanımları mümkündür (Di Serio vd., 2008). Literatürde, enzimler, zeolitler, organik polimer destekli yapılar, iyon değiştirici reçineler, oksitler vb. katalizörlerle başarılı araştırma sonuçları mevcut olsa da hala daha performans değerlendirmeleri konusunda bazı soru işaretleri vardır ve bu sorular ticari amaçlı kullanımlarını sınırlamaktadır (Pinto vd., 2005; Antczak vd., 2009; Zabeti vd., 2009).

4.3.2 Süperkritik alkol ortamında esterleştirme

Katalizör kullanılmadan biodizel üretimi; süperkritik alkol ortamında mümkündür ve bu son yıllarda üzerinde yapılan çalışmaların (Saka ve Kusdiana, 2001; Kusdiana ve Saka, 2004; Warabi vd., 2004; Cao vd., 2005; Han vd., 2005) hız kazandığı, gelecek vadeden bir yöntemdir. Kritik sıcaklığın ve kritik basıncın üzerinde gerçekleştirilen bu yöntemin bu kadar popüler olması, diğer yöntemlere göre pek çok üstün özelliğinin bulunmasından kaynaklanmaktadır. Bunlar;

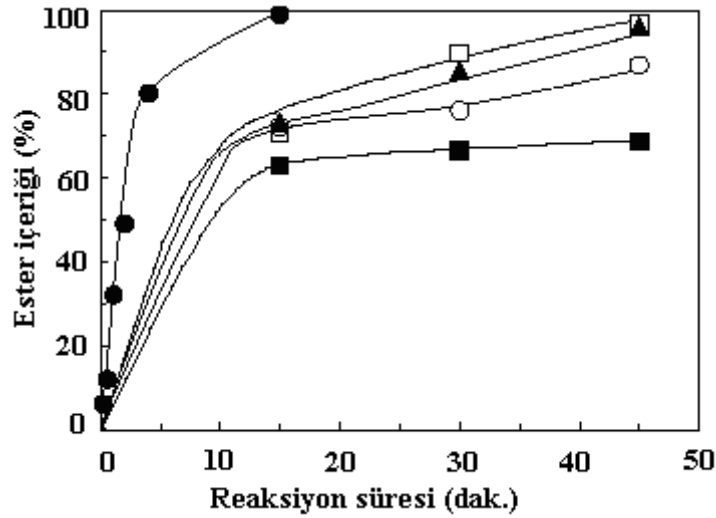
- reaksiyonun gidişatının reaktan yapısından (FFA ve su içeriği vb.) etkilenmemesi,
- hammaddenin ön hazırlık işlemlerinden geçirilmesine gerek duyulmaması,
- reaktanların süperkritik ortamda tek faz halinde olması nedeniyle karıştırmaya gerek kalmaması,
- atık ve yan ürün oluşumunda azalmanın söz konusu olması,
- katalizör kullanılmaması ve bunun doğal sonucu olarak, klasik transesterifikasyonda gözlenen katalizöre bağlı problemlerin görülmemesi,
- kesikli klasik sistemlerle (saatler bazında) karşılaştırıldığında reaksiyonun son derece hızlı (dakika bazında) gerçekleşmesi,
- esnek çalışma şartları sunması, reaksiyon hızının ve seçiciliğin akışkanın yoğunluğu ile ayarlanabilmesi,
- ürünün ileri derecede saflaştırma işlemlerine ihtiyaç duyulmaması,
- enerji tasarrufu sağlaması,
- istenildiği takdirde son derece az miktarda yardımcı çözücü olarak tetrahidrofuran (THF), CO₂ gibi akışkanların kullanılmasıyla reaktifliğin üst seviyelere taşınabilmesi,
- otomasyon nedeniyle işçilik maliyetlerinde azalma sağlaması,
- başlangıç maliyeti yüksek olmasına rağmen işletme maliyetlerinin az olması,
- mobil prosesler açısından son derece uygun olması,

vb. başlıklar altında toplanabilir. Çizelge 4.3 ise yöntemin avantajlı yönlerini katalizör kullanılan transesterifikasyon yöntemi ile karşılaştırmalı olarak göstermektedir.

Çizelge 4.3 Süperkritik ve klasik transesterifikasyon yöntemlerinin karşılaştırılması (Van Kasteren ve Nisworo, 2007)

Özellikler	Süperkritik ortam	Klasik transesterifikasyon
Katalizör gereksinimi	yok	gerekli
Reaksiyon süresi	saniye-dakika	dakika-saat
Sıcaklık (°C)	200-300	50-80
Basınç (bar)	100-200	1
Serbest yağ asidi duyarlılığı	yok	yüksek
Su duyarlılığı	yok	yüksek
Ön işlem	yok	gerekli
Katalizör giderme	yok	gerekli
Sabun giderme	yok	gerekli

Süperkritik yöntemin klasik transesterifikasyon yöntemine göre en önemli üstünlüğü; reaksiyon süresinin kısa ve saflaştırma işlemlerinin az olmasıdır. Yapılan araştırmalara göre, 60°C’de, %1 NaOH kullanıldığında, 1:6 yağ:metanol mol oranında, bir saat içinde %95 oranında metil ester dönüşümü gözlenirken, 65°C’de, 1:30’luk yağ:metanol oranında %1’lik H₂SO₄ kullanıldığında ancak 60 saatte %90’lık metil ester dönüşümü gerçekleşmektedir (Öğüt ve Oğuz, 2006). Klasik yöntemde, THF vb. ikincil bir çözücü kullanılarak reaksiyon süresi kolaylıkla dakika bazına indirilebilir. Buna rağmen, faz ayrımı ve ürünlerin birbirinden ayrılması 20 saate kadar uzayabilir. Oysa süperkritik alkol ortamında reaksiyon süresi kolaylıkla dakika bazına indirilebilir. Şekil 4.8, süperkritik alkol ortamında esterleştirme sırasında, ester veriminin ilk 10 dakika içinde %95’e kadar nasıl arttığını göstermektedir.



Şekil 4.8 300°C’de süperkritik ortamda trigliseritlerin estere dönüşümünde farklı alkol kullanımının etkisi (Warabi vd., 2004)
 (●)metanol (20MPa), (□)etanol (15MPa), (▲)1-propanol (10MPa),
 (○)1-butanol (9MPa), (■)1-oktanol (6MPa)

4.3.2.1 Süperkritik alkol ortamında reaksiyonu etkileyen parametreler

Yağ:alkol molar oranı: Yağ:alkol molar oranı 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, 1:3,5-1:42 aralığında yapılan deneylerle incelenmiştir. Artan alkol oranı ile birlikte ester dönüşümü artmaktadır. Örneğin, süperkritik metanol ortamında 350°C’de molar oran 1:42 iken en yüksek metil ester dönüşümüne (%95) ulaşılmıştır. 1:6 ve daha düşük alkol oranlarında çalışıldığında ise dönüşümün %80 ve altında olduğu görülmüştür. Bu veriler; artan metanol oranıyla birlikte doğal olarak artan alkol-yağ temas yüzeyinin esterifikasyonu nasıl iyileştirdiğinin bir göstergesidir. Bazı araştırmacılar ise yüksek molar oran için çözüm olarak

propan, CO₂ vb. gazların ikinci bir çözücü olarak kullanımını önermişlerdir. Örneğin, Han vd. (2005), 280°C’de, 1:6-1:42 arasında değişen yağ:metanol molar oranlarında yaptıkları çalışma sonucunda, 0,1 CO₂/metanol katkısı ile molar oranı 1:24’e çekebildiklerini görmüşlerdir. 14,3MPa basınç ve 10 dakikalık reaksiyon süresi için ulaşılan dönüşüm değeri %98’dir.

Reaksiyon basıncı: Sürekli sistemde He vd. (2007) tarafından yapılan çalışmada, basıncın önemi tespit edilmiştir. Metanolün kritik basıncının biraz üstüne kadar olan basınçlar ester içeriğinin düşük kalmasına neden olurken basıncın bu değerden daha yüksek olmasıyla birlikte dönüşüm de hızla artmaktadır. Örneğin, aynı reaktörde kalma zamanı için 10MPa’da dönüşüm %43 iken, 40MPa’da %77’dir. Bununla birlikte, eşik değer aşıldıktan sonra basıncın etkisi o kadar da fazla olmamaktadır.

Reaktörde kalma zamanı: Saka ve Kusdiana (2001) kesikli reaktör kullanarak yaptıkları çalışmada, 350°C sıcaklık, 43MPa basınçta, yağ:alkol molar oranı 1:42 iken 30 saniyede %40’lık bir dönüşüme, 240 saniye sonra ise %95’in üzerinde bir ester dönüşümüne ulaşmışlardır. Bununla birlikte, sürekli sistemde yaptığı çalışmalarda He vd. (2007) reaktörde kalma zamanının önemli olduğunu ve sıcaklıkla yakından ilişkili olduğunu göstermişlerdir. Buna göre reaksiyon sıcaklığı 280°C’nin altında iken kalma zamanının artmasıyla metil ester dönüşümü artmasına rağmen sıcaklık arttığında daha kısa kalma zamanları yeterli olmaktadır.

Reaksiyon sıcaklığı: Süperkritik akışkan ortamında biodizel üretimini etkileyen en önemli parametre, hiç şüphesiz sıcaklıktır. Yapılan çalışmalarda kritik sıcaklığın üzerine çıkıldıkça dönüşüm artmaya başlamaktadır. En uygun dönüşüm oranlarına 300-350°C sıcaklıkları arasındaki değerlerde ulaşılmıştır. Sıcaklığın aşırı artırılması ise ısıl bozunmaya neden olmaktadır. Molar oran sabit ve 1:42 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 240s’de %80’e çıkarken en yüksek dönüşüm (%95) aynı sürede ve 350°C’de elde edilmiştir. 400°C’nin üzerine çıkıldığında ise ısıl bozunma gerçekleşmiştir.

Su içeriği: Bitkisel yağların klasik katalitik transesterifikasyonunda su içeriği, önemli bir parametredir, reaksiyon üzerinde daima negatif bir etkiye neden olduğu için dönüşüm de olumsuz etkilenir. Süperkritik alkol ortamında trigliseritlerin 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 olmaktadır.

Asit katalizörlü transesterifikasyonda reaksiyon sistemine %5 su eklendiğinde trigliseritlerin metil estere dönüşümü %6 oranında düşerken süperkritik metanol yönteminde eklenen suyun miktarının dönüşüm oranı üzerinde kayda değer bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Su içeriğinin %5 olması durumunda bile tam dönüşüm elde edilmektedir (Kusdiana ve Saka, 2004).

Serbest yağ asidi: Yağda yüksek oranda serbest yağ asidinin bulunması transesterifikasyon işleminde hem katalizörün etkinliğini azaltır hem de yağı daha asidik yapar. Başarılı bir biodizel üretimi için yağın asitliği ölçülerek gerekli olan alkali miktarı hesaplanmalıdır. Aksi takdirde aşırı miktarda alkali kullanılır, sonuçta da hem düşük metil ester dönüşümlerine ulaşılır hem de saflaştırma işlemleri zorlaşır ve üretim maliyetleri artar. Süperkritik yöntemde ise, katalizör kullanılmaması nedeniyle serbest yağ asitlerinin varlığı dönüşümü etkilemez (Minami ve Saka, 2006).

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1 Hammadde

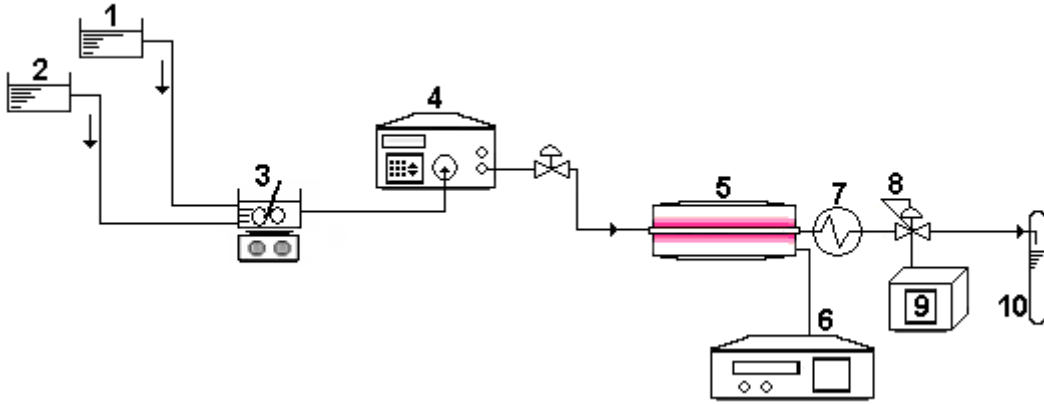
Yapılan deneylerde, zeytin yağı rafinasyon aşamasının yan ürünü olan zeytin asit yağı (ZAY) kullanılmıştır. Asit yağı, Verde A.Ş.'den [11] 2007 yılında temin edilmiş ve laboratuvar koşullarında muhafaza edilmiştir. Açık sarı renkte ve normal şartlar altında krem kıvamında olduğu gözlemlenen hammaddenin (Şekil 5.1), yapılan analizler sonucunda, kütlece %91,67 oranında serbest yağ asidi ve %3,76 oranında sabunlaşmayan madde içerdiği tespit edilmiştir. Gaz kromatografi (GC) analizi sonuçlarına göre, sabunlaşmayan madde içeriğinin %75,28'inin, "squalene" olduğu ve yağ asitleri dağılımının ise palmitik asit (%8,81), palmitoleik asit (%1,35), stearik asit (%2,75), oleik asit (%73,80), linoleik asit (%7,77), linolenik asit (%0,03), araşidik asit (%0,36), gadoleik asit (%0,31) ve eser miktarda diğer yağ asitlerinden oluştuğu tespit edilmiştir.



Şekil 5.1 Zeytinyağı rafinasyon aşamasının yan ürünü olan asit yağı (ZAY)

5.2 Reaksiyon Sistemi

Süperkritik alkol ortamında sürekli sistemde biodizel üretimini içeren deneyler, akım şeması Şekil 5.2'de görülen düzeneğe kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sistem; alkol ve yağ depolarından, yüksek basınç pompasından (Autoclave Engineers, [12]), boru tipi yüksek sıcaklık fırınından (Ø 4,5cm x 75cm) oluşmaktadır. Fırın sıcaklığı, PID kontrol edici ($\pm 1^{\circ}\text{C}$) ile sistem basıncı ise BPR ile kontrol edilmektedir. Deneylerin gerçekleştirildiği boru tipi reaktör ise 6ml'lik iç hacme sahip olup her deneyde, reaksiyon süreci başlatılmadan önce sistemin çalışma koşulları açısından dengeye gelmesi için beklenmekte, ardından yağ ve alkol manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra yüksek basınç pompası yardımıyla sürekli olarak reaktöre beslenmektedir. Bu pompa yardımıyla akış hızı $\pm 0,01\text{mL/dak}$ hassasiyette ayarlanabilmektedir.



Şekil 5.2 Esterleştirme prosesinin akım şeması

1)metanol 2)ZAY 3)sıcaklık kontrollü manyetik karıştırıcı 4)yüksek basınç pompası
5)elektrikli fırın içerisine yerleştirilmiş boru tipi reaktör 6)sıcaklık kontrol edici 7)soğutucu
8)basınç regülatörü 9)dijital basınç ölçer 10)numune toplama

5.3 Deney Tasarımı

Yapılan ön denemelere bağlı olarak, kullanılan sistemde estere dönüşümü (y) etkileyen parametreler; sıcaklık (x_1), basınç (x_2), metanol/ZAY hacimsel oranı (x_3) ve ZAY-alkol karışımının akış hızı (x_4) olmak üzere belirlenmiş, çalışma aralıkları ise Çizelge 5.1'de verildiği gibi düzenlenmiştir. Beş seviyeli (-2,-1, 0, 1 ve 2) “Central Composite Design” (CCD) gereği 30 deneyin yapılması planlanmıştır (Çizelge 5.2).

Çizelge 5.1 Deneysel tasarımdaki değişkenlerin kodları ve çalışma aralıkları

parametreler	seviye				
	-2	-1	0	1	2
Sıcaklık, °C (x_1)	300	320	340	360	380
Basınç, bar (x_2)	200	220	240	260	280
MeOH/ZAY, mL/mL (x_3)	0,7/1,0	0,9/1,0	1,1/1,0	1,3/1,0	1,5/1,0
Karışımın akış hızı, mL/dak (x_4)	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2

Çizelge 5.2 Deney Planı

Deney no	x_1	x_2	x_3	x_4	T (°C)	P (bar)	MeOH/ZAY (mL/mL)	akış hızı (mL/dak)
1	-1	-1	-1	-1	320	220	0,9/1,0	0,6
2	1	-1	-1	1	360	220	0,9/1,0	1,0
3	-1	1	-1	1	320	260	0,9/1,0	1,0
4	1	1	-1	-1	360	260	0,9/1,0	0,6
5	-1	-1	1	1	320	220	1,3/1,0	1,0
6	1	-1	1	-1	360	220	1,3/1,0	0,6
7	-1	1	1	-1	320	260	1,3/1,0	0,6
8	1	1	1	1	360	260	1,3/1,0	1,0
9	0	0	0	0	340	240	1,1/1,0	0,8
10	0	0	0	0	340	240	1,1/1,0	0,8
11	-1	-1	-1	1	320	220	0,9/1,0	1,0
12	1	-1	-1	-1	360	220	0,9/1,0	0,6
13	-1	1	-1	-1	320	260	0,9/1,0	0,6
14	1	1	-1	1	360	260	0,9/1,0	1,0
15	-1	-1	1	-1	320	220	1,3/1,0	0,6
16	1	-1	1	1	360	220	1,3/1,0	1,0
17	-1	1	1	1	320	260	1,3/1,0	1,0
18	1	1	1	-1	360	260	1,3/1,0	0,6
19	0	0	0	0	340	240	1,1/1,0	0,8
20	0	0	0	0	340	240	1,1/1,0	0,8
21	-2	0	0	0	300	240	1,1/1,0	0,8
22	2	0	0	0	380	240	1,1/1,0	0,8
23	0	-2	0	0	340	200	1,1/1,0	0,8
24	0	2	0	0	340	280	1,1/1,0	0,8
25	0	0	-2	0	340	240	0,7/1,0	0,8
26	0	0	2	0	340	240	1,5/1,0	0,8
27	0	0	0	-2	340	240	1,1/1,0	0,4
28	0	0	0	2	340	240	1,1/1,0	1,2
29	0	0	0	0	340	240	1,1/1,0	0,8
30	0	0	0	0	340	240	1,1/1,0	0,8

5.4 Deneysel Çalışma

Normal koşullarda krem kıvamında olan asit yağı, işletmede geçirmiş olduğu aşamalara bağlı olarak metal parçacıklar da içerebildiği için deneysel çalışmalara başlamadan önce 35°C'ye ısıtılarak filtre edilmiştir. Laboratuvar koşullarında cam şişelerde depolanan hammadde, deney öncesinde yine ısıtılarak kullanıma alınmıştır. İstenilen karışım oranlarında hazırlanan numune (asit yağı+metanol) manyetik karıştırıcıda sabit sıcaklıkta (35°C) ve sabit karıştırma hızında (200rpm) sürekli olarak karıştırılarak, planlanan akış hızında yüksek basınç pompası aracılığıyla reaktöre beslenmiştir. Deneyler; herhangi bir katalizör kullanılmadan ve deneysel tasarım esas alınarak gerçekleştirilmiştir.

Sistemin kararlı hale gelmesinden sonra 1 saat süresince numune toplanmış, daha sonra ayırma hunisine konularak faz ayrımı için bekletilmiştir. Metanolce zengin olan üst fazdan ve esterce zengin olan alt fazdan reaksiyona girmemiş alkol, 80°C’de ve vakum altında ayrı ayrı geri kazanılmıştır (Şekil 5.3).



Şekil 5.3 Döner buharlaştırıcı (Buchi R-200, [13])

5.5 Analiz Yöntemleri

Deneysel çalışma sonucunda elde edilen ürünün yakıt özellikleri EN-14214 standartlarına uygun olarak analiz edilmiş ve limit değerlerle uyumluluğu tespit edilmiştir.

Ester içeriği: Ester içeriği, Varian 450-GC model gaz kromatografi cihazı [14] kullanılarak EN-14103 test metoduna göre belirlenmiştir (Şekil 5.4). Analizlerde “Varian Select™ Biodiesel for FAME” kapiler kolonu (CP9080, 30m x 0,32mm x 0,25µm) kullanılmıştır. Analiz sıcaklıkları ise metot gereği; alev iyonlaşma dedektörü (FID), enjeksiyon portu (split/splitless 1177) ve fırın için sırasıyla, 250°C, 250°C ve 210°C olarak seçilmiştir. Taşıyıcı gaz helyum olup metil heptadekonat internal standart olarak kullanılmıştır.

“Squalene” miktarının tespiti: Hammaddenin sabunlaşmayan fraksiyonunda bulunan “squalene” içeriği, Varian 450-GC model gaz kromatografi cihazı (Şekil 5.4) ve “Varian Factor Four Vf-5ms” kolonu (CP8943, 30m x 0,25mm x 0,10µm) kullanılarak tespit edilmiştir. Analiz sıcaklıkları; alev iyonlaşma dedektörü (FID) ve enjeksiyon portu (split/splitless 1177) için 315°C’dir. Fırın sıcaklığı ise 200°C’den 300°C’ye kadar 15°C/dak artımlı olup 300°C’de 2dak. bekletilmiştir. Taşıyıcı gaz olarak helyum, internal standart olarak “squalan” kullanılmıştır.



Şekil 5.4 Varian 450-GC

Sabunlaşmayan madde miktarının tespiti: Sabunlaşmayan madde miktarının tespiti, “TS 4963-Hayvansal ve Bitkisel Yağlar-Sabunlaşmayan Maddelerin Tayini” standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir.

Nem içeriği: Karl Fischer test cihazı (Mettler Toledo DL39, [15]) kullanılarak ve EN ISO 12937 standardına uygun olarak tespit edilmiştir (Şekil 5.5).



Şekil 5.5 Karl Fischer test cihazı (Mettler Toledo DL39)

Serbest yağ asidi içeriği: Serbest yağ asidi içeriği EN 14104 standardına uygun olarak tespit edilmiştir.

Oksidasyon stabilitesi: Numunelerin hızlandırılmış oksidasyon stabilitesi PC kontrollü Rancimat 743 (Metrohm AG, [16]) model test cihazı kullanılarak EN 14112 standardına göre tespit edilmiştir (Şekil 5.6).



Şekil 5.6 Oksidasyon stabilitesi test cihazı (Rancimat 743)

Viskozitenin tespiti: Viskozite, SV-10 model (Sine-wave Vibro Viscometer, [17]) titreşimli viskozimetre kullanılarak tespit edilmiştir (Şekil 5.7).

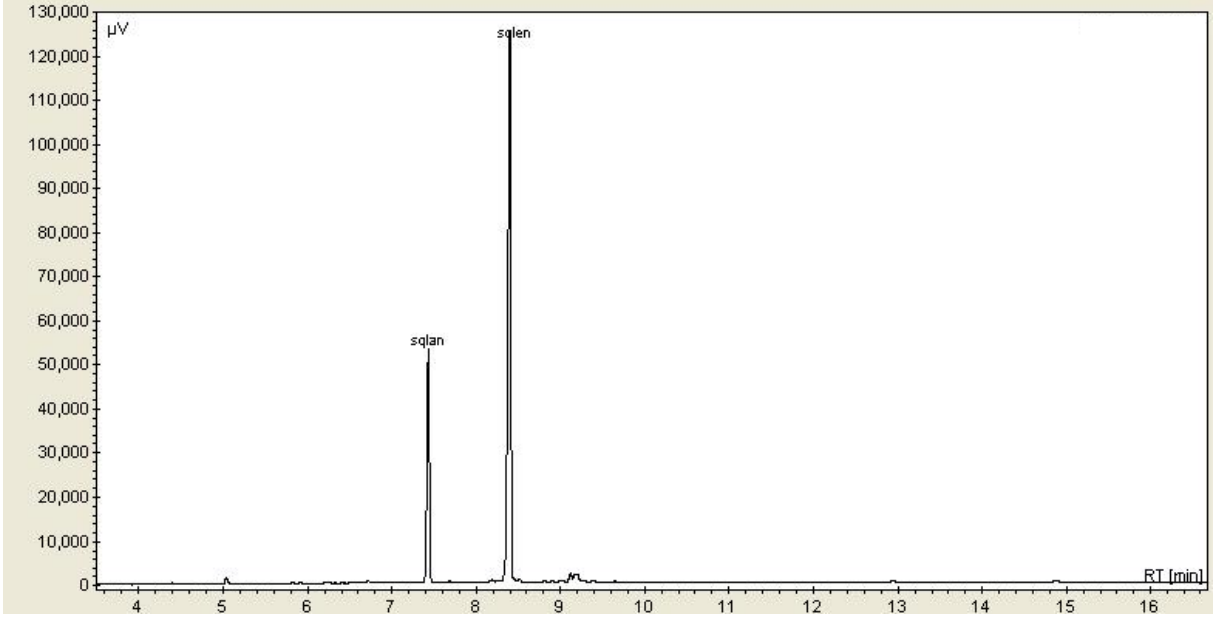


Şekil 5.7 Viskozimetre (SV-10)

5.6 Deneysel Çalışma Sonuçları

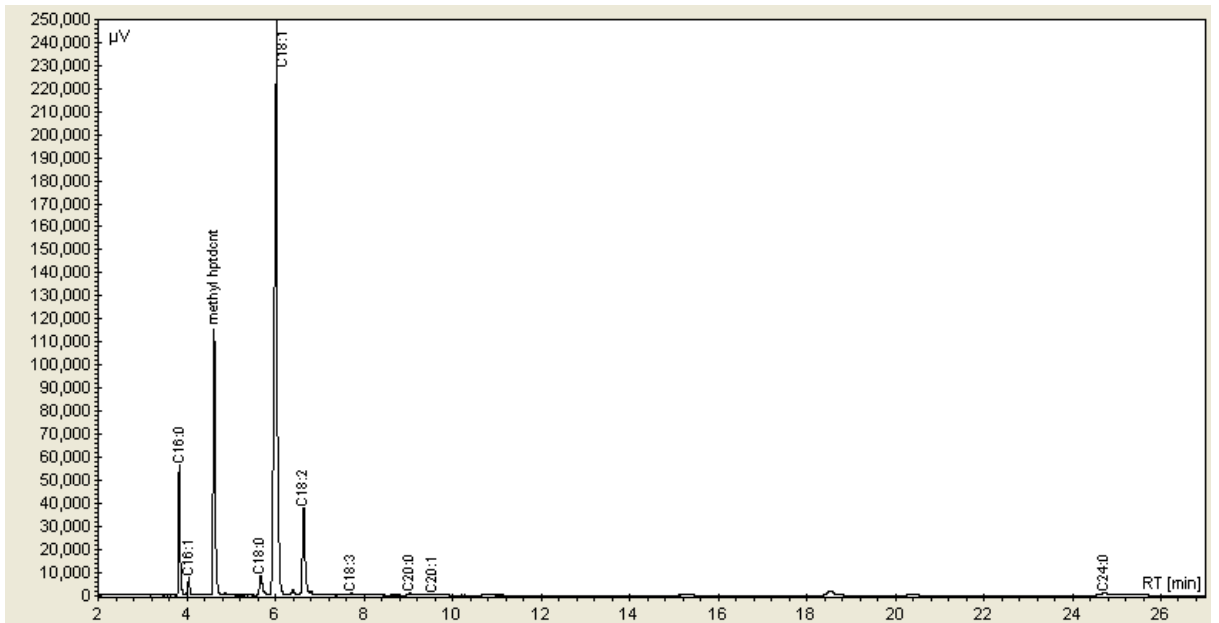
Hammaddenin serbest yağ asidi içeriği: ZAY numunesinin serbest yağ asidi içeriği %91,67 olarak tespit edilmiştir.

Hammaddenin sabunlaşmayan madde miktarı: “TS 4963-Hayvansal ve Bitkisel Yağlar-Sabunlaşmayan Maddelerin Tayini” standardına uygun olarak gerçekleştirilen analiz sonucunda ZAY’a ait sabunlaşmayan madde miktarı %3,76 olarak bulunmuştur. Bunun %75,28’ini “squalene” oluşturmaktadır (Şekil 5.8).



Şekil 5.8 ZAY'ın "squalene" içeriğine ait GC kromatogramı

Ester içeriği: Deneysel tasarıma uygun olarak gerçekleştirilen süperkritik metanol ortamındaki esterifikasyon deneyleri sonucunda elde edilen numunelerin ester içerikleri GC'de standartlara uygun olarak analiz edilmiştir. Çizelge 5.3, numunelerin ester içeriklerini ve esterlerin yağ asitlerine göre dağılımlarını göstermektedir. Buna göre, en yüksek metil ester (>%80) değerlerine 4, 6, 12, 18, 22 ve 27 no'lu deneylerde ulaşılmıştır. Şekil 5.9'da metil ester içeriğine ait örnek bir GC kromatogramı gösterilmektedir.



Şekil 5.9 Numunelerin metil ester içeriğine ait örnek bir GC kromatogramı (No. 27)

Çizelge 5.3 Tasarım deneyleri sonucunda FAME verimi ve esterlerin yağ asidi içerikleri

Deney No	x_1	x_2	x_3	x_4	FAME (%)	C16:0 (%)	C16:1 (%)	C18:0 (%)	C18:1 (%)	C18:2 (%)	C18:3 (%)	C20:0 (%)	C20:1 (%)	C24:0 (%)
1	-1	-1	-1	-1	77,05	6,28	0,75	1,69	59,39	8,14	0,36	0,15	0,10	0,20
2	1	-1	-1	1	75,78	6,29	0,78	1,86	58,53	7,56	0,18	0,05	0,08	0,44
3	-1	1	-1	1	70,72	5,76	0,69	1,63	54,26	7,48	0,31	0,15	0,09	0,35
4	1	1	-1	-1	85,34	7,49	0,80	2,27	66,19	7,97	0,05	0,21	0,10	0,24
5	-1	-1	1	1	63,04	5,11	0,87	1,60	47,82	6,65	0,33	0,12	0,08	0,46
6	1	-1	1	-1	81,09	7,20	0,81	2,04	62,52	7,73	0,10	0,10	0,07	0,52
7	-1	1	1	-1	73,97	6,45	0,79	1,78	56,40	7,72	0,34	0,11	0,08	0,31
8	1	1	1	1	70,90	6,19	0,73	1,69	54,50	7,00	0,17	0,09	0,05	0,47
9	0	0	0	0	76,97	6,86	1,16	1,91	58,00	7,78	0,32	0,22	0,15	0,57
10	0	0	0	0	77,64	6,21	0,79	1,86	59,74	7,87	0,28	0,23	0,15	0,51
11	-1	-1	-1	1	65,43	5,28	0,68	1,58	49,91	6,92	0,35	0,37	0,06	0,29
12	1	-1	-1	-1	81,45	7,34	0,79	1,80	63,23	7,73	0,11	0,11	0,10	0,25
13	-1	1	-1	-1	72,83	6,61	0,80	1,77	55,39	7,49	0,32	0,11	0,09	0,25
14	1	1	-1	1	76,77	6,88	0,86	1,75	59,10	7,69	0,18	0,10	0,06	0,16
15	-1	-1	1	-1	71,35	6,27	1,02	1,71	53,89	7,43	0,35	0,12	0,07	0,49
16	1	-1	1	1	68,89	6,29	0,78	1,58	52,50	6,81	0,22	0,27	0,08	0,36
17	-1	1	1	1	59,50	5,23	0,70	1,43	44,93	6,25	0,33	0,08	0,06	0,48
18	1	1	1	-1	81,24	7,10	0,83	1,94	63,04	7,63	0,09	0,14	0,10	0,37
19	0	0	0	0	76,96	6,89	1,18	1,96	57,97	7,79	0,32	0,17	0,12	0,54
20	0	0	0	0	77,15	6,72	0,85	1,93	58,74	7,90	0,35	0,17	0,12	0,36
21	-2	0	0	0	62,46	5,48	0,72	1,46	47,21	6,63	0,31	0,13	0,08	0,44
22	2	0	0	0	84,64	7,72	1,16	2,24	65,14	7,21	0,05	0,26	0,14	0,74
23	0	-2	0	0	70,03	6,23	0,79	1,70	53,11	7,17	0,28	0,16	0,11	0,47
24	0	2	0	0	74,63	6,47	1,07	1,88	56,41	7,56	0,31	0,20	0,15	0,58
25	0	0	-2	0	77,08	6,85	1,14	1,93	58,14	7,83	0,32	0,15	0,13	0,57
26	0	0	2	0	70,49	6,09	0,80	1,70	53,51	7,29	0,26	0,13	0,11	0,60
27	0	0	0	-2	84,33	7,55	0,91	2,08	64,24	8,36	0,26	0,22	0,17	0,54
28	0	0	0	2	64,59	5,54	0,73	1,58	48,81	6,77	0,34	0,15	0,10	0,56
29	0	0	0	0	77,53	6,58	1,09	1,90	58,85	7,94	0,32	0,17	0,13	0,56
30	0	0	0	0	75,97	6,74	0,86	1,86	57,71	7,73	0,27	0,14	0,11	0,55

Modelleme çalışmaları: Deneysel sonuçlar, ikinci dereceden tam polinomal yaklaşım kullanılarak istatistiksel olarak modellenmiştir. Elde edilen indirgenmiş model denkleme (eşitlik 5.1) göre en önemli parametreler; sıcaklık ve debidir.

$$y_{FAME} = 77,04 + 4,66x_1 - 2,02x_3 - 4,70x_4 - 1,09x_3x_4 - 0,88x_1^2 - 1,19x_2^2 - 0,83x_3^2 \quad (5.1)$$

Katsayısı (+4,66) olan sıcaklık, FAME yüzdesini pozitif yönde, katsayısı (-4,70) olan debi ise FAME yüzdesini negatif yönde etkilemektedir. Basıncın çalışma aralığı içerisinde cevap üzerinde hiç de etkili olmadığı, buna karşılık metanol/ZAY oranının (-2,02) azaltıcı yönde etkili olduğu gözlenmiştir. Elde edilen model denklemin katsayılarının p -değerleri Çizelge 5.4’de ve model denklemin istatistiksel önemi ANOVA çerçevesinde Çizelge 5.5 ve Çizelge 5.6’da verilmektedir.

Çizelge 5.4 Katsayıların p değerleri

	Katsayılar	Standart Hata	p -değeri
Kesişim	77,04	0,75	0,000000
x_1	4,66	0,38	0,000000
x_2	0,68	0,38	0,089340
x_3	-2,02	0,38	0,000077
x_4	-4,70	0,38	0,000000
x_1x_2	0,43	0,46	0,364711
x_1x_3	0,06	0,46	0,898104
x_1x_4	-0,02	0,46	0,969497
x_2x_3	-0,29	0,46	0,534324
x_2x_4	0,14	0,46	0,759147
x_3x_4	-1,09	0,46	0,032558
x_1^2	-0,88	0,35	0,024049
x_2^2	-1,19	0,35	0,004142
x_3^2	-0,83	0,35	0,033197
x_4^2	-0,66	0,35	0,081848

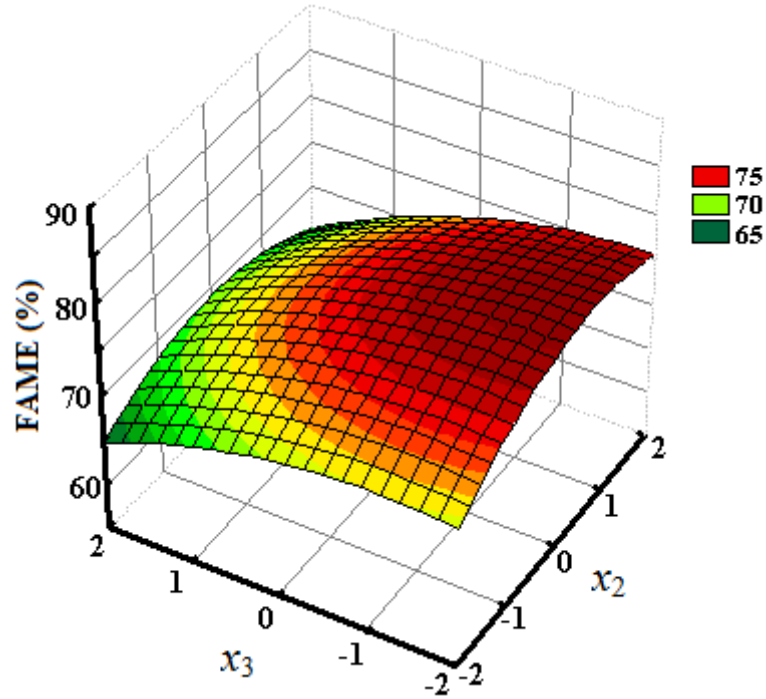
Çizelge 5.5 ANOVA

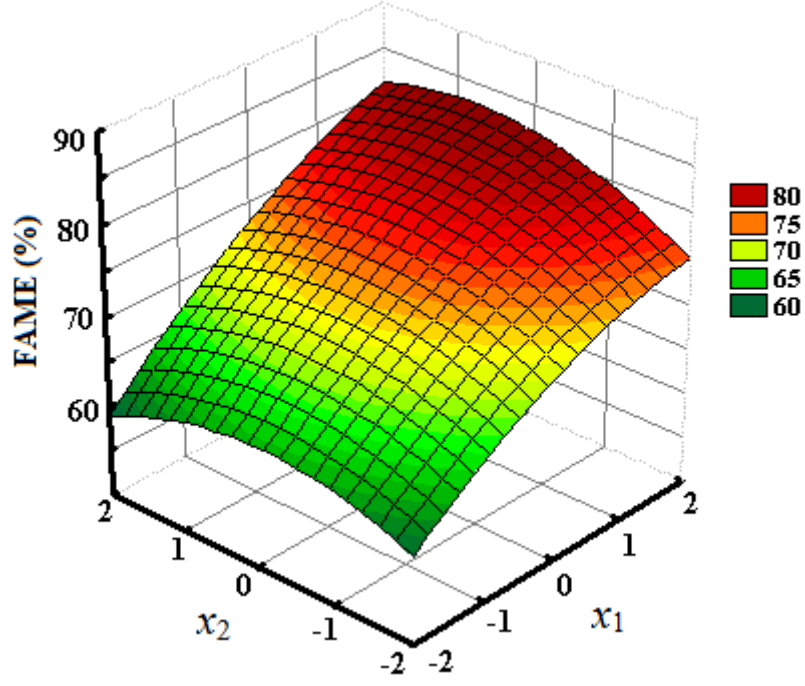
	Serbestlik derecesi	Karelerin toplamı	Ortalamaların karesi	F	<i>p</i> değeri
Model	14	1250,20	89,30	26,29	<0,000000052
Fark	15	50,95	3,40		
Toplam	29	1301,15			

Çizelge 5.6 Regresyon istatistikleri

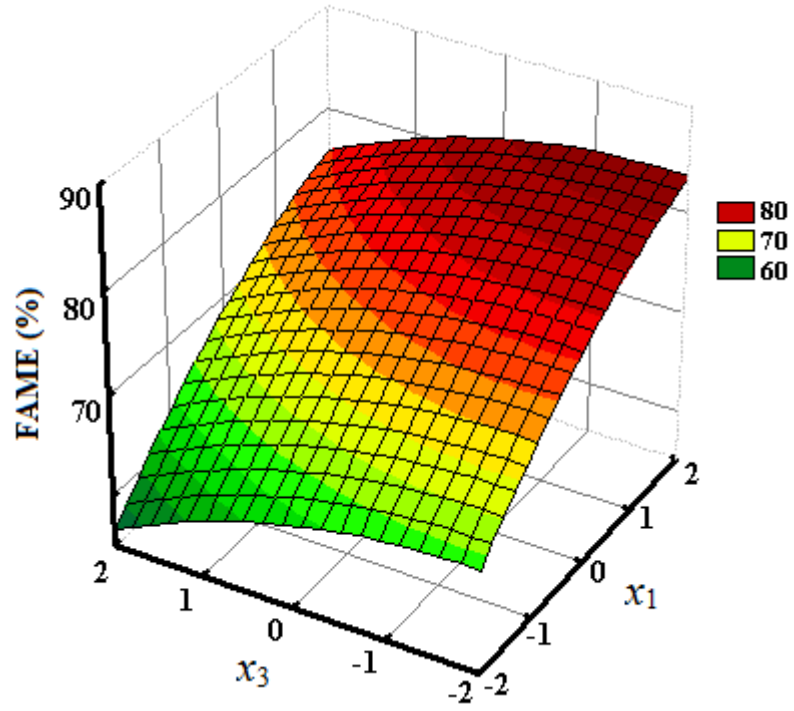
Çoklu R	0,98
Çoklu R ²	0,96
Düzenlenmiş R ²	0,92
Standard hata	1,84
Gözlem	30

Deneysel tasarımda incelenen parametrelerin metil ester verimi üzerindeki etkileri, *Response Surface Methodology* (RSM) kullanılarak 3 boyutlu olarak da takip edilebilir (Şekil 5.10-5.15).

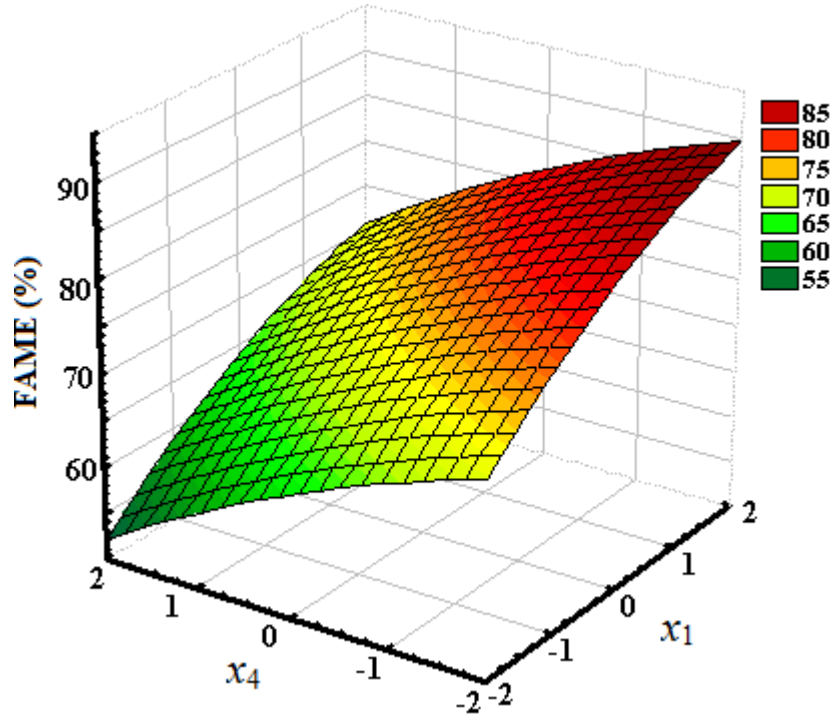
Şekil 5.10 Metanol/ZAY oranı (x_3) ve basıncın (x_2) ester dönüşümü üzerindeki karşılıklı etkisi



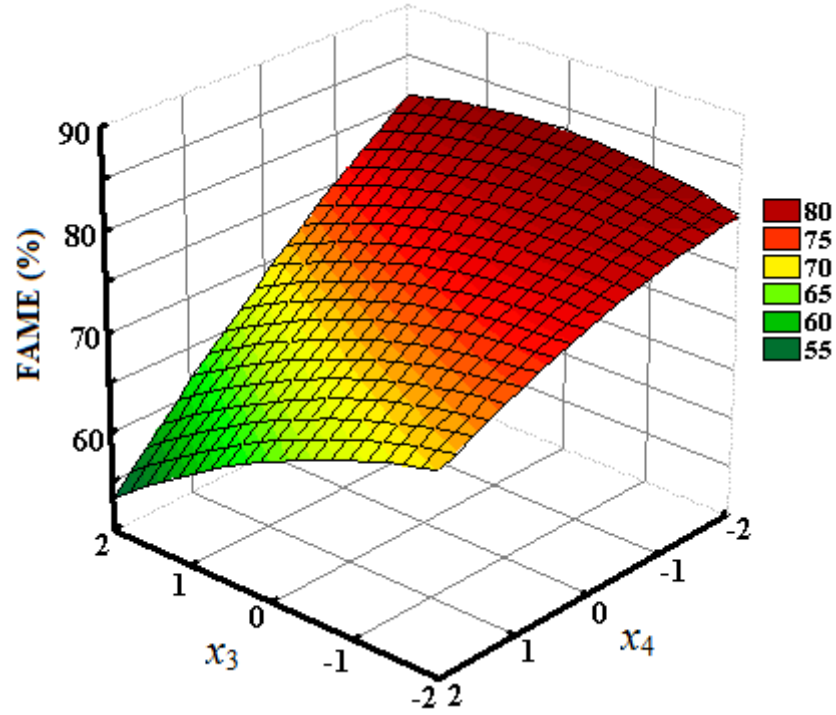
Şekil 5.11 Sıcaklık (x_1) ve basıncın (x_2) ester dönüşümü üzerindeki karşılıklı etkisi



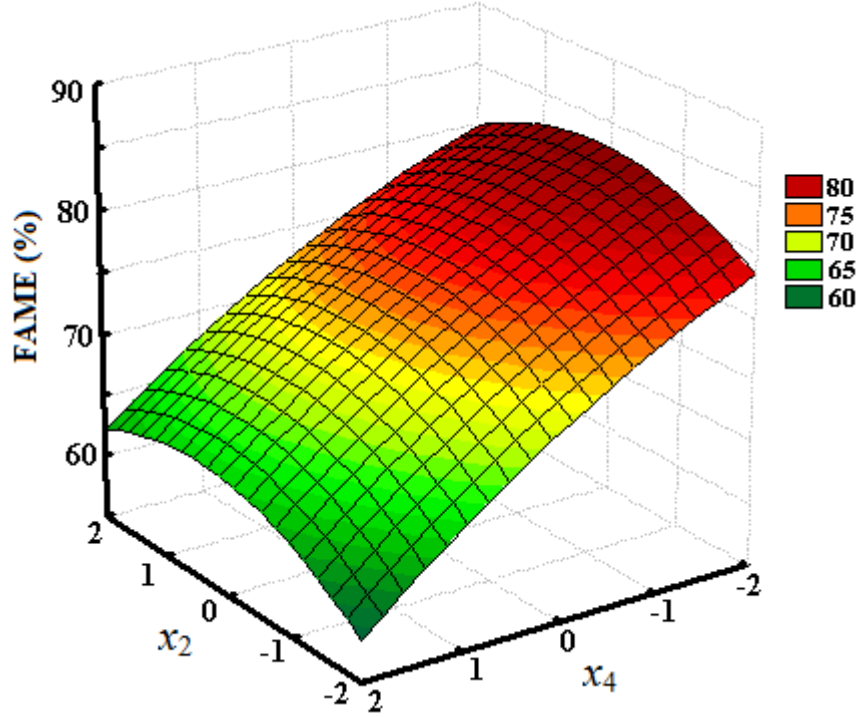
Şekil 5.12 Sıcaklık (x_1) ve metanol/ZAY oranının (x_3) ester dönüşümü üzerindeki karşılıklı etkisi



Şekil 5.13 Akış hızı (x_4) ve sıcaklığın (x_1) ester dönüşümü üzerindeki karşılıklı etkisi



Şekil 5.14 Akış hızı (x_4) ve metanol/ZAY oranının (x_3) ester dönüşümü üzerindeki karşılıklı etkisi



Şekil 5.15 Akış hızı (x_4) ve basıncın (x_2) ester dönüşümü üzerindeki karşılıklı etkisi

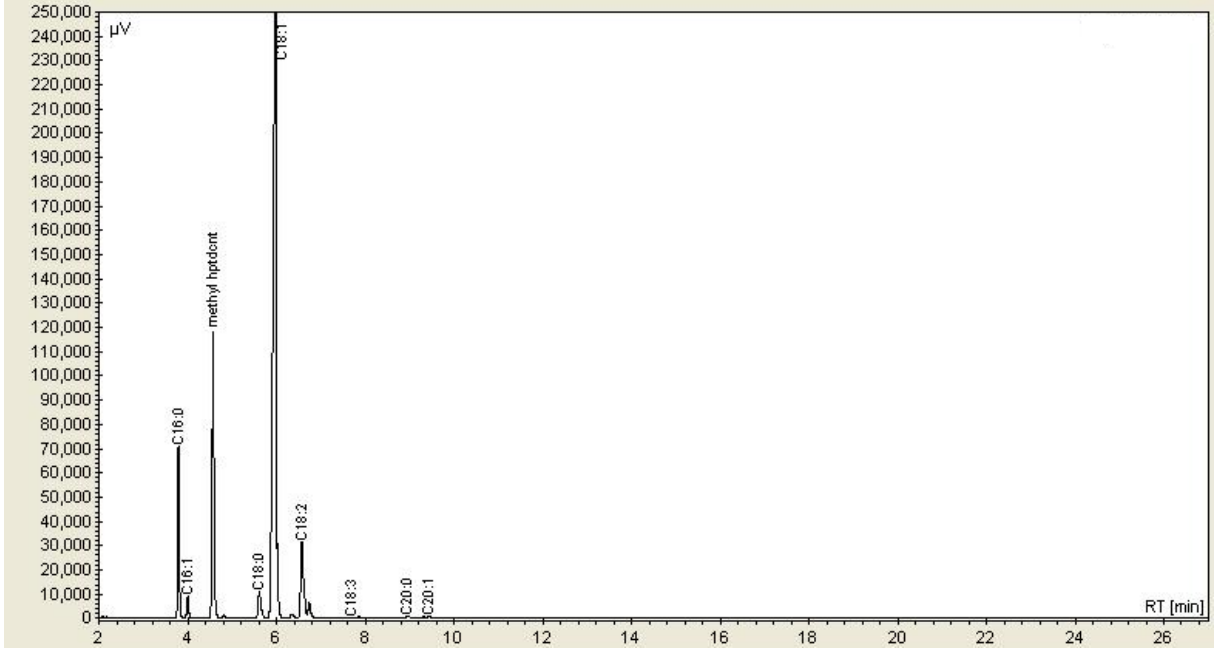
İndirgenmiş model denkleme göre optimum noktalar:

$$x_1 = 2; x_2 = 0; x_3 = 0,096; x_4 = -2$$

şeklinde elde edilmiştir (Ek 1). Bu noktalar, gerçek değerler açısından $T=380^{\circ}\text{C}$, $P=240\text{bar}$, metanol/ZAY hacimsel oranı=1,12/1,0 ve debi=0,4mL/dak.'lık çalışma koşullarına karşılık gelmektedir. Modele göre bu koşullarda deney yapılması halinde elde edilecek FAME değeri %92,25 olacaktır. Bu nedenle, optimum noktalara karşılık gelen reaksiyon koşullarında ekstra bir deney gerçekleştirilmiş ve elde edilen numunenin FAME içeriği %92,30 olarak bulunmuştur (Çizelge 5.7 ve Şekil 5.16).

Çizelge 5.7 Optimum noktada üretilen ham biodizele ait bazı özellikler

Özellikler	Değer	Standart Değer
FAME	%92,30	$\geq\%96,5$
FFA	%2,82	$<\%0,5$
Nem içeriği	202,88 ppm	$<500\text{ppm}$
Yoğunluk (15°C)	0,85g/mL	0,86-0,90g/mL
Yoğunluk (40°C)	0,81g/mL	-
Viskozite (40°C)	4,71cSt	3,5-5
Kırılma indisi (KI)	1,4529	-
Oksidasyon stabilitesi	1,83h	$>6\text{h}$
İyot indisi	85,88	<120

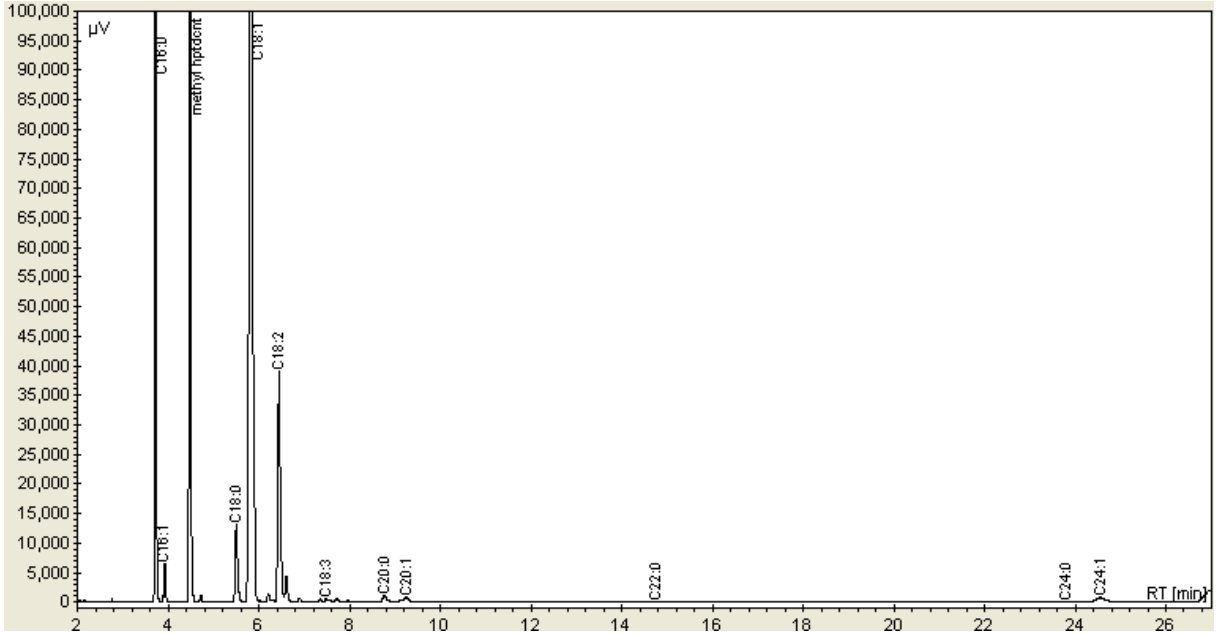


Şekil 5.16 Optimum noktada ZAY ile yapılan deneye ait GC kromatogramı

Ham biodizelin özelliklerinin iyileştirilmesi: Yağ fabrikalarında da benzer nedenlerle kullanılabilen, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Na_2SO_4 , tonsil gibi maddelerinin ilavesiyle birlikte filtrasyon işlemi, alkol ve asitle yıkama gibi işlemler uygulanmıştır. Yapılan iyileştirme denemeleri sonucunda Na_2SO_4 'ün nem gidermede, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'nin FFA miktarını düşürmede ve tonsilin berraklaştırma ve renk açmada etkili olduğu görülmüştür. Farklı koşullardaki numunelere uygulanan işlemlerin sonunda %0,09 FFA ve %96,59 FAME (Şekil 5.17) değerleri elde edilmiştir. Bu sonuçlara ulaşılan numunede EN 14214 standardı ile ilgili karşılaştırma analizleri yapılmıştır. Çizelge 5.8 iyileştirme çalışmalarının sonuçlarını ve Çizelge 5.9 ise elde edilen biodizelin standartlarla uyumunu göstermektedir.

Çizelge 5.8 Üretilen ham biodizelin yakıt özelliklerini iyileştirme amacıyla yapılan çalışmalar

Numune	FFA (%)	FAME (%)	Uygulanan işlemler ve uygulama sırası	FFA (%)	FAME (%)
1	2,97	90,01	%6 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + Na_2SO_4 + %8 tonsil	2,24	92,32
2	3,04	89,64	%8 tonsil + %6 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + Na_2SO_4	0,19	92,39
3	3,21	92,03	1:1 MeOH ile yıkama	değişiklik yok	
4	3,20	93,05	%8 tonsil + %6 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + Na_2SO_4	0,09	96,59
5	-	92,57	%8 tonsil + %6 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + Na_2SO_4	0,1	95,28
6	3,12	92,94	H_3PO_4 ile muamele, suyla yıkama	3,08	90,25



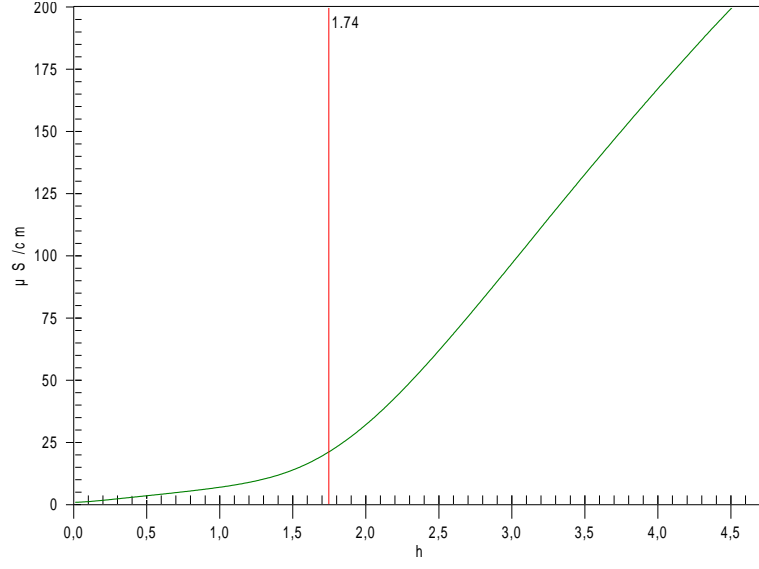
Şekil 5.17 İyileştirme işlemleri sonrası ester içeriğine ait GC kromatogramı (Numune 4)

Çizelge 5.9 ZAY-FAME'nin bazı yakıt özelliklerinin EN14214 standardı ile karşılaştırması

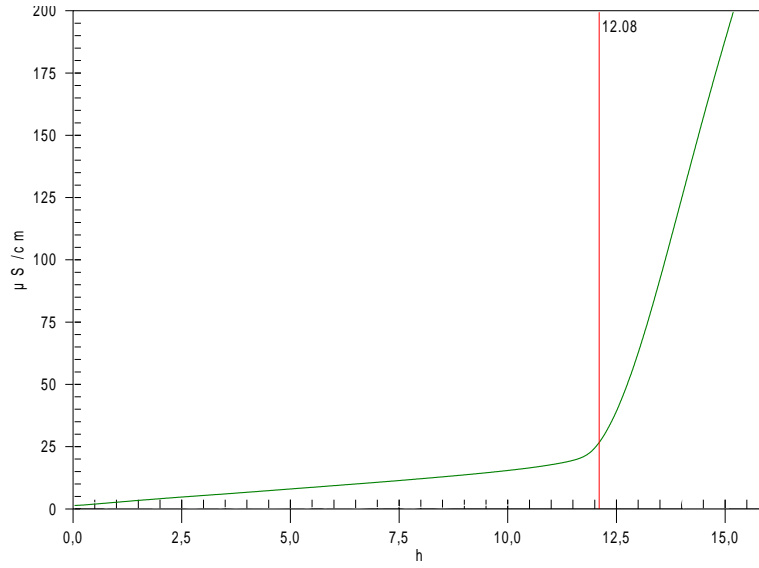
EN 14214 - Özellikler	Değer	Test Yöntemi	Limit Değer
Ester içeriği	%96,6	EN 14103	≥%96,5
Asit değeri	0,18mg KOH/g	EN 14104	<0,5mg KOH/g
Nem içeriği	424,02ppm	EN ISO 12937	<500ppm
Yoğunluk (15°C)	0,86kg/m ³	EN ISO 3675/EN ISO 12185	0,86-0,90kg/m ³
Viskozite (40°C)	4,68cSt	EN ISO 3104	3,5-5cSt
Alevlenme noktası	123°C	ISO 3679	>101°C
Sülfatlanmış kül içeriği	0,001	ISO 3987	<0,02
İyot indisi	62,28g I ₂ /100 g	EN 14111	<120
Oksidasyon stabilitesi	1,74h 12,08h*	EN 14112	>6h
Üst ısıl değer	39,6Mj/kg	-	-
Alt ısıl değer	37,9Mj/kg	-	-
Linolenik asit ME içeriği	%0,11	EN 14103	<%12

*%0,3 antioksidan ilavesi

Biodizelin oksidasyon stabilitesi özelliklerinin iyileştirilmesi: Biodizelin oksidasyon stabilitesi için minimum değer EN14214 standartlarında 6 saat olarak belirtilmiştir. Ancak üretilen biodizelin oksidasyon stabilite değeri 1,74 saat olarak ölçülmüştür. Bu amaçla biodizel içine bir miktar antioksidan madde (%0,3) ilave edilerek oksidasyon stabilitesinin artırılması amaçlanmıştır. Bu işlem sonucunda oksidasyon stabilitesi 12,08 saate kadar artış göstermiştir (Şekil 5.18).



a) Reaksiyondan 1 gün sonra



b) %0,3 antioksidan ilavesi ile

Şekil 5.18 Oksidasyon stabilitesi grafikleri

6. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Biodizel üretimi için günümüzde en çok tercih edilen yöntem transesterifikasyondur. Ancak klasik transesterifikasyon yöntemi; katalizör kullanımı, reaksiyon aşamasından sonra birçok saflaştırma işlemi gerektirmesi, hammadde kalitesinden oldukça etkilenmesi, sistemde kontrol edilmesi gereken parametrelerin çokluğu vb. nedenlerle birçok sınırlamayı ve zorlukları beraberinde getirmektedir. Süperkritik alkol ortamında gerçekleştirilen biodizel üretimi ise, katalizör kullanımını ortadan kaldırması, hammaddenin su ve serbest yağ asidi içeriğinden etkilenmemesi, ileri derecede saflaştırma işlemlerini gerektirmemesi ve kısa sürede yüksek oranlarda ürün verimi sağlaması açısından klasik transesterifikasyona göre oldukça avantajlıdır. Bu nedenle, özellikle yemeklik amaçlarla kullanılamayan yağların süperkritik alkol ortamında biodizel üretimiyle değerlendirilmesi mümkündür.

Yapılan deneysel çalışmada, zeytinyağı rafinasyon aşamasının yan ürünlerinden biri olan, yüksek oranda serbest yağ asidi içeren ve klasik transesterifikasyonun uygulandığı diğer yöntemler için kalitesiz olarak değerlendirilebilecek zeytin asit yağı, süperkritik metanol ortamında biodizel üretimi için hammadde olarak kullanılmıştır. Deney tasarımına göre planlanan deneylerin gerçekleştirilmesi sonucunda, çalışma aralığında sıcaklığın ve debinin esterleştirme verimini en çok etkileyen parametreler olduğu, sıcaklığın ester verimini artırıcı etkisinin, debi ve metanol oranının azaltıcı etkisinin olduğu, basıncın ise ester dönüşümü üzerinde diğer parametreler kadar etkili olmadığı görülmüştür. Ancak belirtmelidir ki çalışma, metanolün kritik basınç değerinden daha yüksek basınç değerlerinde gerçekleştirilmektedir. Elde edilen model denkleme göre yapılan optimizasyon sonucunda ulaşılan optimum deney koşullarında reaksiyon gerçekleştirilmiş ve metil estere dönüşüm miktarının (%92,30) hesaplanan optimum değerle (%92,25) uyumlu olduğu görülmüştür. Bu sonuç, asit yağının kullanımıyla süperkritik koşullarda yüksek miktarda dönüşümün gerçekleştiğini göstermektedir. Optimum koşullarda üretilen ham biodizelin standartlarda yer alan limit değerlerin dışında kalan bazı özelliklerinin iyileştirilmesi için ise Ca(OH)_2 , Na_2SO_4 , tonsil, antioksidan madde gibi yağ fabrikalarında da benzer nedenlerle kullanılabilen maddeler kullanılmıştır. Yapılan iyileştirme işlemleri sonucunda %96,59 metil ester içeriğine ve %0,09 serbest yağ asidi içeriğine ve standartlarla uyumlu özelliklere sahip olan biodizel elde edilmiştir.

Elde edilen bu sonuçlar, ülkemizde de yüksek üretim potansiyeline sahip olan zeytinyağının rafinasyon yan ürünlerinden biri olan zeytin asit yağının süperkritik yöntemle biodizel üretimi için oldukça uygun bir hammadde olma özelliği taşıdığını göstermektedir. Süperkritik teknolojinin, kalitesi düşük olan ve yemeklik olarak kullanılamayan bu tür yağların

değerlendirilebilmesi amacıyla biodizel üretiminde kullanılması; yöntemin gerektirdiği sistemin sadeliği, düşük üretim giderleri ve üretim maliyetinde yüksek bir paya sahip olan hammaddenin ucuz bir şekilde temin edilmesi ile ekonomik açıdan, sistemde daha az atık oluşumu ve daha az enerji kullanımı ile çevresel açıdan birçok avantaj sağlayacaktır.

KAYNAKLAR

- Antczak, M. S., Kubiak, A., Antczak, T. ve Bielecki S., (2009), "Enzymatic Biodiesel Synthesis-Key Factors Affecting Efficiency of the Process", *Renewable Energy*, 34: 1185-1194.
- Başoğlu, F., (2006), *Yemeklik Yağ Teknolojileri*, Nobel Yayın Dağıtım Ltd. Őti., Ankara.
- Bockisch, M., (1998), *Fats and Oils Handbook*, AOCS Press, Hamburg, Germany.
- Cao W., Han H. ve Zhang J., (2005), "Preparation of Biodiesel from Soybean Oil using Supercritical Methanol and Co-solvent", *Fuel*, 84: 347-351.
- Di Serio, M., Tesser, R., Pengmei, L. ve Santacesaria, E., (2008), "Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production", *Energy & Fuels*, 22: 207-217.
- Fukuda, H., Kondo, A. ve Noda, H., (2001), "Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils", *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 92(5): 405-416.
- Georgogianni, K. G., Katsoulidis, A. K., Pomonis, P. J., Manos, G. ve Kontominas, M. G., (2009), "Transesterification of Rapeseed Oil for the Production of Biodiesel using Homogeneous and Heterogeneous Catalysis", *Fuel Processing Technology*, 90: 1016-1022.
- Gerpen, J. V., (2005), "Biodiesel Processing and Production", *Fuel Processing Technology*, 86: 1097-1107.
- Gümüşkesen, A. S., (1999), *Bitkisel Yağ Teknolojisi*, Bitkisel Yağ Sanayicileri Derneği, İzmir.
- Han, H., Cao, W., Zhang, J., (2005), "Preparation of Biodiesel from Soybean Oil using Supercritical Methanol and CO₂ as Co-solvent", *Process Biochemistry*, 40: 3148-3151.
- He, H., Wang, T. ve Zhu, S., (2007), "Continuous Production of Biodiesel Fuel from Vegetable Oil using Supercritical Methanol Process", *Fuel*, 86: 442-447.
- Kawashima, A., Matsubara, K. ve Honda, K., (2008), "Development of Heterogeneous Base Catalysts for Biodiesel Production", *Bioresource Technology*, 99: 3439-3443.
- Kayahan, M., (2003), *Yağ Kimyası*, ODTÜ Geliştirme Vakfı Yayıncılık ve İletiŐim A.Ő., Ankara.
- Koçar, G. ve Demir, B., (2006), "Yeni Bir Yerli Yenilenebilir Enerji, Biyodizel", *Bilim ve Teknik Dergisi*, 467: 36-41.
- Körbitz, W., Friedrich, St., Waginger, E. ve Wörgetter, M., (2003), *Worldwide Review on Biodiesel Production*, IEA Bioenergy Task 39, Subtask Biodiesel, Austrian Biofuels Institute, Austria.
- Kusdiana, D. ve Saka, S., (2001), "Kinetics of Transesterification in Rapeseed Oil to Biodiesel Fuel as Treated in Supercritical Methanol", *Fuel*, 80: 693-698.

- Kusdiana, D. ve Saka, S., (2004), "Effects of Water on Biodiesel Fuel Production by Supercritical Methanol Treatment", *Bioresource Technology*, 91: 289–295.
- Minami, E. ve Saka, S., (2006), "Kinetics of Hydrolysis and Methyl Esterification for Biodiesel Production in Two-step Supercritical Methanol Process", *Fuel*, 85: 2479-2483.
- Nas, S., Gökalp, H. Y. ve Ünsal, M., (2001), *Bitkisel Yağ Teknolojisi*, Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Matbaası, Denizli.
- National Renewable Energy Laboratory, NREL, (2009), "Biodiesel Handling and Use Guide", fourth edition, US Department of Energy, USA.
- O'Brien, R. D., (1998), *Fats and Oils, Formulating and Processing for Applications*, Technomic Publishing Company, Inc., Pennsylvania, USA.
- Öğüt, H. ve Oğuz, H., (2006), *Üçüncü Milenyum Yakıtı; Biyodizel*, Nobel Yayın Dağıtım, Ankara.
- Pinto, A. C., Guarieiro, L. L. N., Rezende, M. J. C., Ribeiro, N.M., Torres, E. A., Lopes W. A., de Pereira, P. A. ve de Andrade J. B., (2005), "Biodiesel: an Overview", *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 16: 1313–1330.
- Sağiroğlu, A., (2004), "Bitkisel Yağlardan Biyodizel Üretimi ve Katalizörleri", *Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 5(1): 25-31.
- Saka, S. ve Kusdiana, D., (2001), "Biodiesel Fuel from Rapeseed Oil as Prepared in Supercritical Methanol", *Fuel*, 80: 225-231.
- Thurmond, W., (2007), "Biodiesel's Bright Future", *The Futurist*, 41(4): 27-30.
- Ünsal, A., (2008), *Ölmez Ağacın Peşinde-Türkiye'de Zeytin ve Zeytinyağı*, Yapı Kredi Yayınları, İstanbul.
- Van Kasteren, J. M. N. ve Nisworo, A. P., (2007), "A Process Model to Estimate the Cost of Industrial Scale Biodiesel Production from Waste Cooking Oil by Supercritical Transesterification", *Resources, Conservation and Recycling*, 50: 442–458.
- Vicente, G., Martinez, M. ve Aracil, J., (2004), "Integrated Biodiesel Production: a Comparison of Different Homogeneous Catalysts Systems", *Bioresource Technology*, 92: 297-305.
- Warabi, Y., Kusdiana, D. ve Saka, S., (2004), "Reactivity of Triglycerides and Fatty Acids of Rapeseed Oil in Supercritical Alcohols", *Bioresource Technology*, 91: 283-287.
- Zabeti, M., Daud, W. M. A. W. ve Aroua, M. K., (2009), "Activity of Solid Catalysts for Biodiesel Production: a Review", *Fuel Processing Technology*, 90: 770-777.

WEB KAYNAKLARI

- [1] <http://www.westfalia-seperator.com> (GEA Westfalia Seperator, 2008)
- [2] <http://www.wikipedia.org> (Wikimedia Foundation, Inc., 2009)
- [3] <http://www.faqs.org> (Advameg, Inc., 2009)
- [4] <http://www.zae.gov.tr> (Zeytincilik Araştırma Enstitüsü, 2009)
- [5] <http://www.zade.com.tr> (Helvacızade A.Ş., 2009)
- [6] <http://www.emerging-markets.com> (Emerging Markets Online, 2009)
- [7] <http://www.ebb-eu.org> (European Biodiesel Board, 2009)
- [8] <http://www.biodiesel.org> (The National Biodiesel Board, 2009)
- [9] <http://www.albiyobir.org.tr> (Alternatif Enerji ve Biyodizel Üreticileri Birliği, 2009)
- [10] <http://www.eie.gov.tr> (Elektrik İşleri Etüt İdaresi Genel Müdürlüğü, 2009)
- [11] <http://www.olioverde.com.tr> (Verde Yağ, Besin Maddeleri San. ve Tic. A.Ş., 2008)
- [12] <http://www.autoclaveengineers.com> (Snap-tite, Inc., 2009)
- [13] <http://www.buchi.com> (BÜCHI Labortechnik AG, 2009)
- [14] <http://www.varianinc.com> (Varian, Inc., 2009)
- [15] <http://www.mt.com> (Mettler-Toledo Int., Inc., 2009)
- [16] <http://www.metrohm.com> (Metrohm AG, 2008)
- [17] <http://www.aandd.jp> (A&D Company, Ltd., 2009)

EKLER

EK-1 Model Denkleme Göre Optimum Noktaların Hesaplanması

$$x1 := 0 \quad x2 := 0 \quad x3 := 0 \quad x4 := 0$$

Given

$$-2 \leq x1 \leq 2$$

$$-2 \leq x2 \leq 2$$

$$-2 \leq x3 \leq 2$$

$$-2 \leq x4 \leq 2$$

$$f1(x1, x2, x3, x4) := 77.04 + 4.66 \cdot x1 - 2.02 \cdot x3 - 4.70x4 - 1.09x3 \cdot x4 - 0.88x1^2 - 1.19x2^2 - 0.83x3^2$$

$$\text{Maximize}(f1, x1, x2, x3, x4) = \begin{pmatrix} 2 \\ 0 \\ 0.096 \\ -2 \end{pmatrix}$$

Given

$$x1 := 2 \quad x2 := 0 \quad x3 := 0.096 \quad x4 := -2$$

$$\text{opt} := 77.04 + 4.66 \cdot x1 - 2.02 \cdot x3 - 4.70x4 - 1.09x3 \cdot x4 - 0.88x1^2 - 1.19x2^2 - 0.83x3^2$$

$$\text{opt} = 92.248$$

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	17.02.1984	
Doğum yeri	İzmit	
Lise	1995-2002	Karamürsel Anadolu Lisesi
Lisans	2002-2008	Anadolu Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü