

**BAZI ALKALİ (BAZ) KATALİZÖRLERİNİN HAZIRLANMASI,
KARAKTERİZASYONU VE BU KATALİZÖRLER VARLIĞINDA
YAĞLARDAN TRANSESTERLEŞME TEPKİMESİ İLE
BİYODİZEL ÜRETİMİ**

Melisa ARAS SERVAN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Ocak 2011
ANKARA**

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Melisa ARAS SERVAN

Melisa ARAS SERVAN tarafından hazırlanan “BAZI ALKALİ (BAZ) KATALİZÖRLERİNİN HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE BU KATALİZÖRLER VARLIĞINDA YAĞLARDAN TRANSESTERLEŞME TEPKİMESİ İLE BİYODİZEL ÜRETİMİ” adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Nebahat DEĞİRMENBAŞI AKGÜL
Tez Danışmanı, Kimya Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç.Dr. Nezahat BOZ
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kocaeli Üniversitesi

Doç.Dr. Ali DİŞLİ
Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Doç.Dr.Nebahat DEĞİRMENBAŞI AKGÜL
Kimya Anabilim Dalı,

Tarih: 07 / 02 /2011

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof.Dr. Bilal TOKLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

**BAZI ALKALİ (BAZ) KATALİZÖRLERİNİN HAZIRLANMASI,
KARAKTERİZASYONU VE BU KATALİZÖRLER VARLIĞINDA
YAĞLARDAN TRANSESTERLEŞME TEPKİMESİ İLE
BİYODİZEL ÜRETİMİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

Melisa ARAS SERVAN

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Ocak 2011

ÖZET

Biyodizel, bitkisel, hayvansal ya da kullanılmış yemek yağlarının katalizör eşliğinde bir alkol ile transesterleşme reaksiyonu sonucu açığa çıkan ve yakıt olarak kullanılan bir üründür. Transesterleşme tepkimesinde elde edilen biyodizelin verimini etkileyen en önemli parametrelerden biri, kullanılan katalizörlerdir. Böylece, sabunlaşmayı önleyen, yüksek verimli ve tekrar kullanılabilirliği yüksek heterojen katalizör geliştirme çabaları günümüzde büyük bir hız ve önem kazanmıştır. Bu çalışmada LiNO_3 yüklenmiş $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ kalsine edilerek heterojen katalizör hazırlandı. Bu katalizör, metanol ve bitkisel yağın transesterleşme reaksiyonu ile biyodizel (yağ asidi metil esterleri) eldesinde heterojen katalizör olarak kullanıldı. Transesterleşme tepkimesi üzerine LiNO_3 'ün $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'ya oranı, alkol/yağ oranı, alkol cinsi, yağ cinsi, transesterleşme reaksiyonu sıcaklığı ve süresi, katalizör miktarının etkisi ve tekrar kullanılabilirliği incelenmiştir. Transesterleşme tepkimesinin optimum koşulları belirlenmiştir. %15'lik $\text{LiNO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ oranı, 15:1 metanol/yağ oranı, 773 K kalsinasyon sıcaklığı, 5 saatte 338 K reaksiyon sıcaklığı ve kütlece %3'lük katalizör

kullanılarak yapılan transesterleşme tepkimesi sonucunda elde edilen metil esterlerinin dönüşümü %90 olarak bulunmuştur.

Bilim Kodu : 201.1.112

Anahtar Kelimeler : Transesterleşme, sentez, alkali baz katalizörleri

Sayfa Adedi : 71

Tez Yöneticisi : Doç. Dr. Nebahat Değirmenbaşı AKGÜL

**SYNTHESIS OF SOME ALKALI BASE CATALYSTS, ITS
CHARACTERIZATION AND PRODUCTION OF BIOIDSEL WITH
TRANSESTERIFICATION REACTION OF OILS IN THE CATALYSTS
(M.Sc. Thesis)**

Melisa ARAS SERVAN

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

January 2011

ABSTRACT

Biodiesel is produced by transesterification of vegetable oils, fats or waste oils with short-chain alcohols in the presence of a catalyst and it is used as a fuel. One of the most important parameter that effects the biodiesel production efficiency is the type of the catalyst. Therefore the studies for development of regenerable heterogeneous catalyst that prevents the soap formation, and having high yield, gain big importance in recent years. In this study LiNO_3 impregnated of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ were calcinated and used as heterogeneous catalysts for the synthesis of biodiesel (fatty acid meyhyl esters, FAME). The ratio of LiNO_3 to nano- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, molar ratio of alcohol/oil, type of alcohol and oil, transesterification reaction temperature and time, and the concentration of the catalyst were used as the parameters of the study. A methyl ester yield of 90% was obtained under the catalyst preparation and transesterification conditions of LiNO_3 loading of 15 wt%, calcination temperature of 773 K, 5 hours of reaction time at 338 K, and using 3 wt% catalysts and molar ratio of methanol/oil of 15:1.

Science Code : 201.1.112

Key Words : Transesterification, synthesis, alkali base catalysts

Page Number : 71

Adviser : Doç.Dr. Nebahat DEĞİRMENBAŞI AKGÜL

TEŞEKKÜR

Çalıőmalarım süresince yakın ilgi, anlayıő ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen, desteğini her zaman yanımda hissedip cesaret aldığım danıőman hocam Doç. Dr. Nebahat DEğİRMENBAŞI AKGÜL'e; GC analizlerinin yapılmasında yardımcı olan Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölüm hocalarından Doç. Dr. Nezahat BOZ'a; deneysel çalıőmalarım süresince benden yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşım Tuğba CENGİZ'e; üniversite yaőantım boyunca bana maddi ve manevi destek sağlayan ailem ve eőim Mehmet'e gösterdikleri sabır ve anlayıőtan dolayı sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xii
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	5
2.1. Biyodizelin Özellikleri	5
2.2. Biyodizelin Kalite Parametreleri	7
2.2.1. Yoğunluk	7
2.2.2. Viskozite.....	8
2.2.3. Isıl değer	8
2.2.4. Setan sayısı	8
2.2.5. Soğukta akış özelliği	9
2.2.6. Oksidasyon kararlığı	9
2.2.7. Yağlama.....	10
2.3. Biyodizel Standartları	10
2.4. Biyodizelin Avantajları.....	13
2.5. Dünyada Biyodizel Üretimi.....	15

	Sayfa
2.6. Türkiye’de Biyodizel Üretimi.....	17
2.7. Biyodizel Üretimi	19
2.7.1. Yağların doğrudan kullanımı	22
2.7.2. Mikroemülsiyon yöntemi.....	23
2.7.3. Piroлиз yöntemi.....	23
2.7.4. Transesterleşme yöntemi	23
2.8. Katalizörler	27
2.8.1. Homojen katalizörler	27
2.8.2. Heterojen katalizörler	30
2.8.3. Enzimatik katalizörler	31
3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	31
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	40
4.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler	40
4.1.1. Alümina.....	40
4.1.2. Lityum nitrat.....	41
4.1.3. Metil alkol	41
4.1.4. Etil alkol	41
4.1.5. Propil alkol.....	41
4.1.6. Bütil alkol	41
4.1.7. Kanola yağı	42
4.2. Kullanılan Cihazlar.....	42
4.2.1. Ultrasonik karıştırıcı.....	42
4.2.2. İmpregnasyon(emdirme) deney sistemi.....	42

	Sayfa
4.2.3. Gaz kromatografisi	42
4.2.4. Terazı	43
4.2.5. Manyetik karıştırıcı	43
4.3. Deneylerin Yapılışı.....	43
4.3.1. Katalizörün hazırlanışı	44
4.3.2. Transesterleşme tepkimesi.....	44
4.3.3. Ayırma	45
4.3.4. Alkolün uzaklaştırılması	45
4.3.5. Alkil esterın yıkanması.....	45
4.3.6. Alkil ester verimi	45
4.3.7. Alkali tuz/alümina etkisi	46
4.3.8. Alkol/yağ oranı.....	46
4.3.9. Katalizör miktarının etkisi.....	46
4.3.10. Katalizörün tekrar kullanılabilirliği	46
4.3.11. Sıcaklığın etkisi	46
4.3.12. Sürenin etkisi.....	47
4.3.13. Alkolün etkisi	47
4.3.14. Yağın etkisi.....	47
5. SONUÇLAR ve TARTIşMA	48
5.1. Alkali Tuz/ Alümina Oranı	48
5.2. Alkol/Yağ Oranı.....	49
5.3. Katalizör Miktarının Etkisi	51
5.4. Katalizörün Tekrar Kullanılabilirliği	52

	Sayfa
5.5. Sıcaklığın Etkisi	53
5.6. Sürenin Etkisi.....	54
5.7. Alkolün Etkisi	56
5.8. Yağın Etkisi.....	57
6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	59
KAYNAKLAR	61
EKLER.....	67
EK-1.....	68
ÖZGEÇMİŞ.....	70

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Biyodizel ve petrol dizel yakıt özellikleri	5
Çizelge 2.2. Biyodizel için mevcut standartlar.....	11
Çizelge 2.3. TSE EN 14214 standartları ve deney metodları.....	12
Çizelge 2.4. AB Biyoyakıt kullanım hedefleri.....	17
Çizelge 4.1. Kanola yağının özellikleri.....	44
Çizelge 5.1. Alkali tuz/alümina oranı dönüşüm değerleri.....	48
Çizelge 5.2. Alkol/yağ oranı dönüşüm değerleri.....	50
Çizelge 5.3. Katalizör miktarı dönüşüm değerleri.....	51
Çizelge 5.4. Katalizörün tekrar kullanılabilirliğinin dönüşüm değerleri.....	52
Çizelge 5.5. Farklı sıcaklıklarda elde edilen dönüşüm değerleri.....	53
Çizelge 5.6. Farklı sürelerde elde edilen dönüşüm değerleri.....	55
Çizelge 5.7. Farklı alkollerden elde edilen dönüşüm değerleri.....	56
Çizelge 5.8. Farklı yağlardan elde edilen dönüşüm değerler	58

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Metanoliz reaksiyonu	25
Şekil 2.2. Asidoliz reaksiyonu	26
Şekil 2.3. İnteresterleşme reaksiyonu	26
Şekil 2.4. İntraesterleşme reaksiyonu	26
Şekil 2.5. Asit katalizli ester değişim reaksiyonu mekanizması	28
Şekil 2.6. Alkali katalizli ester değişim reaksiyonu mekanizması	30
Şekil 4.1. Katalizör hazırlama, transesterleşme tepkimesi ve analiz süreçleri.....	43
Şekil 5.1. Alkali tuz/katalizör oranının dönüşüm üzerindeki etkisi	49
Şekil 5.2. Alkol/yağ oranının dönüşüm üzerindeki etkisi	51
Şekil 5.3. Katalizör miktarının dönüşüm üzerindeki etkisi	52
Şekil 5.4. Katalizörün tekrar kullanılabilirliğinin dönüşüme etkisi.....	53
Şekil 5.5. Sıcaklığın dönüşüm üzerindeki etkisi	54
Şekil 5.6. Reaksiyon süresinin dönüşüm üzerindeki etkisi	55
Şekil 5.7. Alkol çeşidinin dönüşüme etkisi	57
Şekil 5.8. Yağ çeşidinin dönüşüme etkisi	58

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 4.1. Katalizör sentezi deney düzeneği.....	46

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklaması
α	Alfa
γ	Gama
δ	Delta
θ	Teta
λ	Lamda
ρ	Ro

Kısaltmalar	Açıklaması
AB	Avrupa Birliği
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
GC	Gaz Kromatografisi
SEM	Scanning Electron Microscopy(Taramalı Elektron Mikroskobu)
T.C	Türkiye Cumhuriyeti
YAME	Yağ Asidi Metil Esterleri
XRD	X-Ray Diffraction

1. GİRİŞ

Enerji tarihi neredeyse insanlık tarihi kadar eskidir. Dünyadaki gelişmelerin birçoğuna anahtar olmuş enerji, hala gündeme geldiği günkü gibi önemini korumaktadır. Tarihte yaşanmış birçok sosyal, siyasal ve ekonomik çalkantının temelinde ülkelerin enerji gereksinimi yatmaktadır.

Günümüzde enerji tüketimi hızla artmaktadır. Bilimsel bulgular tüketimin bu şekilde devam etmesi durumunda var olan enerji kaynaklarının yakın gelecekte tükeneceğine işaret etmektedir. Özellikle fosil yakıtların birçoğunun bir süre sonunda tükeneceği beklenmektedir. Bu kaynaklar çevreye verdiği büyük ve geri dönüşü olmayan zararın yanında artan ihtiyacı karşılamada da yetersiz kalmaktadır.

Tüm dünya ülkeleri alternatif enerji kaynaklarına yönelmektedir. Ancak alternatif olarak kullanacakları yakıtın hangi türde olacağını ve rezervinin ihtiyacı karşılamada ne kadar yeterli olacağını hesaplamak durumundadırlar. Bunun yanında, yakıtın ekonomikliği, fiziksel ve kimyasal özellikleri, yakıtın yanması sonucu oluşan ürünlerin çevre ve insan sağlığı üzerindeki etkileri de belirlenmelidir.

Pratik olarak sınırsız varsayılan, sürekli ve tekrar tekrar kullanılabilen enerjiler (bitkilerden üretilen biyokütle enerjisi gibi) konusundaki araştırmalar iyice artmıştır. Günümüzde yenilenebilir enerji kaynaklarının çeşidi her geçen gün artmakta, bir kısmı ekonomik açıdan değer kazanmakta, bir kısmı üzerinde analizler devam etmektedir. Bu kaynakların hepsinin ortak yönü çevreye olumsuz etki oluşturmamalarıdır.

Küresel ısınmayla yaşadığımız çevresel zorunlulukların da dayatmasıyla tüm dünyada Enerji Tarımı önem kazanmış ve bu konuda ülkeler ciddi, planlı çalışmalar yaparak Enerji Tarımı kapasitelerini yükseltmenin yollarını aramaya başlamışlardır. Petrolde dışa bağımlı, toprak büyüklüğü ve tarımsal potansiyelleri yüksek olan ülkeler tüketme yerine üretmek büyümeyi tercih etmişler ve hızla Biyokütle Enerji Kaynaklarına yönelmişlerdir.

Enerji kaynağı olarak ön plana çıkan yenilenebilir enerji kaynakları içinde en büyük potansiyel sahibi “Biyokütle”dir. Ana bileşeni karbonhidrat bileşikleri olan bitkisel ve hayvansal kökenli bütün maddelere “Biyokütle Enerji Kaynağı” ve bunlardan elde edilen enerjiye ise “Biyokütle Enerjisi” denir. Soya, kolza, ayçiçeği, aspir gibi yağlı tohum bitkilerden; karbonhidratça zengin bitkilerden; çeşitli bitkisel atıklardan ve endüstriyel atıklardan biyokütle enerji kaynağı olarak kullanılır. Biyoyakıtlar ve Biyodizel de biyokütle kökenli yeni ve yenilenebilir enerji türlerindedir.

İlk olarak 1895 yılında Rudolf Diesel yer fıstığı yağıyla dizel motoru Paris Dünya Fuarında çalıştırmış böylece sebze yağlarının yakıt olarak kullanılabileceğini göstermişti. Ancak petrolün varlığı nedeniyle pek ilgi görmeyen biyodizel, 1970’lerde petrol sıkıntısının başlamasıyla birlikte tekrar gündeme gelmiştir. Almanya, İtalya, Avustralya başta olmak üzere tüm Avrupa ve Amerika’da biyodizel üretim ve tüketimi hızla artmıştır. Özellikle Kyoto Protokolüne göre biyodizelin dizel yakıt içine karıştırılarak kullanılması mecburi olmuştur. Biyodizelin dizele karışım oranı 2005 yılında %2 den %5,75’e çıkarılmıştır. Bu oranın 2010 yılında %10’a ve 2020 yılında %20’ye çıkarılması hedeflenmiştir.

Türkiye’nin taşkömürü, linyit, asfaltit, petrol, doğal gaz, hidrolik, jeotermal ve güneş ile ürettiği enerji ülkemizdeki talebin ancak %38’ini karşılamaktadır. Türkiye gibi enerji konusunda dışa bağımlı bir ülkenin alternatif enerji kaynaklarının geliştirilebileceğini ve bunların kullanımı sonucunda çevreye zararlı emisyonların azalacağını belirtmesi ve biyodizel üretim ve kullanımını yaygınlaştırması gerekmektedir.

Biyodizel Türkiye’de uygulamaya alınabilecek en önemli alternatif yakıt seçeneklerinden biridir. Ülkemizde kara taşımacılığı ve deniz taşımacılığında dizel motorlu taşıtlar kullanılmaktadır. Ülkemizde petrol ürünleri tüketimi içinde en büyük pay %34 değeri ile dizele aittir. Biyodizel kullanımı ile petrol tüketiminde ve egzoz gazı kirliliğinde önemli bir azalma gerçekleşecektir.

Türkiye biyodizel üretimi için yeterli alt yapıya sahiptir. Türkiye’de kanola, ayçiçeği, soya, aspir gibi yağlı tohum bitkilerinin enerji amaçlı tarımı mümkündür. Alınan son tasarruf önlemleriyle soya ve kanola ekimine destek verilmiştir.

Genel olarak orta uzunlukta yağ asidi zincirlerini içeren bir mono alkil ester olan biyodizel; ayçiçeği, soya, kolza (kanola), mısır yağları gibi bitkisel yağların bir katalizör eşliğinde, uygun bir alkol ile transesterleşme tepkimesi sonucu elde edilir. Transesterleşme tepkimesi; tepkime şartlarına, alkol/yağ oranına, alkolün cinsine, katalizörün miktarı ve cinsine, tepkime sıcaklığına ve süresine ve aynı zamanda reaktantların saflık derecesine önemli bir şekilde bağlıdır. Biyodizel üretiminde üretimin verimini etkileyen en önemli etken, transesterleşme tepkimesinde kullanılan katalizörlerdir. Bunlar homojen katalizörler (asit ve alkali olmak üzere), heterojen katalizörler ve enzimler olmak üzere başlıca üç sınıfta toplayabiliriz [1].

Homojen asit katalizörler olarak sülfürik, fosforik, hidroklorik ve organik sülfonik asitler kullanılır. Asit katalizörlü transesterleşme tepkimesi, alkali katalizör kullanılanlara göre çok daha yavaştır [1-3].

Homojen alkali katalizörler olarak NaOH, KOH, karbonatlar ve alkoksitler (sodyum metoksit, sodyum etoksit, sodyum bütoksit vb..) transesterleşme tepkimesinde kullanılır. Alkali katalizörlü transesterleşme tepkimesi, asit katalizörlü olanlara göre daha avantajlı olduğundan ticari olarak en çok kullanılan yöntemdir. Alkali katalizörlü tepkimelerin su ve serbest yağ asidi içeriğinin kontrolü çok önemlidir; çünkü ortamda bulunan su ve serbest yağ asidi sabunlaşma tepkimesi sonucu sabun oluşmasına neden olur [4].

Homojen katalizörler ile elde edilen biyodizelin saflaştırılması, yan ürün olarak oluşan gliserinin geri kazanımı ve tepkimenin yüksek sıcaklıkta olması gibi problemlerin giderilmesi biyodizel üretiminin daha ekonomik ve verimli olmasını sağlayacaktır. Heterojen ve enzim katalizörlerin kullanılması

bahsedilen problemlerin çözümü için alternatif olarak son yıllarda geliştirilmektedir [1]. Ancak ticari olarak bu süreçlerin gündeme gelebilmesi için katı katalizörlerle biyodizel üretimi konusunda literatürdeki boşluğun giderilmesi amacıyla araştırmaların yapılması gerekmektedir.

Heterojen katalizörler olarak zeolit, asitliği artırılmış kaolinit, sülfatlanmış SnO_2 gibi katı asitler kullanıldığı gibi bazik katı oksit ve hidroksitler de kullanılmaktadır. Bu katalizörler tepkime ortamından kolaylıkla ayrılabilirdiğinden biyodizelin saf olarak eldesi mümkündür.

Enzim katalizörlü transesterleşme tepkimesinde ise; yağları yağ asitlerine parçalayan lipaz enzimi kullanılmaktadır [4-6].

Bu çalışmanın amacı; dizel yakıtının özelliklerine yakın, çevre dostu, ucuz alternatif bir enerji kaynağı olan biyodizelin üretimini katı heterojen katalizör varlığında, kanola yağı ve metanol kullanarak elde etmek ve biyodizel üretim süreci için en uygun şartları bulmaktır. Tanelerindeki yüksek yağ kalitesi ve oranından dolayı kanola yağı tercih edilmiştir. Heterojen katalizör olarak $\text{LiNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ hazırlanmış ve bu katalizörün transesterleşme üzerine etkisi araştırılmıştır. Kullanılan katalizör için optimum reaksiyon şartları (alkol/yağ oranı, tuz/katalizör oranı, yağın cinsi, alkolün cinsi, katalizör miktarı, sıcaklık, tepkime süresi ve katalizörün tekrar kullanılabilirliği) belirlenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Biyodizelin Özellikleri

Biyodizel, kolza (kanola), ayçiçeği, soya, aspir gibi yağlı tohum bitkilerinden elde edilen yağların veya hayvansal yağların bir katalizör eşliğinde kısa zincirli bir alkol ile (metanol veya etanol) reaksiyonu sonucunda oluşan ve alternatif yakıt olarak kullanılan bir üründür. Evsel kızartma yağları ve hayvansal yağlar da biyodizel hammaddesi olarak kullanılabilir.

Biyodizel petrol kökenli dizel yakıttan farklıdır. Çizelge 2.1'de biyodizel ve petrol kökenli dizelin karşılaştırılması verilmiştir.

Çizelge 2.1. Biyodizel ve petrol dizel yakıt özellikleri [7]

Özellikler	Biyodizel	Petrol Dizeli
Alt Isıl Değeri		
Kütlesel (kJ/kg)	42 700	37 100
Hacimsel (kJ/L)	35 500	32 600
Yoğunluk		
15°C, (kg/m ³)	820-860	875-880
Kinematik viskozite		
40°C, (mm ² /s)	2,50-3,50	4,3
Alevlenme Noktası		
(°C)	>55	>100
Kükürt İçeriği		
(% Kütlesel)	<0,05	<0,01
Setan sayısı	49-55	>55
Kül (%kütlesel)	<0.01	<0,01
Su miktarı (mg/kg)	<200	<300

Biyodizel, dizel ile her oranda karışabilir. Bu yüzden çoğu ülkede saf biyodizel kullanımından ziyade biyodizel-dizel karışımı kullanılmaktadır [8]. Biyodizel karışımları BXX olarak gösterilir. Buradaki " XX " karışımda bulunan biyodizel yüzdesini gösterir. Örneğin B5 karışımı; %5 biyodizel, %95 dizel yakıttan oluşur.

Biyodizel, kısa zincirli hidrokarbon zincirlerinden ve oksijenden oluşur. Dizel motor yanma verimini ve emisyon oluşumunu olumsuz etkileyen kükürdü, aromatik hidrokarbonları, metalleri ve ham petrol atıklarını içermez. Isıl değeri, yoğunluğu ve viskozite değeri dizel yakıtı değerlerine çok yakındır. Ayrıca dizel yakıtına göre yağlama özelliğinin daha iyi setan sayısının daha yüksek ve daha az toksik olması da önemli özellikleri arasındadır.

Biyodizeli oluşturan C16-C18 metil esterleri doğada kolayca ve hızla parçalanarak bozunur. 10,000 mg/L'ye kadar herhangi bir olumsuz mikrobiyolojik etki göstermezler. Suyu bırakıldığında biyodizelin 28 günde %95'i, motorinin ise %40'ı bozunabilmektedir. Biyodizelin doğada bozunabilme özelliği dekstroza (şeker) benzemektedir [9].

Biyodizelin olumsuz bir toksik etkisine rastlanmamıştır. Ağızdan alınması durumunda öldürücü doz 17,4g biyodizel/kg vücut ağırlığı şeklindeyken sofratuzu için bu değer 1,75 g tuz/vücut ağırlığıdır. Yani tuz biyodizelden 10 kat daha fazla öldürücü etkiye sahiptir. İnsanlar üzerinde yapılan elle temas testlerinde biyodizelin ciltte %4'lük sabun çözeltisinden daha az toksik etkisi olduğu gözlenmiştir [10].

Depolama kararlığı, bir yakıtın uzun süre depolandığı esnada kimyasal değişimlere direnebilme yeteneği olarak adlandırılabilir. Hava ile temas (oksidatif stabilite) ve su (hidrolik stabilite) depolama kararlılığını etkileyen ana faktörlerdir. Oksidatif stabilite sorunu, biyodizeli esas olarak uzun süre depolanması sırasında etkiler. Havanın, ısının, metal kalıntılarının, antioksidanların, peroksitlerin bulunması hem de depolama tankının niteliği bu durumu etkileyen parametrelerdir. Biyodizel depolanırken aşırı sıcak

ortamdan kaçınılmalı; temiz, kuru ve karanlık bir ortamda depolanmalıdır. Depolamada bazı elastomerlerin, doğal ve bütül kauçukların kullanımı sakıncalıdır, biyodizel bunları parçalamaktadır [8].

Biyodizel ve biyodizel-dizel karışımları, dizelden daha yüksek akma ve bulutlanma noktasına sahiptir. Bu durum, bu yakıtların soğukta kullanımında sorun teşkil etmektedir. Uygun katkı maddeleri kullanımı ile biyodizelin akma ve bulutlanma noktaları düşürülebilmektedir. Biyodizel-dizel karışımları +4°C üzerinde harmanlama ile hazırlanmalıdır. Harmanlama işleminin, +4°C'nin altındaki sıcaklıklarda gerçekleştirileceği durumlarda, biyodizelin dizel üzerine eklenmesi, +4°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleştirileceği durumlarda ise karışımda daha fazla olan kısım üzerine eklenmesi önerilmektedir. Harmanlama işlemi yapılırken, soğumaya bağlı kristal yapılar oluşursa, bulutlanma noktası üzerine ısıtılması ve karıştırılması gerekmektedir.

Parlama noktası, sıvı buharının parlayabilir bir atmosfer meydana getirdiği en düşük sıcaklık olarak ifade edilebilir. Yakıtta parlama noktası, yakıtın taşınması ve depolanması için önem arz etmektedir. Biyodizelin önemli avantajlarından birisi de parlama noktasının yüksek olmasıdır. Bu da taşıma ve depolamada büyük kolaylık sağlamaktadır.

2.2. Biyodizelin Kalite Parametreleri

Biyodizelin kalitesini belirleyen başlıca parametreler; yoğunluk, viskozite, ısı değeri, setan sayısı, soğukta akış özellikleri, oksidasyon kararlılığı ve yağlayıcılık özelliğidir.

2.2.1. Yoğunluk

Yoğunluk, yakıt sarfiyatına ve yanma ısısına etki etmektedir. Biyodizelin yoğunluğu dizel yakıtına göre daha yüksektir. Hidrokarbon zinciri uzadıkça yoğunluk azalır, çift bağ sayısı arttıkça yoğunluk artar.

2.2.2. Viskozite

Yakıtın viskozitesi yakıtın yanma odasına püskürtüldüğünde atomizasyonunu ve dolayısıyla yakıtın yanma hızını ve kalitesini etkilemektedir [8]. Kinematik viskozite; bir akışkanın yer çekimi etkisi altında, akmaya karşı gösterdiği dirençtir. Kinematik viskozite biyodizelin akış özelliğini gösteren önemli bir ölçümdür ve belirli sınır değerleri arasında olmalıdır [11]. Viskozitenin yüksek çıkması transesterleşme işleminin başarıyla tamamlanamadığının bir göstergesidir. Biyodizel hammaddesine ve oksidasyon miktarına bağlı olarak biyodizel viskozitesi 4,0 ve 6,2 arasında değişebilmektedir [12].

2.2.3. Isıl değer

Isıl değer, yakıtın birim kütlesi/hacmi başına alınan enerji miktarını belirler. Doymuş hidrokarbonların zincir uzunluğu arttıkça ısı değer artar, doymamışlık arttıkça ısı değer azalır. Biyodizel oksijen içeriğinden dolayı dizel yakıtına oranla %11 daha az ısı değere sahiptir [13]. Düşük ısı değerinin sonucu olarak, motor gücü ve torkunda bir miktar düşüş görülebilir. Ancak, yüksek yoğunluktan dolayı, motorda ısı değere bağlı olarak meydana gelebilecek önemli orandaki güç kaybı kısmen azalır [14].

2.2.4. Setan sayısı

Setan sayısı tutuşma kalitesi açısından çok önemlidir. Yüksek setan sayısı tutuşmanın gecikme süresini kısaltır. Uzun zincirli doymuş hidrokarbonların setan sayısı yüksektir. Doymamışlığı yüksek bitkisel yağların setan sayısı düşüktür. Hayvansal yağların ise setan sayısı yüksektir. Biyodizelin setan sayısı dizel yakıtının setan sayısından fazladır, ki biyodizelin saf olarak ya da dizel yakıtına eklenmesi halinde emisyon yönünden faydaları olacağı düşünülebilir.

2.2.5. Soğukta akış özelliği

Soğukta akış özellikleri yakıtların ticari uygulanabilirliğinin önemli bir göstergesidir. Biyodizel üretiminde özellikle ucuz maliyet sebebi ile kullanılan hayvansal yağlar ve kızartma yağları, yüksek miktarlarda doymuş yağ asitleri içerdiği için, çok yüksek sıcaklıklarda kristalize olurlar. Bu özellik, iklim şartlarından etkilenerek donmalarına; depolama ve kullanım esnasında problemlerin ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Bu nedenle, biyodizel kalitesine yönelik yapılan analizlerde; akma ve bulutlanma noktaları tayinleri ile soğuk filtre tıkanma noktası değerleri uluslararası standartlarda yer almaktadır.

Akma noktası; numunenin belirlenmiş standart şartlar altında soğutulurken akıcılığını devam ettirdiği en düşük sıcaklığı ifade eder. Yapılan analizlerde, soya metil esterlerinin -8°C 'de akıcılığını kaybetmeye başladığı tespit edilmiştir [15].

Bulutlanma noktası; deney numunesi, belirlenmiş standart şartlar altında soğutulduğunda parafin kristallerinden oluşan bir sis (veya bulut)'in gözlemlendiği ilk sıcaklıktır. Soya metil esterleri için yapılan analizlerde -2°C 'de bulutlanmanın başladığı gözlenmiştir [15].

2.2.6. Oksidasyon kararlılığı

Oksidatif kararlılık, yakıt havadaki oksijen ile temas ettiğinde yakıtta oluşan değişikliklerle ilgilidir. Biyodizel havayla temas ettiği takdirde oksidasyona karşı hassas olup, oksidasyondan çabuk etkilenmektedir. Biyodizelin kimyasal yapısı itibari ile oksidasyon kararlılığı dizel yakıtına göre çok daha düşüktür ve biyodizel bozunurken organik asitler ve polimer maddeler oluşur. Organik asitler metal korozyonuna, polimer maddeler ise yakıt pompası ve enjektörlerde problemlere neden olmaktadır. Belirtildiği gibi oksidasyon kararlılığı biyodizel yakıtının önemli bir özelliğidir ve oksidasyon kararlılığının

gelişimi yüksek kalitede biyodizel yakıtı elde etme açısından bir anahtar teknoloji niteliğindedir.

2.2.7. Yağlama

Yakıtın yağlama özelliği viskozitesi ile değil, temas halinde olduğu metal yüzeylerdeki aşınmayı önleyen yakıt içindeki bileşenler ile yakından ilgilidir. Biyodizelin, çok küçük oranlarda dahi mevcut yakıtta katılması, yakıtın yağlayıcılık özelliklerinin artmasına çok büyük katkıda bulunmuştur [16].

2.3. Biyodizel Standartları

Biyodizel saf ve dizel-biyodizel karışımları şeklinde yakıt olarak kullanılmaktadır.

Bu yakıtlar aşağıdaki gibi adlandırılmaktadır.

B5 : % 5 biyodizel + % 95 dizel

B20 : % 20 biyodizel + % 80 dizel

B50 : % 50 biyodizel + % 50 dizel

B100 : % 100 biyodizel

Biyodizel ve dizel için 4 farklı standart bulunmaktadır. Bunlar; EN 590, DIN 51606, EN 14214, EN 14213 standartlarıdır. Otobiyodizel için EN 14214 AB standardı ve ASTM D 6751 Amerikan standardı yürürlüktedir. Çizelge 2.3'te bu standartlar verilmiştir.

Çizelge 2.2. Biyodizel için mevcut standartlar[17]

Kriter	Birim	EN 14214	ASTM D 6751
Yoğunluk (15°C)	g/cm ³	0.86-0.9	-
Viskozite	mm ² /s	3.5-5.0	1.9–6.0
Parlama Noktası	°C	≥120	≥130
Kükürt İçeriği	mg/kg	≤10	≤15
Sülfatlanmış Kül	% kütle	≤0.02	≤0.02
Su İçeriği	mg/kg	≤500	≤500
Karbon Kalıntısı	% kütle	≤0.03	≤0.05
Toplam Kirlilik	mg/kg	≤24	-
Bakır Şerit Korozyonu 3saat/50°C	-	Sınıf 1	Sınıf 2
Setan Sayısı	-	≥ 51	≥ 47
Asit Sayısı	mg KOH/kg	≤0.5	≤0.08
Metanol İçeriği	% kütle	≤0.2	≤0.8
Ester İçeriği	% kütle	≤ 96.5	-
Monogliserit İçeriği	% kütle	≤ 0.8	-
Digliserit İçeriği	% kütle	≤0.2	-
Trigliserit İçeriği	% kütle	≤ 0.4	-
Serbest Gliserol	% kütle	≤0.02	-
Toplam Gliserol	% kütle	≤0.25	-
İyot Sayısı		≤ 120	-
Fosfor İçeriği	mg/kg	≤ 10	≤ 10
Alkali metaller (Na+K)	mg/kg	≤5	-

Ülkemizde EN standartları temel alınarak biyodizel standartları hazırlanmıştır. Bunlar; TS EN 14214: Otobiyodizel ve TS EN 14213: Yakıt Biyodizel standartları yürürlüktedir.

Çizelge 2.3. TS EN 14214 standartları ve deney metodları[18]

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 kalıntı	% (m/m)	-	0.30	EN ISO 10370
Setan sayısı		51	-	EN ISO 5165
Sülfat 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	Saat	6.0	-	EN 14112
Asit değeri	mg KOH/g	-	0.5	EN 14104
İyot değeri	g iyot/100 g	-	120	EN 14111
Linolenik asit metil esteri	% (m/m)	-	12	EN 14103
Yüksek doymamış (≥4 çift bağ)	% (m/m)	-	1	
Monogliserit içeriği	% (m/m)	-	0.80	EN 14105

Çizelge 2.3. (Devam) TS EN 14214 standartları ve deney metodları[18]

Digliserid içeriği	% (m/m)	-	0.20	EN 14105
Trigliserid 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)	mg/kg	-	5.0	
Grup II Metalleri (Ca + Mg)			5.0	
Fosfor içeriği	mg/kg	-	10	EN 14107

2.4. Biyodizelin Avantajları

Biyodizelin avantajları şöyle sıralanabilir:

- Biyodizel orta uzunlukta C16-C18 yağ asidi zincirlerini içeren metil ester tipi bir biyoyakıttır. Biyodizel yapısında bulundurduğu oksijen dolayısıyla, petrol kökenli motorinden ayrılır [19].
- Yenilenebilir hammaddelerden elde edilebilir.
- Alternatif bir enerji kaynağıdır.
- Çevre dostudur.
- Anti-toksik etkilidir.
- Atık bitkisel ve hayvansal yağlardan elde edilebilir.
- Biyolojik olarak hızlı ve kolay bozunabilir.

- Mevcut dizel motorlarda herhangi bir tasarım değişikliği yapmadan kullanılabilir.
- Petrol dizel ile her oranda karıştırılarak ya da saf olarak kullanılabilir.
- Biyodizel petrol dizeline oranla daha iyi bir yağlayıcı olduğundan motorun ömrünü uzatır. Yakıt tüketimi, otomatik tutuşma, güç çıktısı ve motor gücü biyodizel kullanımından olumsuz etkilenmez.
- Biyodizel, taşınması ve depolanması güvenli bir yakıttır. Ayrıca yüksek alevlenme noktasına (149°C) sahiptir. Bu değer petrol dizeli için 125°C'dir.
- Yanmamış hidrokarbon oranı, petrol dizeline göre %90, kanserojen etkisi olan aromatik hidrokarbonlara göre ise %75 - %90 oranında daha azdır.
- Zararlı gaz emisyonları bakımından fakirdir. Çünkü çok az kükürt içermektedir. Kansere sebep olan bileşimler bakımından da fakirdir.
- Atmosferde sera gazı bileşenlerinde önemli ölçüde azalma sağlayan tek alternatif yenilenebilir dizel yakıttır. Biyodizel kullanılması; karbon monoksit, zarar verici dizel parçacık, kükürt dioksit ve karbon dioksit emisyonlarını azaltır.
- Isıtma sistemleri ve jeneratörlerde kullanmak için uygundur.
- Kara ve deniz taşımacılığında kullanılabilir
- Stratejik özelliklere sahiptir.
- Yakıt olarak kullanımı fosil yakıtlara olan ihtiyacı azaltır.
- Tarımsal ürünlere ikinci bir artı değer kazandırır.
- Biyokütle çeşitli enerji formlarına dönüştürülebilir.
- Biyokütle bitkileri büyüme esnasında karbondioksiti kullanırken oksijeni atmosfere verirler.
- Ekim yapılmamış alanların, dört yılda bir ekilen şeker pancarı ve kıraç topraklarda yetişebilen aspirin ekilmesi ile değerlendirilmesini sağlar.
- Ticari başarıyı yakalamış yeşil bir yakıttır.

2.5. Dünyada Biyodizel Üretimi

1900'lü yıllarda Rudolf Diesel ilk defa yer fıstığı yağıyla dizel motorunu çalıştırmıştır. 1980'li yıllarda çeşitli Avrupa ülkelerinde küçük çapta biyodizel üretimi yapılmaya başlanmıştır. Ancak 1990'lı yıllardan itibaren biyodizel dünya üretimi artarak ilerlemeye başlamıştır. Dünyada biyodizel üretimi yapan başlıca ülkeler Brezilya, Macaristan, Finlandiya, İspanya, Danimarka, Polonya, Slovakya, İtalya, Tayland, Hindistan, İrlanda, Yunanistan, Belçika, Norveç, İsveç, Malta, İngiltere, Almanya, Fransa, Avusturya, Kanada, ABD ve Avustralya'dır [19].

Biyodizel konusunda en yaygın araştırma yapan yerler; bazı Avrupa ülkeleri, Amerika, Yeni Zelanda ve Kanada'dır. Biyodizel ile ilgili en büyük yatırımı Almanya yapmıştır.

Almanya'da biyodizel (450 000 ton/yıl kapasite) 1500'den fazla istasyonda satışa sunulmuştur ve dizelden daha ucuzdur. Almanya, 2010 yılında 2 milyon ton/yıl biyodizel üretmeyi planlamaktadır. Almanya'da 1996 yılından itibaren piyasaya sürülen VW ve Audi motorlu araçların hepsinde ve Mercedes kamyonlarında biyodizel kullanımı tamamıyla serbest bırakılmıştır. Taksi amaçlı kullanılan Mercedes otomobillerde kullanımı da serbesttir. Almanya'da biyodizel için fosil yakıt vergisi alınmamaktadır [20].

Milyon tonluk biyodizel üretimini geçen her yıl arttırmaktadır. Avrupa Birliğinde Biyoyakıtların öncüsü Almanya 01.01.2007'den geçerli olmak üzere Enerji Vergisi Kanunu ile Biyoyakıtlara mecburi kota getirmiştir. Buna göre Motorinde %4,4 (Enerji Değeri= %5 Hacim), benzinde %1,2 (2007), %2 (2008), %2,8 (2009), %3,6 (2010)'dan itibaren zorunlu karışım getirilmiştir. 01.01.2007'den itibaren biyodizelde %5 karışım zorunlu kılınmıştır [21].

Fransa'da tüm dizel satışları biyodizel içermektedir. Yıllık üretim 400 000 ton olup vergiden muaf %5 harmanlamayla kullanılmaktadır. Benzin

istasyonlarında %5 biyodizel + %95 dizel karışımı kullanıcıların hizmetine sunulmuştur. Fransa'daki biyodizel uygulamaları Sofiproteol, Roven, Novaol gibi biyodizel üreticileri, Peugeot, Citroen, Renault gibi otomotiv üreticileri ve Elf, Total gibi petrol firmaları genelinde Avrupa Birliği politik desteği ile gerçekleştirilmekte ve kanola yağından üretilmektedir. Avrupa'nın en büyük biyodizel üreticisi "Diester Industry" Fransa'da kuruludur. 250 000 MT yıllık üretimi vardır [22].

Avusturya, bilinçli araştırmalar yaparak hammadde düzenlemesiyle biyodizelin öncülüğüne soyunan ülke görünümündedir. Yıllık 100 000 ton olan üretimini programı çerçevesinde her yıl arttırmaktadır.

İtalya, özellikle 100 000'den fazla nüfusu olan yerleşim bölgelerinde belediye araçlarında biyodizel kullanımını teşvik ederek başlattığı projeyi başarıyla devam ettirmektedir. Ayrıca biyodizelin konut ısınması için kullanımını desteklemektedir.

İspanya, vergi teşvikinin yanında özellikle ayçiçeği yağı kullanımını teşvik etmek için AB standardının dışına çıkarmıştır. İyot sayısını 140 tutarak kendi standardını uygulamaktadır.

İngiltere ise bölgesel uygulama yapmakta ve bazı bölgelerde biyodizel kullanımını vergiden muaf tutmuştur [12].

Kanada hükümeti 2010 yılına kadar yılda 500 milyon litre biyodizel üretmeye karar vermiştir. Kanada 26,4 milyon hektar alanı bitki üretimi amacı ile kullanmaktadır. Bu alanın yaklaşık %3'ünü biyodizel mahsulü üretimi amacı ile kullanmaktadır. Kanada laboratuvar şartlarında ve pilot tesislerde biyodizel üretimini sürdürmektedir [23-24].

Biyodizel endüstrisinin oluşmasını sağlayan Avrupa ülkelerinin yanında son yıllarda ABD'de büyük gelişmeler olmaktadır. Griffin Industries firması

tarafından Kentucky’de kurulan dünyanın en modern tesisi, MFS-Biyodizel Tesisi, bu oluşumda önemli bir yere sahiptir.

Amerika Birleşik Devletleri’nde “National Clean Cities” (Ulusal Temiz Kentler) programı kapsamında kullanılan biyodizel, kolza, ayçiçeği, soya ve kullanılmış kızartma atık yağlarından, Twin Rivers Technology, Procter and Gamble, Pasific Biodizel, Columbus Foods gibi firmalarca üretilmektedir. Eyaletler bazında değişiklik gösteren teşvikler ile üretim maliyetlerinin düşürülmesi amaçlanmakta ve özellikle toplu taşıma hizmeti veren taşıt filolarının alternatif yakıtlarla çalışması için yasal düzenlemeler yapılmaktadır. 2001 yılında 20 milyon galon olan biyodizel üretimi 2004 yılında yaklaşık 3 kat artarak 60 milyon galona ulaşmıştır. 300’ün üstünde istasyonda satışa sunulmuştur. Ülke genelinde biyodizel kullanımında vergi indirim uygulaması olmayıp, belirli bazı düzenlemeler getirilmiş ve şehir içi otobüslerde, deniz taşıtlarında ve askeri taşıtlarda biyodizel ve/veya karışımları kullanılmaktadır. Medford Phoenix’de okul araçlarında ve Cincinnati’de şehir otobüslerinde %20 oranında biyodizel kullanılmaktadır [24].

Çizelge.2.4. AB Biyoyakıt Kullanım Hedefleri [21]

2007	2010	2020	2030
%5	%7,75	%20	%30

2.6. Türkiye’de Biyodizel Üretimi

Ülkemiz, fosil enerji kaynakları yeterli olmayıp, ihtiyacı olan enerjinin %85’ini ithal etmektedir. Bu yüzden Türkiye’de mevcut olanaklarla uygulamaya alınabilecek en önemli alternatif yakıt seçeneklerinden biri biyodizeldir. Özellikle kara ve deniz taşımacılığında dizel motorlu araçların kullanılıyor olması biyodizeli daha da cazip hale getirmektedir. Türkiye biyodizel üretimini gerçekleştirecek alt yapıya ve yakıtı kullanabilecek kapasiteye sahiptir. Kanola, ayçiçeği, soya ve aspir gibi yağlı tohum bitkilerinin enerji amaçlı

tarımı yapılmaktadır. Ayrıca ülkemizde atık yağlardan da biyodizel üretimi için faydalanılmaktadır. Türkiye’de yaklaşık olarak 300 000 ton/yıl bitkisel ve hayvansal atık yağ oluşmaktadır. Bir litre atık yağdan bir litre biyodizel üretilmektedir. Türkiye’de oluşan bitkisel ve hayvansal atık yağlar biyodizel üretiminde kullanılırsa ekonomiye katkısı 300 milyon euro/yıl olacaktır [25].

T.C. 59. Hükümet döneminde Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı biyodizel ile ilgili hukuki düzenlemeleri öncelikli icraatlar arasına koymuştur. Bu kapsamda, Elektrik İşleri Etüt İdaresi bünyesinde “Biyoenjeri Proje Grubu” oluşturulmuş, bu grup, konuya ilişkin olarak “Türkiye’de - Biyodizel Kullanımı” konusunda senaryo çalışmaları yapmış ve pilot ölçekte biyodizel üretim sistemi ve laboratuvarı Ekim 2003’te hizmete alınarak, aspir-kanola enerji tarımı deneme üretimi de başlatılmıştır. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığındaki gelişmelerin yanı sıra, Tarım ve Köy İşleri Bakanlığında “Yağlı Tohum Bitkileri İçin Sözleşmeli Tarım Modeli Uygulaması” ve kanola ekiminin arttırılması çalışmaları yapılmıştır. Sanayi ve Ticaret Bakanlığında da “Yağlı Tohum Bitkilerinin Alternatif Alanlarda Değerlendirilmesi” çalışmaları sürdürülmüştür [26]. 08.12.2006 tarihinde 26370 Sayılı Resmi Gazetede yayınlanan 05.06.2007 tarihli Bakanlar Kurulu Kararı ile 4760 sayılı Özel Tüketim Vergisi (ÖTV) Kanununa Ekli 1 Sayılı listede Yer Alan Mallarda Uygulanan Özel Tüketim vergisi ile yerli tarım ürünlerinden elde edilen Otobiyodizelin motorine %2 oranında harmanlanması ÖTV’den muaf tutulmuştur. Bu konuda Maliye Bakanlığı 26 Aralık 2006 tarih ve 26388 Sayılı Resmi Gazete’de yayınlanan Özel Tüketim Vergisi Genel Tebliği Seri No 13 tebliği ile Gelir İdaresi Başkanlığından “Biyodizel Üretim İzin Belgesi” alınması gerekliliğini, harmanlama uygulamasının nasıl olacağına ve kamuya ayrıcalıklar tanıyan tebliğini yayınlamıştır [21].

Türkiye biyodizelde kurulu kapasite itibariyle dünyada Almanya’dan sonra ikinci sırada yer almaktadır [21]. Türkiye genel biyodizel üretim miktarı 701 000 - 1 234 000 ton’dur [27].

2.7. Biyodizel Üretimi

Biyodizel, bitkisel ve hayvansal yağların veya atık yağların bir katalizör eşliğinde alkol ile transesterleşmesi sonucunda elde edilir. Bugün soya, kolza, mısır, kullanılmış yemeklik yağlar, şeker kamışı yağ asidi kaynaklarıdır. Biyoyakıt üretiminde kullanılan başlıca bitkisel yağlar şunlardır:

Ayçiçeği yağı: Ayçiçeği yağı özellikle; İtalya, İspanya, Yunanistan gibi Güney Avrupa ülkelerinde kullanılmaktadır. Doymamış hidrokarbon oranı (linoleik asit) yüksektir. Bu nedenle oksidasyon kararlılığı düşüktür. Oksidasyon kararlılığını arttıran katkıları kullanılır. Ülkemizde de ayçiçeği hemen her bölgemizde yetiştirilebilen ve tanelerinde yüksek oranda kaliteli yağ bulunduran, ekim alanı, üretimi ve yağ üretimi bakımından ilk sırada yer alan önemli bir yağ bitkisidir.

Soya yağı: Soya Amerika'da çok yaygındır. Amerika soya tarımı çok yaygın olup gerek tohum açısından gerekse standart tarım açısından çok iyi bir noktadadır. Brezilya ve Arjantin'de de tarımı vardır. Türkiye'de de tarımı yapılabilmektedir. Soya tarımının karlı olabilmesi için soyayı bütünleşmiş tesislerde işlemek gerekir. Soya yağ oranı bakımından %17-26 arasındadır. Yağ asidi profili ayçiçeğinkine benzemektedir.

Palm yağı: Palm yağı özellikle; Kuzey Asya'da kullanılmaktadır. Bu bitki Malezya'da yoğun olarak üretilmekte ve dünyaya buradan dağılmaktadır. Yağ oranı %40-50 arasında değişmektedir. Çok miktarda orta uzunlukta doymuş hidrokarbon (palmitik asit) ve mono doymamış (oleik asit) hidrokarbon içermektedir. Serbest asit miktarı yüksektir. Ülkemizde yetiştirilebilirliği çok uygun değildir.

Aspir: Aspir bitkisi ülkemizin her yerinde yetişebilecek 50 cm boyunda dikenli bir bitkidir. Yağ oranı %26-35 arasında değişmektedir. Ayçiçeği yanında alternatif yağ bitkileri arasında kolza ile birlikte aspir de ülkemiz için önemli bir

potansiyel olarak görülmektedir. Biyodizel üretiminde kullanılacak kaliteli bitkilerdendir. İyot sayısı açısından biraz sıkıntılıdır. Bunun tersi olarak da donma noktası -11 olup, kaliteli bir bitkidir. Ürün rengi açısından berrak ve nettir.

Pamuk: Ülkemiz dünyanın en büyük pamuk üreticilerinden birisidir. %17-24 oranında yağ bulunmaktadır. Biyodizel üretilen bitkiler sıkılırken soğuk sıkım tercih edilmelidir. Yağ ve küspe olmak üzere ikiye ayrılır. Bu yağ çok kirlidir. Buna topraklı yağ adı verilir. Bu yağ 4-5-6 gibi numaralarda satılır. Bu yağdan direk olarak biyodizel üretilmez. Mutlaka nötralizasyon işlemine tabi tutulmalıdır.

Pamuk yağının biyodizel kalitesi ortadır. Donma noktası +5'lerde olduğu için kışın kullanılmaz. Tarımsal tüketimin yoğun olduğu yaz aylarında ve sahillerde kullanılması tercih edilir.

Kanola yağı: Kanola (*Brassica napus Oleifera* sp.), bitkisel yağ kaynağı olarak yağlı tohumlu bitkiler olan ayçiçeği, soya, pamuk ve yer fıstığı arasında üretim açısından dünyada üçüncü sırayı almaktadır. Ülkemize, Balkanlardan gelen göçmenler tarafından kolza adı ile 1960 yıllarında getirilmiş ve Trakya'da ekim alanı bulmuştur. Ülkemizde son derece düşük seviyede olan üretiminden; Marmara Bölgesi %90, Ege Bölgesi %10 pay almaktadır. Bunun; %68'i Tekirdağ, %22'si Çanakkale, %10'u Manisa illerinde gerçekleştirilmektedir.

Kolza'da erusik asit ve glukosinolat ihtiva etmeyen çeşitler, araştırmalar sonucu geliştirilmiştir. Bu çeşitler ilk önce Kanada'da ıslah edilmesi nedeniyle "kanola" adı verilmiştir. Kanola; Amerika, Kanada ve Avrupa devletlerinde yoğun olarak tarımı yapılan ülkemizin de tüm bölgelerinde çok rahat yetişebilen bir yağ bitkisidir. Dünya biyodizel üretiminin %84 gibi önemli bir kısmı kanoladan karşılanmaktadır. Yağ oranı %42 olan bu yağ bitkisi en

sağlıklı yemeklik yağlardan birisidir. Son yıllarda da ülkemizde tarımı yapılmakta ve marketlerde satılmaktadır.

Kanola tohumu 2-3 mm çapında siyah renkli tam yuvarlaktır. Bilindiği gibi birçok yağ bitkisi başta ayçiçeği olmak üzere yazlık olarak ekilmektedir.

- Kanolanın yazlık ve kışlık çeşitlerinin bulunması, yazlık ekildiğinde temmuz, kışlık ekildiğinde haziran ayında hasat olgunluğuna gelmesi ile bu aylarda hiçbir yağ bitkisinin hasadının söz konusu olmaması nedeniyle atıl kapasite ile çalışan yağ ve yem fabrikalarının hammadde gereksinimini karşılayarak tam kapasiteyle çalışmalarına olanak vermesi,
- Ekimden hasadına kadar mekanizasyona göre uygun olması, birim alandan birçok yağ bitkisine göre yüksek tohum ve yağ vermesi,
- Küspesi yem sanayimizin protein kaynağı açığını hem de en çok sıkıntı çekilen dönemde karşılaması, böylece proteinli hammadde ithalatını kaldırması veya azaltması,
- Yağ fabrikasyonunda ayçiçeği tohumu ve pamuk tohumu gibi yağlı tohumların önce kabuk ayırım işlemine tabi tutulmaları gerektiği halde, kanola tohumunun doğrudan doğruya öğütülmesi,
- Büyük miktarda yağ ithal etmekte olan ülkemizin yağ ihtiyacını karşılamada önemli rol oynaması, döviz tasarrufu sağlaması,
- Çiçeklerin kıt olduğu şubat ve mart aylarında arılar için değerli bir arı merası oluşturması, gibi özellikleri bu bitkinin diğer yağlı tohumlu bitkilere göre avantajları arasında sayılabilir.

Bugün ülkemizde tahıl üretimi yapılan her yerde kanolanın yetiştirilebileceği göz önüne alındığında, Trakya-Marmara, Orta Anadolu ve Geçit bölgelerimizde ayrıca GAP bölgesinde sulamaya açılan tarım alanlarında rahatlıkla yetiştirilebilir. Yaklaşık %35-50 biyodizel üretilen bu bitkiden 1 dekardan 100 litre biyodizel üretmek mümkündür.

Kanola yağı, mono doymamış hidrokarbon (oleik asit) içermektedir. Az miktarda doymuş ve çoklu doymamış hidrokarbon içermektedir. Yanma karakteristikleri iyidir. Oksidasyon kararlılığı ve soğuk akış özellikleri iyidir. Kanolanın yağ asidi analizleri incelendiğinde gerek donma noktası açısından gerekse iyot sayısı açısından idealdir. Ayrıca kanola bitkisi EN 14214 standardını en iyi sağlayan bitkisel yağıdır. Bu gibi özelliklerden dolayı yapılan çalışmada kanola yağı tercih edilmiştir.

Doğu ve Güneydoğu Anadolu'da yetiştirilen şeker pancarına kota getirilmesi nedeni ile bunun yerine çiftçilerimizin bitkisel yağından, küspesinden, çiçeğinden, otundan ve yağından biyodizel üretimi elde edilen kanolaya dönüş yapması gelirlerinin katlanmasına neden olacaktır.

2004 yılı ürünü küflü pamuk, yağlı ayçiçeği, soya fasulyesi, kanola, dane mısır ve zeytinyağı üreticilerin destekleme primi ödemesine ilişkin Bakanlar Kurulu Kararı uygulama tebliği Tarım ve Köy İşleri Bakanlığının tebliği 22 Eylül 2004 tarih ve 25591 sayılı Resmi Gazetede yayınlanarak yürürlüğe girmiştir [24].

Yağlardan biyodizel üretiminde çeşitli teknikler kullanılmaktadır. Bunlar; yağların doğrudan kullanımı, mikroemülsiyon, piroliz ve en çok tercih edilen transesterleşme yöntemidir.

2.7.1. Yağların doğrudan kullanımı

Bitkisel yağların, dizel yakıtına göre yüksek viskoziteye ve yüksek moleküler ağırlığa sahip olmaları nedeniyle, kısa süreli çalışmalarda olumlu sonuçlar vermesine rağmen, uzun süreli çalışmalarda problemlerle karşılaşmıştır. Bu yüzden motor üzerinde normal sayılmayacak düzeyde karbon birikintilerine, enjektörlerde ve filtrelerde tıkanmaya ve yağlama yağında bozulmalara neden olmaktadır.

Bitkisel yağların dizel motorlarda doğrudan kullanımını için araştırmalar devam etmektedir. Özellikle iki metot üzerinde sıklıkla durulmaktadır. Bunlardan biri; bitkisel yağların dizel yakıtı ile belirli oranlarda karıştırılması, diğeri ise çeşitli yöntemlerle yağın ısıtılarak kullanılmasıdır.

2.7.2. Mikroemülsiyon yöntemi

Bitkisel yağların viskozitesini düşürmek amacı ile kullanılan mikroemülsiyon metodu ise metanol, etanol veya 1-bütanol gibi kısa zincirli alkoller ile mikroemülsiyon oluşturulmasıdır. Mikroemülsiyon, boyutları 1-50 nm arasında olan optikçe izotropik sıvı mikro yapılarının denge dağılımı olup normalde karışmayan iki sıvı ve bir ya da daha fazla aktif maddenin bir araya gelmesi ile oluşur. Bu yöntemle elde edilen yakıtların viskozitelerinde azalmalar ve püskürtme karakteristiklerin de iyileşmeler gibi olumlu sonuçlar kaydedilmiş olmasına rağmen, bu yakıtların bünyelerinde bulundukları alkol nedeni ile setan sayılarında ve ısıl değerlerinde düşüşler olmakta ve dolayısıyla motor performansları olumsuz yönde etkilenmektedir [28].

2.7.3. Piroliz yöntemi

Bu yöntemde bitkisel yağ molekülleri yüksek sıcaklıkta oksijensiz bir ortamda daha küçük moleküllere parçalanmaktadır. Bu süreç C-C veya C-H bağlarında ayrılmalar şeklinde gerçekleşir. Bu işlem hidrokraking, katalitik kraking ve termal kraking olmak üzere üç kısma ayrılır. Bu yöntemle bitkisel yağların yakıt özellikleri dizel yakıtı özelliklerine yaklaşmasına rağmen enerji sarfiyatının yüksek olması yöntemin dezavantajıdır [29].

2.7.4. Transesterleşme yöntemi

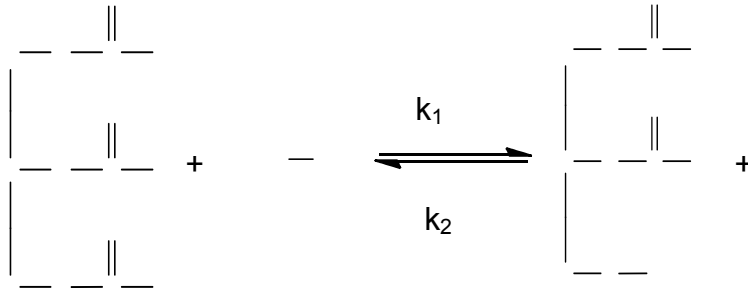
Bitkisel yağlar yapısında %97 oranında trigliserit içermektedirler. Yağların yapısındaki bu trigliseritlerin alkol ile katalizör eşliğinde gliserol ve yeni

esterler oluşturduğu reaksiyon transesterleşme reaksiyonudur. Bu yöntemde ortamda su olmamasına dikkat edilmelidir. Çünkü ortamda su bulunması durumunda trigliserit esterleşme yerine hidroliz reaksiyonu verir.

Tranesterleşmenin alkoliz, asidoliz, interesterleşme ve intraesterleşme olmak üzere dört şekli vardır [30].

- Alkoliz reaksiyonunda; bir mol trigliserit ile üç mol alkol reaksiyona girerek üç mol ester ve bir mol gliserol oluşturur. Bu reaksiyon genelde kullanıldığı alkole göre adlandırılır: Etanol kullanılırsa “etanoliz”, metanol kullanılırsa “metanoliz” denilir. Şekil 2.1’de metanoliz reaksiyonu görölmektedir.

1. Basamak:



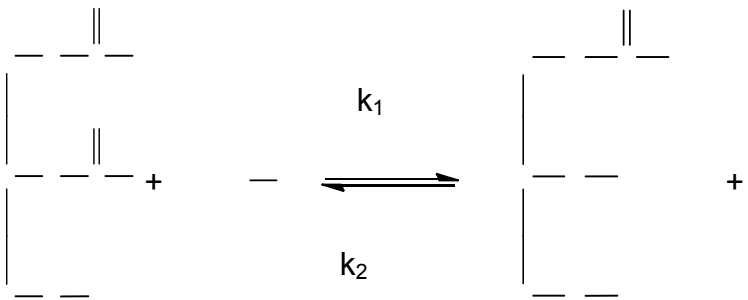
Trigliserit

Metanol

Digliserit

Metil Esteri

2. Basamak:



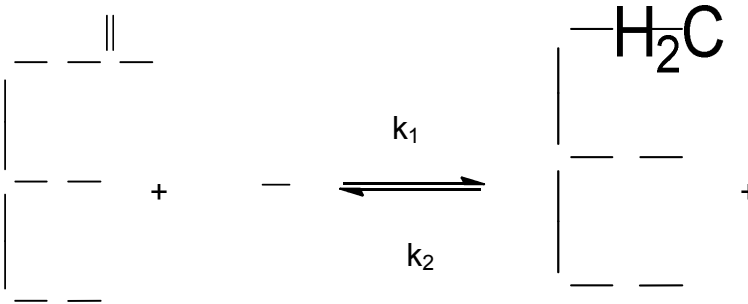
Digliserit

Metanol

Monogliserit

Metil Esteri

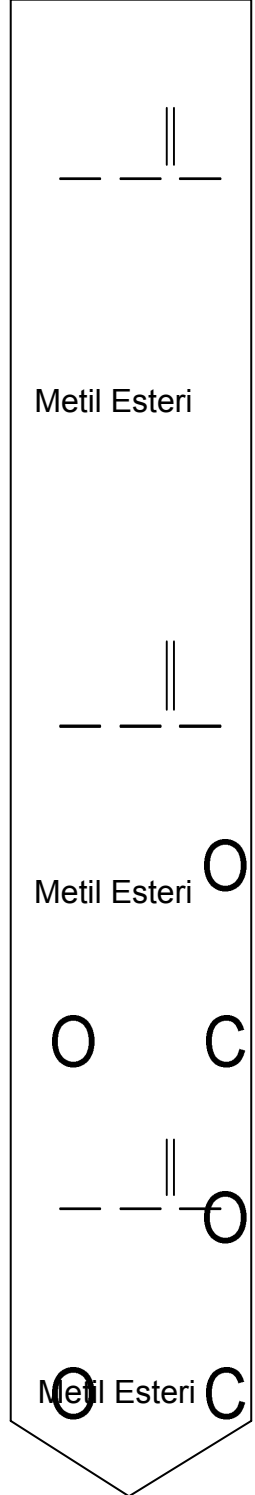
3. Basamak:



Monogliserit Metanol

Gliserol

Metil Esteri



O
O C
O C
O C

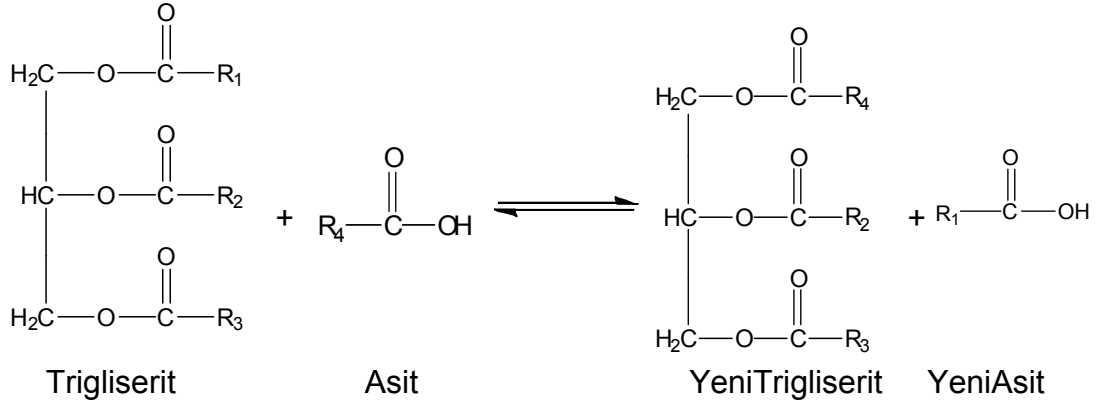
R
R
R

Şekil 2.1. Metanoliz Reaksiyonu

BIYODİZEL
(YAME Karışımı)

H₂C O C R

- Asidoliz reaksiyonu ise trigliseritlerin organik asitlerle reaksiyonudur. Bu reaksiyonun sonucunda yeni bir trigliserit ve yeni bir asit oluşur. Şekil 2.2 'de asidoliz reaksiyonu görülmektedir.



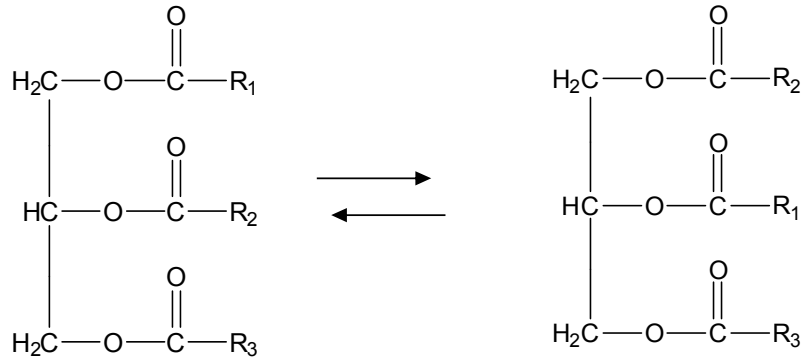
Şekil 2.2. Asidoliz reaksiyonu

- İnteresterleşme reaksiyonunda iki ester molekülü arasında açıl grupları yer değiştirerek yeni bir ester oluştururlar. Şekil 2.3'te interesterleşme reaksiyonu görülmektedir.



Şekil 2.3. İnteresterleşme reaksiyonu

- İnteresterleşme reaksiyonunda; bir trigliseritin kendi içinde açıl gruplarının yer değiştirerek yeni trigliseritler oluşturduğu reaksiyonlara intraesterleşme reaksiyonları denir. Şekil 2.4'te intraesterleşme reaksiyonu görülmektedir.



Trigliserit

Yeni Trigliserit

Şekil 2.4: İntraesterleşme reaksiyonu

2.8. Katalizörler

Kimyasal bir reaksiyonun başlaması için gerekli olan aktivasyon enerjisini düşüren, kimyasal bir tepkimenin hızını arttıran fakat tepkime sırasında tepkimeye girmeyen, tepkime sonunda herhangi bir değişikliğe uğramadan geri kazanılabilen ve çoğu zaman fiziksel yapısı değiştiği halde kimyasal yapısında herhangi bir değişiklik meydana gelmeyen maddeler “Katalizör” adını alır.

Biyodizel üretiminde homojen(asit ve alkali katalizör), heterojen veya enzimatik katalizörler kullanılmaktadır. Bu katalizörlerden aşağıda kısaca bahsedilmiştir.

2.8.1. Homojen katalizörler

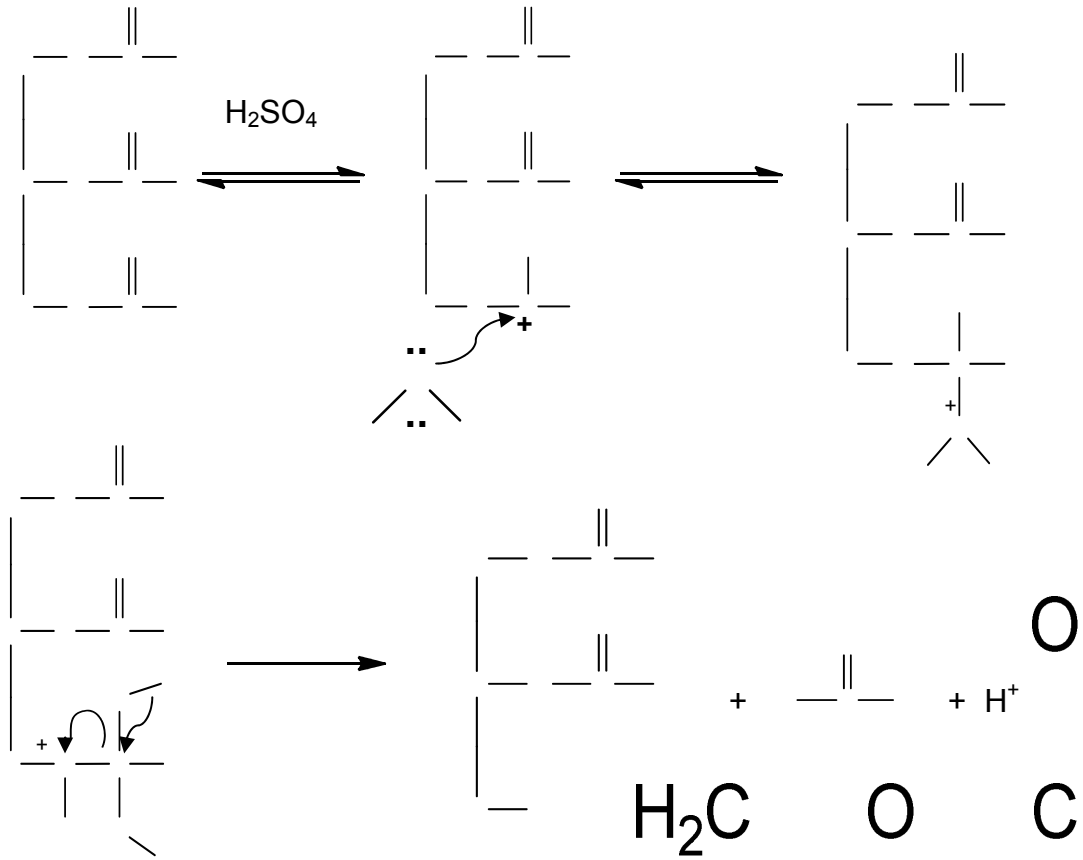
Homojen katalizörler reaktif ve ürünler ile aynı fazdadır. Aynı fazda olması nedeni ile her an katalizör ve reaktif molekülleri birbirleri ile çarpışabilmektedir. Katalizörden dolayı reaksiyonu sınırlayıcı bir etken bulunmamaktadır. Asidik ve alkali olmak üzere ikiye ayrılırlar:

Asidik katalizörler

Asit katalizörler olarak sülfürik, fosforik, hidroklorik ve organik sülfonik asitler kullanılır. Asit katalizör kullanılan reaksiyonlarda sabun oluşumu engellenebilmektedir. Ayrıca asit katalizörler ortamda bulunan serbest yağ asitlerini de katalizleyerek yağ asidi metil esteri oluşturabilir ve bu durum verimin artmasını sağlar.

Asit katalizörlü yapılan transesterleşme süresi çok uzundur. Baz katalizöre göre yaklaşık 4000 kat kadar yavaştır. Ayrıca baz katalizör için oda sıcaklığı bile yeterliyken asitte ısı daha yüksek olmak zorundadır. Kullanılan alkol miktarı da asit katalizörde daha fazla olmaktadır.

Homojen asit katalizörler kullanıldığında, reaksiyon bitiminde, transesterleşmeyi sonlandırmak için nötrleştirme gibi ek bir basamak daha gerekli iken heterojen asit katalizörlerde böyle bir durum söz konusu değildir. Homojen asit katalizörler uzun süreli kullanımlarda, sistemlerde korozyona neden olabilirler. Şekil 2.5'te asit katalizli ester değişim reaksiyonunun mekanizması gösterilmektedir.



Şekil 2.5. Asit katalizli ester değişim reaksiyonu mekanizması

Alkali (Bazik) Katalizörler

Alkali katalizör olarak NaOH, KOH, karbonatlar ve alkoksitler (sodyum metoksit, sodyum etoksit, sodyum bütoksit v.b.) biyodizel üretiminde kullanılır. Alkali katalizörlü transesterleşme, asit katalizörlü olanlara göre daha iyi olduğundan ticari olarak en çok kullanılan yöntemdir. Alkali katalizörlü reaksiyonların su ve serbest yağ asidi içeriğinin kontrolü çok önemlidir; çünkü ortamda bulunan su ve serbest yağ asidi sabunlaşma reaksiyonu sonucu sabun oluşmasına neden olur.



R₁

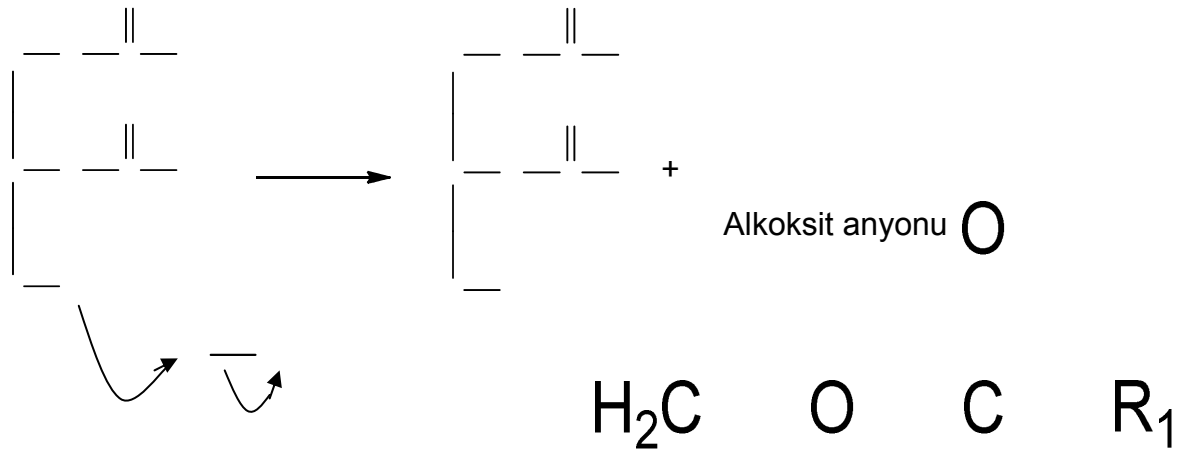
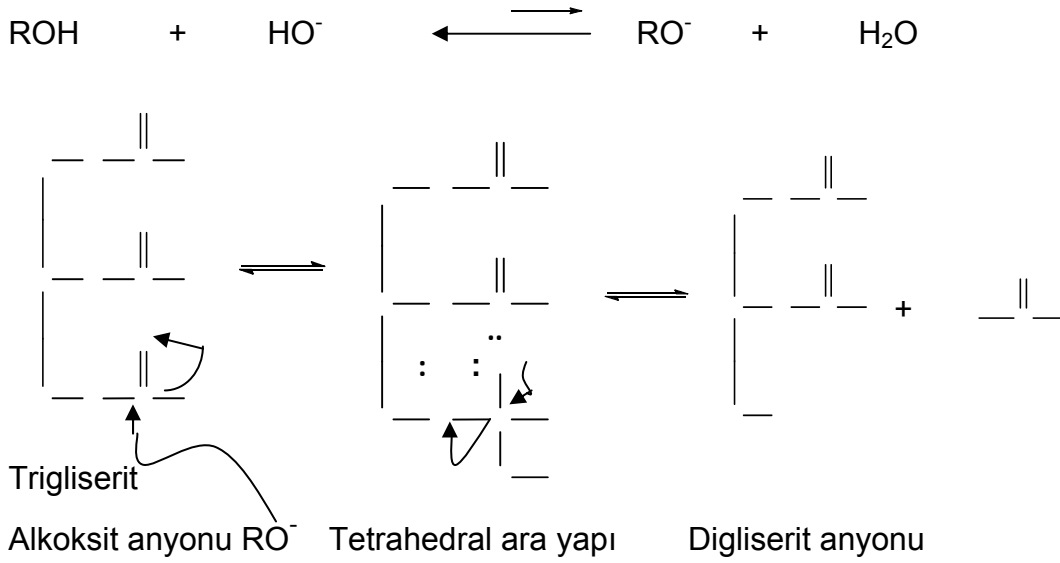
R₂

R₃

2.8.2. Heterojen Katalizörler

Heterojen katalizörler reaktif ve ürünlerle farklı fazda olabilir ve genellikle katıdır. Bu farklılık reaksiyon hızını sınırlandırmakta ve reaktiflerin birbiri ile etkileşme sayısına ve bu sayı, etkileşmesinin gerçekleştiği temas yüzeyine bağlıdır. Reaksiyon katalizörün yüzeyinde yürüdüğü için dolaylı olarak birim kütlelerindeki yüzeyi artırmak için küçük boyutlara getirilmesi daha uygundur. Heterojen katalizörler olarak zeolit, asitliği artırılmış kaolinit, sülfatlanmış SnO_2 vb. gibi katı asitler kullanıldığı gibi bazik katı oksit ve hidroksitler de kullanılmaktadır.

Son yıllarda biyodizel üretiminde kullanılmak üzere heterojen katalizör geliştirme çalışmaları oldukça hız kazanmıştır. Proses sonrası ayırma, saflaştırma işlemlerinin olmaması, serbest yağ asitlerinin nötralizasyon adımını elimine etmesi, trigliseritlerin sabunlaşmasının görülmemesi, metil ester ve gliserinde katalitik artık bırakmaması ve üretimi daha ekonomik hale getiriyor olması, bunun artışın en önemli sebepleridir. Aynı zamanda heterojen katalizörlerde yüksek ürün dönüşümü elde edilebilir ve çevre dostu bu katalizörler rejenere edilebilir özelliklere sahip katalizörlerdir. Şekil 2.6'da alkali katalizli ester değişim reaksiyonunun mekanizması gösterilmektedir.



Şekil 2.6. Alkali katalizli ester değişim reaksiyonu mekanizması

2.8.3. Enzimatik Katalizörler

Enzimatik katalizör olarak genellikle yağları yağ asidine parçalayan “Lipaz” enzimi kullanılmaktadır. Lipazların kullanımında yüksek dönüşümler elde edilebilir ve bu katalizörlerin üründen ayırma işlemi de kolaydır. Ancak yağ molekül hacminin büyük olmasından dolayı lipazların ilk aktiviteleri biraz daha düşüktür. Katalizör olarak kullanılan pek çok enzim üniform halde olamaması ve doğal katalizörlere göre daha pahalı olmaları nedeniyle ticari proseslerde tercih edilmemektedir [31].



3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Vicente ve arkadaşları, ayçiçeği yağı ile metil esteri üretiminde farklı homojen katalizörlerin (sodyum metoksit, potasyum metoksit, sodyum hidroksit ve potasyum hidroksit) karşılaştırılması üzerine çalışmalar yapmışlardır. Her bir katalizör için yapılan deneyler aynı koşullarda gerçekleştirilmiştir. Farklı sürelerde 65°C sıcaklıkta, 6:1 metil alkol/yağ ve %1 katalizör oranında deneyler yapılmıştır. Sodyum hidroksit ile yaklaşık %100 saflıkta metil ester 30 dakikada, sodyum metoksit ve potasyum hidroksit ile 45 dakikada ve potasyum metoksit ile de 4 saatte elde edilmiştir. Ayrıca metil esterleri %1,5 potasyum hidroksit ile 10 dakikada ve %1 sodyum hidroksit ile 15 dakikada elde edilmiştir [32]

Abreu ve arkadaşları, soya yağından biyodizel sentezlemede metalik kalay bileşiklerinin katalizör olarak kullanılabilceğini göstermişlerdir [33].

Fangrui ve Milford, biyodizel üretim maliyetinin düşürülmesi için atık kızartma yağlarının kullanılmasını, sürekli transesterleşme reaksiyonunun kullanılmasını ve yüksek kalitede biyodizel üretimi için, ayırma ve saflaştırma işlemlerinin hassasiyetle yapılmasını önermişlerdir. Transesterleşme reaksiyonunun alkol/yağ molar oranından, kullanılan katalizör çeşidinden, reaksiyonun yapıldığı sıcaklıktan ve süreden, ortamda bulunan serbest yağ asitlerinden ve yağların nem içeriğinden etkilendiğini ifade etmişlerdir [34].

Altıparmak ve arkadaşları, çalışmalarında ayçiçeği yağından elde ettikleri biyodizeli, dizel motorda yakıt olarak kullanımını deneysel olarak incelemişlerdir. Elde edilen biyodizelin, fiziksel ve kimyasal özellikleri belirlenmiştir. Biyodizel, direkt püskürtmeli tek silindirli motorda herhangi bir değişiklik yapılmadan, tüm yük şartlarında test edilmiştir. Ayçiçek yağı metil esteri ile yapılan çalışmalarda ölçülen tork, güç ve özgül yakıt tüketimi gibi performans değerlerinin dizel yakıtı ile elde edilen değerlere yakın olduğu görülmüştür. Karbon monoksit emisyonları ve ışık absorpsiyon katsayısı

değerlerinin dizel yakıtı değerlerine göre daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Egzoz gazlarında SO_x emisyonları gözlenmemiştir [35].

Xie ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, katı baz katalizör kullanmışlardır. Katı baz katalizörü KOH'i (sulu çözeltisi ile) ıslak emdirme yöntemi ile NaX zeolitine yükleyerek hazırlamışlardır. Hazırlanan yüklenmiş NaX zeolitini kullanarak, 10/1 alkol/yağ oranı, ağırlıkça %3 katalizör miktarı ve 65°C de 8 saatlik reaksiyon sonucunda transesterleşme reaksiyonu %85,6 verimle elde edilmiştir [36].

Felizardo ve arkadaşları, atık kızartma yağlarından metil esteri eldesi üzerinde çalışmışlardır. Atık kızartma yağı, metil alkol ve NaOH'in katalizör olarak kullanıldığı transesterleşme reaksiyonları bir saat sürmüştür. Biyodizel üretimi için en iyi koşulları belirlemek amacıyla yapılan deneylerde metanol/yağ oranları 3,6 ile 5,4 arasında ve katalizör/yağ oranları %0,2 ile %1,0 arasında seçilmiştir. Metil esterlerin 4,8 metanol/yağ oranında ve %0,6 katalizör/yağ oranında en yüksek verimle elde edildiği gözlenmiştir. Sonuç olarak metanol veya katalizör miktarlarındaki artışın metil ester fazının ayrılmasını basitleştirdiği, viskoziteyi düşürdüğü ve saflığı %98'in üzerine çıkardığı bulunmuştur [37].

Li ve Rudolph yaptıkları çalışmada, biyodizel üretmek için katı baz katalizör hazırlamak için MgO'i farklı mezo gözenekli silika (örneğin, MCM-41, KIT-6 ve SBA-15) üzerine emdirme yöntemiyle yüklemişlerdir. Elde edilen katalizörlerin katalitik aktivitelerini ve biyodizel verimi üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. En yüksek dönüşüm verimi SBA-15 ile 5 saatte yapılan transesterleşme reaksiyonunda elde edilmiştir. Dönüşüm oranı %96'nın üzerinde bulunmuştur [38].

Ebiura ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, trioleinin metil alkol ile transesterleşme tepkimesi alümina destek maddesi üzerine emdirilen farklı alkali metal tuzlarının katalizörlüğünde gerçekleştirilmiştir. Trioleinin metanol

ile transesterleşme reaksiyonunda, 423 K'de katalizör olmadan %93 dönüşüm elde edilmiştir. Alkali metal tuzu içermeyen alümina katalizörlüğündeki tepkimede 333 K'de 1 saat sonunda metil oleat elde edilmemiştir. 12 saatte 423 K'de %7 metil oleat eldesi gerçekleşmiştir. Bu nedenle, katalitik aktivitenin alümina üzerine ilave edilen alkali metal tuzları ile sağlandığı anlaşılmıştır. Bu katalizörlerden, alümina üzerine ilave edilen K_2CO_3 , KF ve NaOH katalizörleri ile 333 K'de 1 saat sonunda yüksek verimlerde metil oleat elde edilmiştir. K_2CO_3/Al_2O_3 katalizörü ile %93 metil oleat verimi elde edilirken, KOH/Al_2O_3 katalizörü diğerlerine göre daha düşük aktivite göstermiştir [39].

Hanh ve arkadaşları, farklı alkollerle (örneğin, metanol, etanol, bütanol, propanol, hekzanol, oktanol, dekanol) çalışmalar yapmışlardır. 6:1 alkol/yağ molar oranında (alkol/triolin) ve NaOH ve KOH baz katalizörleri ile ultrasonik banyoda yaptıkları deneysel çalışmalar sonucunda alkol içeriğindeki karbon sayısı arttıkça ester dönüşüm oranının azaldığını ifade etmişlerdir [40].

Han ve arkadaşları, soya yağının süperkritik metanol ile katalizörsüz bir ortamda, transesterleşme reaksiyonunu incelemişlerdir. Reaksiyon ortamına yardımcı çözücü olarak karbondioksit ilave etmişler, bunun sonucunda ortamın sıcaklığının, basıncının ve alkol/yağ molar oranının düştüğünü gözlemlemişlerdir. 280°C reaksiyon sıcaklığında, metanol/yağ oranı 24, karbondioksit/metanol oranı 0,1 olduğunda, 14,3 MPa reaksiyon basıncında ve 10 dakika içinde metil ester verimi %98 olarak bulunmuştur [41].

Trakarnpruk ve Porntangjitlikit yapmış oldukları çalışmada, kalsine edilmiş magnezyum alüminyum (Mg-Al) hidrotalsit üzerine potasyum bileşiklerini ıslak emdirme yöntemi ile yükleyerek ester dönüşüm verimini araştırmışlar ve deneylerde %96,5 dönüşüm oranı elde etmişlerdir [42].

Han ve Guan yaptıkları çalışmada, kanola yağından $K_2O/\gamma-Al_2O_3$ nano-katı baz katalizörünü kullanarak biyodizel sentezlemişlerdir. Kullanılan katalizörün

tanecik boyutu 50 nm'dir. Biyodizel verimine; KNO_3 'ün $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'e oranı, kalsinasyon sıcaklığı, kalsinasyon süresi, katalizör bileşimi, alkol/yağ oranı, reaksiyon sıcaklığı ve süresinin etkileri araştırılmıştır. En yüksek katalitik aktiviteyi %70'lik $\text{KNO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'ün 600°C ve 3 saatte göstermiştir. %3'lük katalizör/yağ oranında 12:1 metanol/yağ oranı, 70°C reaksiyon sıcaklığı ve 3 saatlik deney süresi sonucunda %94'lük biyodizel verimi elde etmişlerdir [43].

Cantrell ve arkadaşları, Mg-Al hidrotalsitleri kullanarak gliseril tribütratın metanol ile transesterleşme tepkimesini gerçekleştirmişlerdir. Tepkime 333 K 'de, 0.05 g kalsine edilmiş katalizör, 0.01 mol (3 cm^3) gliseril tribütrat ve 0.3036 mol (12.5 cm^3) metanol kullanılarak gerçekleştirilmiştir. En yüksek dönüşüm (%74,8) $\text{Mg}_{2.93}\text{Al}$ hidrotalsit katalizörü ile elde edilmiştir. Saf Al_2O_3 hiçbir katalitik aktivite gösteremezken, MgO ile %11 oranında bir dönüşüm elde edilmiştir [44].

Noureddini ve arkadaşları, soya yağının metanol ve etanol ile olan transesterleşmesini enzimatik katalizör kullanarak yapmışlardır. 9 çeşit lipaz enzimi ile testler yapılmış ve en yüksek alkil ester verimini *Pseudomonas Cepacia*'dan elde edilen lipaz enziminin verdiğini ve hareket kabiliyeti olmayan lipazın serbest enzime oranla daha aktif olduğu sonucuna varmışlardır [45].

Enciner ve arkadaşları, Cynara yağının transesterleşmesini etanol ile yapmışlardır. Farklı alkol/yağ oranlarında (3:1, 6:1, 9:1,12:1, 15:1) yapılan deneysel çalışmaların sonucunda 6:1 oranının altında tepkime tamamlanmazken 9:1 ve 12:1 oranların çok iyi dönüşüm verimleri elde edilmiştir [46].

Gryglewicz tarafından yapılan çalışmada, kanola yağının metanol ile transesterleşme tepkimesi MgO, CaO, Ca(OH)_2 , $\text{Ca(CH}_3\text{O)}_2$ ve Ba(OH)_2 toprak alkali bazik heterojen katalizörleri ile gerçekleştirilmiştir. MgO ve Ca(OH)_2 katalizörleri kanola yağının metanol ile transesterleşme

tepkimesinde hiçbir katalitik aktivite gösterememişlerdir. Diğer katalizörler ile 2,5 saate kadar devam eden tepkime sonunda yaklaşık %95 verim elde edilmiştir [47].

Kim ve arkadaşları, bitkisel yağların transesterleşme tepkimesini heterojen bazik katalizör kullanarak incelemişlerdir. Reaksiyon süresi, karıştırma hızı, yardımcı çözücü kullanımı, metanol/yağ oranı ve katalizör miktarı gibi reaksiyon şartlarının optimizasyonu üzerinde çalışmışlardır. Sonuç olarak, Na/NaOH/γ -Al₂O₃ heterojen bazik katalizörünün, reaksiyon koşullarında NaOH alkali katalizörü ile yaklaşık aynı aktiviteyi gösterdiği bulunmuştur [48].

D'Cruz ve arkadaşları, lityum, sodyum ve potasyum alkali metallerini, CaO, BaO, MgO gibi oksitleri ile emdirdikleri heterojen katalizörler hazırlamış ve bu katalizörleri kanola yağının metanol ile transesterleşme tepkimesinde kullanmışlardır. Reaksiyon için optimum deney koşulları 11,48:1 alkol/yağ oranı, 60°C reaksiyon sıcaklığı, kütlece %3'lük katalizör oranı tespit edilmiştir. %1,28'lik oranda ester dönüşüm verimi %96,3 olarak elde edilmiştir [49].

Noiroj ve arkadaşları, heterojen katalizör hazırlamak için KOH'i, Al₂O₃ ve NaY zeoliti üzerine yüklemişlerdir. Yapmış oldukları çalışmada; Al₂O₃ ile hazırlanan heterojen katalizörden (kütlece %25 KOH) 3 g, 15:1 alkol/yağ oranında ve 60°C üzerindeki sıcaklıkta 2 saatlik reaksiyon süresinde %91,07 ester dönüşüm verimi elde edilmiştir. Hazırlanan KOH/NaY katalizöründe ise aynı verimi elde etmek için; kütlece %10 KOH yüklemesi, 3 saatlik süre, 6 g katalizör ve alkol/yağ oranı 15:1 olacak şekilde 60°C'ta aynı verim elde edilebilmiş [50].

Reddy ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, soya yağının metanol ile oda sıcaklığında yapılan transesterleşme reaksiyonu nanokristal katalizörler ile gerçekleştirilmiştir. Nanokristal boyuttaki katalizörler ile gerçekleştirilen transesterleşme tepkimelerinde oldukça yüksek verim elde edilmiştir[51].

Xie ve Haitao, transesterleşme reaksiyonunda kullanılabilecek en yüksek bazlığa ve en iyi katalitik aktiviteye sahip katalizör elde etmek için yaptıkları çalışmalarında; 773 K sıcaklıkta 3 saat süren kalsinasyon işleminin sonucunda ağırlıkça %35 KI'ü ıslak emdirme yöntemi ile alümina (Al_2O_3) üzerine yükleyerek hazırladıkları katalizörlerle %96 metil ester dönüşümü elde etmişlerdir. 15:1 metanol/yağ oranı, 8 saatlik reaksiyon süresi ve %2,5 katalizör miktarında en yüksek dönüşüm oranı elde edilmiştir [52].

Gao ve arkadaşları, KF yüklenmiş Ca-Al hidrotalsit katalizörü ile palmye yağından biyodizel sentezi için çalışmalar yapmışlardır. Katı bazik KF/Ca-Al hidrotalsit katalizörü iki katmanlı Ca-Al hidroksitlerinden elde edilmiştir ve bu şekilde palmye yağının metanol ile transesterleşmesinde başarılı bir şekilde kullanılmıştır. Özellikle KF yüklemesiyle karışık Ca-Al hidroksitlerinin aktivitesinin oldukça yükseldiği gözlenmiştir. Kütlece %80'lik katalizör için optimum şartlarda yapılan deneylerde %97,98'lik metil ester verimi elde edilmiştir [53].

Li ve Xie tarafından yapılan çalışmada, soya yağının metanol ile transesterleşme tepkimesinde Zn/I_2 katalizörü ile belirledikleri en iyi koşullarda %96 oranında metil estere dönüşüm elde etmişlerdir. Çalışmada en uygun katalizörü belirlemek için, I_2 ile bazı metallerin kombinasyonunda transesterleşme tepkimesi gerçekleştirilmiştir. En yüksek dönüşümü %96 ile Zn/I_2 katalizörü göstermiştir [54].

Leung ve arkadaşları, farklı depolama şartlarında biyodizelin bozunmasını incelemişlerdir. Bunun için 12 tane biyodizel örneği bir yıl boyunca farklı sıcaklıklarda tutulmuş ve sonuçlar araştırılmıştır. Test sonuçları yüksek sıcaklıklarda bozunma hızının arttığını göstermiştir. Biyodizelde su bulunması da bozunmayı hızlandıran diğer bir etkidir. En az bozunmanın 4-20°C olan ortamdaki örneklerde; en fazla bozunma ise 40°C civarındaki örneklerde olduğu gözlenmiştir [55].

Çanakçı ve Çildir, ayçiçek yağı, mısırözü yağı ve kanola yağında metil esterleri elde etmişlerdir. İç ester değişim (interesterleşme) yöntemi kullanarak alkol ve katalizör miktarının reaksiyona etkisi araştırılmıştır. Elde edilen esterlerin dönüşüm oranları, kinematik viskoziteleri, gliserin miktarları, yoğunlukları, akma noktaları ve parlama noktaları incelenmiş ve ayçiçek, mısırözü ve kanola yağından elde edilen metil esterlerinin akma noktasındaki problem giderildikten sonra dizel motorlarda yakıt olarak kullanılabilceğini göstermişlerdir [56].

Stavarache ve arkadaşları, bitkisel yağların transesterleşmesini mekanik karıştırıcı yerine ultrasonik karıştırıcıda gerçekleştirmişlerdir. Sonuçta ultrasonik karıştırıcı ile yapılan deneylerin süresinin mekanik karıştırıcıya göre 10-40 dakika daha az sürede gerçekleştiğini görmüşlerdir. Ayrıca kullanılması gereken katalizör miktarı da 2 ya da 3 kat daha azdır [57].

Georgogianni ve arkadaşları, soya yağının metanol ile transesterleşmesini farklı heterojen katalizörler (Mg MCM-41, Mg-Al hidrotalsit ve K^+ yüklenmiş ZrO_2) varlığında düşük ultrasonik frekans (24 KHz) ve mekanik karıştırıcıda (600 rpm) çalışmışlardır. Katalizörlerin seçimi gözenekli yapı ve yüzey bazikliği göz önüne alınarak yapılmıştır. Deney sonuçları katalizörlerin aktivitelerinin bazlık kuvvetleri ile ilişkili olduğunu göstermiştir. Mg-Al hidrotalsit %97'lik dönüşüm oranı ile en yüksek aktiviteyi göstermiştir. ZrO_2 'nin aktivitesinin ise ortama potasyum iyonları eklendikçe yani bazlık arttıkça arttığı gözlenmiştir. Ultrasonik karıştırıcıda reaksiyon 5 saatte tamamlanırken manyetik karıştırıcıda 24 saatte tamamlanmıştır [58].

Falco ve arkadaşları, soya yağının metanol ile transesterleşmesinde katalizör olarak reçinelerin kullanılmasını araştırmışlardır. Bazik ve asidik iyon değiştirici reçineleri kullanarak biyodizel sentezlemişlerdir. Reaksiyon değişkenleri olarak metanol/yağ oranı, katalizör miktarı ve reaksiyon sıcaklığı çalışılmıştır. Reaksiyonlarda katalizörlerin etkili olduğu görülmüştür. Hazırlanan reçineler referans olarak kullanılan MgO/NaOH katalizörü ile

karşılaştırıldığında bazik karakteri çok yüksek olan makrogözenekli reçinenin en yüksek aktiviteyi gösterdiği görülmüş ve metil esterleri için %100'lük bir seçiciliğe ulaşılmıştır [59].

Chakraborty ve arkadaşları soya yağının transesterleşmesinde katı katalizör olarak uçucu kül ve yumurta kabuğu türevini kullanmışlardır. Çalışmada CaO ile desteklenmiş uçucu kül katalizörünün, transesterleşmede kullanımını arttırmak için atık yumurta kabukları kullanılarak yeni katalizör geliştirilmiştir. Atık yumurta kabukları kalsine edilerek kullanılmıştır. Küçük gözenekli, yüksek bazik aktiflik gösteren katalizör ıslak emdirme yöntemi ile hazırlanmıştır. CaO'nun uçucu kül sistemi içindeki dağılımını görmek için XRD, SEM, BET ve BHJ metodları kullanılmıştır. Hazırlanan katalizörün optimum deney koşullarında %96'lık metil ester verimi hesaplanmıştır. Ayrıca katalizör yüksek tekrar kullanılabilirlik özelliği göstermiştir. Katalizör, CaO ile desteklenmemiş yumurta kabuğu türevi ile karşılaştırıldığında oldukça yüksek aktivite göstermiştir. Bu şekilde endüstriyel ve kentsel atıklardan ekonomik bir şekilde yararlanılacağını belirtmişlerdir [60].

İlgen, heterojen bir sistemde kanola yağının transesterleşmesinde dolomitin katalitik aktivitesini araştırmıştır. Katalizörün kalsinasyon sıcaklığı ve süre, sıcaklık, katalizör miktarı, metanol/kanola yağı oranı gibi reaksiyon değişkenlerinin biyodizel üretimi üzerindeki etkileri belirlenmiştir. 850°C' de kalsine edilen katalizörün maksimum aktivite gösterdiği bulunmuştur [61].

Boz, Değirmenbaşı ve arkadaşları bitkisel yağın biyodizele dönüşümünü KF yüklenmiş nano- γ -Al₂O₃ katalizörü ile gerçekleştirmişlerdir. KF yüklenmiş alümina kalsine edilmiş ve heterojen katalizör olarak kullanılmıştır. Çalışmada KF/ γ -Al₂O₃ oranı, kalsinasyon sıcaklığı, reaksiyon sıcaklığı, süre ve katalizör miktarı gibi değişkenlerin transesterleşme tepkimesi üzerine etkisi incelenmiştir. Uygun deney koşulları altında %97'lik bir dönüşüm oranına ulaşılmıştır. Bu yüksek dönüşüm oranı katalizör yüzeyinin yüksek bazlığı ve nanopartiküllü alüminanın kullanılması ile açıklanmıştır.

Katalizörün tekrar kullanılabilirliğine bakıldığında ise K'nın ilk reaksiyondan sonra katalizör yüzeyinden ayrıldığı gözlenmiş ve bu da katalizör aktivitesini ikinci ve üçüncü kullanımda düşürmüştür. Bunun da katalizör yüzeyinin tekrar KF yüklenmesi ile giderilebileceğini öngörmüşlerdir [62].

Joshi ve arkadaşları, kanola yağının transesterleşmesini metanol ve etanol'ün aynı orandaki karışımı ile KOH katalizörü varlığında yapmışlardır. 2,5 dakika ve 5 dakika sonraki dönüşüm oranları incelenmiştir. %1.1'lik katalizör konsantrasyonu, 20:1'lik metanol-etanol/yağ oranında, 25°C'de ve 2,5 dakikada %98'lik dönüşüm olurken, aynı şartlarda %99'luk dönüşüm gerçekleşmiştir. Analizler artan katalizör konsantrasyonu ve reaktantların molar oranı ile eğrisel ve doğrusal eğilimler olduğunu göstermiştir. Reaksiyon sıcaklığı 2,5 dakikada yüzde verimle doğrusal artış gösterirken 5 dakikada etkisizdir. Karıştırılan metanol-etanol kanola esterlerinin düşük sıcaklıkta iyi performans gösterdiği ve yağlama özelliklerinin temiz kanola yağı metil esterlerine göre daha gelişmiş olduğunu, ASTM D751 ve EN 14214 standartlarına uygun olduğunu, oksidasyon kararlılığının, kinematik viskozitesinin ve asit değerinin iyi olduğunu vurgulamışlardır [63].

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Yapılan çalışmada kanola yağı ve heterojen baz katalizör kullanarak transesterleşme tepkimesi ile metil esterleri(biyodizel) eldesi amaçlanmıştır. Farklı oranlarda hazırlanan katalizörler, kanola yağının metanol ile transesterleşme tepkimesinde test edilmiştir. Alkol/yağ oranı, tuz/katalizör oranı, yağın cinsi, alkolün cinsi, katalizör miktarı, tepkime sıcaklığı, tepkime süresi ve katalizörün tekrar kullanılabilirliği gibi değişkenlerin dönüşüm oranı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Heterojen baz katalizör olarak LiNO_3 yüklenmiş nano- Al_2O_3 , alkol olarak metanol kullanılmıştır. Elde edilen yağ asidi metil esterlerinin verimi GC analizi ile hesaplanmıştır.

4.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Alümina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)

LiNO_3

Metil alkol

Kanola Yağı

Etil alkol

Propil alkol

Bütil alkol

4.1.1. Alümina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)

Alümina, dünyanın en çok kullanım yeri bulan oksit maddeleri arasındadır. Aşınmaya karşı dayanıklıdır. Geniş aralıkta kimyasallara karşı hatta yüksek sıcaklıklara dayanıklıdır. Yüksek termal iletkenlik, yüksek elektriksel öz direnç, yüksek dielektrik gücü, mikrodalga radyo frekanslarını geçirir. Ham maddesi kolaylıkla bulunur. Daha çok $\text{Al}(\text{OH})_3$ 'ün (boksit) kalsinasyonundan elde edilir.

Alüminanın , α , χ , η , δ , κ , θ , γ , ρ gibi formları vardır. Bunlar $\text{Al}(\text{OH})_3$ 'ün kalsinasyon sıcaklığına göre oluşur. Ancak termodinamik olarak en kararlı hal α - formudur. %99.99 saflıktaki α -alüminanın ortalama tanecik boyutu 100 nm, γ -alüminanın ortalama tanecik boyutu 20-50 nm'dir.

Bu çalışmada kullanılan alümina γ formu olup Aldrich firmasından temin edilmiştir.

4.1.2. Lityum nitrat (LiNO_3)

Kullanılan lityum nitrat, Sigma-Aldrich firmasındadır. Lityum nitratın mol kütlesi 68,94 g/mol, yoğunluğu 2,38 g/cm³'tür.

4.1.3. Metil alkol (CH_3OH)

Çalışmalarda kullanılan metil alkol Carlo Erba Reagent firmasına ait olup %99,9 saflıktadır.

4.1.4. Etil alkol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)

Çalışmalarda kullanılan etil alkol, Sigma-Aldrich firmasına ait olup saflığı %99,8'dir.

4.1.5. Propil alkol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)

Çalışmalarda Merck firmasına ait, minimum %99 saflığa sahip olan propil alkol kullanılmıştır.

4.1.6. Bütil alkol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)

Çalışmalarda kullanılan bütil alkol, Merck firmasına ait olup, saflığı %99,9'dir.

4.1.7. Kanola yağı

Çalışmada kullanılan kanola yağının özellikleri Çizelge 4.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. Kanola yağının özellikleri

Enerji ve Besin Öğeleri	100 mL'de
Enerji Değeri (Kcal ve Kj)	819/3427
Protein (g)	0
Yağlar (g)	91
Tekli doymamış yağ asitleri	58
Çoklu doymamış yağ asitleri	25
Doymuş yağ asidi	8
Trans yağ asidi	0
Kolesterol	0
Karbonhidrat	0

4.2. Kullanılan Cihazlar

4.2.1. Ultrasonik karıştırıcı

Ultrasonik karıştırıcı olarak J.P Selecta marka karıştırıcı kullanılmıştır.

4.2.2. İmpregnasyon (emdirme) deney sistemi

Çalışmada Selecta marka karıştırıcı ve pompa kullanılmıştır.

4.2.3. Gaz kromatografisi (GC)

Bu çalışmada, Agilent 6890 (CARBOWAX 20M kolonu) marka gaz kromatografisi (GC) cihazı kullanılmıştır.

4.2.4. Terazi

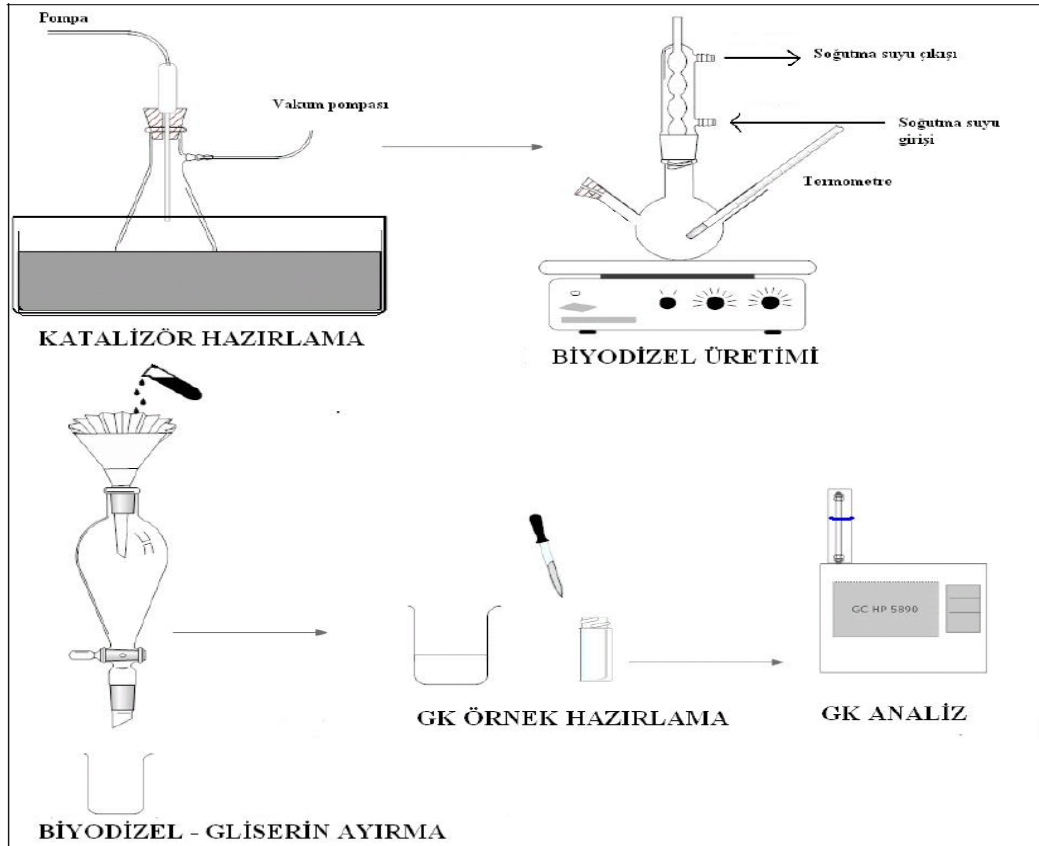
Çalışmada SCALTEC marka dijital terazi kullanılmıştır.

4.2.5. Manyetik karıştırıcı

Çalışmada Velp Scientifica marka karıştırıcı kullanılmıştır.

4.3. DeneYlerin Yapılışı

DeneYler yukarıda bahsedilen malzemeler kullanılarak yapılmıştır. Yapılan deneYler aşağıdaki deneY düzeneği şekline göre yapılmıştır.



Şekil 4.1. Katalizör hazırlama, transesterleşme tepkimesi ve analiz süreçleri (GK: Gaz kromatografisi) [64].

4.3.1. Katalizörün hazırlanışı

Bu çalışmada kullanılan katı bazik katalizör LiNO_3 çözeltisinin alümina destek malzemesi içine emdirme yöntemiyle hazırlanmıştır. Bu yöntem, Xie ve Huang'ın çalışması olan soya yağının metanol ile KF/ZnO katalizörünün transesterleşme tepkimesindeki yöntemine göre yapılmıştır [36].

Buna göre LiNO_3 'ün sulu çözeltisi hazırlanarak impregnasyon (emdirme) deney sistemi yardımıyla nano alümina üzerine emdirildi. Bu şekilde farklı oranlarda LiNO_3 /alümina katalizörleri (%3, %5, %10, %15, %20, %25, %30) hazırlandı. Hazırlanan katalizör 50°C 'ye ayarlanmış etüvde 24 saat bekletilerek kurutuldu. Bu sürenin sonunda kuruyan katalizörler, krozeeye alınarak 500°C 'de 3 saat kül fırınında kalsine edildi. Aşağıda katalizör sentezinde kullanılan emdirme yöntemi deney düzeneği şekli verilmiştir.



Resim 4.1. Katalizör sentezi deney düzeneği

4.3.2. Transesterleşme tepkimesi

Belli miktarda alkol ve taze katı katalizör karışımı üç boyunlu balona konuldu ve daha sonra istenen miktardaki kanola yağı karışıma ilave edildi ve bunun ardından yağ+alkol+katalizör karışımı 600 rpm'lik bir karıştırma hızında, istenen reaksiyon sıcaklığında ısıtıldı. Sıcaklık, ısıtıcı ayarı sürekli kontrol

edilerek termometre yardımıyla istenilen değerde kalması sağlanmıştır. Belirlenen süre tamamlandıktan sonra karışım soğumaya bırakılmıştır.

4.3.3. Ayırma

Karışım, gliserinin yoğunluk farkından dolayı fazların ayrılması için ayırma hunisine aktarıldı. Üstteki alkil ester (biyodizel) fazı şırınga ile üstten çekilerek alınmıştır. Alttaki gliserin fazı ise bir kapta toplanmıştır.

4.3.4. Alkolün uzaklaştırılması

Gliserin ve alkil ester (biyodizel) fazları ayrıldıktan sonra her bir fazdaki fazla alkol distilasyon ile uzaklaştırıldı. Uzaklaştırılan alkol saflaştırılarak geri kazanılır ve tekrar kullanılabilir. Aynı şekilde yan ürün olarak oluşan gliserin de saflaştırılarak geri kazanılabilir.

4.3.5. Alkil esterlerin yıkanması

Gliserin ve alkolden ayrıldıktan sonra alkil ester (biyodizel), kalıntı katalizör ve diğer safsızlıkları uzaklaştırmak amacıyla su ile yıkanıp daha sonra suyu uzaklaştırıldı.

4.3.6. Alkil ester verimi

Elde edilen ester miktarları Agilent 6890 (CARBOWAX 20M kolonu) gaz kromatografisi cihazı ile (AOCS Resmi Metodu Ca 14-56 kullanılarak) analiz edilmiştir.

4.3.7. Alkali tuz/alümina oranı

Transesterleşme tepkimesi, alümina üzerine farklı miktarlarda emdirilen LiNO_3 katalizörü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. $\text{LiNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ miktarları, %3, %5, %10, %15, %20, %25 ve %30 alınarak tepkime yapılmıştır.

4.3.8. Alkol/yağ oranı

Alkol/yağ oranının transesterleşme tepkimesindeki etkisini incelemek amacıyla tepkime farklı alkol/yağ oranlarında yapılmıştır. Alkol tepkimede reaktif olması sebebiyle tepkime dönüşümünü artırması için teorik miktarından fazla alınmıştır. Alkol/yağ oranları; 3:1, 6:1, 9:1, 12:1, 15:1 ve 18:1 olacak şekilde tepkime gerçekleştirilmiştir.

4.3.9. Katalizör miktarının etkisi

Katalizör miktarının transesterleşme tepkimesindeki etkisini incelemek amacıyla tepkime farklı katalizör oranları alınarak yapılmıştır. Kütlece %1, %3, %5 ve %7 katalizör miktarları alınarak transesterleşme tepkimesi gerçekleştirilmiştir.

4.3.10. Katalizörün tekrar kullanılabilirliği

Hazırlanan katalizörün tekrar kullanılabilirliğinin transesterleşme tepkimesindeki etkisini incelemek için aynı katalizör 3 defa kullanılmıştır.

4.3.11. Sıcaklığın etkisi

Transesterleşme tepkimesi üzerine sıcaklığın etkisini incelemek için 25°C , 45°C , 60°C ve 65°C gibi farklı sıcaklıklarda deney yapılmıştır.

4.3.12. Sürenin etkisi

Tepkime süresinin etkisini incelemek amacıyla 1, 2, 3, 4 ve 5 saat gibi farklı sürelerde deneyler yapılmıştır.

4.3.13. Alkolün etkisi

Alkolün transesterleşme tepkimesi üzerine etkisini incelemek için farklı türde alkoller kullanılarak deneyler yapılmıştır. Alkol olarak sırasıyla metanol, etanol, propanol ve bütanol ile çalışılmıştır.

4.3.14. Yağın etkisi

Hazırlanan katalizör ile kanola yağı haricinde mısır yağı, soya yağı, ayçiçeği yağı ve atık kızartma yağı kullanılarak transesterleşme tepkimesi yapılarak yağın etkisi incelenmiştir.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Deneyisel çalışmalardan transesterleşme reaksiyonuna etki eden parametreler değiştirilerek elde edilen biyodizel numuneleri Gaz Kromatografisi (GC) ile analiz edilmiştir. Analiz sonucunda her bir numunenin dönüşüm oranı belirlenmiştir. Bu analizlerden elde edilen verilerin ışığında hazırlanan katalizörün optimum çalışma şartları belirlenmiştir.

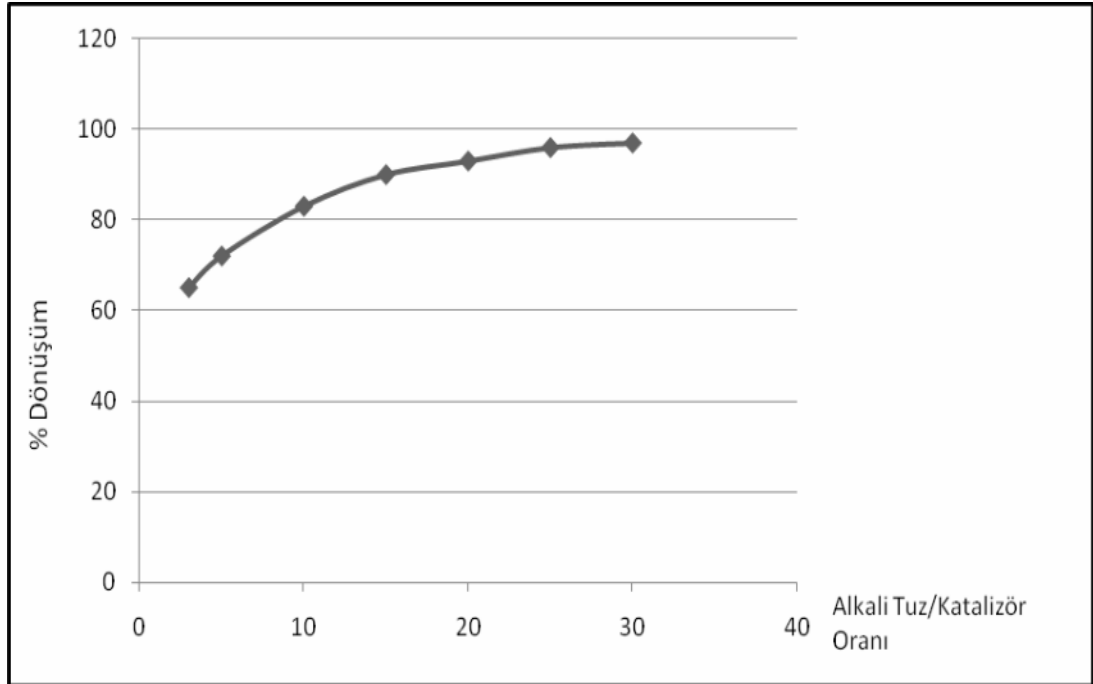
5.1. Alkali Tuz/Alümina Oranı

Alümina üzerine yüklenen farklı miktardaki alkali tuz (LiNO_3) ile hazırlanan katalizörlerin aktivitesini belirlemek amacıyla yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar, Çizelge 5.1'de gösterilmiştir. Sentezlenen katalizörlerin kanola yağı ve metanol ile birlikte yapılan transesterleşme tepkimesindeki aktivite ölçümleri aynı koşullar altında yapılmıştır.

Çizelge 5.1. Alkali tuz/alümina oranı dönüşüm değerleri

Alkali tuz/Alümina Oranı (g)	Dönüşüm (%)
%3	65
%5	72
%10	83
%15	90
%20	93
%25	96
%30	97

Çizelge 5.1'de görüldüğü gibi alümina üzerine %3, %5, %10, %15, %20, %25 ve %30 oranlarında LiNO_3 emdirme yapılarak sentezlenen katı bazik katalizörler kullanılarak %65, %72, %83, %90, %93, %96, %97 dönüşümle yağ asidi metil esterleri elde edilmiştir.



Şekil 5.1. Alkali Tuz/Katalizör oranının dönüşüm üzerindeki etkisi

Sonuçlardan da görüldüğü gibi yüklenen alkali tuz miktarı arttıkça ester verimi de artmaktadır. Dolayısıyla alkali tuz miktarı arttıkça katalizörün aktivitesi de yükselmektedir. Bu sonuçlara göre, $\text{LiNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ miktarı %15 olarak alınmıştır.

%15 $\text{LiNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizöründen sonraki oranlarda artış çok fazla olmadığından diğer deneyler için bu oran sabit tutulmuştur.

5.2. Alkol/Yağ Oranı

Farklı alkol/yağ oranları kullanılarak yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar Çizelge 5.2'de verilmiştir.

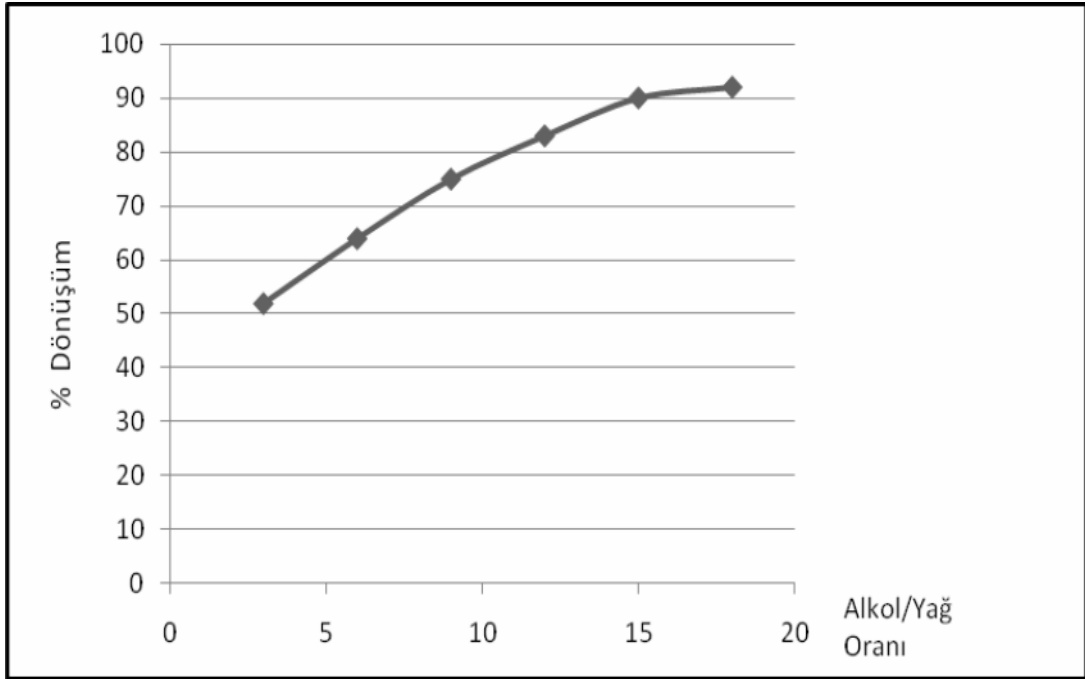
Çizelge 5.2. Alkol/Yağ oranı dönüşüm değerleri

Alkol/Yağ oranı (mol)	Dönüşüm (%)
3:1	52
6:1	64
9:1	75
12:1	83
15:1	90
18:1	92

Transesterleşme reaksiyonu stokiyometrik olarak bir mol trigliseritin ve üç mol alkolün, üç mol yağ asidi esteri ve bir mol gliserin oluşturmasıdır. Ester verimini etkileyen önemli bir faktör de alkol/yağ oranıdır.

Yapılan çalışmalarda metanol/yağ oranı, dengeyi esterlerin oluşum yönüne doğru kaydırmak amacı ile her zaman stokiyometrik orandan daha yüksek seçilmiştir.

Çizelge 5.2'de görüldüğü gibi metanol/yağ oranı 3:1; 6:1; 9:1, 12:1; 15:1 ve 18:1 alınarak transesterleşme tepkimesi yapılmış, sırası ile %52, %64, %75, %83, %90 ve %92 dönüşüm ile yağ asidi metil esterleri elde edilmiştir.



Şekil 5.2. Alkol/yağ oranının dönüşüm üzerindeki etkisi

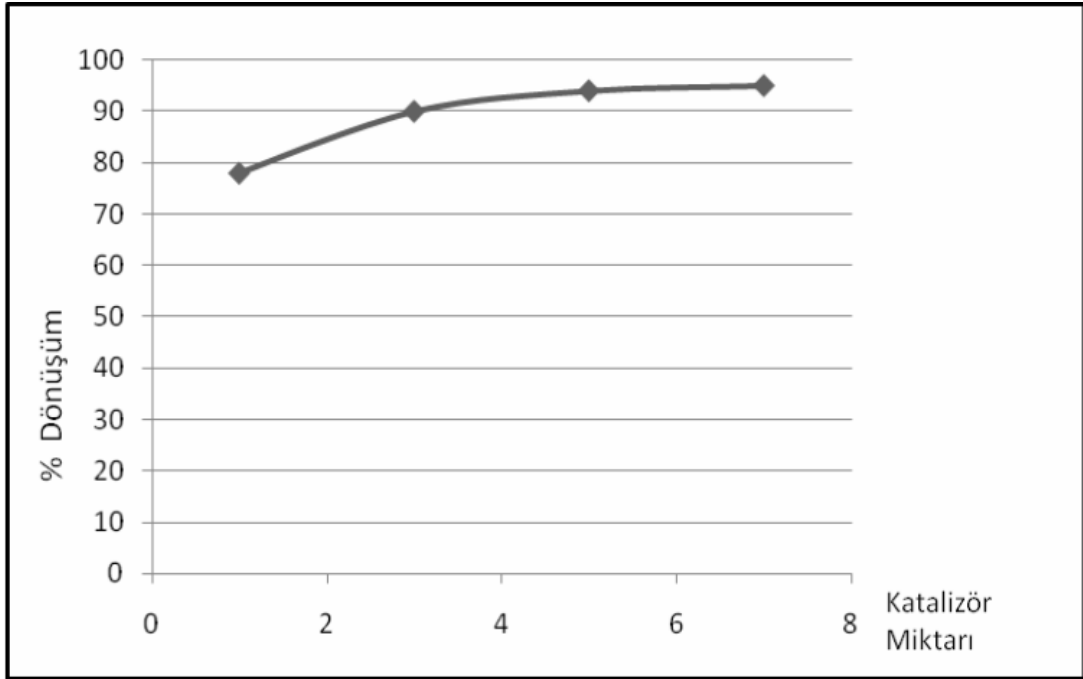
Şekil 5.2 'den de görüldüğü gibi metanol/yağ oranı arttıkça ester verimi de artmıştır, optimum alkol/yağ oranı 15:1 olarak seçilmiştir.

5.3. Katalizör Miktarının Etkisi

Transesterleşme tepkimesi, katalizör miktarının etkisini incelemek amacıyla 65⁰C'de, 15:1 metanol/yağ oranında, 5 saat süreyle gerçekleştirildi. Katalizör miktarı temel alınarak %1, %3, %5 ve %7 olarak alındı ve sırasıyla %78, %90, %94 ve %95 dönüşüm elde edildi. Sonuçlar Çizelge 5.3'te verilmiştir.

Çizelge 5.3. Katalizör miktarı dönüşüm değerleri

Katalizör Miktarı (%)	Dönüşüm (%)
1	78
3	90
5	94
7	95



Şekil 5.3. Katalizör miktarının dönüşüm üzerindeki etkisi

Şekil 5.3'den de görüldüğü gibi katalizör miktarı arttıkça yağ asidi metil esteri dönüşümü artmakta ve %3'den sonra hemen hemen sabit kalmaktadır.

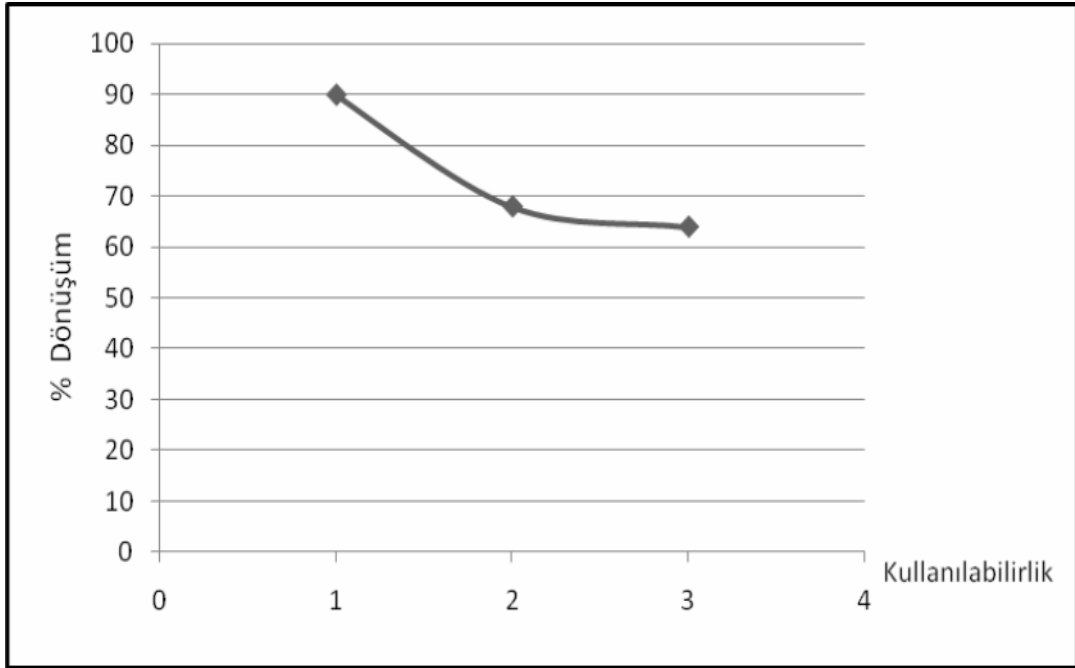
5.4. Katalizörün Tekrar Kullanılabilirliği

Hazırlanan katalizörün tekrar kullanılabilirliğinin transesterleşme tepkimesindeki etkisini incelemek amacıyla yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar Çizelge 5.4'te verilmiştir.

Çizelge 5.4. Katalizörün tekrar kullanılabilirliği dönüşüm değerleri

Katalizörün Kullanımı	Dönüşüm (%)
1.Kullanım	90
2.Kullanım	68
3.Kullanım	64

Çizelge 5.4'te görüldüğü gibi sentezlenen katalizörün 1., 2. ve 3. kullanımı ile %90, %68, %64 dönüşümle yağ asidi metil esterleri elde edilmiştir



Şekil 5.4. Katalizörün tekrar kullanılabilirliğinin dönüşüme etkisi

Şekil 5.4'ten de görüldüğü gibi katalizörün ilk kullanımından sonra dönüşüm oranı oldukça düşmüştür. Bu durumu reaksiyon sırasında katalizör yüzeyinden ayrılan Li ile açıklamak mümkündür. Çünkü Li katalizör yüzeyinden ayrıldıktan sonra katalizörün bazlık derecesinde bir düşüş olmaktadır. Bu da katalizörün aktivitesinin diğer kullanımlarda düşmesine neden olmaktadır.

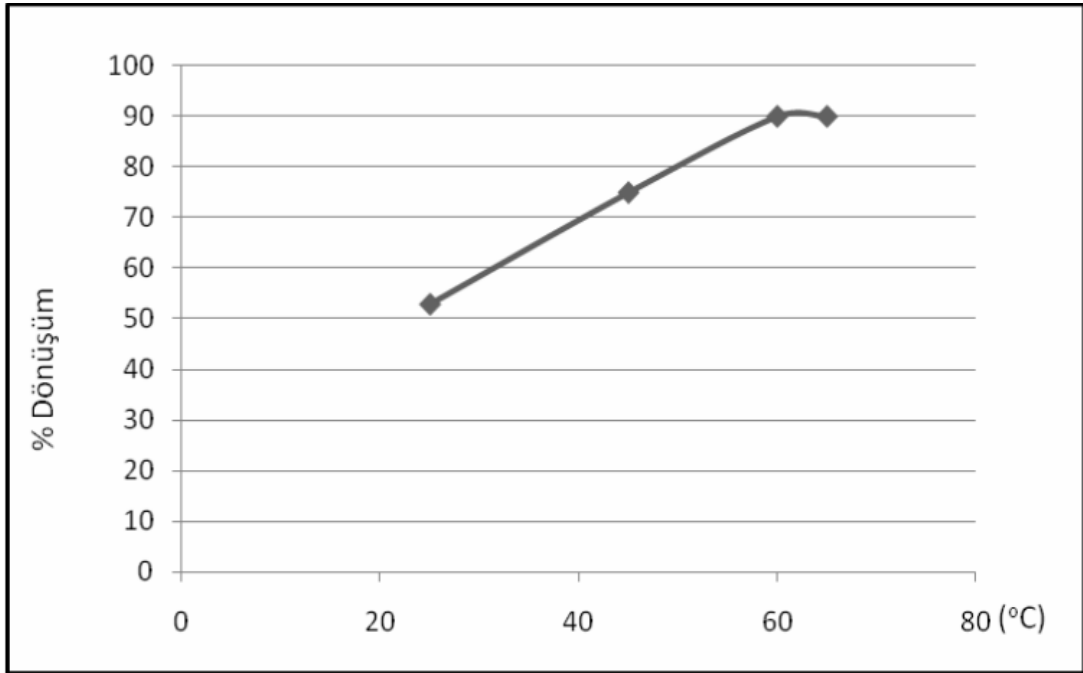
5.5. Sıcaklığın Etkisi

Transesterleşme tepkimesinde kullanılmak üzere hazırlanan katalizörün optimum çalışma sıcaklığını belirlemek amacıyla yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar Çizelge 5.5'te verilmiştir.

Çizelge 5.5. Farklı sıcaklıklarda elde edilen dönüşüm değerleri

Sıcaklık (°C)	Dönüşüm (%)
25	53
45	75
60	90
65	90

Transesterleşme tepkimesinde, sıcaklığın etkisi 15:1 metanol/yağ oranında, %3 katalizör miktarı alınarak 5 saat süreyle yapıldı. Çizelge 5.5'te görüldüğü gibi 25°C, 45°C, 60°C ve 65°C'de yapılan deneyler sonucunda sırası ile %53, %75, %90 ve %90 olarak dönüşümler elde edilmiştir.



Şekil 5.5. Sıcaklığın dönüşüm üzerindeki etkisi

Şekil 5.5'ten de görüldüğü gibi sıcaklık artışı ile birlikte dönüşüm de artmıştır. Optimum sıcaklık 65°C olarak seçilmiştir.

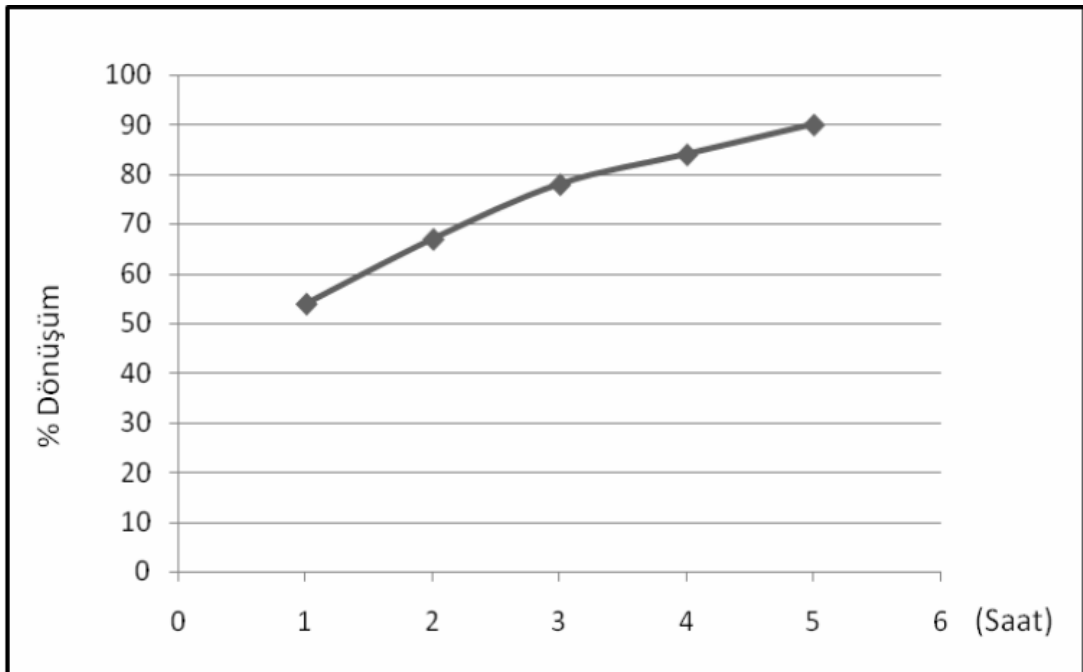
5.6. Sürenin Etkisi

Transesterleşme tepkimesi, metanol/yağ oranı (15:1), %3 katalizör miktarında, %15 $\text{LiNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörü kullanılarak, 65°C 'de tepkime 1, 2, 3, 4 ve 5 saatte yapıldı. Elde edilen dönüşüm oranları Çizelge 5.6'da verilmiştir.

Çizelge 5.6. Farklı sürelerde elde edilen dönüşüm değerleri

Süre (saat)	Dönüşüm (%)
1	54
2	67
3	78
4	84
5	90

Çizelge 5.6'da görüldüğü gibi 1, 2, 3, 4 ve 5 saatte transesterleşme tepkimesi yapılarak sırası ile %54, %67, %78, %84 ve %90 dönüşüm bulunmuştur.



Şekil 5.6. Reaksiyon süresinin dönüşüm üzerindeki etkisi

Şekil 5.6'dan da görüldüğü gibi yağ asidi metil ester dönüşümleri 1-5 saatlik zaman dilimlerinde artmaktadır. Bu sonuca göre en yüksek dönüşüm veren 5 saat optimum süre olarak seçilmiştir.

5.7. Alkolün Etkisi

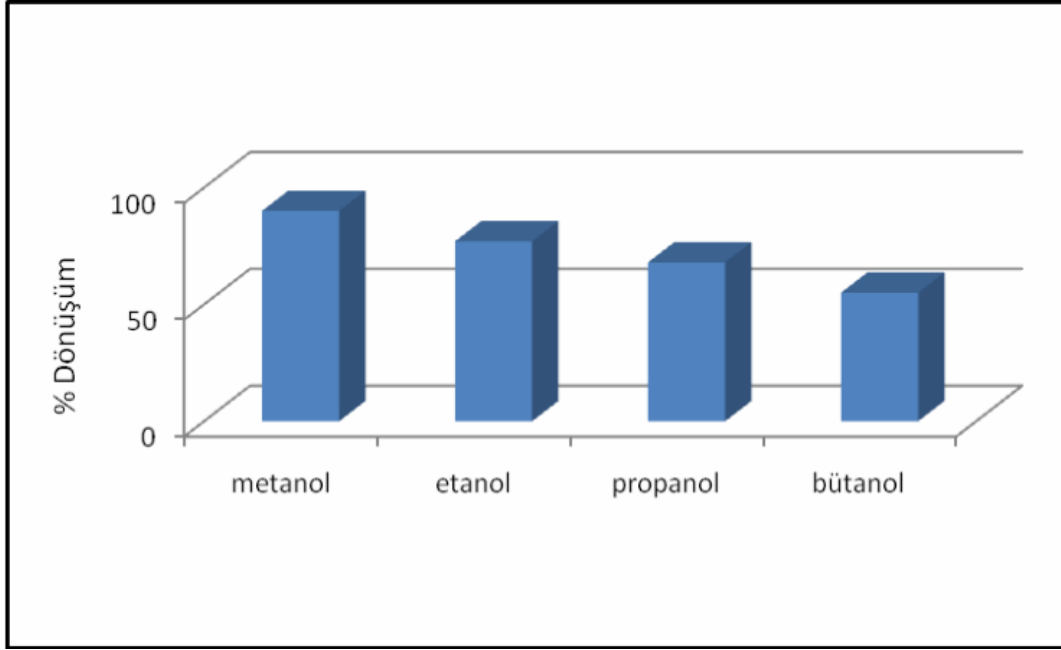
Deneylerde esas olarak metil alkol kullanılmakla beraber farklı alkollerin kullanılması durumunda elde edilen dönüşüm oranları metil alkol ile kıyaslanması için deneyler yapılmıştır. Elde edilen veriler Çizelge 6.6'da gösterilmiştir.

Çizelge 5.7. Farklı alkollerden elde edilen dönüşüm değerleri

Alkol	Dönüşüm (%)
Metanol	90
Etanol	77
Propanol	68
Bütanol	55

Transesterleşme tepkimesi 15:1 alkol/yağ oranında, %3 katalizör miktarında, %15 $\text{LiNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörü kullanılarak 65°C 'de 5 saat süre ile farklı alkoller kullanılarak yapılmıştır.

Çizelge 5.7'de görüldüğü gibi metanol, etanol, propanol ve bütanol kullanılarak elde edilen yüzde dönüşümler sırası ile %90, %77, %68 ve %55 olarak bulunmuştur. Tepkime sırasında çoğu kez emülsiyonlar oluşmaktadır. Metanol kullanıldığında bu emülsiyonlar düşük gliserin fazı ve yüksek metil ester fazı oluşturmak üzere kolayca bozunur. Ancak etanol kullanılması durumunda ortamda kararlı emülsiyonlar oluşmaktadır ve bu kararlı emülsiyonlar esterlerin ayrılmasını ve saflaştırılmasını zorlaştırır. Uzun zincirli alkol kullanılması durumunda sterik etkiden dolayı ürün verimi düşük olmaktadır.



Şekil 5.7. Alkol çeşidinin dönüşüme etkisi

Metanol yapı olarak daha küçük bir molekül olduğu için daha kolay tepkime verirken bütanol büyük bir molekül olduğu için daha zor tepkime vermektedir. Dolayısıyla, alkol olarak transesterleşme tepkimesinde metanol seçilerek hazırlanan katalizörün aktivitesi bulunmuştur.

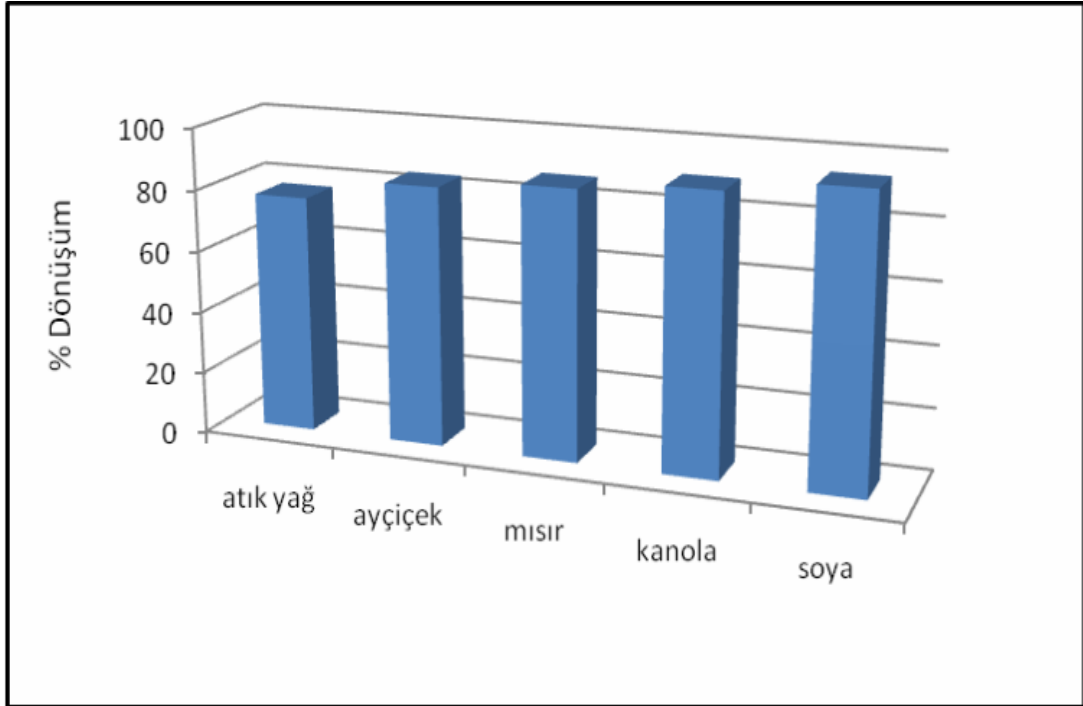
5.8. Yağın Etkisi

Transesterleşme tepkimesinde, yağın etkisini incelemek için 65⁰C'de, 15:1 metanol/yağ oranında, 5 saat süreyle gerçekleştirildi. Yağ olarak kanola, soya, ayçiçeği, mısır ve atık kızartma yağı kullanıldı ve sırasıyla %90, %94, %84, %87 ve %77 gibi dönüşümler elde edildi. Sonuçlar Çizelge 5.8'de verilmiştir.

Çizelge 5.8. Farklı yağlardan elde edilen dönüşüm oranları

Yağlar	Dönüşüm (%)
Kanola Yağı	90
Soya Yağı	94
Ayçiçek Yağı	84
Mısır Yağı	87
Atık Kızartma Yağı	77

Çizelge 5.8'den de görüldüğü gibi en yüksek dönüşüm %95 olan soya yağı kullanılarak elde edilmiştir.



Şekil 5.8. Yağ çeşidinin dönüşüme etkisi

Şekil 5.8'de görüldüğü gibi bu sonuçları yağlarda bulunan serbest yağ asidi miktarı ile açıklamak mümkündür. Ortamda serbest yağ asidi miktarı arttıkça hidroliz, sabunlaşma ve esterleşme tepkimesi hızı artmakta ancak transesterleşme tepkimesinin hızı azalmaktadır.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Dünya enerji tüketimi gittikçe artmaktadır. Bu enerjinin büyük bir bölümü petrokimyasal ürünlerden, kömür ve doğal gazdan karşılanmaktadır. Uzmanlar tüm bu kaynakların önümüzdeki yıllarda tükeneceğini ve bu sebeple yakın gelecekte petrole bağımlı ülkelerin ekonomilerinin petrol fiyatındaki aşırı yükselmeler sebebiyle ciddi krizlere gireceğini öngörmektedirler. Ayrıca bu rezervlerin çevreye olan zararlı etkileri ülkeleri değişik alternatif enerji kaynakları araştırmalarına sevk etmiştir. Günümüzde yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarının çeşitliliği artmakta, bunlara her geçen gün yenisi eklenmektedir. Bu kaynakların ortak yönü çevreye kısa ve uzun vadede çevreye olumsuz etkilerinin olmamasıdır. Bu yakıtlar arasında dikkat çeken alternatif enerji kaynaklarından birisi de biyodizeldir.

Son yıllarda biyodizel üretiminde kullanılmak üzere heterojen katalizör geliştirme çalışmaları oldukça hız kazanmıştır. Proses sonrası ayırma, saflaştırma işlemlerinin olmaması, serbest yağ asitlerinin nötralizasyon adımını elimine etmesi, trigliseritlerin sabunlaşmasının görülmemesi, metil ester ve gliserinde katalitik artık bırakmaması ve üretimi daha ekonomik hale getiriyor olması, bu artışın en önemli sebepleridir. Aynı zamanda heterojen katalizörde yüksek ürün dönüşümü elde edilebilir ve çevre dostu bu katalizörler rejenere edilebilir özelliklere sahip katalizörlerdir. Yağ moleküllerinin hacmi büyük olduğu için kullanılacak destek maddesinin en az mezo gözenekli olması gerekir. Çünkü yağ molekülleri gözeneklerden difüzlenererek katalizör içerisindeki aktif sitelere ulaşamazsa istenilen maksimum verim elde edilmez.

Yapılan bu tez çalışmasında, $\text{LiNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörü kullanılarak farklı deney koşullarında kanola yağı metil esterleri (biyodizel) sentezi ve transesterleşme tepkimesi için optimum koşulların bulunması amaçlanmıştır.

Kanola yağından metil esterleri eldesinde optimum tepkime koşullarının 15:1 alkol/yağ oranı, %15 $\text{LiNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizör oranı, %3'lük katalizör miktarı, 65°C ve 5 saat tepkime süresi olduğu belirlenmiştir. Bu koşullar elde edilen biyodizeldeki ester miktarı %90 olarak bulunmuştur.

Zaman ve enerji tasarrufu açısından hazırlanan katalizör değerlendirildiğinde elde edilen verime de bakılacak olursa oldukça ekonomik bir katalizör olduğu söylenebilir. Hazırlanan katalizörün yüksek bazlığı ve nanopartiküllü alüminanın kullanılması da verimi arttıran önemli bir faktördür.

Elde edilen yağ asidi metil esterlerinin (biyodizel) yakıt özellikleri incelenmelidir. Fiziksel ve kimyasal özelliklerin Avrupa Birliği standartlarına uygun olup olmadığı araştırılmalıdır.

KAYNAKLAR

1. Hoydonckx H.E., De Vos D.E., Chavan S.A., Jacobs P.A., "Esterification and transesterification of renewable chemicals", **Topics in Catalysis**, 27: 83-96 (2004).
2. Körbitz W, "Biodiesel production in europa and North America. An encouraging prospect", **Renewable Energy**, 16: 1078-1083 (1999).
3. Hideki F., Akihiko K., Hideo N., "Biodiesel fuel production by transesterification of oils", **Journal of Bioscience and Bioengineering**, 92 (5): 405-416 (2001).
4. Wright M.W., Segur J.B., Clark H.V., Coburn S.K., Langdon E.E., Dupuis R.N., A report on ester interchange, **Oil Soap**, 21: 145-148 (1944).
5. Yuji S., Yomi W., Akio S., Yoshio T., "Enzymatic alcoholysis for biodiesel fuel production and application of the reaction to oil processing", **Journal of molecular Catalysis B, Enzymatic** 17: 133-142 (2002).
6. Xu Y., Du W. And Liu D., "Study on the kinetics of enzymatic interesterification of triglycerides for biodiesel production with methyl acetate as the acyl acceptor", **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, 32: 241-245 (2005).
7. Internet: Elektrik İşleri Etüt İdaresi Genel Müdürlüğü
http://www.eie.gov.tr/biyodizel/index_biyodizel.html
8. Knothe, G., Gerpen, V.J., Krahl, J., "The Biodiesel Handbook", **AOCS Press**, Champaign, Illionis, USA (2005).
9. Wedel, R.V., "Technical Handbook of Marine Biodiesel" **National Renewable Energy Laboratory**, San Francisco, USA, 1-5 (1999).
10. Internet: Karaosmanoğlu, F., "Biyomotorin ve Türkiye"
<http://www.biyomotorin-biodiesel.com/biomoto.html> (2005).
11. Kinast, J.A., "Production of Biodiesel from Multiple Feedstocks and Properties of Biodiesel and Biodiesel/biodiesel Blends", **National Renewable Energy Laboratory**, NREL/SR-510-314460, Colorado, USA (2003).
12. Gerpen, V.J., "Business Management for Biodiesel Producers", **National Renewable Energy Laboratory**, NREL/SR-510-36242, Colorado, USA (2004).

13. Internet: Biodiesel Turk, Biyodizel Kalite Parametreleri <http://www.biodieselturk.org/biodiesel.kalite.html> (2006).
14. Karabektaş, M., "Dizel Motorlarda Alternatif Yakıt Olarak Biyodizel Kullanımının Motor Performansına Etkisinin İncelenmesi", Doktora tezi, **Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Sakarya, 27-43 (2002).
15. Internet: Ege Biyoteknoloji AŞ: <http://www.egebiyoteknoloji.com/tr/icerik.php?id=39#viskozite>
16. Yüce, İ., "Alternatif Yakıt Olarak Biyodizelin Türkiye ve Almanya'daki Durumu ile Taşıtlarda Kullanımının İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, **İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, İstanbul, 9-17 (2008)
17. Internet: www.biyomotorin-biodiesel.com/biomoto.html
18. Internet: www.albiyobir.org.tr/files/img_etk/e06-1008-cevdetdemir.ppt.
19. Karaosmanoğlu, F., "Biyokökenli Endüstriyel Ürünler-2: Biyodizel", **Kimya Teknolojileri**, 57 (2005).
20. "Biodiesel_A succes story the development of biodiesel in Germany", **Report for the International Energy Agency**, Vienna, 10-12 (2002).
21. Internet: www.albiyobir.org.tr (2010)
22. Henard, M.C., Avdran, X., "France agricultural situation french biofuel situation 2003", **USDA Foreign Agricultural Service**, FR 3044, Paris, 3-4 (2003).
23. Internet: Çevre Orman Bakanlığı "Bitkisel ve Hayvansal Atık Yağdan Biyodizel Üretimi" <http://www.cevreorman.gov.tr/belgeler/yaqlar.doc>
24. Özlem F., "Transesterifikasyon ile kanola yağı metil esteri sentezi optimizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, (2006).
25. Internet: Çevre ve Orman Bakanlığı <http://www.cevreorman.gov.tr/belgeler3/sonbioseli.doc> (2005).
26. Akçay, H.T., "Bazı Bitkisel Yağlardan Biyodizel Üretimi", Yüksek Lisans Tezi, **Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Trabzon, 15-23 (2006).

27. Internet: Enerji Bakanlığı
<http://www.enerji.gov.tr/index.php?dil=tr&sf=webpages&b=biyoyakit&bn=335&hn=&nm=384&id=40698>
28. Artukoğlu, B.D., “Hayvansal Atık Yağlardan Biyodizel Üretimi ve Özelliklerinin Geliştirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 13-17 (2006).
29. Keskin, A., Tall, “Yağ Esaslı Biyodizel ve Yakıt Katkı Maddesi Üretimi ve Bunların Dizel Motor Performansı Üzerindeki Etkileri”, Doktora Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara (2005).
30. Nouredini, H., Gao, X., Philkana, R.S., “Immobilized Pseudomonas Cepacia Lipase For Biodiesel Fuel Production From Soybean Oil”, **Biosource Technology**, 96: 769-777 (2005).
31. Marchetti J.M, Miguel V.U, Errazu A.F., “Possible methods for biodiesel production”, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 11: 1300-1311 (2007).
32. Vincente, G., Martinez, M. and Aracil J., “Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems”, **Bioresourcetechnology**; 92; 297-305 (2004).
33. Abreu, F.R., Alves, M.B., Maceddo, C.C.S., Zara, L.F., Suarez, P.A.Z., “New multi phase catalytic systems based on tin compounds active for vegetable oil transesterification reaction”, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 227: 263-267 (2005).
34. Fangrui, M., Milford, A.H., “Biodiesel Production a Review”, **Bioresourcetechnology**, 70: 1-15 (1999).
35. Altıparmak, D., Keskin, A., Gürü, M., “Ayçiçek Yağı Metil Esterinin Dizel Motorlarda Alternatif Yakıt Olarak Kullanımı”, **8. Uluslararası Yanma Sempozyumu**, Ankara, 12-26 (2004).
36. Xie W., Huang X., Li H., “Soybean oil methyl esters preparation using NaX zeolites loaded with KOH as a heterogeneous catalyst”, **Bioresourcetechnology**, 98: 936-939 (2007).
37. Felizardo, P., Correia, M., Raposo, I., Mendes, J., Berkemeier, R., Bordado, J., “Production of Biodiesel from Waste Frying Oils”, **Waste Management**, 26(5): 487-494 (2006).
38. Li E., Rudolph V., “Transesterification of vegetable oil to biodiesel over MgO functionalized mesoporous catalysts”, **Energy & Fuels**, 22: 145-149 (2008).

39. Ebiura T., Echizen T., Ishikawa A., Murai K., Baba T., "Selective transesterification of triolein with methanol to methyl oleate and glycerol using alumina loaded with alkali metal salt as a solid-base catalyst", ***Applied Catalysis A: General***, 283: 111–116, (2005).
40. Hanh H.D., The Dong N. , Okitsu K., Nishimura R, Maeda Y., "Biodiesel production through transesterification of triolein with various alcohols in an ultrasonic field", ***Renewable Energy***, 34: 766–768 (2009).
41. Han, H., Cao, W., Zhang, J., "Preparation of Biodiesel from Soybean Oil Using Supercritical Methanol and CO₂ as Co-Solvent", ***Process Biochemistry***, 40: 3148-3151 (2005).
42. Trakarnpruk W. , Porntangjitlikit S., "Palm oil biodiesel synthesized with potassium loaded calcined hydrotalcite and effect of biodiesel blend on elastomer properties", ***Renewable Energy***, 33 (7): 1558-1563, (2008).
43. Heyou, H., Yanping, G., "Synthesis of Biodiesel from Rapeseed oil Using K₂O/ γ -Al₂O₃ as Nano-Solid-Base Catalyst", ***Wuhan University Journal of Natural Sciences***, 14(1): 75-79 (2009).
44. Cantrell D.G., Gillie L.J., Lee A.F., Wilson K., "Structure-reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis", ***Applied Catalysis A: General***, 287: 183–190, (2005).
45. Nouredini, H., Gao, X., Philkana, R.S., "Immobilized Pseudomonas Cepacia Lipase for Biodiesel Fuel Production from Soybean Oil", ***Bioresource Technology***, 96: 769-777 (2005).
46. Enciner, J.M., Gonzalez, J., Rodriguez, J.J., Tajedor, A., "Biodiesels fuel from vegetable oils: transesterification of Cynara cardunculus L. Oils with ethanol" ***Energy Fuels***, 16: 443-500 (2002)
47. Gryglewicz S., "Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts", ***Bioresource Technology*** 70: 249-253, (1999).
48. Körbitz, W., "Biodiesel production in Europa and North America, an encouraging prospect", ***Renewable Energy***, 16: 1078-1083 (1999).
49. D'Cruz, A., Kulkarni, M.G., Meher, L.C., Dalai, A.K., "Synthesis of Biodiesel from Canola Oil Using Heterogeneous Base Catalyst", ***J Am Oil Chemical Society***, 84: 937-943 (2007).
50. Noiroj K., Intarapong P., Luengnaruemitchai A., Jai-In S., "A Comparative study of KOH/Al₂O₃ and KOH/NaY catalysts for biodiesel production via transesterification from palm oil", ***Renewable Energy***, 34: 1145–1150 (2009).

51. Reddy C.R.V, Oshel R., Verkade J.G., "Room-Temperature Conversion of Soybean Oil and Poultry Fat to Biodiesel Catalyzed by Nanocrystalline Calcium Oxides", **Energy & Fuels**, 20: 1310-1314, (2006).
52. Xie W. , Li H., "Alumina-supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil", **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 255: 1-9 (2006).
53. Gao L., Teng G., Xiao G., Wei R., "Biodiesel from palm oil via loading KF/Ca-Al hydrotalcite catalyst" **Biomass and Bioenergy**, 34: 1283-1288 (2010).
54. Li H., Xie W., "Transesterification of soybean oil to biodiesel with Zn/12 catalyst", **Catalysis Letters**, 107: 25-30, (2006).
55. Leung L.Y.C., Koo B.C.P. ve Y. Guo, "Degradation of biodiesel under different storage conditions", **Biosource Technology**, 97: 250-256 (2006).
56. Çanakçı, M., Çıldır, O., "Çeşitli Bitkisel Yağlardan Biyodizel Üretiminde Katalizör ve Alkol Miktarının Yakıt Özellikleri Üzerine Etkisinin İncelenmesi", **Gazi Üniv. Müh. Mim. Fakültesi Dergisi**, 21(2): 367-372 (2006).
57. Stavarche C., Vinatoru M., Nishimura R. ve Maeda Y., "Fatty Acids Methyl Esters from Vegetable Oil by Means of Ultrasonic Energy", **Ultrasonic Sonochemistry**, 12: 367-372 (2005).
58. Georgogianni, K.G., Katsoulidis, A.P., Pomonis, P.J., Kontominas, M.G., "Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel Using Heterogeneous catalysts", **Fuel Processing Technology**, Fuproc-2463 -(2009).
59. Falco, M.G., Córdoba, C.D., Capeletti, M.R., Sedran, U., "Basic ion Exchange resins as heterogeneous catalysts for biodiesel synthesis" **Advanced Materials Research**, 132: 220-227 (2010).
60. Chakraborty, R., Bepari, S., Banerjee, A., "Transesterification of soybean oil catalyzed by fly ash and egg shell derived solid catalysts" **Chemical Engineering Journal**, 165: 798-805 (2010).
61. İlgen, O., "Dolomite as a heterogeneous catalyst for the transesterification of canola oil" **Fuel Processing Technology**, article in press (2010).
62. Boz, N., Değirmenbaşı, N., Kalyon, D.M., "Conversion of biomass to fuel: Transesterification of vegetable oil to biodiesel using KF loaded nano- γ - Al_2O_3 as catalyst", **Applied Catalysis B: Environmental**, 89 (3-4): 590-596 (2009).

63. Joshi, H., Toler, J., Moser, B.R., Walker, T., "Biodiesel from canola oil using a 1:1 molar mixture of methanol and ethanol" *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 111: 464-473 (2009).

64. İnternet: <http://www.roa-turkiye.com/docs/y19.pdf>

EKLER

EK-1 TRANSESTERLEŞME TEPKİMESİ İÇİN GEREKLİ HESAPLAMALAR:

%3'lük katalizör (LiNO₃/Al₂O₃) hazırlamak için:

$$5 \text{ g LiNO}_3 \times 3/100 = 0,15 \text{ g LiNO}_3 + 4,85 \text{ g Al}_2\text{O}_3$$

$$0,059 \text{ g Al}_2\text{O}_3 \quad 0,076 \text{ g su absorplarsa}$$

$$\underline{4,85 \text{ g Al}_2\text{O}_3 \quad \quad \quad x \text{ g su absorplar}}$$

$$x = 6,25 \text{ g su}$$

%5, %10, %15, %20, %25 ve %30'luk katalizörler hazırlanırken de aynı hesaplamadan yararlanıldı.

3:1 Alkol/yağ oranı

Kanola yağının yoğunluğu: 0,8998 g/mL

Kanola yağının moleköl ağırlığı: 806 g/mol

Metil alkolün yoğunluğu: 0,7914 g/mL

Metil alkolün moleköl ağırlığı: 32,04 g/mol

Kullanılan yağ miktarı: 12,5 g

$$12,5 \times 3/806 = 0,0465 \text{ mol alkol}$$

$$0,0465 \text{ mol alkol} \times 32,04 = 1,49 \text{ g alkol}$$

$$1,49 \text{ g alkol}/V \text{ mL} = 0,7914$$

$$V = 1,88 \text{ mL alkol}$$

12,5 g kanola yağı + 1,88 mL metil alkol + 0,375 g katalizör

6:1 Alkol/yağ oranı

12,5 g kanola yağı + 3,76 mL alkol + 0,375 g katalizör

EK-1 (Devam) TRANSESTERLEŞME TEPKİMESİ İÇİN GEREKLİ
HESAPLAMALAR:

9:1 Alkol/yağ oranı

12,5 g kanola yağı + 5,65 mL metil alkol + 0,375 g katalizör

12:1 Alkol/yağ oranı

12,5 g kanola yağı + 7,52 mL metil alkol + 0,375 g katalizör

15:1 Alkol/yağ oranı

12,5 g kanola yağı + 9,7 mL metil alkol + 0,375 g katalizör

18:1 Alkol/yağ oranı

12,5 g kanola yağı + 11,30 mL metil alkol + 0,375 g katalizör

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ARAS SERVAN, Melisa
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 25.09.1985 Iğdır
Medeni hali : Evli
Telefon : 0 (476) 411 27 56
e-posta : h.melisa_aras@hotmail.com.

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi /Kimya Bölümü	2011
Lisans	Gazi Üniversitesi /Kimya Bölümü	2008
Lise	Aralık Lisesi	2003

Yabancı Dil

İngilizce