

167470

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

RESTAURANT ATIK YAĞLARINDAN BİYODİZEL ÜRETİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Güray YAMAN

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih :16 Kasım 2005

Tezin Savunulduğu Tarih :25 Kasım 2005

Tez Danışmanı

Doç.Dr. Mustafa ÇANAKÇI

Üye

Prof.Dr. A. Nilgün AKIN

Üye

Yrd.Doç.Dr. Cenk SAYIN

(.....)

(.....)

(.....)

Kasım 2005

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

RESTAURANT ATIK YAĞLARINDAN BİYODİZEL ÜRETİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Güray YAMAN

Anabilim Dalı : Makine Eğitimi

Danışman : Doç. Dr. Mustafa ÇANAKÇI

KASIM 2005

RESTAURANT ATIK YAĞLARINDAN BİYODİZEL ÜRETİMİ

Güray YAMAN

Anahtar Kelimeler : Biyodizel, restaurant atık yağları, transesterifikasyon

Özet : Bu çalışmada, alternatif dizel yakıtı olarak kullanılabilen biyodizel, restaurant atık yağlarının metil esterleri, esterifikasyon ve transesterifikasyon yöntemi ile katalizör miktarı ve alkol miktarı değiştirilerek üretilmiştir. Üretilen biyodizellerin dönüşüm oranları, kinematik viskoziteleri, yoğunlukları, asit değerleri, serbest ve toplam gliserin miktarları incelenmiş, üretilen her bir numune için biyodizel standartlarına uygunluğu test edilmiştir. Tüm numuneler öncelikle asit değerlerinin istenilen değerlere indirilmesi için sülfürik asit ve metanol ile esterifikasyon reaksiyonuna (ön iyileştirme) tabi tutulmuştur. Daha sonra numuneler ana reaksiyona (transesterifikasyon) tabi tutularak biyodizele dönüştürülmüştür. Ön iyileştirme reaksiyonları bir seri halinde test edilmiştir. Restaurant atık yağlarından biyodizel üretimi için %1, %3, %5, %10, %15, %20 ve %25 oranlarında sülfürik asit (H_2SO_4) ile çalışılmış ve 1:1, 3:1, 5:1, 10:1, 15:1, 20:1, 25:1, 30:1 ve 35:1 molar alkol (metanol) oranları seçilerek reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Test sonuçlarına göre serinin en iyi dönüşüm oranı %3 asit katalizör ve 35:1 molar alkol oranı ile %97'lik bir dönüşüm elde edilmiştir. Tüm sonuçlar değerlendirildiğinde toplam 21 numuneden 8 tanesi biyodizel standartlarını yakalamıştır.

BIODIESEL PRODUCTION FROM RESTAURANT WASTE OILS

Güray YAMAN

Keywords : Biodiesel, restaurant waste oils, transesterification

Abstract : In this study, biodiesel, the methyl esters of restaurant waste oils, which can be used as an alternative diesel fuel had been produced by esterification and transesterification methods using different catalyst and alcohol amounts. Yield, kinematic viscosity, density, acid value, free and total glycerol values of the produced samples were determined and compared with biodiesel standards. Initially, all samples were treated esterification reaction with sulfuric acid and methanol in order to lower the acid values to the desired ones. Later, samples were turned into biodiesel by treating transesterification. Esterification reactions were tested in a series way. It was studied from restaurant waste oils with sulfuric acid in proportional to %1, % 3, %5, %10, %15, %20 and %25 in order to produce biodiesel and the reactions were applied by choosing 1:1, 3:1, 5:1, 10:1, 15:1, 20:1, 25:1, 30:1 and 35:1 methanol proportions. According to test results, with the best transformation proportion of % 3 acid catalyst and 35:1 methanol, % 97 of transformation was obtained. Considering all the results, eight samples out of twenty one have reached the biodiesel standarts.

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Dünyada gün geçtikçe petrol kökenli yakıtlar azalmakta buna karşın enerji ihtiyacı artmaktadır. Bu nedenle bilim adamları tarafından fosil yakıtların yerine alternatif yakıt arayışları sürmektedir. Bugün dünyada petrol birçok alanda kullanılmakta ve bu tür yakıtları ithal eden ülkelerin bağımlılığı daha çok artmaktadır. Bu sebeple mevcut sistemlerde herhangi bir değişiklik yapmadan veya çok az bir değişiklik yaparak kullanılan alternatif yakıtlardan biri olan biyodizelin, özellikle yenilenebilir olması nedeniyle, ülkeleri petrol bağımlılığından bir nebze olsun kurtaracağı düşünülmektedir.

Alternatif yakıtlar üzerindeki araştırmalar Rudolf Diesel'in dizel motorunu icadı ile başlamış ve birçok araştırmalar yapılmıştır. Biyodizelin, yakıt özelliklerinin iyileştirilmesinde ve maliyetinin düşürülmesinde bazı problemleri vardır. Yapılan bu çalışmanın biyodizel yakıtının kullanımına dair yapılan diğer çalışmalara katkısının olmasını temenni ederim.

Bana bu konuda çalışma olanağı veren Sayın Hocam Doç. Dr. Mustafa ÇANAKÇI'ya en içten teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca Arş. Gör. Necati ÖZSEZEN'e, Makine Eğitimi Bölümünde emeği geçen herkese ve çalışmada kullanılan yağın temini için Burger King'e teşekkür eder, beni bu günlere getirip yetiştiren aileme ve desteğini hiç esirgemeyen eşime minnetlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	ii
ABSTRACT.....	iii
ÖNSOZ ve TEŞEKKÜR.....	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
TABLolar DİZİNİ.....	x
BÖLÜM 1. GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	4
BÖLÜM 3. BİTKİSEL YAĞLARIN KİMYASAL BİLEŞİMLERİ, YAKIT ÖZELLİKLERİ	14
3.1. Bitkisel Yağların Kimyasal Bileşimi.....	14
3.1.1. Yağ asitleri.....	15
3.1.2. Esansiyel yağ asitleri.....	17
3.2. Bitkisel Yağların Yakıt Özellikleri.....	19
3.3. Bitkisel Yağların Yakıt Özelliklerinin İyileştirilmesi	20
3.3.1. İnceltme (Direkt Kullanım ve Karışım).....	21
3.3.2. Mikroemülsiyon.....	22
3.3.3. Piroliz (Termal Kraking).....	22
3.3.4. Transesterifikasyon	22
3.4. Bitkisel Yağ İhracatı.....	23
BÖLÜM 4. RESTAURANT ATIK YAĞLARINDAN BİYODİZEL ÜRETİMİ.....	25
4.1. Biyodizel Standartları.....	25
4.2. Biyodizel Üretimi ve Özellikleri.....	26

4.2.1. Biyodizel üretiminde kullanılan alkoller.....	28
4.2.2. Biyodizel üretiminde kullanılan katalizörler.....	28
4.3. Kocaeli İli Restaurantlarının Atık Yağ Potansiyeli.....	31
BÖLÜM 5. BİYODİZEL YAKIT ÖZELLİKLERİ.....	32
5.1. Kimyasal Yapı.....	32
5.2. Yanma Özellikleri.....	33
5.2.1. Setan sayısı.....	33
5.2.2. Parlama noktası.....	34
5.2.3. Yanma ısısı.....	34
5.3. Özgül Ağırlık	34
5.4. Viskozite	35
5.5. Düşük Sıcaklıktaki Akış Özellikleri.....	35
BÖLÜM 6. MATERYAL VE DENEYSEL METODLAR.....	37
6.1. Materyal.....	37
6.1.1. Araştırmada kullanılan atık bitkisel yağ, alkol ve katalizör.....	38
6.1.2. Araştırmada kullanılan cihazlar	39
6.2. Atık Bitkisel Yağlardan Biyodizel Üretim Metodu.....	45
BÖLÜM 7. DENEYSEL ELDELER.....	52
7.1. Dönüşüm Oranı.....	53
7.2. Asit Değeri	57
7.3. Kinematik Viskozite.....	61
7.4. Yoğunluk.....	65
7.5. Toplam Gliserin Miktarı.....	68
7.6. Serbest Gliserin Miktarı.....	72
BÖLÜM 8. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	76
KAYNAKLAR.....	76
EK-1 KOCAELİ İLİ BALIKÇI RESTAURANTLARINDAKİ ATIK YAĞ	
POTANSİYELİ	83
EK-2 KOCAELİ İLİ FAST FOOD ATIK YAĞ POTANSİYELİ.....	84

EK-3 KOCAELİ İLİ LOKANTALARI ATIK YAĞ POTANSİYELİ.....	85
EK-4 TÜRKİYE'DEKİ MOTORİN FİYATLARI.....	89
ÖZGEÇMİŞ.....	91



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1. Trigliserid.....	15
Şekil 3.2. Trilaurin.....	15
Şekil 3.3. Tipik Bir Yağ Asidinin Kimyasal Yapısı.....	15
Şekil 3.4. Stokiyometrik Transesterifikasyon Reaksiyonu.....	23
Şekil 4.1.1. SYA'ların Sabun Oluşturması.....	27
Şekil 4.1.2. SYA'ların Esterleştirilmesi.....	27
Şekil 4.2.1. Alkosit Anyonu ve Su Oluşumu.....	29
Şekil 4.2.2. Sabun Oluşum Reaksiyonu.....	30
Şekil 4.2.3. Ön İyileştirme Reaksiyonu.....	30
Şekil 6.1.2.1. Manyetik Karıştırıcılı Isıtıcı	39
Şekil 6.1.2.2. Sıcaklık Ölçüm Cihazı.....	40
Şekil 6.1.2.3. Kinematik Viskozitemetre.....	41
Şekil 6.1.2.4. Yoğunluk Ölçer.....	42
Şekil 6.1.2.5. Hassas Terazî.....	43
Şekil 6.1.2.6. Su Distilasyon Cihazı.....	44
Şekil 6.2.1. Reaksiyon Öncesi Deney Düzenegi.....	47
Şekil 6.2.2. Dinlendirme Kabındaki Faz Ayrışımı.....	50
Şekil 6.2.3. Esterin Su ile Yıkınması.....	51
Şekil 6.2.4. Yıkama Suyu ve Ester Faz Oluşumu.....	51
Şekil 7.1.1. %1 Asit Katalizör ile Molar Oran - % Dönüşüm Oranı Grafiği.....	53
Şekil 7.1.2. %3 Asit Katalizör ile Molar Oran - % Dönüşüm Oranı Grafiği.....	54
Şekil 7.1.3. %5 Asit Katalizör ile Molar Oran - % Dönüşüm Oranı Grafiği.....	54
Şekil 7.1.4. %10 Asit Katalizör ile Molar Oran - % Dönüşüm Oranı Grafiği.....	54
Şekil 7.1.5. %15 Asit Katalizör ile Molar Oran - % Dönüşüm Oranı Grafiği.....	55
Şekil 7.1.6. % Asit Katalizör ile Molar Oran - % Dönüşüm Oranı Grafiği.....	55
Şekil 7.1.7. Molar Oran ve Asit Katalizör Yüzdesi – Dönüşüm Oranı Grafiği.....	55
Şekil 7.2.1. %1 Asit Katalizör ile Molar Oran – Asit Değeri Değışimi.....	58
Şekil 7.2.2. %3 Asit Katalizör ile Molar Oran – Asit Değeri Değışimi.....	58
Şekil 7.2.3. %5 Asit Katalizör ile Molar Oran – Asit Değeri Değışimi.....	58
Şekil 7.2.4. %10 Asit Katalizör ile Molar Oran – Asit Değeri Değışimi.....	59
Şekil 7.2.5. %15 Asit Katalizör ile Molar Oran – Asit Değeri Değışimi.....	59
Şekil 7.2.6. Asit Katalizör ile Molar Oran – Asit Değeri Değışimi.....	59
Şekil 7.2.7. Molar Oran ve Asit Katalizör Yüzdesi – Asit Değeri Grafiği.....	60
Şekil 7.3.1. %1 Asit Katalizör ile Molar Oran – Kinematik Viskozite Değışimi.....	62
Şekil 7.3.2. %3 Asit Katalizör ile Molar Oran – Kinematik Viskozite Değışimi.....	62
Şekil 7.3.3. %5 Asit Katalizör ile Molar Oran – Kinematik Viskozite Değışimi.....	62
Şekil 7.3.4. %10 Asit Katalizör ile Molar Oran – Kinematik Viskozite Değışimi.....	63
Şekil 7.3.5. %15 Asit Katalizör ile Molar Oran – Kinematik Viskozite Değışimi.....	63
Şekil 7.3.6. % Asit Katalizör ile Molar Oran – Kinematik Viskozite Değışimi.....	63
Şekil 7.3.7. Molar Oran ve Asit Katalizör Yüzdesi – Kinematik Viskozite Grafiği.....	64
Şekil 7.4.1. %1 Asit Katalizör ile Molar Oran – Yoğunluk Değışimi.....	65
Şekil 7.4.2. %3 Asit Katalizör ile Molar Oran – Yoğunluk Değışimi.....	66
Şekil 7.4.3. %5 Asit Katalizör ile Molar Oran – Yoğunluk Değışimi.....	66

Şekil 7.4.4. %10 Asit Katalizör ile Molar Oran – Yoğunluk Değişimi.....	66
Şekil 7.4.5. %15 Asit Katalizör ile Molar Oran – Yoğunluk Değişimi.....	67
Şekil 7.4.6. % Asit Katalizör ile Molar Oran – Yoğunluk Değişimi.....	67
Şekil 7.4.7. Molar Oran ve Asit Katalizör Yüzdesi – Yoğunluk Grafiği.....	67
Şekil 7.5.1. %1 Asit Katalizör ile Molar Oran – Toplam Gliserin Değişimi.....	69
Şekil 7.5.2. %3 Asit Katalizör ile Molar Oran – Toplam Gliserin Değişimi.....	69
Şekil 7.5.3. %5 Asit Katalizör ile Molar Oran – Toplam Gliserin Değişimi.....	69
Şekil 7.5.4. %10 Asit Katalizör ile Molar Oran – Toplam Gliserin Değişimi.....	70
Şekil 7.5.5. %15 Asit Katalizör ile Molar Oran – Toplam Gliserin Değişimi.....	70
Şekil 7.5.6. % Asit Katalizör ile Molar Oran – Toplam Gliserin Değişimi.....	70
Şekil 7.5.7. Molar Oran ve Asit Katalizör Yüzdesi – Toplam Gliserin Grafiği.....	71
Şekil 7.6.1. %1 Asit Katalizör ile Molar Oran – Serbest Gliserin Değişimi.....	72
Şekil 7.6.2. %3 Asit Katalizör ile Molar Oran – Serbest Gliserin Değişimi.....	73
Şekil 7.6.3. %5 Asit Katalizör ile Molar Oran – Serbest Gliserin Değişimi.....	73
Şekil 7.6.4. %10 Asit Katalizör ile Molar Oran – Serbest Gliserin Değişimi.....	73
Şekil 7.6.5. %15 Asit Katalizör ile Molar Oran – Serbest Gliserin Değişimi.....	74
Şekil 7.6.6. % Asit Katalizör ile Molar Oran – Serbest Gliserin Değişimi.....	74
Şekil 7.6.7. Molar Oran ve Asit Katalizör Yüzdesi – Serbest Gliserin Grafiği.....	74



TABLolar DİZİNİ

Tablo 3.1. Doymuş Yağ Asitleri.....	16
Tablo 3.2. Doymamış Yağ Asitleri.....	16
Tablo 3.3. Çeşitli Yağlarda Doymuş ve Doymamış Yağ Asidi Düzeyleri.....	17
Tablo 3.4. Bitkisel Yağların Yağ Asidi Dağılımı	18
Tablo 3.5. Bazı Atık Yağların Yağ Asidi Dağılımı.....	18
Tablo 3.6. Dizel ve Bitkisel Yağların Özellikleri.....	20
Tablo 3.7. 1998-2002 Yılları Arasında Gerçekleşen Bitkisel Yağ İhracatı.....	24
Tablo 4.1.1. ABD Biyodizel Standartı	25
Tablo 4.1.2. Avrupa Biyodizel Standartı	26
Tablo 4.1.3. Bazı Alkollerin Özellikleri.....	28
Tablo 4.3.1. Kocaeli İli Restaurant Sayıları.....	31
Tablo 4.3.2. Kocaeli İli Atık Yağ Miktarları.....	31
Tablo 5.1.1. Kocaeli’de 2003 Yılı’nın En Düşük ve En Yüksek Sıcaklık Değerleri...36	
Tablo 6.1.1. Ön İyileştirme Serisinde Kullanılan Asit ve Alkol Oranları.....	38
Tablo 6.1.2.1. Manyetik Karıştırıcı Isıtıcıların Teknik Özellikleri.....	40
Tablo 6.1.2.2. Viskozitemetre Teknik Özellikleri.....	41
Tablo 6.1.2.3. Yoğunluk Ölçer Teknik Özellikleri.....	42
Tablo 6.1.2.4. Hassas Terazi Teknik Özellikleri.....	43
Tablo 6.1.2.5. Su Distilasyon Cihazı Teknik Özellikleri.....	44
Tablo 6.2.1. A.O.C.S Official Method Cd 3a-63’e Göre Asit Değeri Tablosu.....	48
Tablo 7.1. Ana Reaksiyon Öncesi Hammaddenin Asit Değerleri.....	52
Tablo 7.1.1. Molar Oran ve Asit Katalizör Serisinin Dönüşüm Oranları.....	57
Tablo 7.2.1. Molar Oran ve Asit Katalizör Serisinin Asit Değeri Değişimi.....	61
Tablo 7.3.1. Molar Oran ve Asit Katalizör Serisinin Kinematik Viskozite Değişimi64	
Tablo 7.4.1. Molar Oran ve Asit Katalizör Serisinin Yoğunluk Değişimi.....	68
Tablo 7.5.1. Molar Oran ve Asit Katalizör Serisinin Toplam Gliserin Değişimi.....	71
Tablo 7.6.1. Molar Oran ve Asit Katalizör Serisinin Serbest Gliserin Değişimi.....	75

BOLÜM 1. GİRİŞ

İçten yanmalı motorlarda temel yakıt olarak petrol ürünlerinin kullanılmasına rağmen, alternatif yakıtlar üzerinde yapılan araştırmalar bu motorların icat edilmesinden bu yana devam etmektedir. Özellikle 1970'lerdeki petrol krizinin sonucunda, alternatif yakıtlar üzerine yapılan araştırmalar yoğunlaşmıştır. Birçok araştırma bitkisel yağların dizel motorları için kısa süreli ve acil durumlarda kullanılabileceğini, fakat bu kullanımın çeşitli motor problemlerine sebep olacağını göstermiştir (Goering et al. 1982, Korus et al. 1982, Bagby et al. 1987, Karaosmanoğlu 1999). Bununla birlikte, bu yağların kimyasal bir reaksiyon (transesterifikasyon) ile esterlere dönüşümü bu problemleri azaltmakta yada tamamen ortadan kaldırmaktadır (Zhang et al. 1988, Perkins et al. 1991). Transesterifikasyon (alkoliz); yağın herhangi bir monohidrik alkolle bir katalizör eşliğinde reaksiyona girmesidir. Bu reaksiyon ile yağlardan ayrıştırılan gliserinin yerini alkol radikalleri almakta ve sonuçta ürünler arasında yağ asidi esterleri (biyodizel) ve gliserin bulunmaktadır. Bu reaksiyon bitkisel yağların viskozitesini aşağıya çekmekte, ısı değeri ve setan sayısında ise kayda değer bir değişikliğe neden olmamaktadır (Kusy 1982, Van Gerpen et al. 1997).

Alternatif yakıt arayışlarında ve üretiminde önemli noktalardan birisi; yakıtın kullanılacak sistemde artı masraflara neden olmamasıdır. Biyodizel yakıt özellikleri bakımından dizel yakıtına oldukça yakın değerler taşıdığından dolayı dizel motorlarında çok az yada hiçbir değişiklik yapılmadan kullanılabilir (Canakci et al. 1999). Biyodizelin yanma ürünleri incelendiğinde karbon monoksit (CO), hidrokarbon (HC) ve partikül miktarının (PM) dizel yakıtına kıyasla, daha az üretildiği fakat azot oksitlerde (NO_x) artma olduğu görülmektedir (Zhang et al. 1996, Monyem et al. 2001).

Tarımsal olarak üretilen yakıt ürünleri enerji için artan talepleri karşılamada güvenilir ve yenilenebilir kaynaklar sağlayabilirler. Bu tip yakıtlar, yabancı petrol kaynaklarına olan bağımlılığı azaltır, böylece petrolün uluslararası finans ve enerji güvenliğini arttırmaktadır (Graboski and McCormik 1998). Çevre dostu yeni ve yenilenebilir bir enerji kaynağı olan biyodizel, özellikle gelişmekte olan ülkeler için uygulama alanı en geniş olan enerji kaynağıdır. Ülkemiz coğrafi yapısı nedeniyle tarımsal üretimde miktar ve ürün çeşitliliği bakımından büyük bir potansiyele sahiptir.

Biyodizelin, yiyecek ürünü yağlardan üretiliyor olması maliyeti arttırmaktadır. Hammadde maliyetini azaltmak için kullanılmış kızartma yağları ve hayvansal yağlar biyodizel üretiminde hammadde olarak kullanılabilir. Türkiye’de gerek tarıma açık arazilerde sadece biyodizel hammaddesi olarak ekin ekimi gerekse atık yağların toplanarak biyodizel için kullanılması, yakıt maliyetini düşürecek dolayısı ile dizel yakıtına alternatif olarak rekabet edebilecek duruma gelebilecektir.

2003 yılında Türkiye’de 7.845.491 m³ motorin tüketilmiştir (Shell 2005 Raporu). 2003 ve 2004 yıllarında yapılan Kocaeli ili atık yağ miktarı araştırmasının sonuçlarına göre yılda 645.982,48 lt. yağ atılmaktadır. Bu rakam toplam dizel yakıtı tüketiminin % 8,23’ünü oluşturmaktadır. Şu anda yürütülmekte olan Marmara Bölgesi restaurant atık yağları miktarı sonuçları ile birlikte ülkemizde biyodizel üretimi için geleceğe yönelik hammadde hesaplamaları yapılabilir.

Ek 4’te 01.07.1998 tarihinden 06.04.2005 tarihine kadar motorine gelen fiyat değişiklikleri verilmiştir (Petrol Ofisi 2005 Raporu). Bu süreç içerisinde her ay motorinin litre fiyatlarında bir değişiklik olmuş ve neredeyse hiç indirim yapılmadan fiyatlarda sürekli bir artış görülmektedir. 01.07.98 tarihinde 0.096,268 YTL. iken 06.01.99 tarihinde 0.117,106 YTL.’ye çıkmış, 07.01.2000 tarihinde 0.357,684 YTL., 04.01.01 tarihinde 0.390,948 YTL., 03.01.02 tarihinde 0.820,246 YTL., 04.01.2003 tarihinde 1.198,166 YTL., 13.01.04 tarihinde 1.190,419 YTL., 06.04.05 tarihinde ise 1.719,560 YTL.’ye çıkmıştır. Türkiye’nin petrole ve dolayısı ile dışa bağımlılığından dolayı büyük rakamlar bütçemizden çıkmaktadır.

Bu çalışmada, hammadde olarak restaurant atık yağlarından, baz katalizör kullanılan transesterifikasyon yöntemi ile metil esterler elde edilmiştir. Her biri farklı asit katalizör ve molar alkol oranı ile ön iyileştirmeler gerçekleştirilerek üretilen metil ester örnekleri, yakıt standartlarını taşıyıp taşımadığını tespit etmek için asit değerleri, yoğunlukları, kinematik viskoziteleri, toplam ve serbest gliserin değerleri ölçülmüş, biyodizel standartları ile karşılaştırılmıştır.



BÖLÜM 2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Dizel motorunun icadından sonra ve özellikle 1970'lerdeki petrol krizleri sonrasında onlarca çeşit bitkisel yağ, hayvansal yağ ve atık kızartma yağları ile biyodizel çalışmaları yürütülmüştür. Aşağıda, yapılan çeşitli çalışmalardan bazıları verilmiştir. Özellikle atık yağlar ile yapılan biyodizel çalışmaları, yaptığımız çalışmalarımızda temel oluşturmaktadır.

Formo (1954), bitkisel yağların metil alkol transesterifikasyonunda katalizör olarak aynı miktarda asit ve baz katalizör kullandığında reaksiyon baz katalizör için 4000 kat daha hızlı gerçekleşmiştir.

Nye et al. (1983), kullanılmış kızartma yağından ester yakıtları ürettikleri reaksiyonlarda asit ve baz katalizörleri karşılaştırmışlardır. 25°C'deki en yüksek ester dönüşümü asit katalizör kullanımıyla %81 ile 1-bütül ester olmuştur. Metil ester baz katalizör ile %74, etil ester ise asit katalizör ile %72 dönüşüm oranıyla elde edilmiştir.

Işığgür ve arkadaşları (1994), Türkiye'de yetiştirilen safran yağından metil ester ürettikleri çalışmalarında, KOH ve NaOH'ı değişik yüzdelerde kullanmışlardır. Çalışmalarının sonucunda transesterifikasyon için katalizör olarak KOH'ın NaOH'a göre daha üstün olduğu ifade edilmiş ve %1 KOH'ın en uygun oran olduğu belirtilmiştir.

Ahn et al. (1995), NaOH, KOH ve CH₃ONa'yı karşılaştırdıkları çalışmalarında, CH₃ONa, başlıca sodyum tuzları olmak üzere atık olarak iyileştirilmesi gereken yan ürünlerin oluşmasına neden olmuştur. Ayrıca, bu katalizör için yüksek kaliteli yağ gerekli olduğu, KOH kullanılan reaksiyonun sonunda, karışım fosforik asit ile

saflaştırılabileceği ve bunun da gübre olarak kullanılabilen potasyum fosfat oluşturduğu ve bunun KOH için ekstra bir avantaj olduğu ifade edilmiştir.

Krawczyk (1996), biyodizel maliyeti ile ilgili olarak, hammadde maliyeti ve transesterifikasyon işleminin maliyeti olmak üzere, iki husus olduğunu ve hammaddenin toplam maliyetin %60-75'ini oluşturduğunu belirtmiştir. Koncar (1996), ise biyodizel maliyeti açısından ester dönüşümünün %99,7'nin altına düşmemesi gerektiğini ifade etmiştir.

Wu et al. (1998), enzim katalizör kullandıkları transesterifikasyon reaksiyonlarıyla sığır iç yağından izo-propil ester ve sığır iç yağı ile restaurant atık yağından etil ester üreterek soğuk akış özelliklerini test etmişlerdir. Ester yakıtları dizel yakıtıyla hacimsel olarak %20 ve %80 oranlarında karıştırılmış ve motor performansları değerlendirilmiştir. Sığır iç yağı izo-propil esteri ($T_{co}=10,6^{\circ}C$) etil esterinden ($T_{co}=17,8^{\circ}C$) daha iyi soğuk akış özellikleri göstermiştir. İzo-propil ester-dizel yakıt karışımları dizel yakıtına benzer fiziksel özellikler ve soğuk akış özellikleri göstermiştir.

Canakci M. and Van Gerpen, J. (1999), proses değişkenlerinin (molar alkol oranı, reaksiyon sıcaklığı, katalizör miktarı, reaksiyon zamanı, su içeriği ve serbest yağ asitleri) asit katalizör kullanılan esterleme işlemindeki etkilerini incelemişlerdir. Canakci ve Van Gerpen molar oranın etkisini araştırmak için beş farklı molar oran 3,3:1, 3,9:1, 6:1 ve 30:1 seçmişlerdir. Her reaksiyon $60^{\circ}C$ 'de %3'lük sülfirik asit katalizör ile 48 saat süreyle gerçekleşmiştir. Molar oran arttıkça, metil ester dönüşümünün arttığı (30:1'lik molar oranda ester dönüşümü %98,4'e ulaşmıştır), özgül ağırlığının ise azaldığı gözlemlenmiştir. Bunun da muhtemelen trigliseridlerin azalışından kaynaklandığını belirtmektedirler.

Reaksiyon sıcaklığının etkisini araştıran Canakci M. (2001) üç farklı reaksiyon sıcaklığı $25^{\circ}C$, $45^{\circ}C$, $60^{\circ}C$ seçmiştir. En yüksek reaksiyon sıcaklığı olarak $60^{\circ}C$ seçilmiş, çünkü bu değer metanolün $65^{\circ}C$ 'lik kaynama noktasına yakındır. Her bir reaksiyon, %3'lük sülfirik asit ve 6:1'lik metanol-yağ molar oranı ile 48 saat süreyle

gerçekleştirilmiştir. Ester oluşumu ve metil esterin özgül ağırlığındaki değişiklikler artan reaksiyon sıcaklığı ile neredeyse doğrusal olarak artmıştır. Ester dönüşümü sırasıyla 25°C'de %8,3, 45°C'de %57,2 ve 60°C'de %87 olmuştur. Ayrıca esterin özgül ağırlığı artan reaksiyon sıcaklığı ile azalmıştır.

Katalizör miktarının etkisi araştırıldığında, üç farklı katalizör miktarı; %1, %3 ve %5'lik sülfürik asit oranı seçilmiştir. Bu yüzdeler, reaksiyon için sağlanan yağın ağırlık oranıdır. Her durum için reaksiyon 60°C'de ve 6:1'lik molar oran ile 48 saat süre ile devam etmiştir. Canakci katalizör miktarı arttıkça ester dönüşümünün de (%1 için %72,7 ester dönüşümü, %5 için %95 ester dönüşümü) arttığını belirtmiştir. Ayrıca esterin özgül ağırlığı, artan katalizör miktarı ile azalmıştır.

Canakci M. (2001) reaksiyon süresinin etkisini araştırmak için iki farklı süre 48 ve 96 saatlik reaksiyon süresi belirlemiştir. Her bir durum için reaksiyon, %3 sülfürik asit katalizör, 6:1 molar oran ve 60°C'de gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon süresi 48 saatten 96 saate arttırıldığında ester dönüşümü %87,8'den %95,1'e yükselmiştir. Asit katalizör kullanılarak yüksek dönüşüm oranları için uzun sürelerin gerekli olduğu görülmüştür. Süre arttığında esterin özgül ağırlığı da bir miktar düşmüştür.

Yine aynı çalışmada alkol türünün etkisi araştırılmış, 2-propanol, 1-bütanol, etanol ve metanolü %3'lük sülfürik asit katalizör ve 6:1 molar oranı ile 48 saat test periyodu için reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sıcaklıkları alkollerin kaynama sıcaklıklarının birkaç derece altında seçilmiştir. En yüksek ester dönüşümü etanol ile %95,8 , 2-propanol %92,9 estere, 1-bütanol % 92,1 estere ve metanol ise %87,8 oranında estere dönüşmüştür. Metil estere oranla daha uzun zincirli alkoller için daha yüksek dönüşüm oranlarının bulunmasını Canakci, M. muhtemelen daha yüksek kaynama noktalarının izin verdiği daha yüksek reaksiyon sıcaklıklarından kaynaklandığını belirtmektedir.

Suyun ester dönüşümüne etkisini araştıran Canakci, M. (2001), farklı miktarlarda damıtılmış suyu bitkisel yağa eklemiştir. Test süresi 96 saat, %3'lük asit katalizör, 60°C ve 6:1'lik molar oran %0,1 küçük bir su ilavesi (bitkisel yağın ağırlığı bazında)

ester dönüşümünü azaltmıştır. Bitkisel yağa daha fazla su eklendiğinde, oluşan metil ester oranı önemli derecede azalmıştır. Çalışmalarda, aynı reaksiyon şartlarında susuz ester dönüşümü %95,1 iken, %0,5'lik su ilavesi ester dönüşümünü yalnızca %5,6 azalttığı belirtilirken bu çalışmada yağda %0,5'ten fazla suyun ester dönüşümünü %90'ın altına düşüreceğini göstermiştir.

Serbest yağ asitlerinin etkisinin araştırıldığı deneylerde Canakci, M. (2001), %5, %10, %20 ve %33 serbest yağ asidi seviyeleri elde etmek için soya yağına farklı miktarlarda palmitik asit eklemiştir. Kolayca elde edildiğinden ve bağıl olarak ucuz olduğundan, serbest yağ asitlerinin (SYA) temsilcisi olarak palmitik asit seçilmiştir. Aynı zamanda ölü hayvanlardan işlenen iç yağında bulunan başlıca yağ asitlerinden biridir. Test şartları; 96 saatlik test süresi, %3 sülfürik asit katalizör, 60°C ve 6:1 molar orandır. SYA seviyesi %5'in üzerindeyken soya yağının metil estere dönüşüm oranı %90'ın altına düştüğü belirtilmiştir. Bir baz katalizörün (KOH) SYA'ya toleransını ölçmek için bir girişimde bulunulmuş fakat %5'lik palmitik asit ilavesi, gliserinin metil esterden ayrışmasını engelleyen katı bir sabun karışımı ürettiği belirtilmiştir. Yağda palmitik asit ilave edildiğinde, palmitik asit ve metanol tarafından su üretilmektedir. Daha önce belirtildiği gibi su, ester oluşumunu önemli derecede engeller. Asit ilavesinin her bir durumu için, asit tarafından üretilen su miktarı hesaplanmış ve su ilave testi ile karşılaştırılmıştır. Sonuçlar, baz katalizör kullanılan bir transesterifikasyonun suya karşı daha toleranslı olduğunu göstermektedir.

Canakci M. and Van Gerpen, J. (2001) bu çalışmalarında, reaksiyonu tamamlamak için bir baz katalizör ile ester elde etmeden önce, bu yiyecek hammaddelerinin serbest yağ asidi içeriğini azaltmak amacıyla, serbest yağ asitlerini (SYA) bir asit katalizör kullanılarak estere dönüştüren bir iyileştirme adımını tanımlamaktadırlar. İlk işlem, palmitik asit kullanılarak hazırlanan %20 ve %40 SYA içeren sentetik karışımlar ile gerçekleştirilmiştir. Molar alkol oranı, alkol türü, asit katalizör miktarı, reaksiyon zamanı ve serbest yağ asidi seviyesi gibi işlem parametreleri, SYA'ları kullanılabilir esterlere dönüştürmek için en iyi strateji araştırılmıştır.

Canakci M. (2001) çalışmasında, yüksek oranda SYA seviyesine sahip yiyecek hammaddelerinin asit seviyelerinin 2 adımdan oluşan iyileştirme reaksiyonu ile %1'in altına düşebileceğini göstermiştir. Katalizör miktarının ve reaksiyon zamanının sentetik karışımın asit değeri üzerindeki etkisini araştıran Canakci, %20 ve %40 palmitik asit içeren bitkisel yağlar elde etmiş ve dört farklı sülfürik asit miktarı (SYA'ların %0, %5, %15 ve %25'i) seçmiştir. Reaksiyon başladıktan 1, 15, 30 ve 60 dakika sonra numuneler alınmış ve asit değerleri ölçülmüştür. Molar oran 9:1 seçilmiştir. Yağlara palmitik asit ilavesinden sonra asit değerleri 41,33 olarak belirlenmiştir. Sıfır katalizör ile reaksiyonun 1. dakikasında asit değeri 38,19'a, 15. dakikada 37,07'ye, 30. dakikada 35,73'e ve 60. dakikada 33,38'e inmiş ama bu değerler istenilen değerleri tutmamıştır. %5 katalizör miktarı ile 1. dakikada 13,66'ya, 15. dakikada 5,80'e, 30. dakikada 3,83'e, 60. dakikada 1,77'ye düşmüş fakat yine istenilen değerlere düşülememiştir. %15 katalizör miktarı ile 1. dakikada 13,44, 15. dakikada 2,86, 30. dakikada 1,15 ve 60. dakikada 0,67 değeri elde edilmiştir bu değer sınırlar içersine girmektedir. %25 katalizör ise 30. ve 60. dakikalarda 0,92 ve 0,54 asit değerlerine ulaşmıştır. Benzer uygulama %40 SYA'ya sahip yağ için denenmiş ve istenilen sonuçlara ulaşlamamıştır.

Canakci M. (2001), alkol türünün etkisini araştırdığında, metanol için kullanılan şartları etanol için de test etmiştir. Etanol – SYA molar oranı 9:1 ve sülfürik asit miktarı %5, 15 ve 25 olarak seçilmiştir. Reaksiyon sonrasında %20 SYA durumu için minimum asit değeri 1 saat sonra %25 H₂SO₄ için 3,00 mgKOH/g olarak ölçülmüştür. Alkoller karşılaştırıldığında aynı durum için etanolün yüksek reaksiyon sıcaklığı ve yağın, ester içersindeki yüksek çözünürlüğü daha hızlı reaksiyon oranını gerçekleştirmiştir. Ayrıca Canakci, etanol ile yapılan testlerden alınan numunelerin buzdolabında donma görülmediğini, metanol ile yapılan deneylerden alınan numunelerde görüldüğünü belirtmektedir. İki adımlı iyileştirme süreci incelendiğinde, ilk reaksiyonda %20 seviyesindeki asit değeri 2,87 mgKOH/g'ye düşmüş ve ikinci adımda en küçük molar oran kullanılsa dahi 2 mgKOH/g'nin altına düştüğünü belirten Canakci, bu yaklaşımın hedefler için yeterince sağlam bir yöntem olduğunu görmüştür.

Canakci M. (2001) asit değerinin, baz katalizör kullanılan transesterifikasyon reaksiyonu üzerine etkisini araştırmak için, yüksek SYA'lı yağın asit değeri 2 mgKOH/g'ın altına düştükten sonra reaksiyon baz katalizör kullanılan transesterifikasyon ile devam etmiştir.

John W. et al. (2003), petrol bazlı yakıtlar ile hayvansal yağların ve karışımlarının henüz yayımlanmamış akış özelliklerinden başlayarak, atık hayvansal yağlara dayalı biyodizel yakıtlarının gelişmesine yardımcı olma ihtiyacını duymuşlardır. Sığır yağı, domuz eti yağı, kümes hayvanları yağı ve sarı içyağı özkütleleri ve viskoziteleri, yakıtın yerini alabilmeleri ve yakıt katkısı olarak potansiyel kullanımını inceleme için deneysel çalışmalar yapmışlardır. Deneylede, bahsedilen tüm yağlar 40^uC'de katı durumda iken 40-48^uC aralığında erimeler görülmüş ve 50^uC'de hemen hemen hepsi sıvı duruma geçmiştir. 40^uC'de yoğunluk sıralaması yapıldığında, en yüksek kümes hayvanları yağı (0,910 g/ml) daha sonra 2 nolu dizel yakıtı (0,905 g/ml), daha sonra beyaz iç yağı (0,903 g/ml) ve en düşük olanı da sarı iç yağı (0,895 g/ml) olarak sıralanmaktadır. 70^uC'de tüm yağlar aynı yoğunlukta birleşmektedir.

John W. et al. (2003), incelenen yağların ve iç yağlarının (sığır yağı, beyaz domuz eti yağı, kümes hayvanları yağı ve sarı iç yağı) yağlı asit bileşiklerini incelediğinde bütün yağlarda baskın bileşenin oleik asit (C18:1) olduğunu belirtmektedir. Bu yağlı asit miktarı bütün yağlarda %41-43 civarındadır. Önemli değişim doymuş stearik asitte (C18:0) ve doymamış linoleik asit bölümlerinde olmaktadır. Doymuşluk, potansiyel yakıtların akış özelliklerini, özkütlelerini, viskozitelerini etkilediği için bu değişim önemli görülmektedir. Çalışmalar, bu yağ ürünlerinin ısıtılması ile sadece o yakıtın viskozitesinin azalmadığını aynı zamanda yağlı asit bileşiklerinin de birbirleriyle makul bir ayrışım ile viskozitelerinin geliştirildiğini göstermektedir. Bu, erime sıcaklığının üstündeki bir ısıtmayı ve daha düşük sıcaklıklarda görülen değişmeleri azaltmasını önermektedir. Buna ek olarak, 2 nolu dizel yakıtı ile bu yağların karışımları saf yakıtlara çok benzer akış özellikleri göstermiştir.

Tomasevic and Marinkovic (2003), ısıtılmış ve rafine edilmiş ayçiçek yağı ile kullanılmış kızartma yağlarından metil ester ürettikleri çalışmalarında, yağ kalitesi, molar alkol oranları ve farklı katalizör türleri ile yüzdelerinin ester dönüşüm oranı ve

özellikleri üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Tüm reaksiyonlar 25°C'de 30 dakika süreyle gerçekleştirilmiştir. Alkol oranının etkisini görebilmek için, %1 KOH kullanılan reaksiyonlarda, 4,5:1, 6:1, 9:1 molar oranlar kullanılmıştır. Saf ayçiçek yağı için 4,5:1'lik oran dahi tatmin edici sonuçlar vermiş; fakat kullanılmış kızartma yağından metil ester üretebilmek için bu oranın uygun olmadığı ifade edilmiştir. 6:1 molar oran ile de kabul edilebilir sonuçlar alınmış, 9:1'lik oranın ester dönüşümü ve kalitesi üzerinde, 6:1'lik orana göre, önemli bir artış sağlamadığı ifade edilmiştir. Molar oranın, üretilen metil esterlerin asit, peroksit, sabunlaşma ve iodin değerleri üzerinde etkisi olmamıştır. Esterlerin bu özellikleri, reaksiyonda kullanılan yağın türüne (rafine, ham, kullanılmış kızartma yağı) bağlıdır. Ayrıca transesterifikasyon reaksiyonu, elde edilen esterlerin yağ asidi yapısındaki değişiklikleri etkilemediği belirtilmiştir.

Yapılan bu çalışmada, katalizör türünün ve yüzdesinin etkilerini görebilmek için ise 6:1 molar oran kullanılan reaksiyonlarda %0,5-1-1,5 NaOH ve KOH kullanılmıştır. Rafine yağ için %1'lik NaOH ve KOH katalizörlerinin her ikisi de olumlu sonuçlar vermişlerdir. Bununla birlikte, kullanılmış kızartma yağının transesterifikasyonunda kullanılan katalizör türünün önemli bir etkisi olduğu görülmüştür. %1 KOH en iyi ester dönüşümleri ve viskozitelerini vermiştir. Aynı zamanda, artan katalizör miktarının bir sonucu olarak ortaya çıkan sabun oluşumundan da kaçınılmıştır. 6:1'lik oran ve %1 KOH miktarından daha fazla oranda alkol ve katalizör kullanılması, ester dönüşümü ve kalitesine ekstra bir katkı sağlamamıştır. Kullanılmış kızartma yağının kalitesinin, eğer optimum reaksiyon şartları kullanılırsa, üretilen metil esterlerin kalitesi üzerinde temel bir etkisi olmadığı görülmüştür. Örneğin; asit değerleri 3,92 mgKOH/g ve 4,91 mgKOH/g olan kullanılmış kızartma yağlarından metil ester dönüşümleri ve elde edilen esterlerin özelliklerinin birbirlerine oldukça yakın olduğu belirtilmiştir.

Wang (2003), soya yağı ve atık yağdan izo-propil ester üretmiş ve bu esterlerin dizel motordaki performansını araştırmıştır. Çalışmasında, 6:1, 10:1 ve 20:1 molar oranlarında izo-propanol, katalizör olarak ise farklı miktarlarda metal sodyum kullanılmıştır. Tüm reaksiyonlar 70-86°C'de sekiz saat devam etmiştir. Gliserin-biyodizel ayrışması gerçekleşmemiş ve ayrışma işlemini kolaylaştırmak için ılık su

(60 °C) ilave edilmesi gerekmiştir. Potasyum izo-propoksit de sodyum izo-propoksit gibi bir metal alkosit olmasına rağmen transesterifikasyon işleminde farklı bir reaksiyon oranına ve reaktiviteye sahip olduğu belirtilmiştir. Yakıt kalitesinde ester üretmek için kullanılan potasyum metali miktarı %1,34'dü. 20:1 molar izo-propanol oranı ve %1 metalik sodyum, yakıt kalitesinde biyodizel kullanmak için yeterli bulunmuştur. Palmitik asitten (C 16:0) üretilen izo-propil esterinin donma noktası 13 °C iken metil esterinki 28 °C, stearik asitten (C 18:0) üretilen izo-propil esterinin donma noktası 39,1 °C iken metil esterinki 28°C idi. İzo-propil esterinin soğuk akış özellikleri iyi olmasına rağmen, izo-propil alkolün molekül ağırlığı (60,09) metil alkolden (32,04) daha fazla olduğundan kütle bazda daha fazla izo-propil alkol gerekmekte, ayrıca bu durum bir mol trigliserid için daha fazla alkol gereksinimi ile birleşince izo-propil ester üretiminin maliyeti artmaktadır. Atık yağın %8,2 olan SYA içeriği 20:1 metanol ve %5 H₂SO₄ kullanılan ön iyileştirme reaksiyonuyla %0,86'ya düşürülmüştür. Transesterifikasyonda 20:1 metanol ve %1,34 potasyum kullanılmıştır. Ön iyileştirme reaksiyonunda alkol olarak izo-propanol ve etanol kullanıldığında, bu alkoller metanol kadar reaktif olmadığından, SYA içeriği baz katalizör kullanabilmek için gerekli olan %1 seviyesine düşürülemez.

Daniel P. Geller and John W. Goodrum (2004) çalışmalarında, doymamışlık oranı farklı yağ asidi metil esterlerinin değişik zincir uzunluklarına bağlı olarak yağlayıcılığı hakkında karşılaştırmalar yapmış, metil ricinoleate (C18:1 OH), metil eicosenate (C20:1), metil oleate (C18:1), metil erucate (C22:1) çeşitlerini kullanmış ve testler sonucunda kayda degecek sadece, metil ricinoleate ve metil eicosenate yağlamada belirli bir seviyede artırma gösterdiğini belirtmiştir. Ayrıca genel çalışmalar sonunda yağlamanın artışı sağlamak için doymamışlık seviyesini arttırmak gerektiği belirtilmiş ve çalışmaların bir bölümünde ise Castor marka yağlama yağı ile bu yazıda belirtilen 4 metil ester karıştırılarak yağlama miktarları karşılaştırılmıştır. Yağlamada en iyi performansı metil linoleate, en kötü performansı da metil stearate vermiştir. Doymamışlık yükseldiği zaman yağlamanın yükseldiği gözlemlenmiştir. Burada ileri sürülen analiz sonuçlarına göre üzerinde çalışılan hidroksillenmiş ricinoleic asit, hidroksillenmemiş oleic asitten daha iyi yağlama yapmış ve daha iyi sonuç verdiği anlaşılmıştır.

Furuta S. et al. (2004), katı katalizörler ile ilgili bir çalışmaları sonucu, katı asit katalizörlerin, katı baz katalizörlere nazaran çok daha az olduğunu sunmakta ve süperasit olarak adlandırılan bu katı asit katalizörlerin, serbest yağ asitlerini (SYA) esterlere dönüştürmesinin yanında bitkisel yağların transesterifikasyonunda da etkili olduğunu belirtmektedirler. Bu çalışmada, süperasit katalizörleri grubuna giren sülfatlı zirkonya alüminyum oksit (SO_4/ZrO_2)(SZA), tungste edilmiş zirkonya (WO_3/ZrO_2)(WZA) ve sülfatlı kalay oksit (SO_4/SnO_2)(STO)'lerden bahsedilmektedir. Furuta ve arkadaşları, bu süperasitlerin esterifikasyon reaksiyonlarının yanında, metanol kullanılarak soya yağı ile transesterifikasyon reaksiyonundaki etkilerini araştırmayı hedeflemişlerdir. Bahsedilen süperasitlerin nasıl elde edildikleri, WZA, SZA ve STO'nun 175°C 'de sırasıyla %94, %99 ve %100'lük bir esterleşme yüzdesi olduğunu, 200°C ise hepsinin %100'lük bir esterleştirme gösterdiği belirtilmiştir. STO, SZA ve WZA süperasitleri metanol kullanılarak soya yağı ile transesterifikasyon reaksiyonuna sokulmuş, 20 saat ve 200°C - 300°C arasında reaksiyon sıcaklığı ile %90'ın altına düşmeyen dönüşüm oranı elde edildiği, reaksiyon süresi 100 saate kadar devam ettirildiğinde dönüşümün %90'lar civarında olduğu ve çok az miktarlarda yan ürün çıktığı belirtilmiştir. Bu çalışmalar sonucunda bahsi geçen süperasit katı katalizörlerin esterifikasyon kadar transesterifikasyon için de biyodizel yakıtı üretiminde geleceği parlak bir katalizör olduğu kanısına varılmıştır.

Usta N. (2004), daha önce denenmemiş tütün tohumu yağının (TTY) elde edilmesi ve tütün tohumu yağı metil esterinin (TTYME) dizel motorunda denenmesi çalışmalarını yürütmüştür. TTY'nin, yenilemez bir bitkisel yağ ve tütün üretiminden sonra yapraktan geriye kalan tohumlardan elde edilen bir yağ olmasından dolayı ilgi çekici bir özelliği vardır. Bu çalışmada, dünya çapında potansiyel tütün tohumu üretimi, tütün tohumundan yağ elde etme yöntemini ve biyodizel ürünü için esterleştirme işlemi sunulmaktadır. Çalışmaların esinlenme kaynağı, yenilebilir bitkisel yağların dizel yakıtından daha pahalı olması ve bu yüzden işe yaramaz ve yenilemez bitkisel yağların kullanılmasıdır. Usta çalışmalarına başlamadan önce, TTY hazır olarak satılmadığı için bir düzenekle TTY elde etmiş daha sonra kimyasal reaksiyon sonucunda TTYME elde edilmiştir. TTYME herhangi bir bitkisel yağın transesterifikasyon reaksiyonuna benzer bir şekilde üretilmiş daha sonra motor

testleri ve emisyon deneylerine geçilmiştir. Çalışmalar sonunda, yağın %86'sı transesterifikasyon işlemi kullanılarak biyodizele dönüştürülmüş ve dönüşüm oranının artırılması çalışmaları devam etmektedir. TTYME'nin viskozitesi 2 nolu dizel yakıtına çok yakın değerlere indiği görülmüştür.

Raheman H. and Phadatare A.G. (2004), çalışmalarında, soya yağı, ayçiçek yağı, safran yağı ve kolza yağı ve karanja yağının yakıt özelliklerinin sonuçlarını sunmaktadır. Karanja yağının, yağ asidi dağılımında genelde ağırlığı olan oleik asit %44,5-71,3 arasındadır. Çalışmalar sonunda, reaksiyon sonrası 1000 ml karanja yağından 750 ml KME elde edilmektedir. Karanja yağının özgül ağırlığı 0,912, kinematik viskozitesi 27,84 iken esterleşmeden sonra B100'ün özgül ağırlığı 0,876'ya, kinematik viskozitesi de 9,60'a düşmekte, karışım miktarı azaldıkça (B80, B60, B40, B20) değerler daha da düşmektedir.

Usta N. ve arkadaşları (2005), çalışmalarında metanol, sülfirik asit and sodyum hidroksit ile iki aşamadan oluşan reaksiyonla fındık ve atık ayçiçek yağı karışımlarından biyodizel üretimi ve özelliklerini açıklamaktadır. Çeşitli miktarlarda asit ve baz katalistler ile farklı sıcaklıklarda reaksiyonlar gerçekleştirilerek en uygun metil ester elde edilmeye çalışılmıştır. Metil esterlerin özellikleri incelendiğinde, biyodizelin dinamik viskozitesi 15⁰C'de 57mPa.s iken sıcaklık 45⁰C'ye kadar arttırıldığında 21mPa.s civarına düşmüştür. Biyodizel miktarının, karışımın kinematik viskozitesine etkisini inceleyen Usta ve arkadaşları, biyodizel katkısının olmadığı yakıtın kinematik viskozitesi en düşük değeri gösterirken biyodizel yüzdesi arttırıldığında viskozitenin de arttığını belirtmişlerdir. %100 biyodizel miktarında ise değer 25,5 mm²/s civarında bulunmuştur.

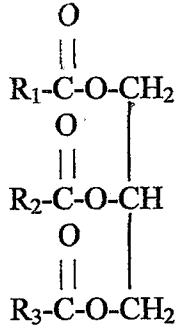
Yukarıda özetlenen literatür çalışmalarından da görüldüğü gibi ülkemizde henüz restaurant atık yağları üzerinde biyodizel üretimi için ayrıntılı bir çalışma yapılmadığı görülmektedir. Bu tez çalışmasında hem literatürdeki bu eksikliği tamamlamak hem de restaurant atık yağlarından biyodizel kalitesinde yakıt üretmek hedef alınmıştır.

BÖLÜM 3. BİTKİSEL YAĞLARIN KİMYASAL BİLEŞİMLERİ, YAKIT ÖZELLİKLERİ

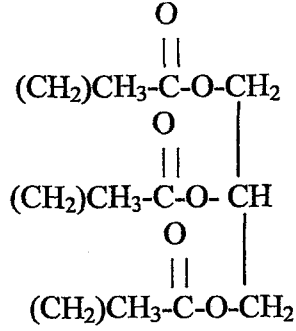
3.1. Bitkisel Yağların Kimyasal Bileşimi

Bitkisel ve hayvansal yağların temel kimyasal yapısı trigliseridlerdir. Bitkisel yağlar %90-98 oranında trigliseridlerden ve az miktarda di- ve monogliseritlerden meydana gelmektedir (Karaosmanoğlu 2001). Şekil 3.1.'de trigliserid molekülünün kimyasal yapısı, Şekil 3.2.'de ise buna bir örnek görülmektedir. Şekil 3.1.'deki R_1 , R_2 , R_3 ; trigliseridin yağ asitlerinin hidrokarbon zincirini gösterir. Serbest durumda iken yağ asitleri Şekil 3.3.'te gösterilen konfigürasyona sahiptir. Şekil 3.3.'teki R, 10'dan fazla karbon atomundan oluşan hidrokarbon zinciridir.

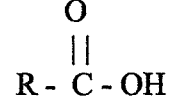
Asitler doymuş yada doymamış olabilirler. Doymuş bir hayvansal yağa kimyasal olarak hidrojen eklenemez. Doymamış bir hayvansal yağa her bir doymamışlık derecesi için hidrojen eklenebilir. Bu şöyle açıklanabilir; yağ asidi başına her çift bağ için bir hidrojen molekülü eklenebilir. Örneğin, stearik asit 70°C 'de, oleik asit ise 16°C 'de erir. Tek fark oleik asidin yapısında tek çift bağın bulunmasıdır. Donma noktası için kimyasal yapı çok önemlidir. Diğer yandan, asitlerin kaynama noktası karbon zincirinin uzunluğuna bağlıdır, fakat neredeyse yağ asidinin doymamışlık derecesinden bağımsızdır. Kimyasal yapının erime ve kaynama noktaları üzerindeki etkisiyle ilgili bu gözlemler aynı zamanda yağ asitlerinin esterlerine de uygulanabilir (Graboski and McCormick 1998).



Şekil 3.1. Trigliserid



Şekil 3.2. Trilaurin



Şekil 3.3. Tipik Bir Yağ Asidinin Kimyasal Yapısı

Yağ asitleri; karbon zincir uzunlukları ve çift bağların sayısı (doymamışlık) bakımından farklılıklar göstermektedirler. Yağ asitleri iki rakamla gösterilirler. Birincisi yağ asidi zincirindeki karbon atomunun sayısını, ikincisi ise çift bağların sayısını gösterir. Örneğin; C18:2 (linoleik asit) için yağ asidinin 18 karbon atomundan oluştuğu ve 2 adet çift bağa sahip olduğu anlatılmaktadır. Trigliseritlerin ve ondan türetilen biyodizelin özellikleri, trigliserid molekülünde bulunan her bir yağ asidinin miktarına bağlıdır. Her trigliseridde, farklı yağ asitleri farklı miktarlarda bulunmaktadır. Bu farklılık yakıt özelliklerini büyük ölçüde etkilemektedir. Örneğin, yağ asidinin zincir uzunluğu arttıkça setan sayısı artarken, doymamışlık derecesi arttıkça setan sayısı azalmaktadır.

3.1.1 Yağ asitleri

Yağ asitleri, hidrokarbon zincirdeki bağlara göre doymuş veya doymamış yağ asitleri olmak üzere iki grupta incelenebilir. Doymamış bağların sayısı bir veya daha fazla olabilir ve doymamış yağ asitleri doymuş hale getirilebilir. Doymamış yağ asitleri kolaylıkla okside olabilirler. Özellikle çift bağın sayısının artması oksidasyonu kolaylaştırmaktadır. Metaller, ısı, ışık vb. oksidasyonu hızlandırmaktadır (Fidancı U.R. 2005).

Yağ asitlerindeki karbon sayısı 2-34 arasında değişmektedir. Yağ asidi molekülünde karbon sayısı 6'dan az ise "kısa", 6-10 arasında ise "orta" ve 12 ila daha fazla ise "uzun zincirli" yağ asidi olarak tekrar bir alt gruplandırma oluşturulabilir. Yağ asitleri doğal sıvı ve katı yağlar içerisinde esterler halinde bulunurlar. Ancak plazmada transport şekli olan serbest yağ asidi olarak esterleşmemiş halde bulunmaktadır. Hayvansal ve bitkisel yağlarda en çok bulunan başlıca doymuş ve doymamış yağ asitleri Tablo 3.1. ve 3.2.'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Doymuş Yağ Asitleri (Fidancı U.R. 2005)

Asetik Asit	$C_2H_4O_2$	$CH_3 COOH$
Propiyonik Asit	$C_3H_6O_2$	$CH_3 CH_2 COOH$
Bütirik Asit	$C_4H_8O_2$	$CH_3 (CH_2)_2 COOH$
Kaproik Asit	$C_6H_{12}O_2$	$CH_3 (CH_2)_4 COOH$
Kaprilik Asit	$C_8H_{16}O_2$	$CH_3 (CH_2)_6 COOH$
Kaprik Asit	$C_{10}H_{20}O_2$	$CH_3 (CH_2)_8 COOH$
Laurik Asit	$C_{12}H_{24}O_2$	$CH_3 (CH_2)_{10} COOH$
Miristik Asit	$C_{14}H_{28}O_2$	$CH_3 (CH_2)_{12} COOH$
Palmitik Asit	$C_{16}H_{32}O_2$	$CH_3 (CH_2)_{14} COOH$
Stearik Asit	$C_{18}H_{36}O_2$	$CH_3 (CH_2)_{16} COOH$
Araşidik Asit	$C_{20}H_{40}O_2$	$CH_3 (CH_2)_{18} COOH$
Behenik Asit	$C_{22}H_{44}O_2$	$CH_3 (CH_2)_{20} COOH$
Lignoserik Asit	$C_{24}H_{48}O_2$	$CH_3 (CH_2)_{22} COOH$
Serotik Asit	$C_{26}H_{52}O_2$	$CH_3 (CH_2)_{24} COOH$
Montanik Asit	$C_{28}H_{56}O_2$	$CH_3 (CH_2)_{26} COOH$

Tablo 3.2. Doymamış Yağ Asitleri (Fidancı U.R. 2005)

Palmitoleik Asit	$C_{16}H_{30}O_2$	$CH_3(CH_2)_5 CH = CH(CH_2)_7 COOH$
Oleik Asit	$C_{18}H_{34}O_2$	$CH_3(CH_2)_7 CH = CH(CH_2)_7 COOH$
Linoleik Asit	$C_{18}H_{32}O_2$	$CH_3(CH_2)_4 CH = CHCH_2CH = CH(CH_2)_7 COOH$
Alfa -Linolenik Asit	$C_{18}H_{30}O_2$	$CH_3CH_2CH = CHCH_2CH = CHCH_2CH = CH(CH_2)_7 COOH$
Araşidonik Asit	$C_{20}H_{32}O_2$	$CH_3(CH_2)_4 CH = CHCH_2CH = CHCH_2CH = CHCH_2CH = CH(CH_2)_3 COOH$

Bunlardan en basit doymuş yağ asidi 2 karbona sahip asetik asittir. Palmitik ve stearik asitler hayvansal lipidlerde en çok bulunan yağ asitleridir (Fidancı U.R.2005). Oleik asit doğada en yaygın bulunan yağ asididir. Bilinen tüm doğal yağların ve fosfolipidlerin hepsinde oleik asit saptanmıştır. Hayvansal lipidlerde en çok bulunan doymamış yağ asitleri palmitoleik, oleik, linoleik ve arahidonik asitlerdir.

3.1.2. Esansiyel yağ asitleri

Hayvansal organizmada ancak bir tek çift bağlı yağ asitleri sentezlenebilmektedir. Birden fazla doymamış bağa sahip olan linoleik, alfa -linolenik ve arahidonik asitler hayvansal organizmada sentez edilemez ve mutlaka dışarıdan alınması gereklidir. İşte organizmada sentezlenemeyen ve besinlerle birlikte alınması gerekli olan linoleik, linolenik ve arahidonik asitlere, esansiyel yağ asitleri denir.

Linoleik asit, mısır yağı, yer fıstığı, pamuk yağı ve soya fasülyesi yağı gibi tohum yağlarında, linolenik asit ise bunların dışında keten tohumu yağında bulunmaktadır. Arahidonik asit ise aynı kaynaklarda, ancak yer fıstığı yağında daha fazla miktarda bulunmaktadır. Aşağıdaki tabloda bilinen değişik ticari yağların doymuş ve doymamış yağ yüzdeleri verilmiştir (Fidancı U.R. 2005)

Tablo 3.3. Çeşitli Yağlarda Doymuş ve Doymamış Yağ Asidi Düzeyleri (Fidancı U.R. 2005)

Yağ	Doymuş Y.A (%)	Doymamış Tek Çift Bağ Taşıyan Y.A. (%)	Doymamış Çok Çift Bağ Taşıyan Y.A. (%)
Kuyruk Yağı	57	38	5
Tereyağ	66	30	4
Zeytinyağı	14	77	9
Mısırbözü Yağı	16	32	52
Soya Yağı	16	22	62
Ayçiçek Yağı	13	21	66
Palmiye Yağı	50	39	11
Balıkyağı	29	48	23

Tablo 3.4. Bitkisel Yağların Yağ Asidi Dağılımı (% Ağırlık) (Usta N. 2004)

Yağ Asidi	Tütün (42)	Tütün (49)	Soya Yağı	Kolza Tohumu	Ayçiçek	Pamuk	Palmiye	Mısır
Miristik (14:0)	0,09	0,17	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Palmitik (16:0)	10,96	8,87	13,9	3,5	6,4	28,7	42,6	11,8
Palmitoleik (16:1)	0,2	0,0	0,3	0,0	0,1	0,0	0,3	0,0
Stearik (18:0)	3,34	3,49	2,1	0,9	2,9	0,9	4,4	2,0
Oleik (18:1)	14,54	12,4	23,2	64,1	17,7	13,0	40,5	24,8
Linoleik (18:2)	69,49	67,75	56,2	22,3	72,9	57,4	10,1	61,3
Linolenik (18:3)	0,69	4,20	4,3	8,2	0,0	0,0	0,2	0,0
Diğerleri	0,69	3,12	0,0	1,0	0,0	0,0	1,9	0,1

Tablo 3.5. Bazı Atık Yağların Yağ Asidi Dağılımı (John et al. 2003)

Yağ Asidi	Sığır Yağı (%)	Domuz Yağı (%)	Kümes Hayv. Yağı (%)	Sarı İçyağı (%)
C14:0	2,73	1,57	0,57	0,70
C14:1	0,50	0,36	0,26	0,00
C16:0	22,99	22,54	22,56	14,26
C16:1	2,86	5,33	8,37	1,43
C18:0	19,44	9,95	5,36	8,23
C18:1	41,60	42,45	42,07	43,34
C18:2	3,91	13,17	17,4	26,25
C18:3	0,49	0,97	1,07	2,51
C18:4	0,36	0,29	0,22	0,47
C20:0	0,14	0,14	0,00	0,33
C20:1	0,33	0,56	0,45	0,48

3.2. Bitkisel Yağların Yakıt Özellikleri

Bazı bitkisel yağların, yakıt olarak kullanılabilme özellikleri, Tablo 3.6.'da dizel yakıtı ile karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. Tablo 3.6. incelendiğinde, bitkisel yağların viskozitelerinin ASTM tarafından dizel yakıtı için verilen 4,0 olan üst sınır değerine göre yaklaşık 9-13 kat daha fazla olduğu görülmektedir. Viskozitenin yüksekliği bitkisel yağların yakıt olarak kullanılmasındaki en önemli dezavantajlardan biridir.

Srivastava and Prasad (1999) yapmış olduğu çalışmada ASTM yöntemi ile oksitlenme süresi dizel yakıtı için 150 saatin üzerinde olduğu halde, bitkisel yağlar için bu süre 2,9-10 saat arasında bulunmuştur. Bu açıdan bitkisel yağların olumsuzluğu söz konusudur. Bitkisel yağların viskoziteleri ve ısı değerleri zincir uzunlukları ile artmakta, çift bağ sayısı ile azalmaktadır.

Setan sayısı açısından bitkisel yağların ASTM alt sınırı olan 40'a büyük ölçüde yaklaştığı görülmektedir. Bu açıdan pamuk ve yer fıstığı yağlarının en uygun değerde olduğu görülmektedir.

Bitkisel yağların ısı değerleri de dizel yakıtının ısı değerinin yaklaşık %90'ı kadardır. Tutuşma gecikmesi değerleri, dizel yakıtından daha yüksektir. Yakıtın içindeki su ve tortu miktarının ele alınan birçok bitkisel yağda ASTM sınır değerleri içinde kaldığı görülmektedir. Karbon kalıntısı ile kül ve kükürt oranı açısından da sınır değerler aşılmamaktadır.

Tablo 3.6.'da verilen değerlere göre yüksek setan sayısı, uzun oksitlenme süresi, düşük viskozite ile düşük donma ve akma noktaları açısından önceliğe; mısır, kolza, susam, pamuk ve soya yağı sahiptir bunları ayçiçek ve yarfıstığı izlemektedir.

Tablo 3.6. Dizel ve Bitkisel Yağların Özellikleri (Goering et al. 1982)

Bitkisel Yağın Adı	Özgül Kütle (g/ml)	Kinematik Viskozite (mm ² /s)	Isıl Değeri (kJ/kg)	Setan Sayısı (ASTM D613)	Tutuşma Gecikmesi Krank Açısı	Donma Noktası (°C)	Akma Noktası (°C)	Oksitle nme Süresi (saat)
Ayçiçek Yağı	0,92	34,9	39644	33	23,8	7,2	-15	5,5
Soya Yağı	0,92	36,4	39390	39	19,6	-3,9	-12,2	8
Pamuk Yağı	0,91	37,4	37420	51	21,4	1,7	-15	7,5
Yer Fıstığı	0,91	37,2	37160	39	19,6	12,8	-6,7	6,7
Kolza Yağı	0,92	39,0	39913	37,6	21,9	-3,9	-31,7	10,5
Dizel Yakıtı	0,86	2,9	42450	50,8	12,5	-15	-33	150
Karbon Kalıntı	Tüm Bitkisel Yağlarda %0,22-0,30 (ASTM sınır değeri %0,35)							
Kükürt Oranı	Tüm Bitkisel Yağlarda %0,01 (ASTM sınır değeri %0,5)							
Kül Oranı	Tüm Bitkisel Yağlarda %0,005-0,1 (ASTM sınır değeri %0,01)							
Su ve Tortu	Tüm Bitkisel Yağlarda %0,05 (ASTM sınır değeri %0,05)							

3.3. Bitkisel Yağların Yakıt Özelliklerinin İyileştirilmesi

Bitkisel yağların yakıt olarak kullanılabilmelerini sağlamak amacı ile iki yönde çalışmalara ağırlık verilmiştir. Bu çalışmalardan biri, bitkisel yağların yakıt özelliklerinin iyileştirilmesi, diğeri motor konstrüksiyonunun değiştirilmesidir. Yakıt özelliklerinin değiştirilmesi konusunda çalışmaların ağırlığını bitkisel yağların viskozitelerinin azaltılması oluşturmaktadır. Bitkisel yağların viskozitelerinin azaltılmasında, ısıl ve kimyasal olmak üzere 2 yöntem uygulanmaktadır. Isıl yöntemde, yakıt olarak kullanılacak olan bitkisel yağların, ön ısıtma ile sıcaklığının yükseltilmesi, viskozitesinin azaltılması amaçlanmaktadır. Ancak, bu yöntemin

özellikle hareketli bir araç motorunda uygulanma zorluğu vardır (Srivastava and Prasad 1999).

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

3.3.1. İnceltme (Direkt Kullanım ve Karışım)

Bitkisel yağların belirli oranda dizel yakıtı ile karıştırılarak inceltilmesi işlemidir. Bu yönde yapılan bir çalışmada, kolza yağı ağırlıkça %10 oranında dizel yakıtına katılmış ve bu yağın dizel yakıtı özelliklerinde önemli değişimlere yol açmadığı gözlemlenmiştir. Bu karışım ile dizel motorlarında yapılan laboratuvar çalışmalarından olumlu sonuç alınmış ayrıca egzoz gazında bazı iyileşmelerin olduğu belirtilmiştir (Srivastava and Prasad 1999).

Seyreltme tekniği uygulamalarında en çok tercih edilen bitkisel yağlara örnek olarak; ayçiçek yağı, soya yağı, aspir yağı, kolza yağı, yerfıstığı yağı, palmiye yağı, koko yağı, kullanılmış kızartma yağları sayılabilir. Bu yağların yüksek viskoziteleri yanı sıra kimyasal bileşimleri de yakıt olarak değerlendirilmede sorun yaratabilir. Yağı oluşturan yağ asitlerinin doymamışlık dereceleri yanma olayını doğrudan etkiler. Doymamışlık derecesine bağlı olarak, yanma sonucunda bazı kompleks oksidatif ısıl polimerizasyonlar reaksiyonları ile gamlar oluşabilir. Böylece püskürtme memelerinde karbon birikintileri olmakta, püskürtme bozulmakta, yağlama yağının viskozitesi bozulmaktadır. Araştırma ve uygulamalar, kimyasal yapı olarak uzun, dallanmış ve tek çift bağ içeren yağ asitlerini içeren yağların uygun dizel alternatifi olduğunu ve artan doymamışlık derecesinin setan sayısını olumsuz yönde etkilediğini ortaya koymuştur. Bu durum oleik asitçe zengin yağları ön plana çıkarmaktadır (Lee et al. 1996).

3.3.2. Mikroemülsiyon

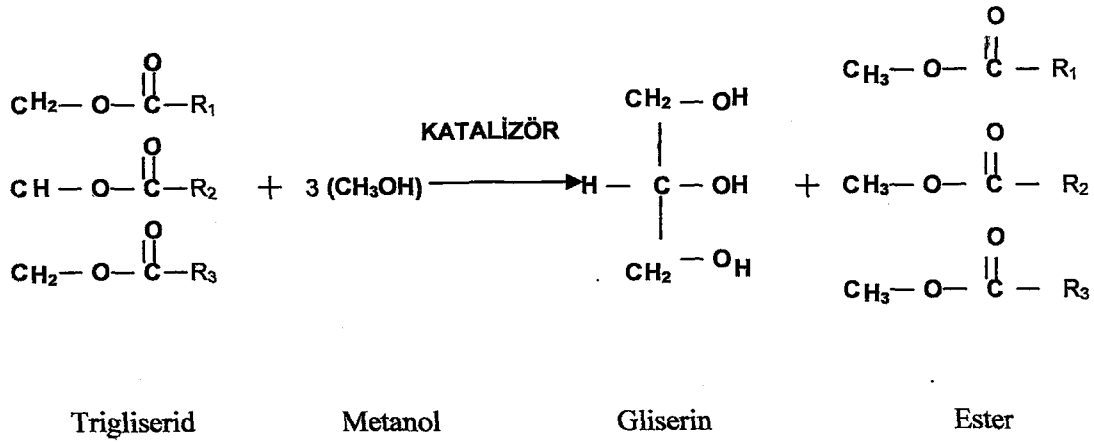
Bitkisel yağların viskozitesini düşürmek için metanol veya etanol gibi kısa zincirli alkollerle mikroemülsiyon oluşturmaktır. Böylece viskozite değeri düşmektedir. Mikroemülsiyon normalde karışmayan iki sıvı ile bir veya daha fazla amfifilin bir araya gelmesiyle oluşur. Bu yöntemle petrolden tamamen bağımsız alternatif dizel yakıtları meydana getirmek mümkün olabilmektedir (Srivastava and Prasad 1999).

3.3.3. Piroliz (Termal K cracking)

Piroliz veya k cracking, kimyasal bağların daha küçük moleküller oluşturmak üzere kırılması işlemidir. Bitkisel yağların piroliz ürünlerini elde etmek için iki yöntem vardır. Bunlardan biri, bitkisel yağı ısı etkisiyle kapalı bir kaptaki parçalamak, diğeri ise standart ASTM distilasyonu ile ısı parçalanma etkisinde tutmaktır. Bu ikinci yöntem ile yapılan bir çalışmada, soya yağından elde edilen ürünün saf bitkisel yağa göre dizel yakıtına daha yakın özellikler taşıdığı gözlemlenmiştir (Srivastava and Prasad 1999).

3.3.4. Transesterifikasyon

Bitkisel yağların biyodizele dönüştürülmesinde en yaygın kimyasal metod transesterifikasyon işlemidir. Biyodizelin hammaddesini oluşturan bitkisel yağ, metanol, etanol gibi bir alkol ve bir katalizör eşliğinde reaksiyona girer. Bu işlemde bitkisel ve hayvansal yağları oluşturan trigliseridler parçalanarak yani içindeki gliserin alınarak, kullanılan alkoldeki alkil radikali ile yer değiştirmesi sağlanır ve bir ester dönüşümü gerçekleştirilir. Şekil 3.4.'te stokiyometrik (teorik) bir transesterifikasyon işlemi görülmektedir.



Şekil 3.4. Stokiyometrik Transesterifikasyon Reaksiyonu

Transesterifikasyon, bitkisel yağların viskozitelerini önemli ölçüde azaltmakta olduğundan; bitkisel yağ esterleri (biyodizel), dizel motorlarında kullanıldığında yakıt atomizasyonu, yanma ve yakıt karakteristikleri işlenmemiş bitkisel yağlardan daha iyi sonuçlar vermektedir. Biyodizel, setan sayısı, ısı değeri, kinematik viskozite ve yoğunluk gibi yakıt özellikleri bakımından dizel yakıtına oldukça yakın değerlere sahiptir. Dünya'daki birçok dizel motor üreticisi bu yakıtı ürettikleri motorlarda herhangi bir değişiklik yapmaksızın kullanabilme garantisi vermektedir. Bu nedenle biyodizel standardına ve üretimine sahip olan ülkelerde, bu alternatif yakıtın üretimi ve kullanımı sürekli olarak artış göstermektedir.

3.4. Bitkisel Yağ İhracatı

Ülkemiz için Tablo 3.7.'de 1998-2002 yılları arasındaki bitkisel ve ambalajlı katı margarin yağlarının yıllık ihracat rakamları verilmiştir. Belirtilen bu rakamlar Türkiye'de biyodizele dönüştürülebilecek saf bitkisel yağ hammadde miktarı olarak düşünmek mümkündür. Bu saf bitkisel yağların yiyecek ürünü olarak ihraç edilmesi yerine biyodizele dönüştürülmesinde elde edilecek kar hesaplandığında Türkiye açısından yakıt olarak kullanılması daha avantajlı olacaktır. Türkiye'nin ihracat yaptığı ülkelerde yeni fabrikalar kurulması ve söz konusu ülkelerde uygulanan yüksek ithalat vergi oranları sebebiyle son 5 yılda bitkisel yağ ihracatımız 320.000 tondan 125.000 tona gerilemiştir. Bu sebeple Tablo 3.7.'de 1998-2002 yıllarına ait

değerler verilmiş, 2003-2005 yıllarındaki miktarlar henüz rapor halinde mevcut değildir.

Tablo 3.7. 1998-2002 Yılları Arasında Gerçekleşen Bitkisel Yağ İhracatı (Bitkisel Yağ Sanayicileri Derneği Raporu, 2004)

CİNSİ	1998	1999	2000	2001	2002
TOPLAM AYÇİÇEK YAĞI	116,750	56,736	49,532	28,884	13,027
TOPLAM MISIRÖZÜ YAĞI	9,185	9,108	11,813	14,132	11,699
TOPLAM SOYA YAĞI	683	2,586	4,452	1,159	5,547
PAMUK YAĞI	16,770	4,319	4,145	2,783	7,266
MARGARİN	117,652	90,825	73,897	68,922	59,819
AMBALAJLI DİĞER BİTKİSEL YAĞLAR	3,189	274	158	111	880
TOPLAM (TON)	264,229	163,848	143,997	115,991	98,238

BÖLÜM 4. RESTAURANT ATIK YAĞLARINDAN BİYODİZEL ÜRETİMİ

4.1. Biyodizel Standartları

Alternatif bir yakıt olan biyodizelin ABD ve Avrupa ülkelerinde kullanımı sürekli artmaktadır. Bu ülkelerde artık istasyonlarda ticari olarak satışa sunulan biyodizel için yakıt standartları belirlenmiştir. ABD’de ASTM D-6751-02 ve Avrupa’da EN 14214 olarak biyodizel standartları uygulanmaktadır. Tablo 4.1.1.’de ve Tablo 4.1.2.’de ilgili biyodizel standartları gösterilmiştir.

Tablo 4.1.1. ABD Biyodizel Standartı (ASTM D 6751 – 02)

Özellik	Birim	Limit	ASTM Metodu
Alevlenme Noktası	⁰ C	min.130,0	D 93
Su ve Tortu	Hacimsel %	maks.0,050	D 2709
Kinematik Viskozite, (40 ⁰ C)	mm ² /s	1,9 – 6,0	D 445
Sülfat Külü	Kütlesel %	maks.0,020	D 874
Kükürt	Kütlesel %	maks.0,05	D 5453
Bakır Korozyonu	-	maks. No. 3	D 130
Setan Sayısı	-	min. 47	D 613
Bulutlanma Noktası	⁰ C	Bölgesel	D 2500
Karbon Kalıntısı	Kütlesel %	maks. 0,050	D 4530
Asitlilik	mg KOH/g	maks. 0,80.	D 664
Serbest Gliserin	Kütlesel %	maks. 0,020.	D 6584
Toplam Gliserin	Kütlesel %	maks. 0,240	D 6584
Fosfor Miktarı	Kütlesel %	maks. 0,001	D 4951
Distilasyon Sıcaklığı, (%90)	⁰ C	maks. 360	D 1160

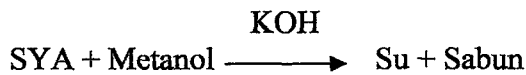
Tablo 4.1.2. Avrupa Biyodizel Standardı (EN 14214)

Özellik	Birim	Limit	Test Metodu
Ester İçeriği	Kütlese %	min 96,5	Pr EN 14103
Yoğunluk (15 °C)	kg/m ³	min 860 – max 900	EN ISO 3675/EN ISO 12185
Viskozite (40 °C)	mm ² /s	min 3,5 – max 5,0	EN ISO 3104
Alevlenme Noktası	°C	min 101	ISO/CD 3679
Kükürt	mg/kg	max 10,0	NF T 60-71/DIN 51608
Karbon Kalıntısı (%10)	Kütlese %	max 0,3	EN ISO 10370
Setan Sayısı	-	min 51,0	EN ISO 5165
Sülfat Kültü	Kütlese %	max 0,02	ISO 3987
Su	mg/kg	max 500	EN ISO 12937
Toplam Kirletici	mg/kg	max 24	EN 12662
Bakır Korozyonu (3 saat 50 °C)	-	Sınıf 1	EN ISO 2160
Oksitlenme Kararlılığı (110 °C)	saat	min 6	Pr EN 14112
Asit Değeri	mgKOH/g	max 0,5	Pr EN 14104
Iodin Değeri	-	max 120	Pr EN 14111
Linoleik asit alkil esteri	Kütlese %	max 12	Pr EN 14103
Doymamış (≥ 4 çift bağ) Alkil Esterleri	Kütlese %	max 1	-
Alkol İçeriği	Kütlese %	max 0,2	Pr EN 14110
Monogliseric İçeriği	Kütlese %	max 0,8	Pr EN 14105
Digliseric İçeriği	Kütlese %	max 0,2	Pr EN 14105
Trigliseric İçeriği	Kütlese %	max 0,2	Pr EN 14105
Serbest Gliserol	Kütlese %	max 0,02	Pr EN 14105/Pr EN14106
Toplam Gliserol	Kütlese %	max 0,25	Pr EN 14105
Bazik Metaller (Na+K)	mg/kg	max 5	Pr EN 14108/Pr EN14109
Fosfor İçeriği	mg/kg	max 10	Pr EN 14107

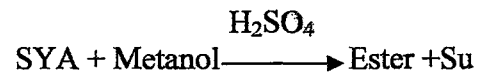
4.2. Biyodizel Üretimi ve Özellikleri

Biyodizel, bitkisel yağlardan, hayvansal yağlardan ve restaurant atık yağlarından kimyasal bir reaksiyon (transesterifikasyon) sonucu üretilebilen alternatif bir yakıttır. Transesterifikasyon reaksiyonu, bir alkol ile asit veya baz katalizör kullanılarak yağ içerisindeki serbest yağ asitlerini esterleyen kimyasal bir yöntemdir. Biyodizel

üretiminde kullanılan katalizörler baz (alkali) katalizörler ve asit katalizörler olarak iki gruba ayrılırlar. Baz katalizörler (KOH, NaOH, NaOCH₃), asit katalizörler ise (H₂SO₄) gibi katalizörlerdir. Günümüzde biyodizel üretimi genellikle bitkisel yağlar kullanılarak, metanol ve bir baz katalizör kullanılarak yapılmaktadır. Fakat yağın bir yiyecek ürünü olarak kullanılmasından dolayı fiyatının yüksek olması, maliyetli bir yakıt üretimini ortaya çıkarmaktadır. Bu nedenle yakıt maliyetini düşürmek için düşük fiyatlı hammaddelerin kullanımına gidilmektedir. Bunlardan sadece bazıları restaurant atıkları ve hayvan yağlarıdır. Bu yağların işlenmesindeki problem, yüksek oranda serbest yağ asitleri (SYA) içermeleridir. SYA'lar baz katalizör ile reaksiyona girdiğinde sabun oluşumuna neden olmaktadır; bu ise üretim sırasında biyodizelin gliserinden ayrışmasını engellemektedir. SYA'ların baz katalizör eşliğinde bir alkolle reaksiyona girmesi sonucu sabun oluşumu şekil 4.1.1'de gösterilmiştir. O nedenle yüksek oranda SYA içeren trigliseridleri bir baz katalizör ile reaksiyona sokmadan önce SYA'ları azaltan bir iyileştirilme yapılmalıdır (Canakci and Van Gerpen 1999, John et al. 2003). Yağın asit seviyesini düşürmede genelde asit katalizörler kullanılarak SYA'lar estere dönüştürülür. Çünkü asit katalizörler SYA'lara karşı daha toleranslıdır. Şekil 4.1.2. SYA'ların esterleştirme reaksiyonunu göstermektedir. Bu iyileştirme çalışmalarının amacı, yüksek oranda serbest yağ asidine sahip hammaddelerin asit seviyesini %1'in altına düşürmektir. Bu hammaddelerin, asit seviyeleri %1'in altına indikten sonra, transesterifikasyon reaksiyonu ile yakıt kalitesinde bir biyodizel üretmek için baz katalizör kullanılarak reaksiyon tamamlanabilir (Canakci and Van Gerpen 2001).



Şekil 4.1.1. SYA'ların Sabun Oluşturması
Esterleştirilmesi



Şekil 4.1.2. SYA'ların

Atık bitkisel yağların genel olarak %10-25 oranında SYA içerdikleri gözlemlenmektedir. Bu, bir baz katalizör kullanılarak biyodizele dönüştürülebilecek seviyenin üstünde olduğundan dolayı daha toleranslı olan asit katalizörler kullanılmıştır. Böylece, SYA'ları estere dönüştürmek için bir asit katalizör kullanılan

iyileştirme adımını, trigliseridleri estere dönüştürmek için baz katalizör kullanılan adım izlemiştir (Canakci and Van Gerpen 2001). Bu yöntemin yüksek SYA'lı hammaddeleri biyodizele dönüştürmek için etkili ve verimli bir metod olduğu görülmüştür.

4.2.1. Biyodizel üretiminde kullanılan alkoller

Bitkisel yağların biyodizele dönüştürülmesinde genellikle metanol ve etanol gibi düz zincir yapıya sahip alkoller kullanılmaktadır. Bununla birlikte bir kısım çalışmalarda 2-propanol gibi dallanmış zincir yapıya sahip olan alkollerin reaksiyon üzerindeki etkisi incelenmiştir. Farklı fiziksel ve kimyasal özelliklerin reaksiyona etkisinin farklı olacağından dolayı, biyodizel üretiminde dönüşüm yüzdesi değişecek aynı zamanda yakıtın özellikleri de farklı olacaktır. Tablo 4.1.3.'te biyodizel üretiminde kullanılan bazı alkollerin kimyasal özellikleri verilmiştir. Genellikle yakıtın donma ve kristalleşme sıcaklığını düşürmek için donma noktası düşük, dallanmış yapıya sahip alkoller kullanılmaktadır.

Tablo 4.1.3. Bazı Alkollerin Özellikleri

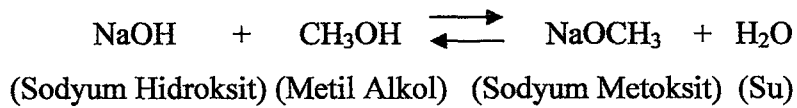
Alkol Tipi	Metanol	2-Propanol	1-Bütanol	Etanol
Formül	CH ₄ O	C ₃ H ₈ O	C ₄ H ₁₀ O	C ₂ H ₆ O
Kaynama Derecesi (°C)	65	108	118	78
Erime Noktası (°C)	-98	-88	-89	-117
Parlama Noktası (°C)	12	35	27	17
Yoğunluk (g/ml)(20 °C'de)	0,791	0,787	0,811	0,791

4.2.2. Biyodizel üretiminde kullanılan katalizörler

Transesterifikasyonu hızlandırmak için baz (NaOH, KOH), asit (H₂SO₄, HCl) yada enzim (biyolojik) katalizör kullanılabilir. Asit ve enzim katalizörler, baz katalizörlere oranla çok daha yavaştır. Örneğin; reaksiyon, aynı miktarda asit ve baz katalizör kullanıldığında, baz katalizör için 4000 kat daha hızlı gerçekleşir (Usta et al. 2005). Baz katalizör kullanıldığında oda sıcaklığı yeterli iken asit katalizör durumunda

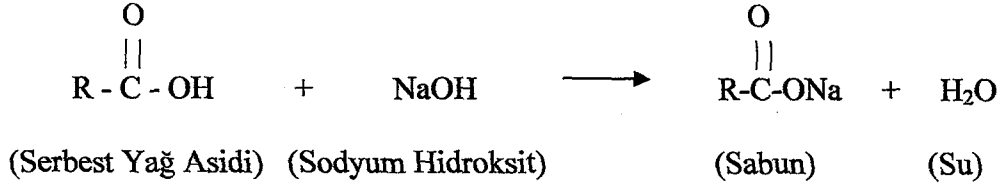
reaksiyon kabına ısı uygulamak gerekir. Baz katalizör için kütleli olarak reaksiyona giren yağın %0,1-1'i yeterli iken bu oran asit katalizör için %3-5'e çıkar (Reheman and Phadatare 2004). Ayrıca, asit katalizör kullanıldığında kullanılması gereken alkol miktarı da artar. Örneğin; baz katalizör ile 6:1 lik oranında elde edilen ester dönüşümünü aynı süre içinde asit katalizör ile elde etmek için 30:1'lik bir oran gerekli olabilir (John et al. 2003). Yukarıda anlatılan bu olumsuz özellikler nedeniyle biyodizel üretiminde büyük çoğunlukla baz katalizör kullanılır. Gerek yukarıda anlatılan bu olumsuz özellikler ve gerekse baz katalizörler asit katalizörlere oranla daha az korozif olduğundan pek çok ticari transesterifikasyon baz katalizörler ile gerçekleştirilir. Alkol oranında olduğu gibi katalizör miktarını da belirli bir seviyeden daha fazla arttırmak ester dönüşümünü yükseltmediği gibi reaksiyon maliyetini artırır.

Baz katalizör olarak genellikle KOH ve NaOH kullanılsa da, alkali metal alkositleri (NaOCH₃ gibi) en etkili katalizörlerdir. Çünkü; NaOH, KOH ya da benzer katalizörler alkolle karıştırıldığında, gerçek aktif katalizör türü olan alkosit grubu oluşurken az da olsa su oluşmakta ve bu ise transesterifikasyonda sabun oluşumuna yol açmaktadır. Örneğin, aynı reaksiyon şartlarında, %1 NaOH ile elde edilen ester dönüşüm oranı %0,5 NaOCH₃ ile elde edilmektedir. Şekil 4.2.1'te NaOH ve CH₃OH'ın tepkimeye girmesiyle NaOCH₃ ile birlikte su oluşumu görülmektedir.



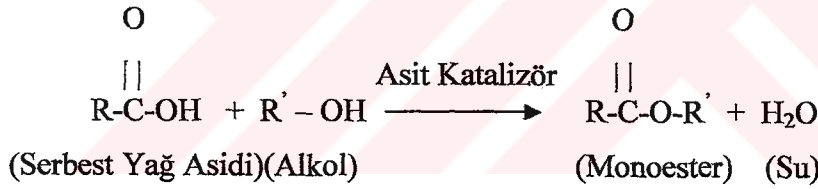
Şekil 4.2.1. Alkosit Anyonu ve Su Oluşumu.

Baz katalizörlerin tüm bu avantajlarının yanında eğer gliseridin serbest yağ asidi (SYA) içeriği %0,5'in (asit değeri karşılığı 1 mgKOH/g) üzerinde ise baz katalizör kullanılmamalıdır. Çünkü; SYA'lar baz katalizör ile reaksiyona girdiğinde, katalizörü tüketip ester dönüşümünü azaltan ve ester, gliserol ve yıkama suyunun ayrışmasını engelleyen sabun oluşumuna neden olurlar. Ayrıca oluşan sabunlar viskoziteyi artırır ve jel oluşumuna yol açar (Nye and Southwell 1983, Canakci and Van Gerpen 1999). Şekil 4.2.2.'te sabun oluşum reaksiyonu görülmektedir.



Şekil 4.2.2. Sabun Oluşum Reaksiyonu.

Kullanılan yağın SYA seviyesi %0,5'i geçerse, SYA'lara karşı çok daha toleranslı olan asit katalizörler kullanılmalıdır. Asit katalizörler, trigliseridleri biyodizele dönüştürmek için pratik sayılamayacak kadar yavaştır; fakat SYA'ları estere dönüştürmek için pratik sayılabilecek kadar hızlıdır (Canakci and Van Gerpen 2001). Böylece asit katalizörler kullanılarak bu yağların SYA seviyesi %0,5'in altına indirilebilir. Bu, bir ester değişimi değil esterleştirme reaksiyonudur. Bu reaksiyonda (ön iyileştirme), SYA'lar bir alkol ve asit katalizör ile tepkimeye sokularak monoesterlere dönüştürülür. Bu reaksiyon şekil 4.2.3.'te görülebilir.



Şekil 4.2.3. Ön İyileştirme Reaksiyonu.

Ön iyileştirme için ana engel su oluşumudur. Şekil 4.2.1.'de de görüldüğü gibi, SYA'lar alkol ile reaksiyona girdiklerinde ester ile birlikte su oluşur. Suyun transesterifikasyon üzerindeki olumsuz özelliklerinden daha önce bahsedilmişti. Suyun etkisini daha belirgin bir şekilde ortaya çıkartabilmek için bitkisel yağa su eklenerek deneyler yapılmış, %3 H₂SO₄ kullanılan reaksiyonda, %0,1 kadar küçük bir su ilavesinin dahi esterleşmeyi düşürdüğü tespit edilmiştir. Bununla birlikte, baz katalizörler suya karşı daha toleranslıdırlar (Canakci and Van Gerpen 1999).

4.3. Kocaeli İli Restaurantlarının Atık Yağ Potansiyeli

Kocaeli iline ait yedi ilçe ve merkez olmak üzere sekiz yerleşim birimine ait balıkçı restoranları, fast food ve lokantalar olmak üzere üç katagoride atık yağ potansiyelinin araştırması yapılmıştır. Elde edilen atık yağ miktarları biyodizel hammaddesi olarak kullanıldığında ne kadar biyodizel yakıtı üretilecek ve tüketilen dizel yakıtına oranı ne olacak bunun hesaplanabilmesi için araştırılmıştır. Tablo 4.3.1.'de Kocaeli iline ait kaç adet restaurant olduğu, Tablo 4.3.2.'de ise Kocaeli iline ait toplam 608 restauranttan kaç litre atık yağ bulunduğu gösterilmektedir. Bu hesaplama, il merkezi ve ilçelerde bulunan toplam restaurant sayısının en az üçte biri gezilmiş ve daha sonra optimizasyon yapılarak genel toplam elde edilmiştir. Restaurant atık yağ potansiyeli ile ilgili yapılan çalışma EKLER kısmında sunulmuştur.

Tablo 4.3.1. Kocaeli İli Restaurant Sayıları

İL MERKEZİ	330
DERİNCE	24
HEREKE	13
GEBZE	63
GÖLCÜK	48
KANDIRA	08
KARAMÜRSEL	33
KÖRFEZ	90
TOPLAM	608

Tablo 4.3.2. Kocaeli İli Atık Yağ Miktarları

BALIKÇI RESTAURANTLARI	2576,75 LT/HAFTA
FAST FOOD	875,4 LT/HAFTA
LOKANTALAR	1470,59 LT/HAFTA
FABRİKA (Frito Lay)	7500 LT/HAFTA
GENEL TOPLAM	12422,74 LT/HAFTA
GENEL TOPLAM	645982,48 LT/YIL

BÖLÜM 5. BİYODİZEL YAKIT ÖZELLİKLERİ

5.1. Kimyasal Yapı

Hayvansal ve bitkisel yağ esterlerinin kimyasal yapısı, yağ asidi alkil zincirlerinin uzunluğuna ve doymamışlık derecesine bağlıdır. 2 nolu dizel ve biyodizel arasındaki en önemli yapısal fark oksijen içeriğidir. Biyodizel ağırlık olarak %10-12 oksijen içerir ve partikül emisyonunu azaltır. Biyodizel temel olarak kükürtsüzdür. Kükürt egzoz borusunun ucunda kükürt okside dönüştürülür ve kükürt oksit ise bir kirletici olan sülfürik aside dönüşür. Petrolden türetilen dizel aynı zamanda hacimsel olarak %20'den %40'a kadar aromatik bileşik içerir. Aromatikler, partikül emisyonu ve NO_x emisyonunu artırır. Biyodizel aromatik değildir. Esasen dizel yakıtı olefinik bağ içermez. Biyodizeller, doymamış olan bu reaktiflerden önemli sayıda içerirler (Graboski ve McCormick 1998).

Doymamışlık miktarı hidrojen atomlarının yerleşmemiş olmasına bağlıdır. Bütün hidrojen atomları yerleşmiş ise yani her karbon atomu zinciri iki hidrojen atomu tutmuş ise bu oluşum doymuş bir yağ asitidir veya karbon atomları arasındaki çift bağ sayısı ne kadar fazla ise yağ asiti o kadar doymamış yani sıvı haldedir. Karbona hidrojen eklenmesi ile bu bağlar bire indirilirse o zaman doymuş yağ yani katı yağ elde edilir. Doymamışlık miktarı yükselirken erime noktası düşer (Srivastava and Prasad 1999).

5.2. Yanma Özellikleri

Aşağıdaki bölümlerde dizel yakıtı ve biyodizel yakıtının setan sayısı, parlama noktası, ısıl değerleri, özgül ağırlığı, viskozite ve yüzey tansiyonu ile soğuk akış özellikleri hakkında tanımlamalar ve karşılaştırmalar verilmiştir.

5.2.1. Setan sayısı

Yakıtın setan sayısı, tutuşma gecikmesinin bir ölçüsüdür. Daha yüksek setan sayısı yakıt enjeksiyonunun başlaması ve tutuşma arasında daha kısa zamana işaret eder. Dizel motor yakıtında arzu edilen bir özelliktir. Setan indeksi, doğal petrol stokları için setan sayısı ile iyi bir ilişki kuran hesaplanmış bir özelliktir. Setan indeksi aynı zamanda yakıt aromatikliğinin bir ölçümüdür ve aromatik bileşik içermeyen biyodizel ile ilişkili değildir. Biyodizelin setan sayısı ana yağ kaynağına bağlıdır, fakat genellikle 2 nolu dizel yakıtından daha iyidir. Soya yağı metil esteri için rapor edilen setan sayısı dizisi 45,8'den 56,9'a ve kolza yağı metil esteri için 48'den 61,8'e kadardır. Değerlerin bu geniş dizisi muhtemelen esterler için trigliseridlerin oranlarındaki değişimlerden ve yakıtta artık metanol ve gliserin bulunmasından kaynaklanır. Esterlerin etanol yada bütanol gibi daha uzun zincirli alkoller ile hazırlanması setan sayısı üzerinde küçük bir etkiye sahiptir. Setan sayısının artmasının NO_x emisyonlarını azalttığı görülmüştür. Setan sayıları, biyodizeller ve karışımlarına ateşleme geliştiricileri ilave edilerek artan NO_x emisyonunu elimine eden bir strateji sunar (Graboski and McCormick 1998). Biyodizel üretiminde kullanılan alkol ve katalizörün de, elde edilen yakıtın özelliklerini etkilemesinden dolayı, egzoz emisyonları üzerinde etkisi olabilir. Zira, uzun zincirli alkoller kullanıldıkça setan sayısı artmakta, buna karşılık uçuculuk ise azalmaktadır (Lang et al. 2001).

5.2.2. Parlama noktası

Parlama noktası, yakıtın ısıtıldığında buharının alev aldığı sıcaklık değeri olarak tanımlanmaktadır. Tüm 2 nolu dizel yakıtlar bağıl olarak yüksek parlama noktasına sahiptirler (54⁰C-71⁰C). Saf biyodizellerin parlama noktaları daha yüksektir (90⁰C'den yüksek). Bazı çalışmalarda ölçülen düşük parlama noktaları esterdeki artık metanolden kaynaklanabilir (Graboski and McCormick 1998).

5.2.3. Yanma ısısı

Yakıtın yanması ile açığa çıkan ısı değerine (enerjisine) yanma ısısı denilmektedir. Biyodizel yaklaşık olarak 2 nolu dizel yakıtından %10 daha az ısı değere sahiptir. Böylece biyodizelde ve biyodizel karışımlarında hacimsel yakıt ekonomisi daha düşük olacaktır (Graboski and McCormick 1998).

5.3. Özgül Ağırlık

2 nolu dizel yakıtının özgül ağırlığı 0,85 g/cm³'tür. Biyodizelin özgül ağırlığının 0,86 ve 0,90 g/cm³ arasında değiştiği rapor edilir ve genelde 0,88 g/cm³'tür. Bu yüzden biyodizelin hacimsel ölçümü biraz daha fazla yakıt kütesinin dağıtılmasıyla sonuçlanır. Biyodizel hem hacimsel hem de kütesel bazda daha düşük enerji içeriğine sahiptir. Bu yüzden bir enjektörden aynı ısı enerjisi almak için biyodizelden daha fazla püskürtülmesi gerekmektedir. (Graboski and McCormick 1998). Bu çalışmada atık yağ metil esterlerinin ölçülen en yüksek yoğunluğu 0,8964 g/cm³ ve en düşük yoğunluk değeri ise 0,8762 g/cm³ olarak ölçülmüştür. Ester örneklerinin yoğunlukları 21⁰C'de ölçülmüştür.

5.4. Viskozite

Soya yağı metil esterinin viskozitesi 40⁰C'de maksimum 4,1'dir. Kolza yağı ve iç yağı esterlerinin viskozite değerleri bu değeri önemli oranda aşar. Herhangi bir durumda saf biyodizellerin viskozitesi 2 nolu dizel yakıtından daha yüksektir. Yüksek viskozite, yakıt spreyinin daha kötü atomize olmasına ve yakıt enjektörlerinin daha düşük doğrulukta çalışmasına neden olur. Ayrıca biyodizelin ve biyodizel karışımlarının viskozitesi, sıcaklık düşürüldüğünde 2 nolu dizele göre çok daha hızlı artar. Monogliseridlerin, metil soya esterinin viskozitesini önemli ölçüde arttırdığı gözlemlenmiştir (Graboski and McCormick 1998).

5.5. Düşük Sıcaklıktaki Akış Özellikleri

Biyodizel için en büyük teknik engellerden biri, soğuk akış özelliklerinin uygun olmadığıdır. Biyodizelin kristalleşme sıcaklığı genellikle dizel yakıtından daha yüksektir ve bu yüzden yüksek sıcaklıklarda kristal oluşumu soğuk hava koşullarında, yakıtın pompalanmasında ve motor performansında problemlere neden olmaktadır (Lee et al. 1996). Direkt enjeksiyonlu dizel motorlar üzerinde, bitkisel yağ türevli yakıtların soğuk akış özelliklerinin geliştirilmesi üzerinde birçok çalışma yapılmaktadır. Bu çalışmalar genel olarak, akma noktası, bulutlanma noktası, düşük sıcaklık akış testi ve soğuk filtre tıkanma noktası üzerinde yoğunlaşmıştır. Biyodizelin bir dezavantajı da, oksitlenme derecesi ile soğuk akış özellikleri arasında ters bir ilişki olmasıdır. Doymuş bileşikler, doymamış bileşiklere oranla oksitlenmeye daha az eğilimlidirler, fakat yakıtın bulutlanma noktası ise yüksektir. Örneğin soya yağından elde edilen biyodizel yüksek oranda doymamıştır, oksitlenmeye karşı çok eğilimlidir ve bulutlanma noktası ise yaklaşık 0⁰C'dir (Canakci 1999). Bu nedenle, üretilen biyodizelin özellikleri motorda kullanılabilmesi için istenilen yakıt özelliklerini tam anlamı ile sağlamayabilir.

Akma noktası, yakıtın akıcılığının belirlendiği en düşük sıcaklıktır. Yakıt her 3⁰C'lik soğumada incelenir ve yakıt örneğinin 5 s. sonra akıcılığının gözlemlenemediği an

test durdurulur. Akıcılığın gözlemlenemediği sıcaklığa 3⁰C eklenerek test tekrarlanır, akıcılığın elde edildiği andaki en düşük sıcaklık akma noktası olarak belirlenir.

Tablo 5.1.1.'de Kocaeli İline ait yıllık sıcaklık dağılımı görülmektedir. Bu bölgenin 2003 yılında karşılaştığı en düşük sıcaklık değeri 1⁰C'dir. Üretilecek biyodizel yakıtının soğuk akış özellikleri bu sıcaklıklarda iyi sonuçlar göstermelidir.

Tablo 5.1.1. Kocaeli'de 2003 Yılıının En Düşük ve En Yüksek Sıcaklık Değerleri (°C) (Kocaeli Rasathanesi, 2003)

Ay	Maksimum	Minimum	Ortalama
Ocak	11,8	5,7	8,6
Şubat	5,9	1	3,1
Mart	9,2	1,6	4,9
Nisan	15,7	6,5	10,4
Mayıs	26,1	13,9	19,2
Haziran	29,8	17	22,9
Temmuz	30,7	19	24,5
Ağustos	31,5	20,1	25,1
Eylül	24,1	15,8	19,2
Ekim	22,4	12,7	16,8
Kasım	15,1	7,9	11
Aralık	10,9	5,3	7,9

BÖLÜM 6. MATERYAL ve DENEYSEL METODLAR

6.1. Materyal

Biyodizel üretimine başlamadan önce hangi yağın kullanılacağı ve bunun yanında kullanılacak alkol ve katalizör çeşitlerinin belirlenmesi gerekir. Bu araştırmada üretilecek biyodizelin hammaddesi restaurant atık yağlarıdır. Bir fast food işletmesinin kullanılmış kızartma yağları, bu çalışmayı sonuna kadar yürütmüştür. Reaksiyonlar esnasında kullanılacak alkol türü olarak metanol (CH_4O) ve katalizör olarak ise ön iyileştirme (esterifikasyon) reaksiyonlarının gerçekleşmesinde asit katalizör (H_2SO_4) ve ana reaksiyonların (transesterifikasyon) gerçekleşmesi için de baz katalizör (KOH) kullanılmıştır.

Reaksiyonlarda kullanılacak hammadde ve kimyasalların belirlenmesinden sonra nasıl bir seri izleneceği, hangi yüzdelerle asit, baz katalizör kullanılacağı ve kullanılacak alkolün (metanol) molar oranı gibi parametreler belirlenmiştir. Bu değerler bir sonraki bölümde açıklanmıştır.

Bu araştırmadaki atık yağ metil esterlerinin üretimi için gerekli olan kimyasallar ve ekipmanlar Kocaeli Üniversitesi-Bilimsel Araştırmalar Birimi'nin desteklediği 2003/79 ve 2004/24 nolu projeler kapsamında alınmıştır. Kocaeli Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Makine Eğitimi Bölümü Otomotiv A.B.D. yakıt laboratuvarı kullanılmış, tüm deney ve ölçümler bu laboratuvarında yapılmıştır.

6.1.1. Araştırmada kullanılan atık bitkisel yağ, alkol ve katalizör

Yapılan bu araştırmada biyodizel üretimi için kullanılan hammadde Burger King'ten alınmış kızartma atık yağıdır. Alkol türü olarak metanol seçilmiş ve esterifikasyon için sülfürik asit, transesterifikasyon için de potasyum hidroksit kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan atık yağın reaksiyon öncesi kinematik viskozitesi $55,50 \text{ mm}^2/\text{s}$ olarak ölçülmüş, asit değeri ise $3,9 \text{ mgKOH/g}$ 'dir. Transesterifikasyon reaksiyonu için asit değeri yüksek olduğundan öncelikle yağın asit değerini azaltmak için ön iyileştirme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyon için seçilen seri, asit katalizör için %1, %3, %5, %10, %15, %20 ve %25'dir. Aynı zamanda her asit katalizör yüzdesi ile farklı molar oranlarda alkol kullanılmıştır. Seri için kullanılan alkol miktarları molar oran olarak; 1:1, 3:1, 10:1, 15:1, 20:1, 25:1, 30:1 ve 35:1'dir. İyileştirme adımları sonrasında ana reaksiyon için tüm numuneler 6:1 molar alkol oranı (metanol) ve %1 baz katalizör (KOH) kullanılarak 1 saat ve 60°C 'de reaksiyona tabi tutulmuştur. Tablo 6.1.1.'de ön iyileştirme için kullanılan seri gösterilmektedir.

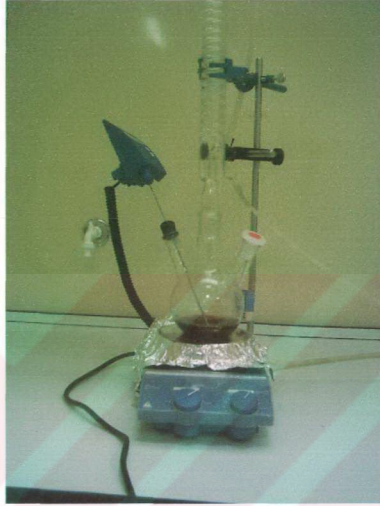
Tablo 6.1.1. Ön İyileştirme Serisinde Kullanılan Asit ve Alkol Oranları

		Metanol (CH_4O)								
		1:1	3:1	5:1	10:1	15:1	20:1	25:1	30:1	35:1
Sülfürik Asit (H_2SO_4)	%1	x	x	x	x	x	*	*	*	*
	%3	x	x	x	*	*	*	*	*	*
	%5	x	x	x	x	*	*	*	*	*
	%1	x	x	x	x	x	*	*	*	*
	%15	x	x	x	x	x	x	x	*	*
	%20	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	%25	x	x	x	x	x	x	x	x	x

İşareti "x" olan oran ve yüzdelerin hepsi denenmiş fakat herhangi bir ester ayrışımı gerçekleşmemiştir ve karışım reaksiyon sonrası dinlendirme kabında oda sıcaklığında katı hale geçmiştir.

6.1.2. Araştırmada kullanılan cihazlar

Manyetik karıştırıcılı ısıtıcı



Şekil 6.1.2.1. Manyetik Karıştırıcılı Isıtıcı

Restaurant atık yağı metil esterleri Şekil 6.1.2.1.'de gösterilen manyetik karıştırıcılı ısıtıcı kullanılarak üretilmiştir. Reaksiyonlar 60°C 'de, 600 d/d'de gerçekleştirilmiştir. Cihazın sıcaklık probu ile reaksiyon sıcaklığı istenilen değerde ayarlanarak o sıcaklık değerinde sabit kalması sağlanmaktadır. Cihazın manyetik karıştırıcısı ile de reaksiyon kabı içersine koyulan manyetik balık (plastik kaplı içersinde metal tozları bulunan çubuk) sayesinde reaksiyon istenilen devirlerde sürdürülmüştür. Manyetik karıştırıcının teknik zellikleri Tablo 6.1.2.1.'de verilmiştir.

Tablo 6.1.2.1. Manyetik Karıştırıcılı Isıtıcıların Teknik Özellikleri

Marka	IKA	Yellow Line
Model	RCT Basic	MST Basic
Termokupl Modeli	ETS-D4	TC-1
Hassasiyet (°C)	± 1	± 1
Sıcaklık Aralığı (°C)	-10 / 400	-10 / 400
Devir Sayısı (max, d/d)	1100	1250

Sıcaklık ölçüm cihazı



Şekil 6.1.2.2. Sıcaklık Ölçüm Cihazı

Üretilen atık yağ metil esterlerinin yoğunlukları 21°C'de ölçülmüş ve yıkama işlemleri belirli sıcaklıklarda yapılmıştır. Bu sıcaklık değerlerinin ölçümleri için K tipi termokupl sıcaklık ölçüm cihazı kullanılmıştır. Cihazın sıcaklık aralığı -10 ile 400°C'dir.

Kinematik viskozitemetre



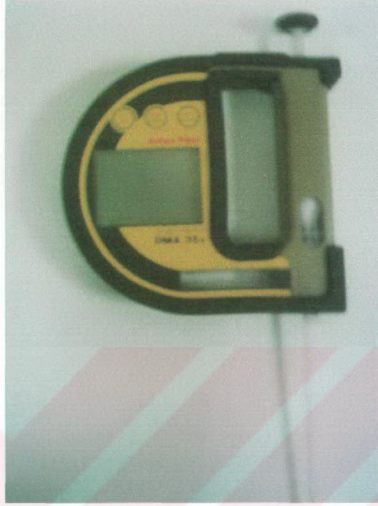
Şekil 6.1.2.3. Kinematik Viskozitemetre

Üretilen biyodizel numunelerinin kinematik viskozitelerinin ölçümü için kullanılmıştır, teknik özellikleri Tablo 6.1.2.2.'de verilmiştir. Termostat cam bir kap içersinde mineral yağın ısıtılmasını sağlamak ve katsayısı bilinen bir viskozite tüpü ile yakıt örneğinin belirli bir kesitten aktığı süre hesaplanarak kinematik viskozite bulunmaktadır. Ölçümler 40°C'de yapılmıştır.

Tablo 6.1.2.2. Viskozitemetre Teknik Özellikleri

Marka	Selecta
Model	VB-1423
Sıcaklık Sensörü	Pt-100
Sıcaklık Aralığı (°C)	25-100
Hassasiyet (°C)	± 0,1
Ağırlık (kg)	8

Yoğunluk ölçer



Şekil 6.1.2.4. Yoğunluk Ölçer

Üretilen esterlerin yoğunluk ölçümleri bu cihazla yapılmış olup, teknik özellikleri Tablo 6.1.2.3.'te verilmiştir. Yoğunluk ölçerin içine çekilen numune cihazın sıcaklık göstergesi ile birlikte ölçülmektedir, daha hassas ölçüm için numunenin sıcaklığı dışarıda sıcaklık probu ile ayarlanarak ölçülür. Numuneler 21°C'de ölçülmüştür.

Tablo 6.1.2.3. Yoğunluk Ölçer Teknik Özellikleri

Marka	Anton Paar
Model	DMA 35 N
Ölçüm Aralığı (g/cm ³)	0-1,999
Hassasiyet (g/cm ³)	± 0,001
Örnek Hacim (ml)	20
Örnek Sıcaklığı (°C)	0-100
Ağırlık (g)	275

Hassas terazi



Şekil 6.1.2.5. Hassas Terazi

Üretilecek esterler, reaksiyona hazırlanırken hassas bir şekilde kimyasalları ölçülür ve o şekilde reaksiyona katılır. Hassas terazinin teknik özellikleri Tablo 6.1.2.4.'te verilmiştir.

Tablo 6.1.2.4. Hassas Terazi Teknik Özellikleri

Marka	Ohaus
Model	Explorer
Max. Kapasite (g)	410
Hassasiyet (g)	$\pm 0,001$

Su distilasyon cihazı



Şekil 6.1.2.6. Su Distilasyon Cihazı

Üretilen ester örneklerinin yakıt standardı ölçümleri esnasında özellikle serbest ve toplam gliserin ölçümünde, ester yıkama işlemlerinde saf su ihtiyacı bulunmaktadır. Saf su üretimi için Nüve marka distilasyon cihazı kullanılmış olup, teknik özellikleri Tablo 6.1.2.5.'te verilmiştir.

Tablo 6.1.2.5. Su Distilasyon Cihazı Teknik Özellikleri

Marka	Nüve
Model	NS 104
Damıtık Su Kapasitesi (l/saat)	4
Su Basınç Göstergesi (kg/cm ²)	0-1,6
Kaynama Kazanı Hacmi (l)	6
Ağırlık (kg)	25

Araştırmada kullanılan aletler

- 1- Üç boyunlu balon (500 ve 1000 ml)
- 2- Manyetik balık (30*6, 60*10, 80*10)
- 3- Balon joje (1000 ml)
- 4- Beher (10, 50, 100, 250 ve 500 ml)
- 5- Őiftli erlen (50 ve 250 ml)
- 6- Cam musluklu büret (25 ml)
- 7- Mezr (5, 25, 50, 100, 250 ve 500 ml)
- 8- Cam huni (100 mm)
- 9- Saat camı (80 mm)
- 10- Ayırma hunisi (500 ve 1000 ml)
- 11- Kıskaç
- 12- Koruyucu gzlk
- 13- Koruyucu maske
- 14- Eldiven
- 15- Plastik saklama kabı
- 16- Pipet
- 17- Puar
- 18- Spiralli cam geri soğutucu (kondenser)

6.2. Atık Bitkisel Yağlardan Biyodizel retim Metodu

Yapılan bu çalışmada, Burger King atık yağının metil estere dönüştürülmesi için öncelikle asit değerinin düşürülmesi n iyileştirme reaksiyonları ile gerçekleştirilmiştir. Esterifikasyon reaksiyonlarında 7 ayrı asit katalizör yüzdesi ve 9 ayrı alkol molar oranı ile deneyler yapılmıştır. n iyileştirme için toplam 47 adet 1'er saatlik reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. n iyileştirme sonunda uygun asit değeri elde edildiğinde 21 adet transesterifikasyon reaksiyonu ile ester üretimi sağlanmıştır.

Ester üretimi için reaksiyona girecek restaurant atık yağı, oda sıcaklığında katı haldedir. Öncelikle ısıya dayanıklı kap içerisine alınan katı atık yağ, aynı zamanda içinde su bulunması durumuna emniyet için 100°C'nin üstünde ısıtılarak içindeki su buharlaştırılmıştır. Denemelerde yağ içerisinde %0,1 oranında su bulunduğu görülmüştür. Canakci (2001), çalışmasında yağ içerisindeki suyun reaksiyonu yavaşlatabileceğini veya durdurabileceğini söylemektedir. Fakat yapılan bu çalışmamızda kullanılan yağ içerisindeki su miktarının reaksiyonu etkileyebilecek fazlalıkta olmadığı belirlenmiştir. Eritilen yağ çok küçük delikli bir süzgeçten geçirilerek içindeki artık maddeler süzülüş ve bir süre dinlendirilmiştir.

Reaksiyona girecek yağ, üç boyunlu reaksiyon kabına koyularak ısıtıcı manyetik karıştırıcıya yerleştirilir. Manyetik karıştırıcının sıcaklık probu yağın içine temas edecek şekilde reaksiyon kabına takılarak sıcaklık 65°C'ye getirilmiştir. Çünkü reaksiyon esnasında karışımın sıcaklığı 60°C olacaktır fakat yağ içerisine metanol ve asit katalizör (H_2SO_4) karışımı eklendiğinde, yağın sıcaklığında yaklaşık 5-6°C'lik bir düşme gerçekleşmektedir. Bu düşüşün önüne geçmek için reaksiyon sıcaklığından biraz yüksek sıcaklıkta yağ ısıtılmıştır. Seçilen 60°C'lik reaksiyon sıcaklığı metanolün 65°C'lik kaynama noktasına göre seçilmiştir. Daha yüksek sıcaklıklarda metanol reaksiyon sırasında buharlaşabilir.

Kalibre edilmiş hassas terazide, molar alkol oranına göre seçilen metanol tartılarak içine, serbest yağ asidi (SYA) miktarına göre hesaplanmış sülfürik asit yavaşça damlatılarak eklenmiştir. H_2SO_4 içerisine metanol damlatıldığında ufak patlamalar gerçekleştiği için tersi uygulanmıştır.

Hazırlanan katalizör, yağ içerisine karıştırılmadan önce reaksiyon kabına, katalizör alkol karışımı içerisindeki metanolün uçmaması için kondenser takılmıştır. Kondenser altta su girişi ve üst kısmında su çıkışı kanalları ile içerisinden geçen alkol buharını yoğunlaştırarak reaksiyona geri döndürür. Şekil 6.2.1.'de henüz reaksiyona başlamamış, sıcaklık probu takılarak sıcaklığı ayarlanmış, kondenseri takılarak su akışı başlatılmış düzenek görülmektedir.



Şekil 6.2.1. Reaksiyon Öncesi Deney Düzenegi

Yağ içerisine uygun büyüklükte manyetik balık atılarak 600 d/d'da karıştırma başlatılmıştır. Daha sonra hazırlanmış $\text{CH}_4\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$ karışımı ilave edilmiş, reaksiyon kabının üçüncü boynu da tıpa ile kapatılarak reaksiyona başlatılmıştır. Karışım 60°C 'de, 600 d/d'da 1 saat süreyle reaksiyona tabi tutulmuştur.

Reaksiyon süresi dolduktan sonra manyetik karıştırıcılı ısıtıcı kapatılmıştır. Yağın bir süre dinlenmesi sağlanmış ve karışım içersinden bir miktar numune alınarak yağın asit değeri ASTM D664-89 standardına göre test edilmiştir. Çalışmada biyodizelle dönüştürülecek atık yağın asit değeri başlangıç olarak 3,9 mgKOH/gr olarak ölçülmüştür, örneğin en iyi dönüşüm elde edilen oranlardan biri %3 asit katalizör ve 30:1 molar alkol oranı ile yapılan ön iyileştirme sonunda 1,2 mgKOH/g değerine düşürülmüştür. İlk ön iyileştirme adımında asit değeri 1 mgKOH/g'ye ulaşmamış ise, ikinci bir adım, kimyasalları hesaplanarak

tekrar başlatılmıştır. Eğer tekrar istenilen değere (1 mgKOH/g = %0,5 SYA) ulaşmadı ise ön iyileştirmeye üçüncü bir adımla devam edilmiştir. Reaksiyonların bazı oranlarında 4 iyileştirme adımı dahi gerçekleştirilmiştir. Bu oranlar %15 asit katalizör 30:1 molar alkol oranı ve %20 asit katalizör ve 35:1 molar orandır. Bu oranlarda yapılan çalışmalarda ön iyileştirmeler yeterince etkili olmamış ve asit değeri ana reaksiyona uygun hale gelinceye kadar ön iyileştirme reaksiyonu uygulanmıştır.

Ön iyileştirme reaksiyonları sonunda, numunenin bir kez daha esterifikasyon reaksiyonuna tutulup tutulmayacağı veya ana reaksiyona mı başlanacağı asit değeri ölçümüne göre karar verilir. Asit değerinin ölçülmesi, numunenin asit değerinin yaklaşık olarak tahmin edilmesi ile başlar. Tahmin edilen asit değerinin ASTM D664-89 standardına göre gram cinsinden bir numune ağırlığı karşılığı vardır.

Tablo 6.2.1. A.O.C.S Official Method Cd 3a-63'e Göre Asit Değeri Tablosu

Asit Değeri	Örneğin Ağırlığı (gr)
0-1	20
1-4	10
4-15	2,5
15-75	0,5
75 ve üstü	0,1

Belirlenen numunenin içersine ilgili standartta belirtilen kimyasallar eklenir (isopropil alkol, toluene, phenolphthelein) ve daha sonra titrasyon yöntemi ile potasyum hidroksit karışıma damlatılarak karıştırılır. Karışımın pembeleşmeye başladığı ve rengini belirli bir müddet koruduğu haldeki titrasyon miktarı, ilgili standartta verilen formüle yerleştirildiğinde numunenin asit değeri tespit edilmektedir. Aşağıda A.O.C.S Official Method Cd 3a-63'e göre asit değerinin hesaplanması için formül verilmiştir.

$$\text{Asit Değeri} = (A-B) * N * 56,1 / W$$

A : Titrasyonda kullanılan standart bazın ml. değeri

B : Blank için titrasyonda kullanılan standart bazın ml. değeri

N : Standart bazın normalitesi

W : Örneğin gr. ağırlığı

Yukarıda belirtilen asit değeri ölçüm metodunda, oleik, laurik ve palmitik asit sıralamasına göre asit değeri ve serbest yağ asitleri arasında sırası ile A.D./1,99=SYA, A.D./2,81=SYA ve A.D./2,19=SYA bağlantısı belirtilmektedir.

İyileştirme reaksiyonları sonrasında asit değeri istenilen değerler içine girmiş ise ana reaksiyon başlatılabilmektedir. Ana reaksiyon için seçilen metanol ve potasyum hidroksit 6:1 molar alkol oranı ve %1 baz katalizör yüzdesi ile hesaplanarak aynı koşullarda; 60°C sıcaklık, 600 d/d ve 1 saat süre ile transesterifikasyon reaksiyonu başlatılmıştır.

Ana reaksiyon süresi sonunda, ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kapatılmış, sıcaklık probu, tıplar ve kondenser çıkarılarak karışım dinlendirme kabına alınmıştır. Dinlendirme kabındaki karışım bir süre sonra Şekil 6.2.2.'de görüldüğü gibi faz ayrımına uğramıştır. Şekil 6.2.2.'de alt kısımdaki tabaka gliserin, üst kısımdaki tabaka ise esterdir. Bu dinlendirme işlemi gliserinin ester içerisinden tamamen ayrılması için takriben 1 gün dinlendirilmiştir.



Şekil 6.2.2. Dinlendirme Kabındaki Faz Ayrışımı

Bir gün sonunda dinlenen karışımın faz ayrışımının daha belirginleştiği görülmüştür. Dinlendirme sonunda, kap içerisindeki gliserin musluktan alınarak esterden ayrılmaktadır. Dinlendirme ester içindeki gliserinin ayrıştırılması içindir fakat hala bir miktar ester içinden ayrılmayan, serbest gliserin bulunmaktadır. Bu gliserini almak için ester su ile yıkamaya tabi tutulmuştur. Şekil 6.2.3.'te dinlendirme kabında yıkama suyu ile ayrılan ester görülmektedir.



Şekil 6.2.3.Esterin Su ile Yıkınması

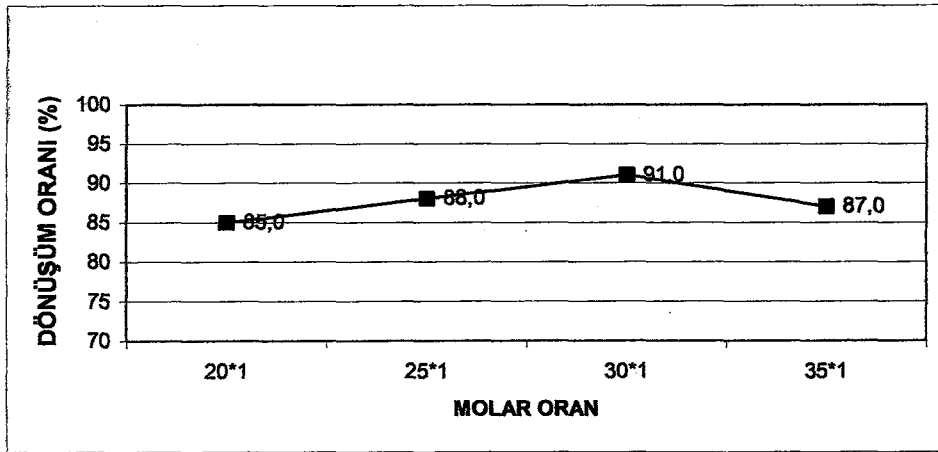
Şekil 6.2.4.Yıkama Suyu ve Ester
Faz Oluşumu

İlk yıkama suyunun döküldüğü anda bir süre Şekil 6.2.3.'teki gibi bulanık bir tabaka oluşmaktadır. Yaklaşık 30 dakikalık süre sonunda suyun belirginliği netleşmiş ve ester içindeki gliserinleri su ile birlikte alınmıştır. Bu yıkama işlemi 2, 3 veya 4 defa tekrarlanır. Yıkama suyunun sıcaklığı artırılır ise ester içindeki gliserin temizlenmesi daha fazla olmaktadır. Şekil 6.2.4.'de bekletilmiş ester su ayrışımı görülmektedir.

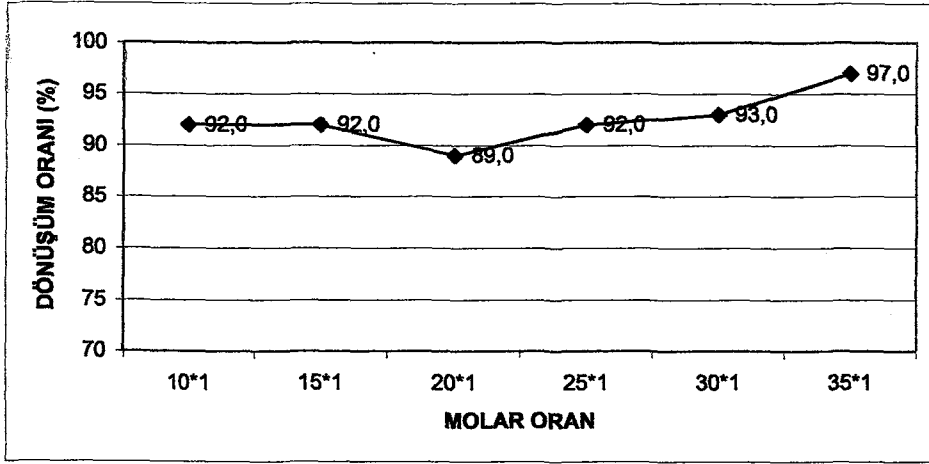
7.1. Dönüşüm Oranı

Ester üretildikten sonraki ürün miktarının, reaksiyon için kullanılan yağ miktarına oranı, dönüşüm oranı olarak tanımlanmıştır. Örneğin reaksiyona alınan hammadde miktarı $H= 100$ g, tüm ön iyileştirmeler ve ana reaksiyon için yağ içersine eklenen kimyasallar ile birlikte reaksiyon sonrası ürün eldesi $\dot{U}= 95$ g. ise, dönüşüm oranı, $DO = \dot{U}/H = 95/100$ 'tir.

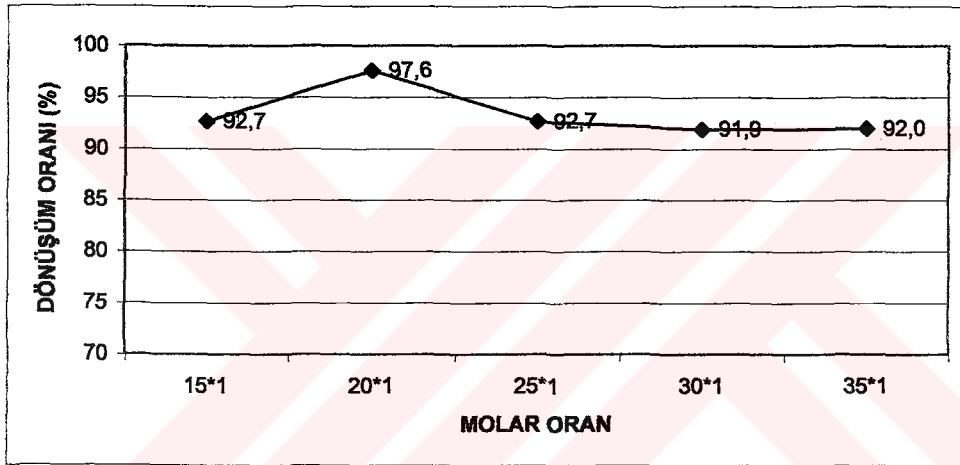
Atık kızartma yağından üretilen metil esterin reaksiyonu esnasında % asit katalizör ve molar alkol oranlarına göre dönüşüm oranı (Şekil 7.1.1. – 7.1.7.) verilmektedir. Dönüşüm oranları, %1, %3, %5, %10, %15 asit katalizör (H_2SO_4) ve 10:1, 15:1, 20:1, 25:1, 30:1 ve 35:1 molar metanol oranlarına göre belirlenmiştir. Bu serinin daha öncesindeki 1:1, 3:1, 5:1 molar oranları ve %20 ile %25 asit katalizörler ile herhangi bir dönüşüm elde edilememiştir. Serinin en iyi dönüşüm oranı %3 asit katalizör ve 35:1 molar alkol oranı ile %97'lik bir dönüşüm elde edilmiştir. Bu dönüşüm bir adımla gerçekleştirilen ön iyileştirme ile tamamlanmıştır. %96,8 ve %97,6'lık dönüşümler de elde edilmiştir, fakat bu dönüşümler 2 ve 3 adımlık iyileştirmeler sonucu elde edilmiştir. En iyi dönüşüm yüzdesini veren %3 asit katalizör denemesinde dönüşüm oranı 10:1 ve 35:1 molar oranlar arasında, %89,0 ile %97,0 arasında yer almaktadır.



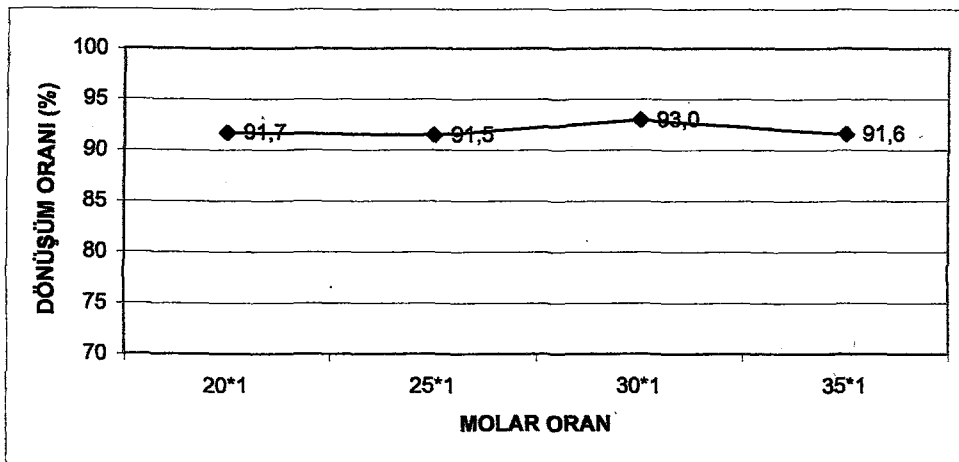
Şekil 7.1.1. %1 Asit Katalizör ile Molar Oran - % Dönüşüm Oranı Grafiği



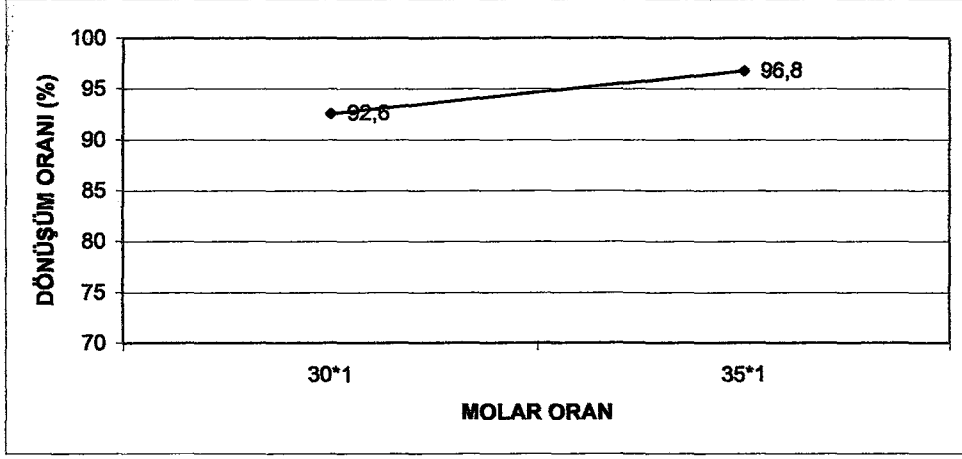
Şekil 7.1.2. %3 Asit Katalizör ile Molar Oran - % Dönüşüm Oranı Grafiği



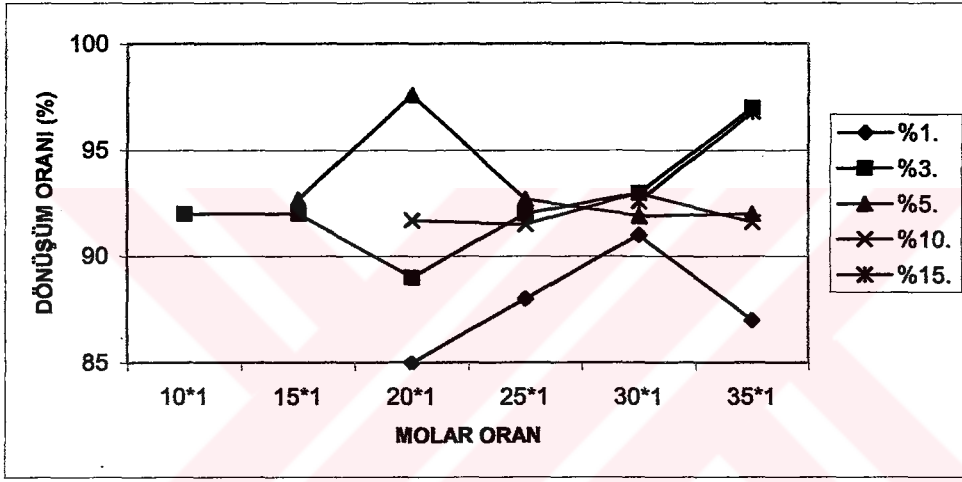
Şekil 7.1.3. %5 Asit Katalizör ile Molar Oran - % Dönüşüm Oranı Grafiği



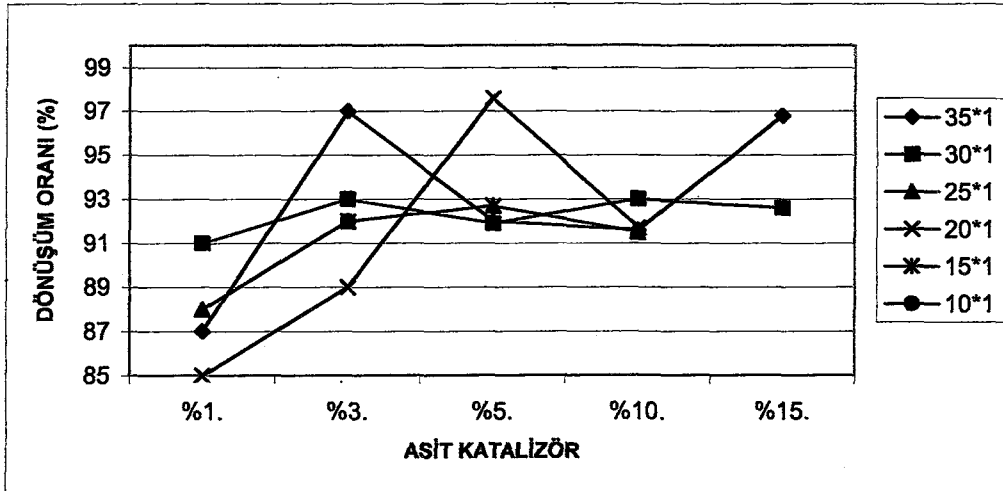
Şekil 7.1.4. %10 Asit Katalizör ile Molar Oran - % Dönüşüm Oranı Grafiği



Şekil 7.1.5. %15 Asit Katalizör ile Molar Oran - % Dönüşüm Oranı Grafiği



Şekil 7.1.6. % Asit Katalizör ile Molar Oran - % Dönüşüm Oranı Grafiği



Şekil 7.1.7. Molar Oran ve Asit Katalizör Yüzdesi – Dönüşüm Oranı Grafiği

Bu çalışmada daha önce de belirtildiği gibi %1, %3, %5, %10 %15 asit katalizör miktarları ile ester dönüşümleri elde edilmiş, %20 ve %25 asit katalizör miktarlarında ise herhangi bir dönüşüm elde edilememiştir. Molar alkol (metanol) oranına göre kıyaslama Şekil 7.1.6.'da verilmiştir. %1-15 asit katalizör miktarlarında 30:1 ve 35:1 molar oranları ile yapılan çalışmaların tümünde dönüşüm elde edilmiş 25:1, 20:1, 15:1 ve 10:1 molar oranlarda ise gerçekleşen dönüşümlerde azalma görülmüştür. 20:1 ve 25:1 molar oranlarda %10 asit katalizör miktarına kadar dönüşüm elde edilmiş, 15:1 molar oranda %3 ve %5 asit katalizör miktarlarında dönüşüm elde edilmiş, 10:1 molar oranda ise sadece %3 asit katalizör miktarında dönüşüm elde edilmiştir. Bu da gösteriyor ki molar alkol oranı arttıkça dönüşüm sağlayan reaksiyon sayısı da artmaktadır. Alkol oranları düştükçe dönüşüm de azalmış, 5:1 ve daha düşük alkol oranlarında ise herhangi bir dönüşüm elde edilememiştir. Üretilen metil esterlerin dönüşüm oranının asit katalizör miktarına göre kıyaslaması Şekil 7.1.7.'de verilmiştir. %15 ve %5 asit katalizör miktarlarındaki %96,8(3) ve %97,6(2)'lik dönüşümleri birden fazla ön iyileştirme uygulandığı için göz önüne alınmaz ise en iyi dönüşüm tek ön iyileştirme ile %3 asit katalizör 35:1 molar oran ile gerçekleşmiştir. Tablo 7.1.1.'de dönüşüm oranları ile birlikte parantez içinde ön iyileştirme sayıları da verilmiştir. Buna göre tek ön iyileştirmenin gerçekleştiği %3'lük asit katalizör miktarına dikkat edilirse molar alkol oranı arttıkça dönüşüm oranı da artmaktadır. 25:1 molar oran ile %92, 30:1 molar oran ile %93 ve 35:1 molar oran ile %97'lik dönüşüm oranları serinin en iyi oranları olarak kabul edilmektedir. Şekil 7.1.1. – Şekil 7.1.7. arasındaki grafikler ve Tablo 7.1.1. incelendiğinde asit katalizör miktarı ile dönüşüm oranı arasındaki ilişki görülmektedir. Molar oran ve asit katalizör serisinin dönüşüm oranına etkisi incelendiğinde düşük asit katalizör miktarları (% 3-5) ve yüksek molar alkol oranları başarılı sonuçlar vermiştir. İlk ön iyileştirme sonrasında numunenin asit değeri yeterince düşmemiş ise ikinci ve diğer ön iyileştirme reaksiyonları için tekrar alkol ve katalizör miktarları hesaplanmış, 1 saat ve 60⁰C'de reaksiyon yeniden başlatılmıştır.

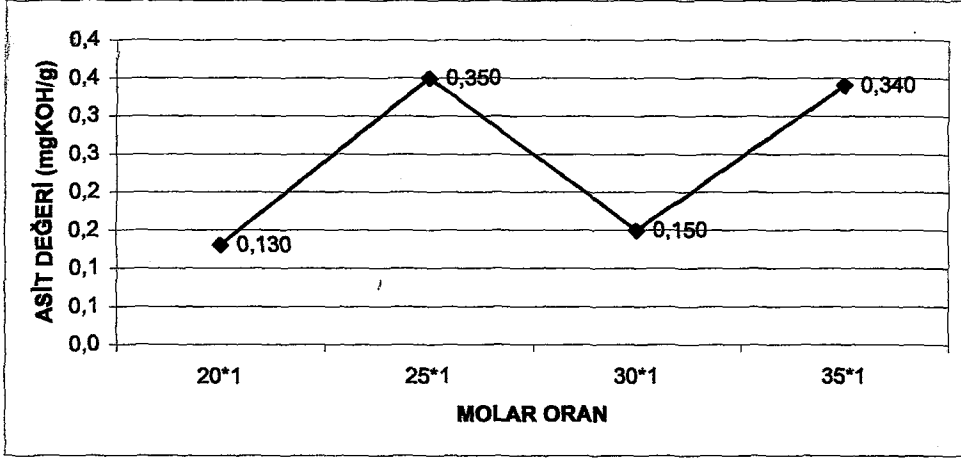
Tablo 7.1.1. Molar Oran ve Asit Katalizör Serisinin Dönüşüm Oranları

		Metanol (CH ₄ O)								
		1:1	3:1	5:1	10:1	15:1	20:1	25:1	30:1	35:1
Sülfürik Asit (H ₂ SO ₄)	%1	×	×	×	×	×	85,0(2)	88,0(2)	91,0(2)	87,0(2)
	%3	×	×	×	92,0(3)	92,0(2)	89,0(2)	92,0(1)	93,0(1)	97,0(1)
	%5	×	×	×	×	92,7(4)	97,6(2)	92,7(2)	91,9(2)	92,0(2)
	%10	×	×	×	×	×	91,7(3)	91,5(2)	93,0(3)	91,6(2)
	%15	×	×	×	×	×	×	×	92,6(4)	96,8(3)

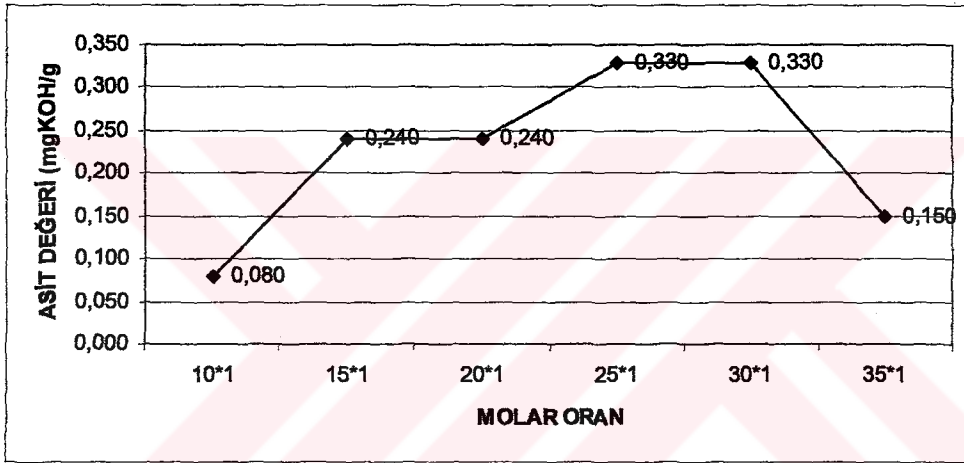
* Parantez içerisindeki değerler ön iyileştirme adım sayısını belirtmektedir.

7.2. Asit Değeri

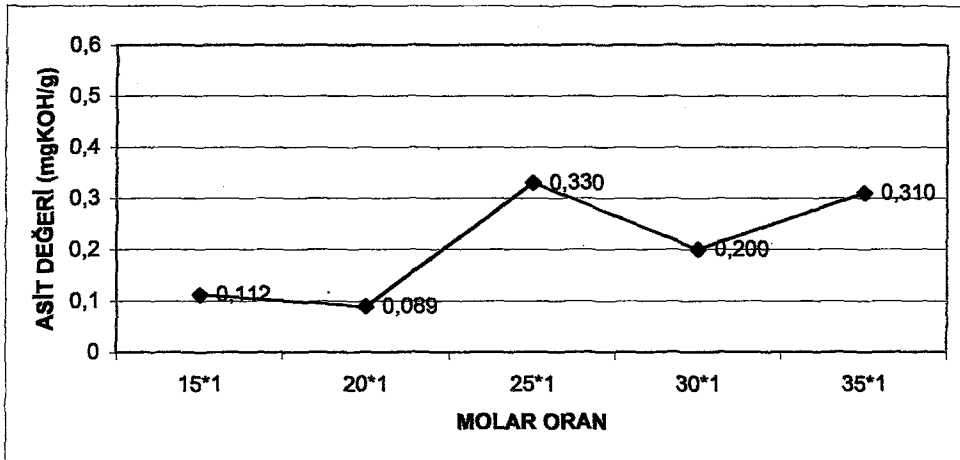
Atık yağ metil ester örneklerinin molar orana göre asit değeri değişimleri aşağıdaki şekillerde (Şekil 7.2.1. – Şekil 7.2.7.) gösterilmiştir. Tablo 7.1.'de verilen asit değerleri hammaddenin ana reaksiyondan önceki toplam ön iyileştirme sonuçlarıdır. Şekil 7.2.1. – Şekil 7.2.7. verilen asit değerleri ise ana reaksiyondan sonra esterin asit değerlerini vermektedir. Reaksiyona giren tüm örneklerin asit değerleri ASTM B100 standardına uygun 0,5 mgKOH/g değerinin altında ölçülmüştür. Atık yağın reaksiyondan önceki asit değeri 3,9 mgKOH/g olarak ölçülmüş, bazı oranlarda tek iyileştirme ile bazı oranlarda ise birden fazla ön iyileştirme ile asit değerleri yaklaşık 1-3 mgKOH/g seviyesine indirilmiştir. Tek adımlık iyileştirme reaksiyonları %3 asit katalizör yüzdesinde 25:1, 30:1 ve 35:1 molar oranlarda gerçekleştirilmiştir. Tablo 7.2.1.'de parantez içindeki değerler ön iyileştirme adımlarını belirtmektedir.



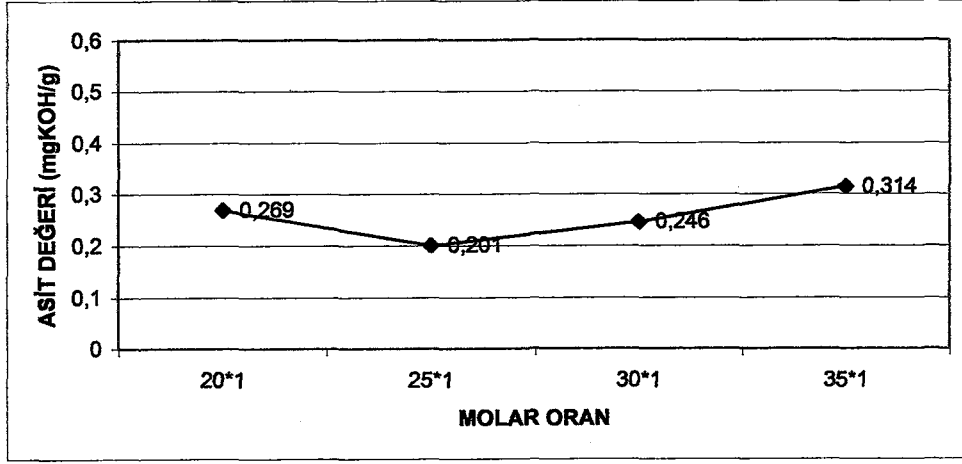
Şekil 7.2.1. %1 Asit Katalizör ile Molar Oran – Asit Değeri Değişimi



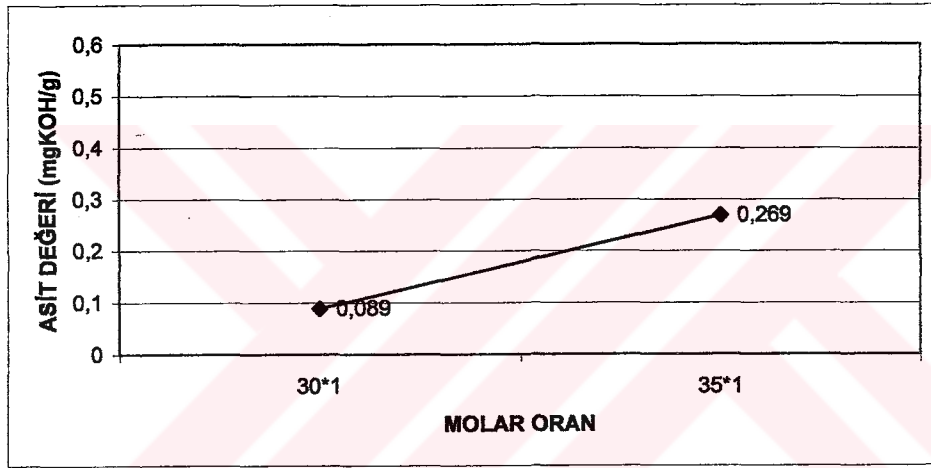
Şekil 7.2.2. %3 Asit Katalizör ile Molar Oran – Asit Değeri Değişimi



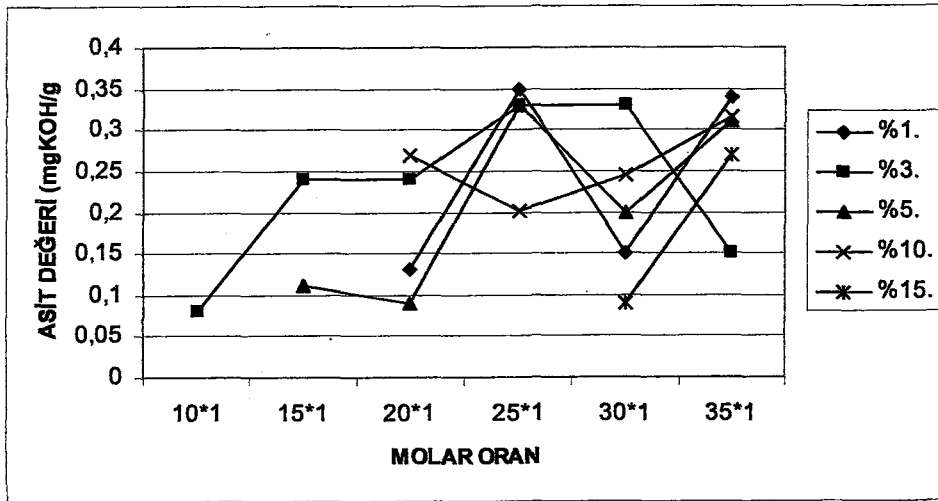
Şekil 7.2.3. %5 Asit Katalizör ile Molar Oran – Asit Değeri Değişimi



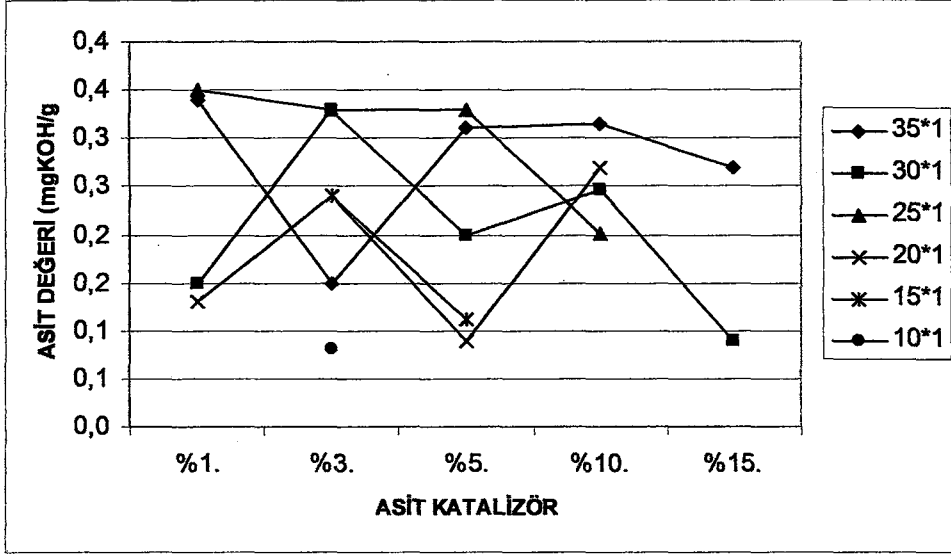
Şekil 7.2.4. %10 Asit Katalizör ile Molar Oran – Asit Değeri Değişimi



Şekil 7.2.5. %15 Asit Katalizör ile Molar Oran – Asit Değeri Değişimi



Şekil 7.2.6. Asit Katalizör ile Molar Oran – Asit Değeri Değişimi



Şekil 7.2.7. Molar Oran ve Asit Katalizör Yüzdesi – Asit Değeri Grafiği

Şekil 7.2.1. – 7.2.7. arasındaki grafikler incelendiğinde üretilen tüm metil esterlerin asit değerlerinin 0,5 mgKOH/g değerini yakaladığı görülmektedir. Gerçekleştirilen reaksiyonlar sonrasında üretilen esterlerin asit değerinin, asit katalizör ve molar alkol oranına göre kıyaslaması Şekil 7.2.6.'da görülmektedir. Değerler incelendiğinde molar alkol oranı arttıkça asit değerleri artmakta, molar alkol oranı azaldıkça asit değeri de düşmektedir. En düşük değer, 3 ön iyileştirme ile 10:1 molar oran için elde edilen ürünün asit değeri 0,08 mgKOH/g'dır. Asit değerinin, asit katalizör miktarına göre değişimi Şekil 7.2.7.'de verilmiştir. Asit değeri %5, %10 ve %15'lik asit katalizör yüzdelerinde azalmakta %1 ve %3 yüzdelerinde yağ içersindeki yağ asitinin estere dönüşümü daha az olmuştur. Fakat 0,08 mgKOH/g gibi düşük değerler dışında diğer değerler 0,20-0,35 mgKOH/g aralığında görülmüştür. Tablo 7.2.1.'deki asit değerler ve parantez içindeki ön iyileştirme adımları incelendiğinde elde edilen 0,08 mgKOH/g değerleri 10:1 molar oranda 3 ön iyileştirme adımıyla, 30:1 molar oranda ise 4 ön iyileştirme adımından sonra elde edilmiştir. Ön iyileştirme adımları arttıkça asit değerinde düşüş artmıştır, fakat istenilen 1 ve 2 adımlık iyileştirme reaksiyonlarıdır.

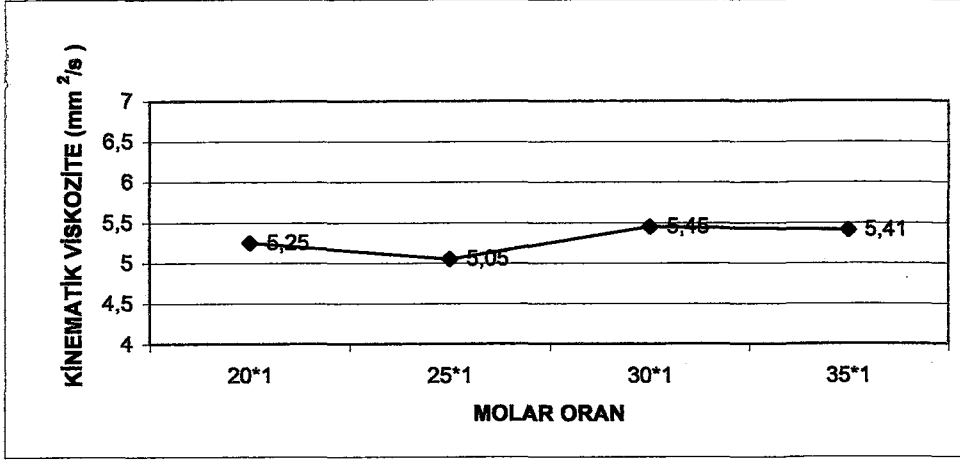
Tablo 7.2.1. Molar Oran ve Asit Katalizör Serisinin Asit Değeri Değişimi

		Metanol (CH ₄ O)								
Sülfürik Asit (H ₂ SO ₄)		1:1	3:1	5:1	10:1	15:1	20:1	25:1	30:1	35:1
	%1	×	×	×	×	×	0,130(2)	0,350(2)	0,150(2)	0,340(2)
	%3	×	×	×	0,080(3)	0,240(2)	0,240(2)	0,330(1)	0,330(1)	0,150(1)
	%5	×	×	×	×	0,112(4)	0,089(2)	0,330(2)	0,200(2)	0,310(2)
	%10	×	×	×	×	×	0,269(3)	0,201(2)	0,246(3)	0,314(2)
	%15	×	×	×	×	×	×	×	0,089(4)	0,269(3)

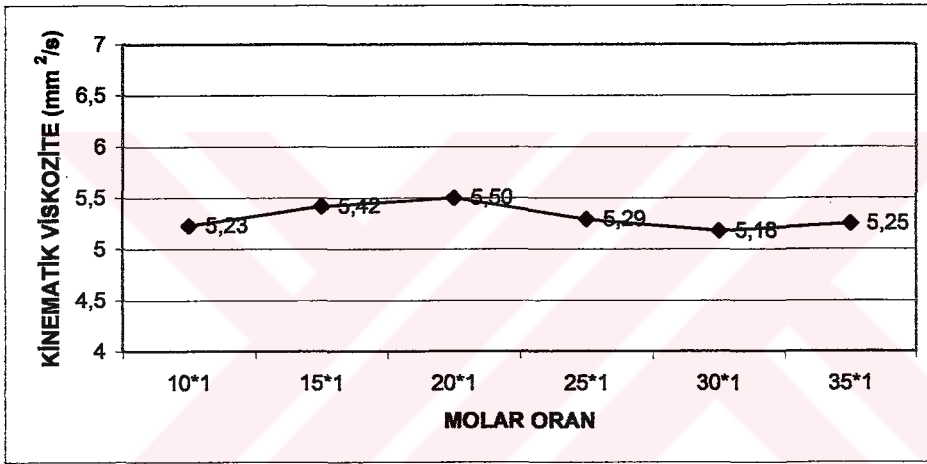
* Parantez içerisindeki değerler ön iyileştirme adım sayısını belirtmektedir.

7.3. Kinematik Viskozite

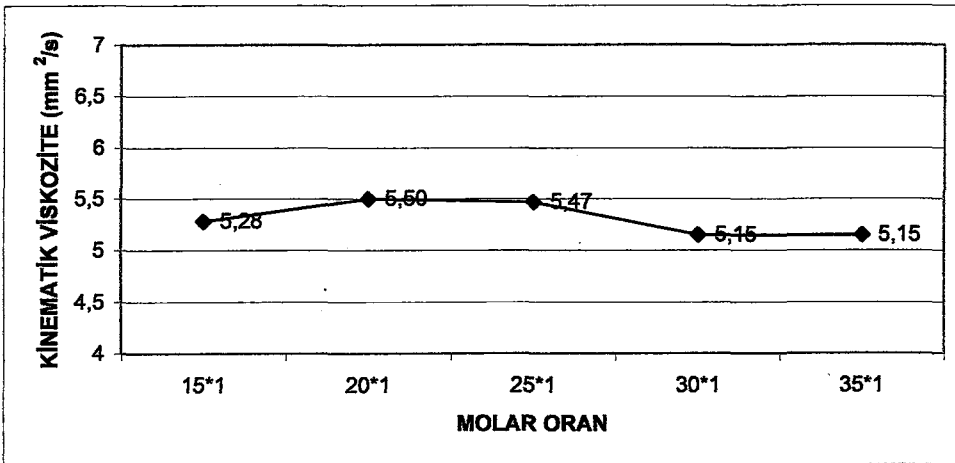
Aşağıdaki grafikler (Şekil 7.3.1. -7.3.7.) üretilen atık yağ metil esterlerinin kinematik viskozitelerini göstermektedir. En yüksek değer %3 ve %5 asit katalizör miktarı ve 20:1 molar alkol oranı için 5,50 mm²/s ve en düşük viskozite değeri ise %1 asit katalizör miktarı ve 25:1 molar alkol oranı için 5,05 mm²/s olarak ölçülmüştür. Ester örneklerinin viskozite ölçümleri 40⁰C'de yapılmıştır. Atık yağın reaksiyon öncesi kinematik viskozitesi 55,50 mm²/s olarak ölçülmüştür. Şekil 7.3.6. ve 7.3.7.'de görüldüğü gibi tüm kinematik viskozite değerleri 5-5,5 mm²/s aralığında ölçülmüştür. Bu da kullanılan asit katalizör ve molar alkol oranı serisinde kinematik viskozite değerlerinin çok fazla değişmediğini göstermektedir.



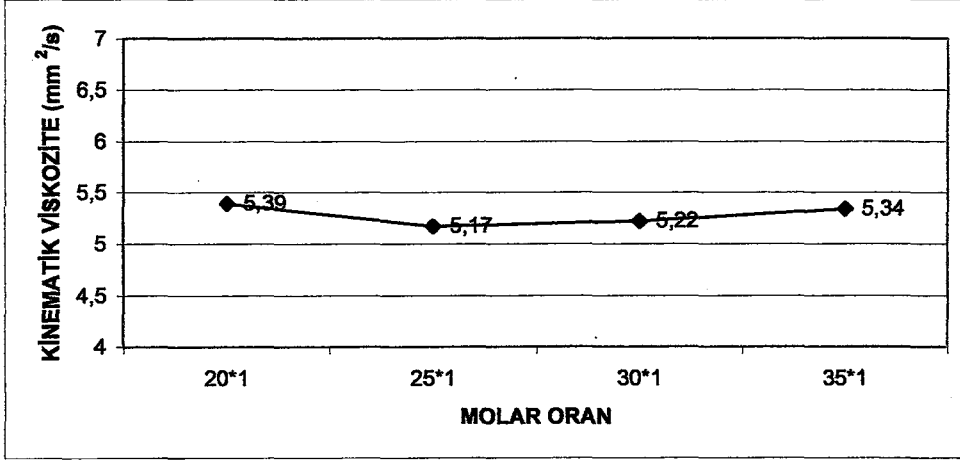
Şekil 7.3.1. %1 Asit Katalizör ile Molar Oran – Kinematik Viskozite Değişimi



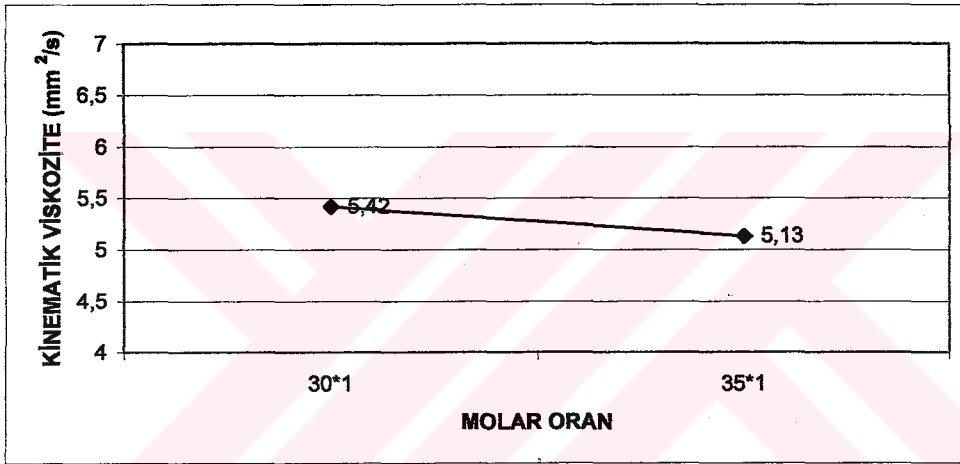
Şekil 7.3.2. %3 Asit Katalizör ile Molar Oran – Kinematik Viskozite Değişimi



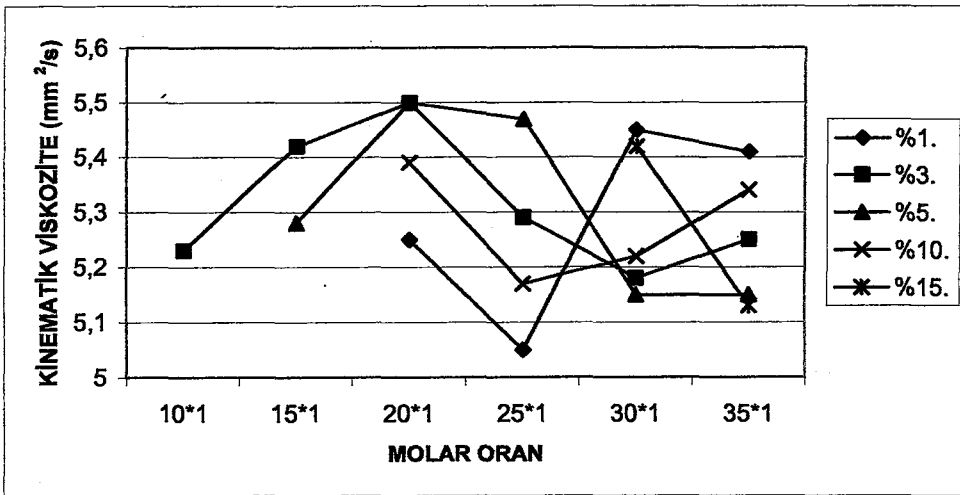
Şekil 7.3.3. %5 Asit Katalizör ile Molar Oran – Kinematik Viskozite Değişimi



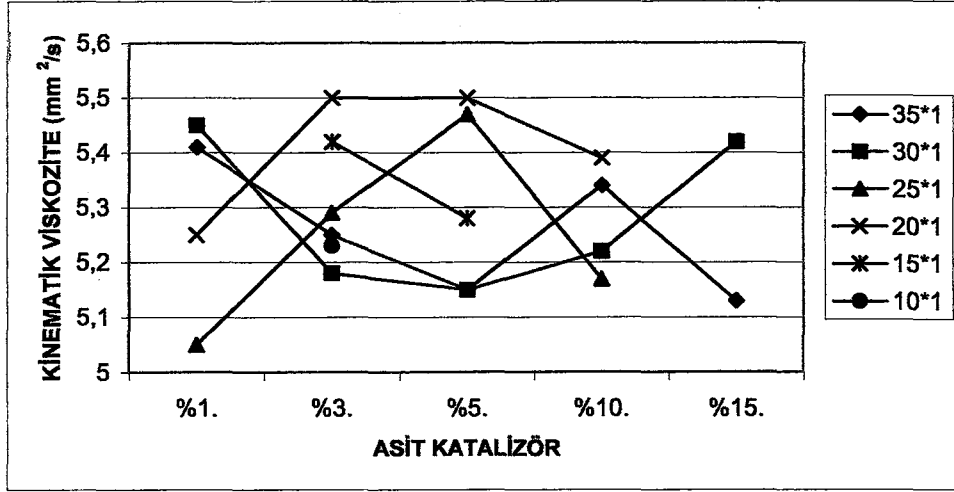
Şekil 7.3.4. %10 Asit Katalizör ile Molar Oran – Kinematik Viskozite Değişimi



Şekil 7.3.5. %15 Asit Katalizör ile Molar Oran – Kinematik Viskozite Değişimi



Şekil 7.3.6. % Asit Katalizör ile Molar Oran – Kinematik Viskozite Değişimi



Şekil 7.3.7. Molar Oran ve Asit Katalizör Yüzdesi – Kinematik Viskozite Grafiği

Asit katalizör ve molar alkol oranının üretilen metil ester örneklerinin kinematik viskozitesi üzerine etkisinin kıyaslaması Şekil 7.3.6.'da görülmektedir. Tüm metil esterlerin kinematik viskoziteleri için 2 nolu dizel yakıtına göre yakın değerler elde edilmiştir. Molar alkol oranı değişimine göre kıyaslama yapıldığında hemen hemen tüm oranlar ile benzer sonuçlar alınmıştır. Metil esterlerin kinematik viskozitelerinin asit katalizör miktarına göre kıyaslanması Şekil 7.3.7.'de gösterilmiştir. Daha önce de belirtildiği gibi kinematik viskozite değerleri çok fazla değişim göstermemekte ve 5-5,50 mm²/s değerleri arasında yer almaktadır.

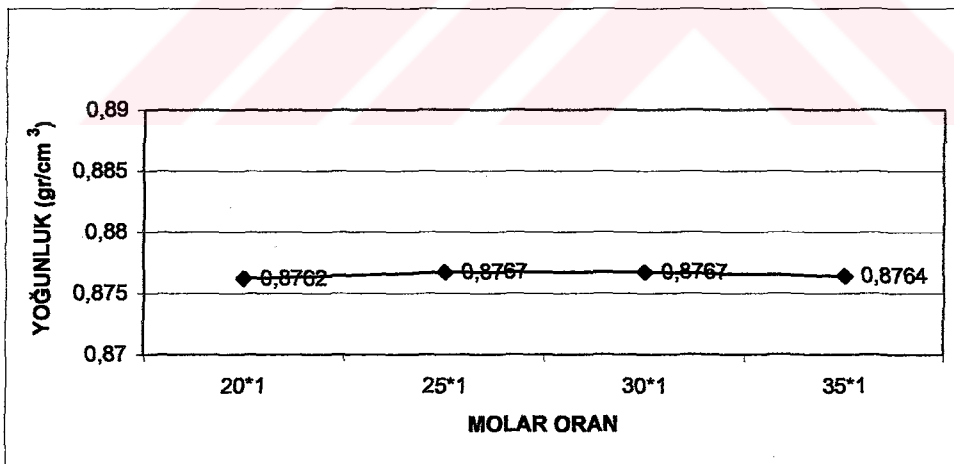
Tablo 7.3.1. Molar Oran ve Asit Katalizör Serisinin Kinematik Viskozite Değişimi

		Metanol (CH ₄ O)								
		1:1	3:1	5:1	10:1	15:1	20:1	25:1	30:1	35:1
Sülfürik Asit (H ₂ SO ₄)	%1	x	x	x	x	x	5,25(2)	5,05(2)	5,45(2)	5,41(2)
	%3	x	x	x	5,23(3)	5,42(2)	5,50(2)	5,29(1)	5,18(1)	5,25(1)
	%5	x	x	x	x	5,28(4)	5,50(2)	5,47(2)	5,15(2)	5,15(2)
	%10	x	x	x	x	x	5,39(3)	5,17(2)	5,22(3)	5,34(2)
	%15	x	x	x	x	x	x	x	5,42(4)	5,13(3)

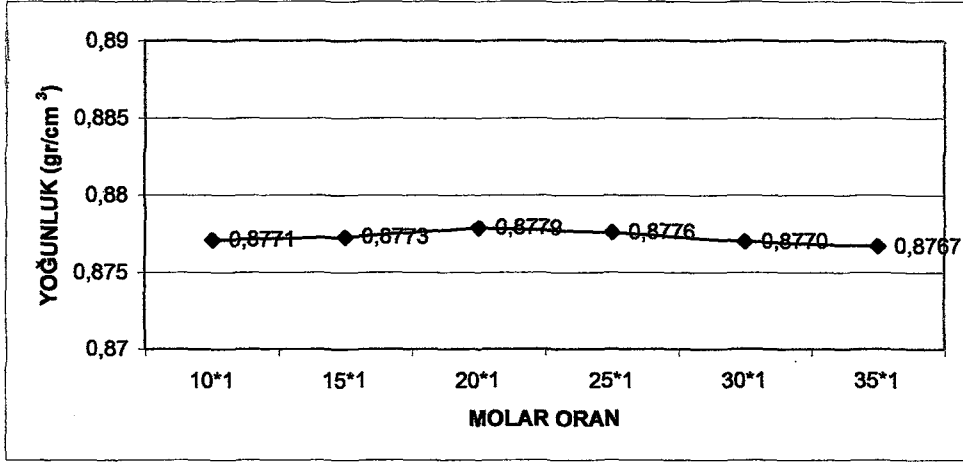
* Parantez içerisindeki değerler ön iyileştirme adım sayısını belirtmektedir.

7.4. Yoğunluk

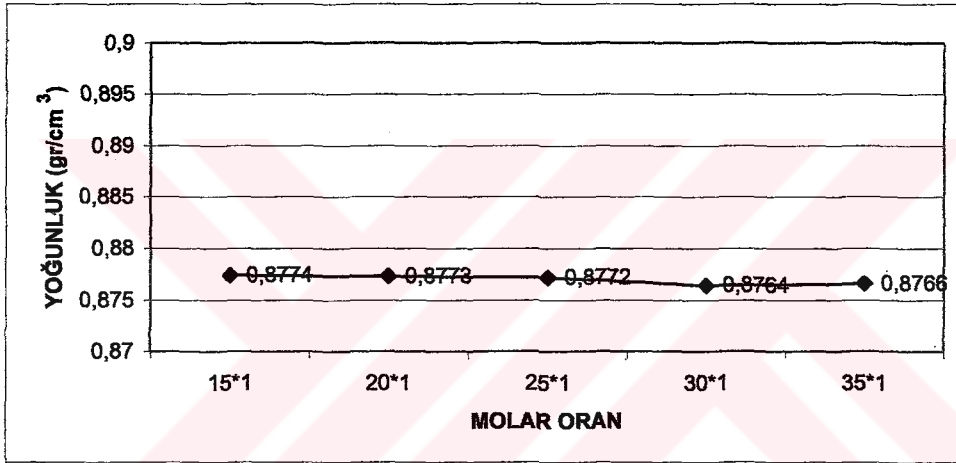
Restaurant atık yağlarından üretilen biyodizelin %1, %3, %5, %10 ve %15 asit değerlerinde ve farklı molar oranlarda yoğunluk ölçümleri aşağıdaki (Şekil 7.4.1. – 7.4.7.) grafiklerde verilmiştir. Ölçülen en yüksek yoğunluk $0,8866 \text{ g/cm}^3$ ve en düşük yoğunluk değeri ise $0,8762 \text{ g/cm}^3$ olarak ölçülmüştür. Ester örneklerinin yoğunlukları 21°C 'de ölçülmüştür. Üretilen metil esterlerin molar oranlara göre kıyaslaması yapıldığında %1, %3 ve %5 asit katalizör ile yoğunluklar $0,87 \text{ g/cm}^3$ civarında %10 ve %15 asit katalizör miktarlarında ise molar oran arttıkça yoğunluğun arttığı gözlemlenmektedir. Şekil 7.4.7.'de görüldüğü gibi %15 asit katalizördeki 30:1 ve 35:1 molar oranlardaki düşüş sırası ile 4 ve 3 adımlık ön iyileştirmeler gerçekleştirildiği için olduğu tahmin edilmektedir. 2 nolu dizel yakıtının yoğunluğu $0,85 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Yapılan literatür çalışmalarında biyodizelin yoğunluğu 0,86 ve 0,90 arasında değiştiği rapor edilir ve genelde $0,88 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Yapılan çalışmalardaki sonuçlar bu tez çalışmasındaki sonuçlar ile örtüşmektedir. Ölçülen tüm atık yağ metil esterlerinin yoğunlukları 2 nolu dizel yakıtına yakın değerlerde çıkmıştır.



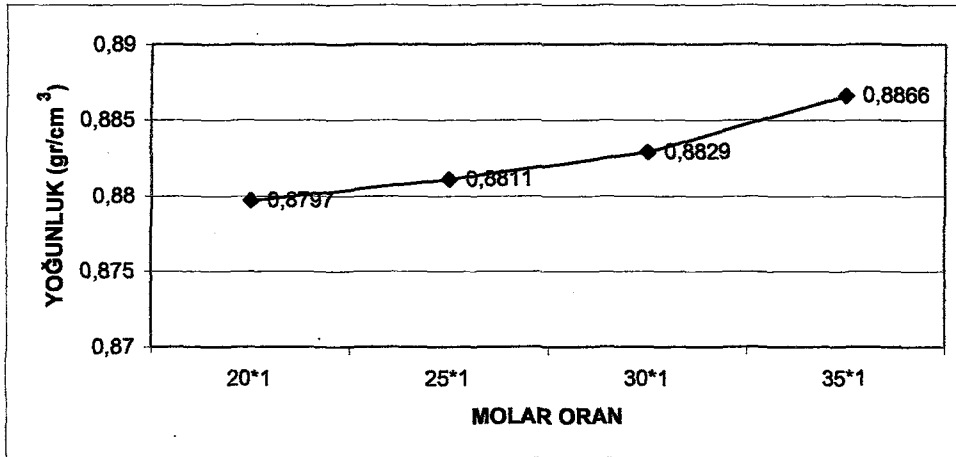
Şekil 7.4.1. %1 Asit Katalizör ile Molar Oran – Yoğunluk Değişimi



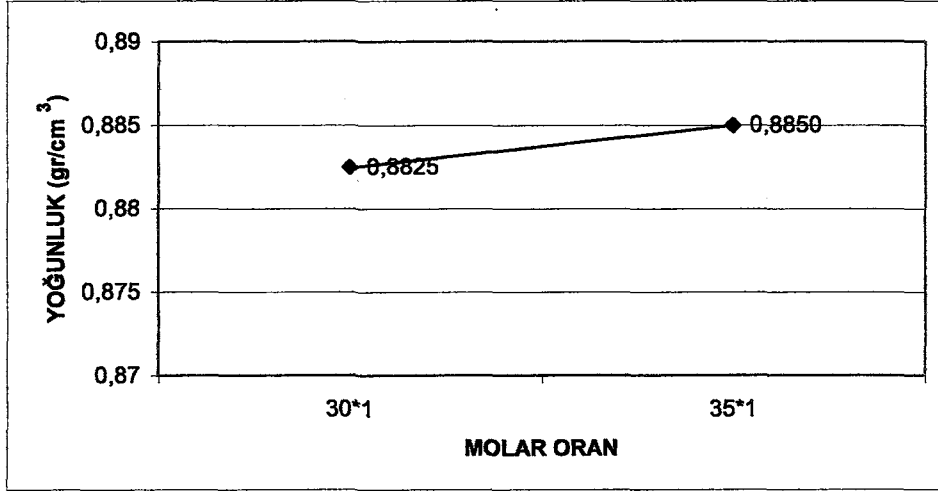
Şekil 7.4.2. %3 Asit Katalizör ile Molar Oran – Yoğunluk Değişimi



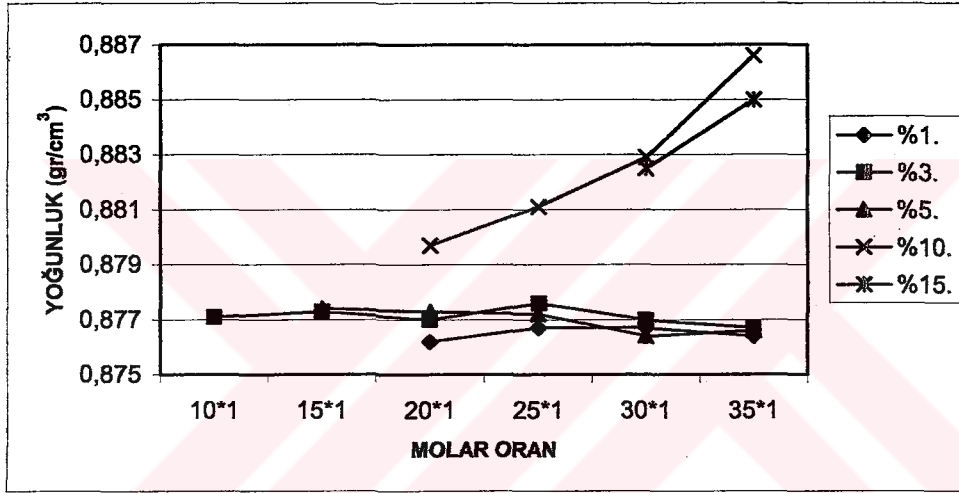
Şekil 7.4.3. %5 Asit Katalizör ile Molar Oran – Yoğunluk Değişimi



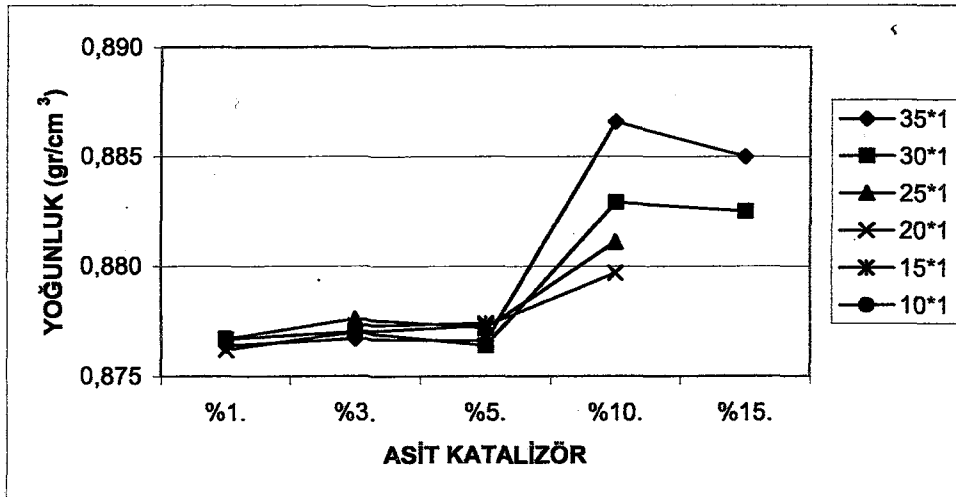
Şekil 7.4.4. %10 Asit Katalizör ile Molar Oran – Yoğunluk Değişimi



Şekil 7.4.5. %15 Asit Katalizör ile Molar Oran – Yoğunluk Değişimi



Şekil 7.4.6. % Asit Katalizör ile Molar Oran – Yoğunluk Değişimi



Şekil 7.4.7. Molar Oran ve Asit Katalizör Yüzdesi – Yoğunluk Grafiği

Metil ester örneklerinin yoğunluklarının molar orana göre değişimi Şekil 7.4.6.'da görülmektedir. %10 ve %15 asit katalizörlü çalışma dışında diğer yüzdelerle yapılan çalışmalarda tüm molar oranlar serinin en düşük yoğunluklarını 0,8762 g/cm³ ile %1 katalizör ve 20:1 molar oran vermektedirler. %10 ve %15 asit katalizör miktarı ile yapılan denemeler sonunda hemen hemen tüm metil ester örneklerinin yoğunlukları birbirine çok yakın çıkmıştır. Yoğunluk üzerine asit katalizör yüzdeleri değişiminin kıyaslanması Şekil 7.4.7.'de verilmiştir. %1, %3 ve % 5 oranlarında yapılan çalışmalarda yoğunluk en düşük değerlerini almıştır. Şekil 7.4.7.'de de görüldüğü gibi %5 miktardan sonra asit katalizör yüzdesi arttıkça yoğunlukta artmaktadır. Özellikle %10 ve %15 asit katalizör miktarlarında yoğunlukta artış görülmektedir.

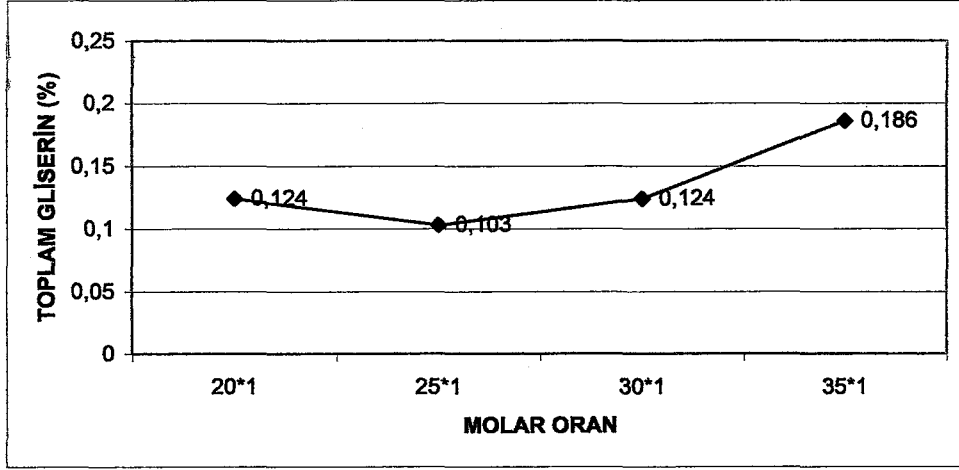
Tablo 7.4.1. Molar Oran ve Asit Katalizör Serisinin Yoğunluk Değişimi

		Metanol (CH ₄ O)								
		1:1	3:1	5:1	10:1	15:1	20:1	25:1	30:1	35:1
Sülfürik Asit (H ₂ SO ₄)	%1	x	x	x	x	x	0,8762(2)	0,8767(2)	0,8767(2)	0,8764(2)
	%3	x	x	x	0,8771(3)	0,8773(2)	0,8779(2)	0,8776(1)	0,8770(1)	0,8767(1)
	%5	x	x	x	x	0,8774(4)	0,8773(2)	0,8772(2)	0,8764(2)	0,8766(2)
	%10	x	x	x	x	x	0,8797(3)	0,8811(2)	0,8829(3)	0,8866(2)
	%15	x	x	x	x	x	x	x	0,8825(4)	0,8850(3)

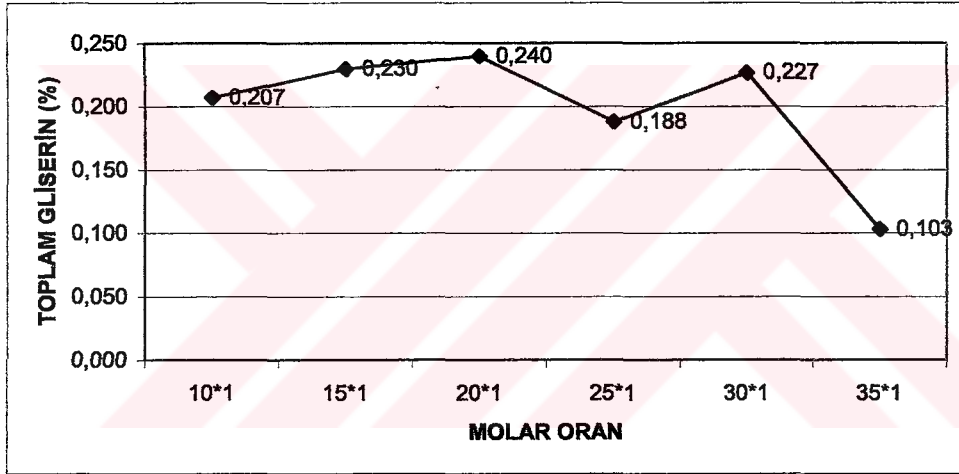
* Parantez içerisindeki değerler ön iyileştirme adım sayısını belirtmektedir.

7.5. Toplam Gliserin Miktarı

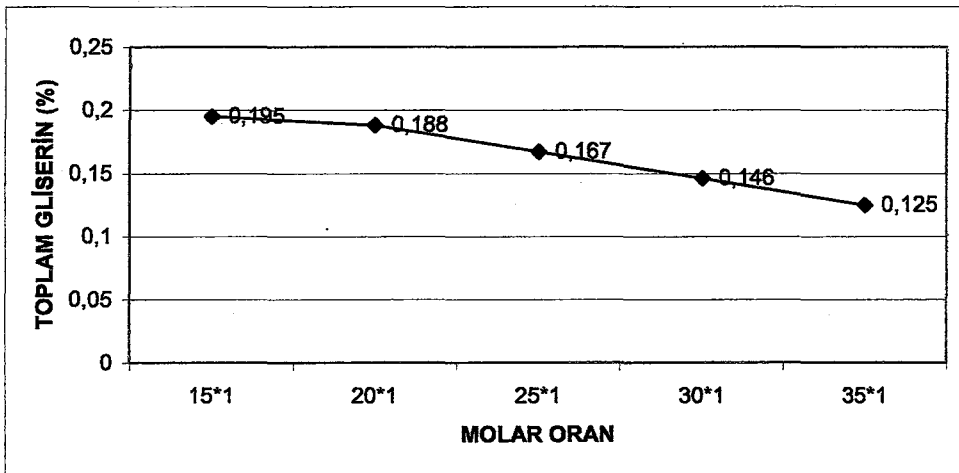
Toplam gliserin miktarı, örnek içindeki serbest ve birleşmiş gliserin miktarlarının toplamıdır, A.O.C.S. Official Method Ca 14-56 yöntemine göre ölçülmüştür. ASTM B100 standardına göre toplam gliserin miktarının %0,24'ü aşmaması gerekmektedir. Üretilen ester örneklerinin toplam gliserin miktarları aşağıdaki (Şekil 7.5.1. – 7.5.7.) grafiklerde verilmiştir. Ölçülen numunelerin toplam gliserin standardına 21 örneğin tümü uygun çıkmıştır. Deneyler sonucunda toplam ve serbest gliserin miktarlarının daha aşağıya çekilebilmesi, transesterifikasyon sonunda karışımın dinlendirme kabında gliserini alındıktan sonra su ile yıkanmasında ılık su kullanılması etkili olmaktadır. Ortalama 60⁰C'de yıkama suyu kullanılan deneyler sonucu toplam gliserin miktarında azalmalar görülmüştür.



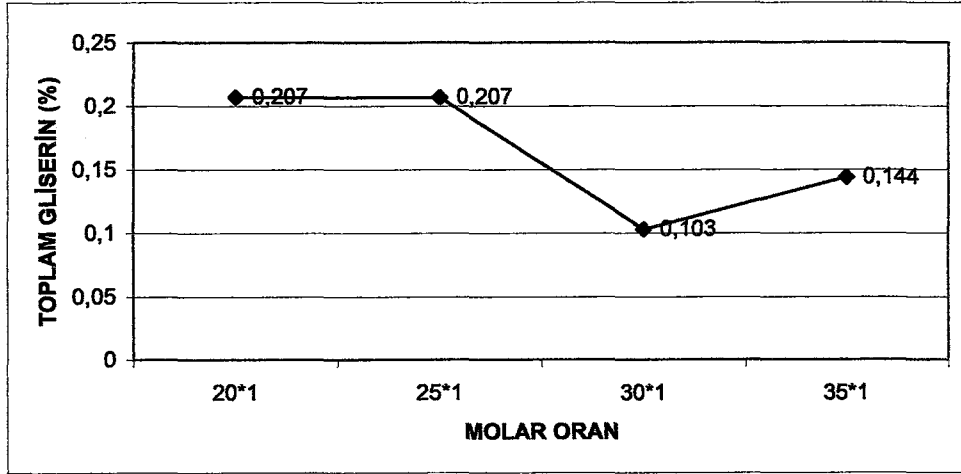
Şekil 7.5.1. %1 Asit Katalizör ile Molar Oran – Toplam Gliserin Değişimi



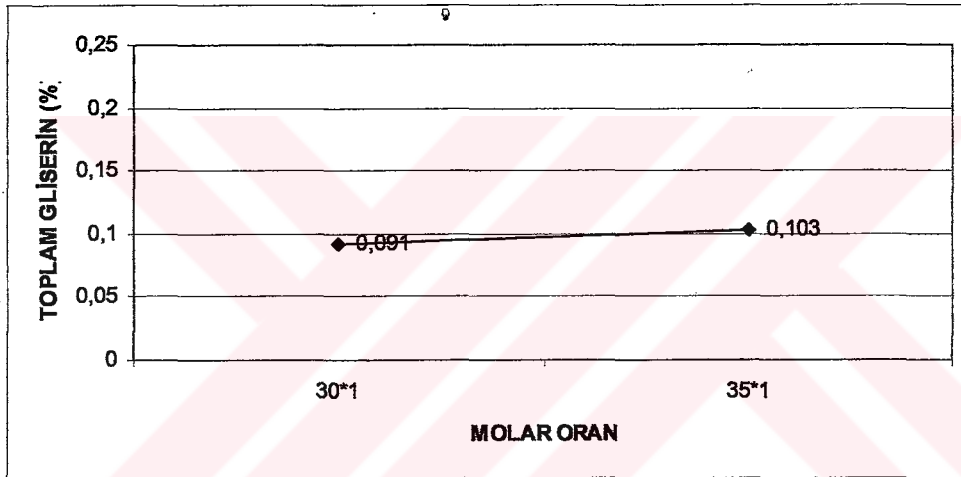
Şekil 7.5.2. %3 Asit Katalizör ile Molar Oran – Toplam Gliserin Değişimi



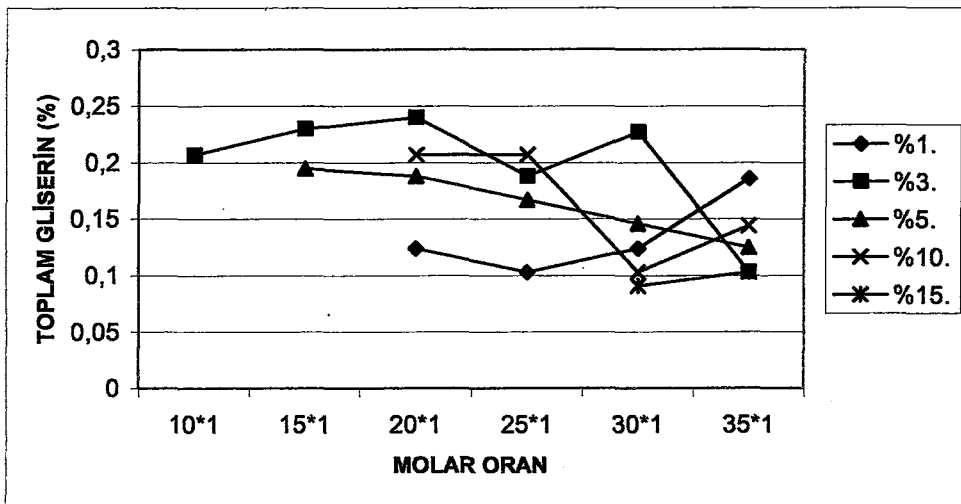
Şekil 7.5.3. %5 Asit Katalizör ile Molar Oran – Toplam Gliserin Değişimi



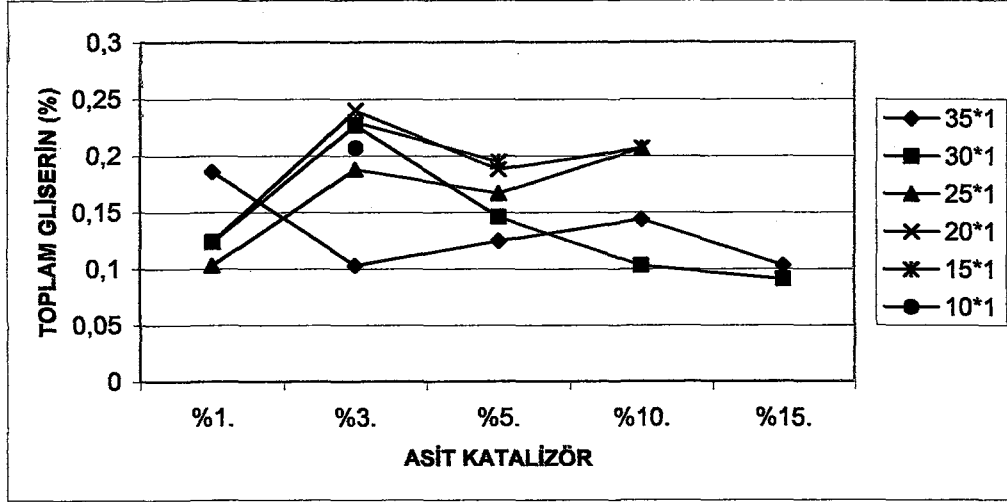
Şekil 7.5.4. %10 Asit Katalizör ile Molar Oran – Toplam Gliserin Değişimi



Şekil 7.5.5. %15 Asit Katalizör ile Molar Oran – Toplam Gliserin Değişimi



Şekil 7.5.6. % Asit Katalizör ile Molar Oran – Toplam Gliserin Değişimi



Şekil 7.5.7. Molar Oran ve Asit Katalizör Yüzdesi – Toplam Gliserin Grafiği

Toplam gliserinin asit katalizör miktarına göre değişimi Şekil 7.5.7.'de verilmiştir. Tüm toplam gliserin ölçümleri, maksimum %0,24 seviyesinin altında ölçülmüştür. Asit katalizör miktarı artırıldığında toplam gliserin miktarında düşmeler görülmektedir. Ölçümler % 0,10-0,24 aralığı içinde bulunmuştur. Metil ester örneklerinin molar alkol oranına göre kıyaslanması Şekil 7.5.6.'da verilmiştir. Molar oran arttıkça toplam gliserin yüzdesi azalmakta düşük molar oranlarda toplam gliserin miktarı yükselmektedir.

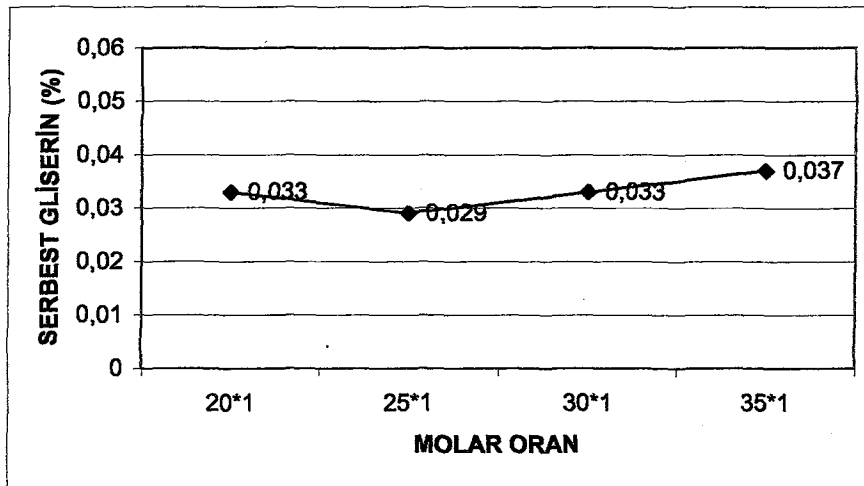
Tablo 7.5.1. Molar Oran ve Asit Katalizör Serisinin Toplam Gliserin Değişimi

		Metanol (CH ₄ O)								
		1:1	3:1	5:1	10:1	15:1	20:1	25:1	30:1	35:1
Sülfürik Asit(H ₂ SO ₄)	%1	x	x	x	x	x	0,124(2)	0,103(2)	0,124(2)	0,186(2)
	%3	x	x	x	0,207(3)	0,230(2)	0,240(2)	0,188(1)	0,227(1)	0,103(1)
	%5	x	x	x	x	0,195(4)	0,188(2)	0,167(2)	0,146(2)	0,125(2)
	%10	x	x	x	x	x	0,207(3)	0,207(2)	0,103(3)	0,144(2)
	%15	x	x	x	x	x	x	x	0,091(4)	0,103(3)

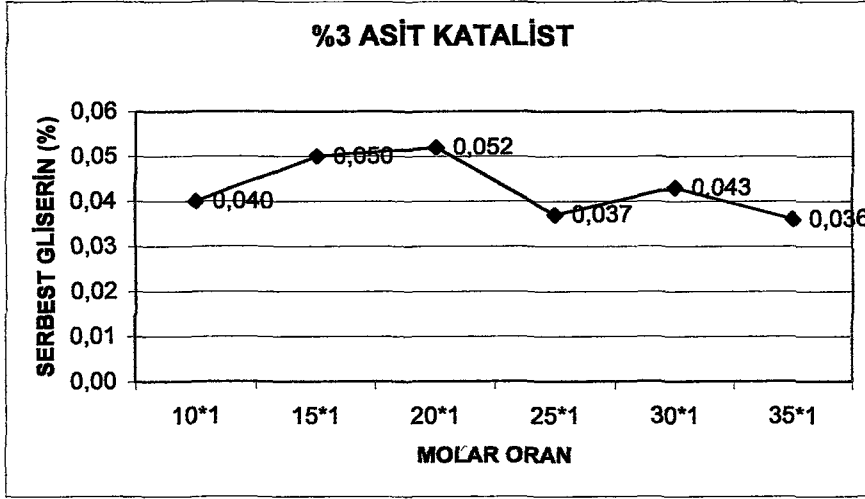
* Parantez içerisindeki değerler ön iyileştirme adım sayısını belirtmektedir.

7.6. Serbest Gliserin Miktarı

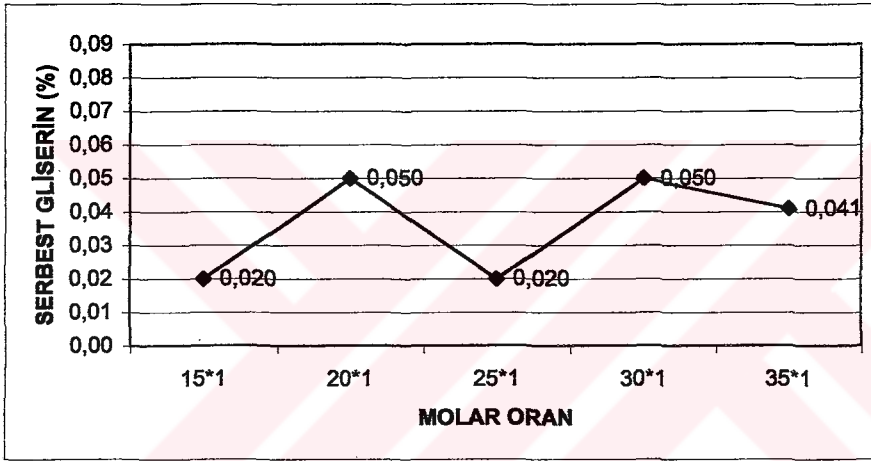
Serbest gliserin miktarı, A.O.C.S. Official Method Ca 14-56 yöntemine göre ölçülmüştür. Seçilen asit katalizör yüzdeleri ve molar alkol oranları ile üretilen atık yağ metil ester örneklerinin serbest gliserin ölçümlerinin sonuçları ve grafikleri aşağıda (Şekil 7.6.1. – 7.6.7.) verilmiştir. B100 standartlarına göre üretilen esterlerin yakıt standardını yakalayabilmesi için serbest gliserin miktarlarının % 0,020 olması gerekmektedir. Ürettiğimiz 21 adet esterin serbest gliserin ölçümünde sadece sekiz tanesi bu standardı yakalamış diğerleri bu sınırın üstünde bulunmuştur. %0,020 serbest gliserin miktarını aşan ester örneklerinin daha önce de belirtildiği gibi yıkama işlemleri esnasında sıcak su kullanılması bir miktar daha gliserinin temizlenmesini sağlamaktadır. Bu da yakıt standardına daha yakın ester üretimini mümkün kılacaktır. Elde edilen test sonuçları Şekil 7.6.1. – 7.6.7. arasında sunulmuş ve tablo halinde verilmiştir. Tablo 7.6.1.'deki koyu yazılan değerler standartı yakalayan örneklerdir. Çalışmanın son örnekleri için yıkama suyunun sıcaklığı bir miktar artırılmıştır. İlk numuneler oda sıcaklığındaki su ile yıkanmış, özellikle standartın altında çıkan sonuçlar için yaklaşık 60°C'lik su kullanılmıştır. Değerlerin düşük çıkmasının sebebinin bu olduğu tahmin edilmektedir.



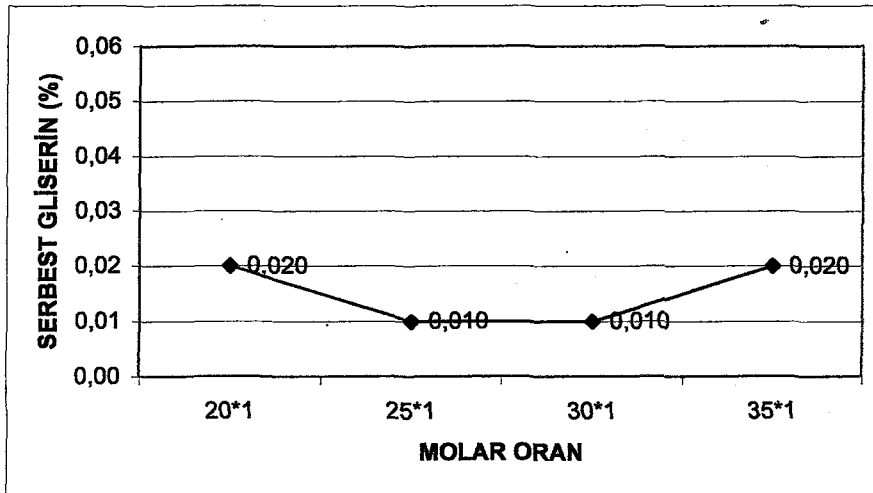
Şekil 7.6.1. %1 Asit Katalizör ile Molar Oran – Serbest Gliserin Değişimi



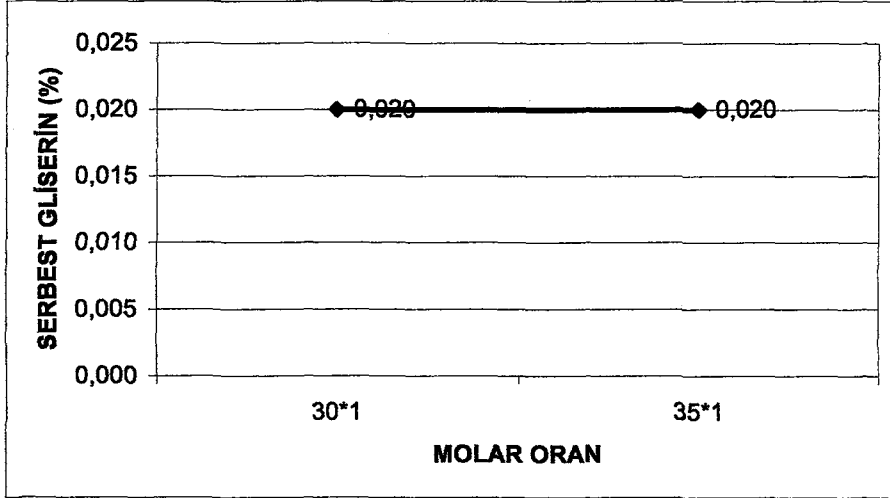
Şekil 7.6.2. %3 Asit Katalizör ile Molar Oran – Serbest Gliserin Değişimi



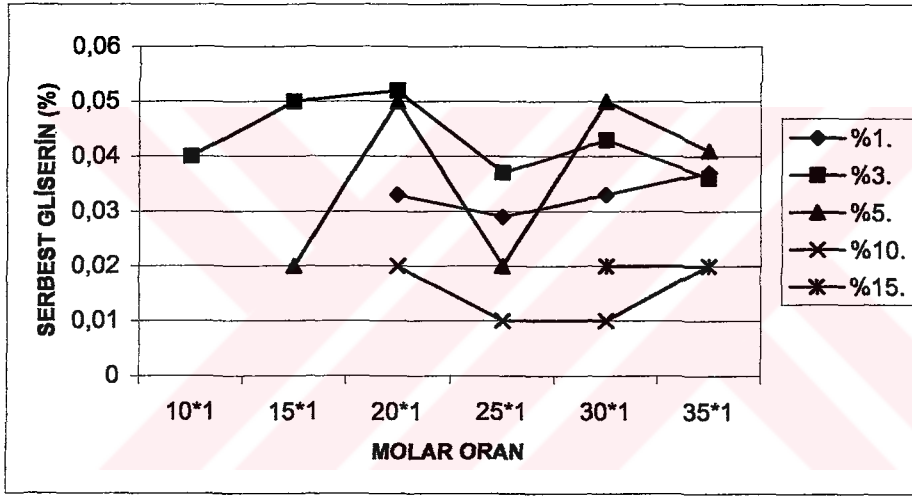
Şekil 7.6.3. %5 Asit Katalizör ile Molar Oran – Serbest Gliserin Değişimi



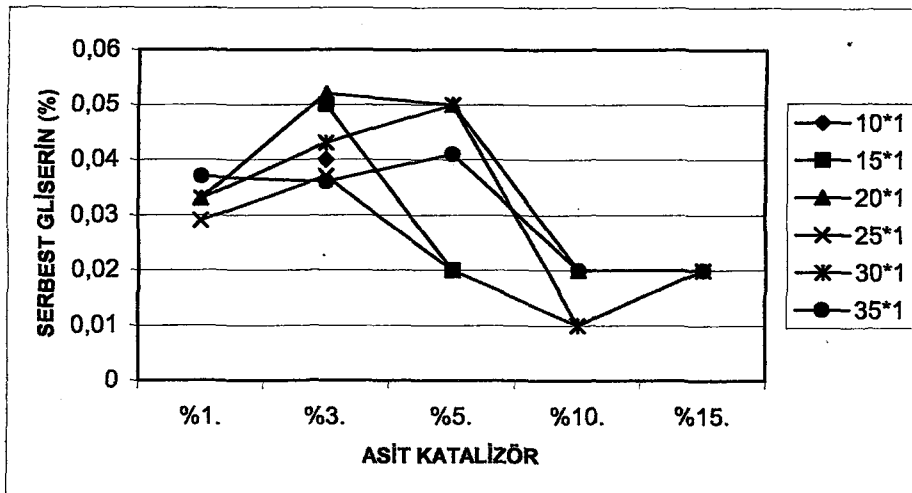
Şekil 7.6.4. %10 Asit Katalizör ile Molar Oran – Serbest Gliserin Değişimi



Şekil 7.6.5. %15 Asit Katalizör ile Molar Oran – Serbest Gliserin Değişimi



Şekil 7.6.6. % Asit Katalizör ile Molar Oran – Serbest Gliserin Değişimi



Şekil 7.6.7. Molar Oran ve Asit Katalizör Yüzdesi – Serbest Gliserin Grafiği

Serbest gliserin yüzdesinin asit miktarına göre değişimi Şekil 7.6.7.'de verilmiştir. %5 özellikle %10 ve %15 asit katalizör kullanıldığında serbest gliserin yüzdelерinde önemli derecede düşme görülmüştür. % asit katalizör miktarı azaldıkça serbest gliserin yüzdesinde artış görülmüştür. Yakıt kalitesinde bir biyodizel üretimi ve çeşitli motor problemlerine neden olmaması için serbest gliserin yüzdesinin %0,020 değerlerini yakalaması gerekmektedir. Serbest gliserin yüzdesinin molar alkol oranına göre kıyaslaması Şekil 7.6.6.'da gösterilmiştir. Metil ester örneklerinin 25:1 ve 35:1 molar oranlarda daha düşük çıktığı özellikle 20:1 molar oranda yapılan çalışmalarda yüksek çıktığı görülmüştür. Daha öncede belirtildiği gibi yıkama suyu sıcaklığının ölçümlerde etkisi olmuştur.

Tablo 7.6.1. Molar Oran ve Asit Katalizör Serisinin Serbest Gliserin Değişimi

	Metanol (CH ₄ O)									
	1:1	3:1	5:1	10:1	15:1	20:1	25:1	30:1	35:1	
Sülfürik Asit(H ₂ SO ₄)	%1	x	x	x	x	x	0,033(2)	0,029(2)	0,033(2)	0,037(2)
	%3	x	x	x	0,040(3)	0,050(2)	0,052(2)	0,037(1)	0,043(1)	0,036(1)
	%5	x	x	x	x	0,020(4)	0,050(2)	0,020(2)	0,050(2)	0,041(2)
	%10	x	x	x	x	x	0,020(3)	0,010(2)	0,010(3)	0,020(2)
	%15	x	x	x	x	x	x	x	0,020(4)	0,020(3)

* Parantez içerisindeki değerler ön iyileştirme adım sayısını belirtmektedir.

BÖLÜM 8. SONUÇ VE ÖNERİLER

Dünya petrol ihtiyacı her geçen gün artmakta; fakat petrol rezervi ise hızla azalmaktadır. Türkiye'nin de içinde bulunduğu pek çok ülke ihtiyaç duyduğu petrolü ithal etmektedir. Bununla birlikte, petrol türevi yakıtların yanması sonucunda oluşan egzoz gazlarının neden olduğu çevre kirliliği artık çok ciddi boyutlara ulaşmıştır. Bu nedenlerden dolayı geleneksel yakıtlara alternatif olabilecek yeni, yenilenebilir ve çevreci yakıtlar üzerinde çok yoğun araştırmalar yapılmaktadır.

Dizel motorlarda kullanım için bitkisel ve hayvansal yağlardan üretilen tarımsal kökenli bir alternatif yakıt olan biyodizel, bu yakıtlar içerisinde en çok ilgi çekenlerden bir tanesi olmuştur. Biyodizelin diğer alternatif yakıtlara göre üstünlükleri; motorda herhangi bir değişiklik gerektirmemesi ve üretiminin kolay olmasıdır.

Avrupa Birliği'nin biyodizel kullanımını zorunlu hale getirmesi, bu oranı giderek arttıracak olması bu alternatif yakıtın pazarını önemli ölçüde arttıracaktır. Ülkemizin bir tarım ülkesi olduğu dikkate alındığında gerekli kaynaklar kullanılarak Türkiye'nin Avrupa biyodizel üretim üssü olması için gerekli yatırımlar ivedilikle gerçekleştirilmelidir.

Biyodizel üzerindeki araştırmalar, soğuk akış özelliklerinin iyileştirilmesi ve maliyetinin düşürülmesi üzerinde yoğunlaştırılmalıdır. Biyodizel maliyetinin aşağıya çekilebilmesi için ise hammadde olarak atık yağ kullanılmalıdır. Avrupa'da ve ABD'de restaurantlardan çıkan kızartma yağları ile hayvansal yağlar toplanmakta ve başlıca hayvan yemi katkısı olarak kullanılmaktadır. Ancak deli dana hastalığı nedeniyle, bu yağların hayvan yemi yapımında kullanımı yasaklanmıştır. Böylece bu atıkların pazarı ortadan kalkmış olup, çevre kirliliğine neden olur hale gelmiştir.

Biyodizel kullanımında atık yağların kullanılmasıyla hem bu problem ortadan kaldırılmış olacak hem de biyodizel maliyeti düşürülebilecektir.

Türkiye’de restaurantlarda kullanılan yağlar atılmakta ve büyük bir çevre kirliliğine sebep olmaktadır. Son birkaç yılda ülkemizde de biyodizel üretim çalışmaları başlamış, bu atıkların üretime sokulması ve çevre kirliliğinin azalmasına katkıda bulunmaya başlanmıştır. Hükümetlerin çevreyi kirleten ve biyodizele hammadde olan restaurant atıkları ile ilgili yeni düzenlemeler getirmesi biyodizel çalışmalarına yardımcı olacaktır.

Restaurant atık yağlarından biyodizel üretimi için %1, %3, %5, %10, %15, %20 ve %25 oranlarında sülfürik asit (H_2SO_4) ile çalışılmış ve 1:1, 3:1, 5:1, 10:1, 15:1, 20:1, 25:1, 30:1 ve 35:1 molar alkol (metanol) oranları seçilerek reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Seçilen bu seri kullanılarak standart değerlerin üstünde olan yağın asit değeri ön iyileştirme (esterifikasyon) adımları ile düşürülmeye çalışılmıştır. Bazı oranlarda tek iyileştirme yeterli olurken bazı oranlarda ise 4 adım ile gerçekleştirilmiştir. Biyodizel üretiminde atık yağlar ile çalışılmasının temel nedeni biyodizel üretiminin maliyetinin aşağıya çekilmesidir. Saf yağlar ile biyodizel çalışmaları daha zahmetsiz ve daha kısa zaman almaktadır. Fakat üretilen biyodizellerin 2 nolu dizel yakıtı ile rekabet edebilmesi için maliyetinin daha düşük olması gerekmektedir. Maliyet hedefli çalışmalarda hammadde fiyatının düşük olması genel biyodizel üretim maliyetini büyük oranda aşağıya çekmektedir. Zira saf yağ ile biyodizel üretim maliyeti dizel yakıtı ile rekabet edemez duruma düşmektedir. Bu sebeple maliyet düşünülduğünde restaurant atık yağlarından üretilen biyodizellerin ön iyileştirme adımlarının da mümkün olduğunca azalması istenilen bir durumdur.

Atık yağ metil esterleri ile yakıt kalitesinde üretim yapılabilmesi için ASTM standartlarına uygun ölçümler yapılmış ve hemen hemen tüm asit değeri düşürülen örneklerden yakıt kalitesinde biyodizel üretilmiştir. Hemen hemen tüm örneklerin asit değerleri, kinematik viskoziteleri, yoğunlukları, toplam ve serbest gliserin

miktarları yakıt kalitesine uygun çıkmış ve 2 nolu dizel yakıtının yerine motorda hiçbir değişiklik yapılmaksızın kullanılabilceği sonucuna varılmıştır.

Biyodizel üretiminde, tek ön iyileştirme ile en iyi sonuçların %3 asit katalizör testinde elde edildiği sonucuna varılmıştır. % 3 asit katalizör denemesinde 10:1 ve 35:1 molar oranlar arası dönüşüm oranları, % 92,0 ile % 97,0 arasında yer almaktadır.

Ön iyileştirme adımları sonrasında asit değerleri, baz katalizör (KOH) kullanılarak transesterifikasyon reaksiyonuna sokulabilecek hale gelen yağ 6:1 molar alkol oranı ile metanol ve %1 baz katalizör (potasyum hidroksit) ile ana reaksiyona tabi tutulmuş ve ester dönüşümleri elde edilmiştir. Tüm ana reaksiyonlar bu oranlarda 1 saat ve 60°C'de üretilmiş ve sonuçlar elde edilmiştir.

Yapılan bu çalışmada, molar alkol oranları ve asit katalizör yüzdeleri değiştirilerek farklı seriler denenmiş, elde edilen metil esterlerin ölçümleri sonrasında en iyi sonuçlar %3 ve %5 asit katalizör (H_2SO_4) ve 25:1 ve 30:1 molar alkol oranları (CH_4O) en iyi dönüşüm oranlarını ve yakıt karakteristiklerini göstermiştir.

Bu çalışmanın bir bölümünde Kocaeli iline ait restaurant atık yağı miktarları sunulmuştur. Bu araştırmanın genişletilip Marmara Bölgesi ve tüm Türkiye çapında yapılması, restaurant atık yağı miktarımızın saptanması biyodizel üretiminde ne kadar hammaddeye sahip olduğumuzun araştırılması gerekmektedir. Birkaç yıl içinde biyodizel üretimlerinin ve satışının artacağı, dolayısı ile bu konuda çalışmaların hızla devam ettirilmesi Türkiye açısından olumlu olacaktır.

Bu tez çalışmasının devamı olarak restaurant atık yağlarının farklı alkoller ile göstereceği sonuçlar, farklı asit katalizörler ile esterifikasyon reaksiyonlarının değişimi ve ana reaksiyonlarda (transesterifikasyon) kullanılan baz katalizör türlerinin üretilen esterler üzerine etkisi araştırılmalıdır. Yapılacak olan böyle bir çalışma, ülkemizde henüz başlamış olan yakıt kalitesinde biyodizel üretimi üzerindeki araştırmalara öncülük etmiş olacaktır.

KAYNAKLAR

1. AHN, E., KONCAR, M., MITTELBACH, M., MARR, R., 1995. A Low-Waste Process for the Production of Biodiesel. *Separation Science and Technology*, Vol. 30, pp. 2021-2033.
2. BAGBY, M.O., FREEDMAN, B., SCHWAB, A.W., 1987. Seed Oils for Diesel Fuels Sources and Properties. *Trans of ASAE*, Vol. 87, pp. 1583.
3. Bitkisel Yağ Sanayiciler Derneği, 1998-2002 Yılları Arasında Gerçekleşen Bitkisel Yağ İhracatı Raporu, 10.10.2004.
4. CANAKCI, M., 2001. Production of Biodiesel from Feedstocks with High Free Fatty Acids and Its Effect on Diesel Engine Performance and Emissions. PhD. Thesis, Mechanical Engineering, Iowa State University, Ames, Iowa
5. CANAKCI, M., MONYEM, A., VAN GERPEN, J., 1999. Accelerated Oxidation Processes in Biodiesel. *Trans of ASAE*, Vol. 42, pp 1565-1572.
6. CANAKCI, M., VAN GERPEN, J. 1999. Biodiesel Production Via Acid Catalysis. *Trans of the ASAE* Vol. 42, pp. 1203-1210.
7. CANAKCI, M., VAN GERPEN, J. 2001. Biodiesel Production from Oils and Fats with High Free Fatty Acids . *Trans of the ASAE* Vol. 44, pp. 1429-1436.
8. DANIEL, P. G., JOHN, W. G., 2004. Effects of Specific Fatty Acid Methyl Esters on Diesel Fuel Lubricity. *Fuel* Vol. 83, pp. 2351-2356.
9. FIDANCI, U. R., Ankara Üniversitesi, Ders Notları, 12.05.2005
www.veterinary.ankara.edu.tr/~fidanci/Dersler/Lipidler/Lipid.htm,
10. FORMO, M.W., 1954. Ester Reactions Of Fatty Materials. *Journal of the American Oil Chemists Society*, Vol.31, pp. 548-559.
11. FURUTA, S., MATSUHASHI, H., ARATA, K., 2004. Biodiesel Fuel Production with Solid Superacid Catalysis in Fixed Bed Reactor Under Atmospheric Pressure. *Catalysis Communications* Vol. 5, pp. 721-723.
12. GOERING, C.E. SCHWAB, A.W., DAUGHERTY, M.J., PRYDE, E.H., AND HEAKIN, A.J. 1982. Fuel Properties of Eleven Vegetable Oils. *Trans of ASAE*, Vol. 25, pp. 1472-1479.

13. GRABOSKI, M.S., MCCORMICK, R.L., 1998. Combustion of Fat and Vegetable Oil Derived Fuels in Diesel Engines. *Prog. Energy Combust Sci.* Vol. 24, pp. 125-164.
14. ISIGIGUR, A., KARAOSMANOĞLU, F., AKSOY, A., 1994. Methyl Ester From Safflower Seed Oil of Turkish Origin as a Biofuel for Diesel Engines. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, Vol. 45, pp. 103-112.
15. JOHN W. GOODRUM, DANIEL P. G., THOMAS T. A., 2003. Rheological Characterization of Animal Fats and Their Mixtures with 2 Fuel Oil. *Biomass and Bioenergy*, Vol. 24, pp. 249-256.
16. KARAOSMANOĞLU, F., 1999. Vegetable Oil Fuels: A Review. *Energy Sources*, Vol. 21, pp. 221-231.
17. KARAOSMANOĞLU, F., 2001. Biyomotorin ve Türkiye. *Enerji Semp.*, Vol. 1, pp. 35-38, İstanbul.
18. Kocaeli Rasathanesi, 2003 Yılına Ait En Düşük ve En Yüksek Sıcaklık Değerleri İstatistiği Raporu.
19. KORUS, R.A., MOUSETIS, T.L., LLYOD, L., 1982. Polymerization of Vegetable Oils. *Vegetable Oils Fuels Proceeding of the Int. Conf. On Plant and Vegetable Oils as Fuels*, ASAE Publication 4-82, pp. 218-223, Fargo, ND.
20. KRAWCYZK, T., 1996. Biodiesel-Alternative Fuel Makes Inroads But Hurdles Remain. *Inform*, Vol. 7, pp. 801-829.
21. KUSY, P.F., 1982. Transesterification of Vegetable Oils for Fuels. *Vegetable Oils Fuels Proceeding of the Int. Conf. On Plant and Vegetable Oils as Fuels*, ASAE Publication 4-82, pp. 127-137, Fargo, ND.
22. LANG, X., DALAI, A. K., BAKHSHI, N. N., ROONEY, M. J., HERTZ, P. B., 2001. Preparation and Characterization of Bio-diesels from Various Bio-Oils. *Bioresource Technology* Vol. 80, pp. 53-62.
23. LEE, I., JOHNSON, I.A., HAMMOND, E.G., 1996. Reducing the Crystallization Temperature of Biodiesel by Winterizing Methyl Soyate. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Vol. 73, pp. 631-636.
24. MONYEM, A., VAN GERPEN, J. H., CANAKCI, M., 2001. The Effect of Timing and Oxidation on Emissions from Biodiesel-Fueled Engines. *Trans of ASAE*, Vol. 44, pp. 35-42.

25. NYE, M.J., WILLIAMSON, T.W., DESHPANDE, S., SCHRADER, J.H., SNIVELY, W.H., YURKEWICH, T.P., AND FRENCH, C.L., 1983. Conversion of Used Frying Oil to Diesel Fuel by Transesterification: Preliminary Tests. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Vol. 60, pp.1598-1601.
26. PERKINS, L.A., PETERSON, C.L., 1991. Durability Testing of Transesterified Winter Rape Oil (*Brassica Napus L.*) as Fuel in Small Bore, Multi-Cylinder, DI, CI Engines. SAE Paper 911764.
27. Petrol Ofisi 2005 Raporu, www.petrolofisi.com.tr, 1998-2005 Motorin Fiyatları, 10.05.2005.
28. RAHEMAN, H., PHADATARE, A.G., 2004. Diesel Engine Emissions and Performance from Blends of Karanja Methyl Ester and Diesel. *Biomass and Bioenergy* Vol. 27, pp. 393-397.
29. Shell 2005 Raporu, www.shell.com.tr, 2003 Yılında Motorin Tüketim Miktarı, Shell Genel Merkezi, 14.05.2005.
30. SRIVASTAVA, A. PRASAD, R., 1999. Triglycerides-based diesel fuels. *Renewable and Sustainable Reviews*, Vol. 4, pp. 111-133.
31. TOMASEVIC, A.V., SILER-MARINKOVIC, S.S., 2003. Methanolysis of Used Frying Oil. *Fuel Processing Technology*, Vol. 81, pp. 1-6.
32. USTA, N., 2004. Use of Tobacco Seed Oil Methyl Ester in a Turbocharged Indirect Injection Diesel Engine. *Biomass and Bioenergy*, Vol. 28, pp. 77-86.
33. USTA, N., OZTURK, E., CAN, O., CONKUR, E.S., NAS, S., CON, A.H., CAN, A.C., TOPCU, M., 2005. Combustion of Biodiesel Fuel Produced from Hazelnut Soapstock/Waste Sunflower Oil Mixture in a Diesel Engine. *Energy Conversion and Management*, Vol. 46, pp. 741-755.
34. VAN GERPEN, J.H., HAMMOND, E.G., YU, L., MONYEM, A., 1997. Determining the Influence of Contaminants on Biodiesel Properties. SAE Paper 971685.
35. WANG, S.P., 2003. The Production of Isopropyl Esters and Their Effects on a Diesel Engine. Master Thesis, Mechanical Engineering, Iowa State University, Ames, Iowa.
36. WU, W., FOGLIA, T.A., MARMER, W.N., DUNN, R.O., GEORING, C.E., BRIGGS, T.E., 1998. Low-Temperature Property and Engine Performance Evaluation of Ethyl and Isopropyl Esters of Tallow and Grease. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Vol.75, pp. 1173-1178.

37. ZHANG, Q., FELDMAN, M., PETERSON, C., 1988. Diesel Engine Durability When Fueled with Methyl Ester of Winter Rapeseed Oil. ASAE, paper No: 88-1562.
38. ZHANG, Y., VAN GERPEN, J. H., 1996. Combustion Analysis of Esters of Soybean Oil in a Diesel Engine. SAE Paper No. 960765.



EKLER**EK-1: KOCAELİ İLİ BALIKÇI RESTAURANTLARINDAKİ ATIK YAĞ
POTANSİYELİ**

TÜR	YER	FİRMA ADI	ATIK YAĞ TÜRÜ	ATIK YAĞ MİKTARI (LİTRE / HAFTA)	TOPLAM
Balıkçı	Gölcük	Kardelen Balık	Ayçiçek	1	TOPLAM 3 BALIKÇI
Balıkçı	Gölcük	Öz Karadeniz	Ayçiçek	1	ARŞ. 3 BALIKÇI
Balıkçı	Gölcük	Kardeşler Balık	Ayçiçek	2	ARŞ. 4 LT. YAĞ
Balıkçı	Karamürsel	Deniz Balıkçılık	Ayçiçek	10	TOPLAM 10 BALIKÇI
Balıkçı	Karamürsel	Has Balıkçılık	Ayçiçek	5	ARŞ. 10 BALIKÇI
Balıkçı	Karamürsel	Ereğli Balık Lokantası	Ayçiçek	36	ARŞ. 309 LT. YAĞ
Balıkçı	Karamürsel	Körfez Balık	Ayçiçek	126	
Balıkçı	Karamürsel	Haydar Usta'nın Yeri	Ayçiçek	20	
Balıkçı	Karamürsel	Coşkun Balıkçılık	Ayçiçek	15	
Balıkçı	Karamürsel	Diba Balıkçılık	Ayçiçek	3	
Balıkçı	Karamürsel	Marmara Balık Lokantası	Ayçiçek	70	
Balıkçı	Karamürsel	Körfez Balıkçılık	Ayçiçek	6	
Balıkçı	Karamürsel	Barnak	Ayçiçek	18	
Balıkçı	Merkez	Barboros Gemi Restaurant	Ayçiçek	2,5	TOPLAM 30 BALIKÇI
Balıkçı	Merkez	Salih Reis Balık Restaurant	Ayçiçek	2,5	ARŞ. 12 BALIKÇI
Balıkçı	Merkez	Camlı Köşk Restaurant	Ayçiçek	0,5	ARŞ. 905,5 LT
Balıkçı	Merkez	Sahil Restaurantları	Ayçiçek	9 * 100 lt. = 900	905,5 / 12 = 75,46 75,46 * 30 = 2263,75 LT.
BALIKÇI RESTAURANTLARI ATIK YAĞ TOPLAMI:					2576,75 LT / HAFTA

EK-2: KOCAELİ İLİ FAST FOOD ATIK YAĞ POTANSİYELİ

TÜR	YER	FİRMA ADI	ATIK YAĞ TÜRÜ	ATIK YAĞ MİKTARI (LİTRE / HAFTA)	TOPLAM
Fast Food	Gebze	Keyif Fast Food	Ayçiçek	20	TOPLAM 23 FAST FOOD
Fast Food	Gebze	Tat Bak	Ayçiçek	30	ARŞ. 5 FAST FOOD
Fast Food	Gebze	Köşe Büfe	Ayçiçek	1	ARŞ. 109 LT. YAĞ
Fast Food	Gebze	Koç Börek	Asta yağ	50	109 / 5 = 21,8
Fast Food	Gebze	Kura Kumpir ve Izgara	Mısırozü	5	21,8 * 23 = 501,4 LT. YAĞ
Fast Food	Gölcük	Pırlanta Burger	Nebati Yağ	3	TOPLAM 15 FAST FOOD
					ARŞ. 1 FAST FOOD
					ARŞ. 3 LT. YAĞ
					15 * 3 = 45 LT. YAĞ
Fast Food	Karamürsel	Kumru Aparatif	Ayçiçek	3	TOPLAM 3 FAST FOOD
					ARŞ. 1 FAST FOOD
					ARŞ. 3 LT. YAĞ
					3 * 3 = 9 LT. YAĞ
Fast Food	Körfez	Tontini's Burger	Frita	7	TOPLAM 30 FAST FOOD
Fast Food	Körfez	King Burger	Frita	3	ARŞ. 3 FAST FOOD
Fast Food	Körfez	Tadım Burger	Frita	5	ARŞ. 15 LT. YAĞ
					15 / 3 = 5
					5 * 30 = 150 LT. YAĞ
Fast Food	Merkez	Cafe Es	Ayçiçek	1	TOPLAM 100 FAST FOOD
Fast Food	Merkez	Sıla Cafe	Ayçiçek	0,5	ARŞ. 10 FAST FOOD
Fast Food	Merkez	Mac Döner	Ayçiçek	1	ARŞ. 17 LT. YAĞ
Fast Food	Merkez	Acıktım Burger	Ayçiçek	2	17 / 10 = 1,7
Fast Food	Merkez	Kumpir Cafe	Ayçiçek	1	1,7 * 100 = 170 LT YAĞ
Fast Food	Merkez	Peliğan Cafe	Ayçiçek	1	
Fast Food	Merkez	Villahan Pizza	Ayçiçek	5	
Fast Food	Merkez	Gürcan Cafe	Ayçiçek	2	
Fast Food	Merkez	Mini Cafe	Ayçiçek	1	
Fast Food	Merkez	Eko Mutfak 2	Ayçiçek	2,5	
FAST FOODLARDFAKİ ATIK YAĞ TOPLAM:					875,4 LT / HAFTA

EK-3: KOCAELİ İLİ LOKANTALARI ATIK YAĞ POTANSİYELİ

TÜR	YER	FİRMA ADI	ATIK YAĞ TÜRÜ	ATIK YAĞ MİKTARI (LİTRE / HAFTA)	TOPLAM
Lokanta	Gebze	Merve Taşfırın	Ayçiçek	2	TOPLAM 40 LOKANTA ARŞ. 6 LOKANTA ARŞ. 22 LT. YAĞ $22 / 6 = 3,6$ $3,6 * 40 = 146,6$ LT.
Lokanta	Gebze	Dayının Yeri	Ayçiçek	2	
Lokanta	Gebze	Meşhur Izgara	Ayçiçek	5	
Lokanta	Gebze	Yöre Dürüm	Ayçiçek	5	
Lokanta	Gebze	Paşa Dürüm	Ayçiçek	5	
Lokanta	Gebze	Yörem Dürüm	Ayçiçek	3	
Lokanta	Gölcük	Hizmet Lokantası	Ayçiçek	1	TOPLAM 30 LOKANTA ARŞ. 21 LOKANTA ARŞ. 113 LT. YAĞ $113 / 21 = 5,38$ $5,38 * 30 = 161,4$ LT.
Lokanta	Gölcük	Merkez Lokantası	Ayçiçek	1	
Lokanta	Gölcük	Sofram Ev Yemekleri	Ayçiçek	5	
Lokanta	Gölcük	Bursa İskender Kebapçısı	Ayçiçek	2	
Lokanta	Gölcük	Kanka Tavukçuluk	Ayçiçek + Hayvansal yağlar	2	
Lokanta	Gölcük	Şirin Kebap	Ayçiçek	1	
Lokanta	Gölcük	Şirin Kardeşler	Ayçiçek	2	
Lokanta	Gölcük	Birdal Kardeşler	Ayçiçek	1	
Lokanta	Gölcük	Tantuni	Ayçiçek	1	
Lokanta	Gölcük	Hakan Döner	Ayçiçek + hayvansal yağlar	1	
Lokanta	Gölcük	İnegöl Köfte	Ayçiçek	3	
Lokanta	Gölcük	Gölcük Köfte	Mısır özü	2	
Lokanta	Gölcük	Hasan İnegöl Köfte	Ayçiçek	4	
Lokanta	Gölcük	Sinem Kebap	Ayçiçek + hayvansal yağlar	15	
Lokanta	Gölcük	Cafe Chalska	Ayçiçek	4	
Lokanta	Gölcük	Sahil Restaurant	Ayçiçek + Zeytin yağı	54	
Lokanta	Gölcük	Filiz Lokantası	Ayçiçek	3	
Lokanta	Gölcük	Dede Döner Ev Yemekleri	Ayçiçek + hayvansal yağlar	5	
Lokanta	Gölcük	Tanet Döner	Ayçiçek + hayvansal yağlar	4	
Lokanta	Gölcük	Damak Tadı Lokantası	Ayçiçek + Zeytin yağı	10	
Lokanta	Gölcük	Babanın Yeri Et Döner	Ayçiçek + hayvansal yağlar	2	
Lokanta	Karamürsel	Rıza Lokantası	Ayçiçek	3	TOPLAM 20 LOKANTA ARŞ. 13 LOKANTA ARŞ. 146 LT. YAĞ $146 / 13 = 11,23$ $11,23 * 20 = 224,6$ LT. YAĞ
Lokanta	Karamürsel	Sağdıçlar Lokantası	Ayçiçek	5	
Lokanta	Karamürsel	Çalıklar Piliç	Ayçiçek	3	
Lokanta	Karamürsel	Körfez Lokantası	Ayçiçek	1	
Lokanta	Karamürsel	Karamürsal Lokantası	Ayçiçek	8	
Lokanta	Karamürsel	Islama Köfte	Ayçiçek	1	
Lokanta	Karamürsel	Adem Kebap	Ayçiçek	5	
Lokanta	Karamürsel	Tadım Taş Fırın	Ayçiçek + Kebap Yağı	70	

TÜR	YER	FİRMA ADI	ATIK YAĞ TÜRÜ	ATIK YAĞ MİKTARI (LİTRE / HAFTA)	TOPLAM
Lokanta	Karamürsel	Hünkar Et Lokantası	Ayçiçek	40	
Lokanta	Karamürsel	Esnaf Lokantası	Ayçiçek	1	
Lokanta	Karamürsel	Bozdağ Kebap	Ayçiçek	1	
Lokanta	Karamürsel	Sağdıçlar Lokantası (2)	Ayçiçek	5	
Lokanta	Karamürsel	Sancak Izgara	Ayçiçek	3	
Lokanta	Körfez	Şeker Köfte	Zeytin Yağı	2	
Lokanta	Körfez	Edanur Ocakbaşı	Mısırozul	10	TOPLAM 60 LOKANTA
Lokanta	Körfez	İstasyon Kebap	Ayçiçek	19	ARŞ. 19 LT.LOKANTA
Lokanta	Körfez	Kızılkaya Yemek Salonu	Ayçiçek	30	ARŞ.135 LT. YAĞ
Lokanta	Körfez	Dergah Ocakbaşı	Ayçiçek	5	135 / 19 = 7,1
Lokanta	Körfez	Yonca Kebap Salonu	Ayçiçek	3	7,1 * 60 = 426 LT. YAĞ
Lokanta	Körfez	Mevlana Kebap Salonu	Ayçiçek	2	
Lokanta	Körfez	Birlik Lahmacun Pide	Ayçiçek	3	
Lokanta	Körfez	Tahir Usta Lokantası	Ayçiçek	5	
Lokanta	Körfez	Kiraz Ocakbaşı	Ayçiçek	2	
Lokanta	Körfez	Cömert Lokantası	Ayçiçek	3	
Lokanta	Körfez	Başpınar Lahmacun	Ayçiçek	2	
Lokanta	Körfez	Kervan Pide Lahmacun	Ayçiçek	2	
Lokanta	Körfez	Damla Lahmacun	Ayçiçek	2	
Lokanta	Körfez	Körfez Lokantası	Ayçiçek	2	
Lokanta	Körfez	Taşfırın Lahmacun	Ayçiçek	2	
Lokanta	Körfez	Altun Yemek Salonu	Ayçiçek	20	
Lokanta	Körfez	İnegöl Köfte Salonu	Ayçiçek	1	
Lokanta	Körfez	Lezzet Dünyası	Ayçiçek	20	
Lokanta	Merkez	Bizim Ev Mantı Kebap	Ayçiçek	2	TOPLAM 200 LOKANTA
Lokanta	Merkez	Çınar Lokantası	Ayçiçek	2	ARŞ. 59 LOKANTA
Lokanta	Merkez	Bursa Kebapçısı	Ayçiçek	2	ARŞ. 79,75 LT.
Lokanta	Merkez	Dönerci Kuman Usta	Ayçiçek	1	79,75 / 59 = 1,35
Lokanta	Merkez	Ertosunlar	Ayçiçek	0,5	200 * 1,35 = 270,34 LT.
Lokanta	Merkez	Üçler Kebap Salonu	Ayçiçek	0,5	
Lokanta	Merkez	Damak Zevki	Ayçiçek	2	
Lokanta	Merkez	Bayramoğlu	Ayçiçek	1	
Lokanta	Merkez	Ömür Restaurant	Ayçiçek	0,5	
Lokanta	Merkez	Lokanta Nizam	Ayçiçek	1	
Lokanta	Merkez	Akçabat Restaurant	Ayçiçek	1	
Lokanta	Merkez	Enişte Lokantası	Ayçiçek	1	
Lokanta	Merkez	Mevlana Döner	Ayçiçek	1	
Lokanta	Merkez	Yöre Taşfırın Kebap	Ayçiçek	1	
Lokanta	Merkez	Lokanta Erol	Ayçiçek	1	
Lokanta	Merkez	Solmaz Restaurant	Ayçiçek	1	
Lokanta	Merkez	Karagöz Kardeşler	Ayçiçek	1,5	
Lokanta	Merkez	Beyoğlu Kebapçısı	Ayçiçek	1	
Lokanta	Merkez	Kervan Lokantası	Ayçiçek	1	

TÜR	YER	FİRMA ADI	ATIK YAĞ TÜRÜ	ATIK YAĞ MİKTARI (LİTRE / HAFTA)	TOPLAM
Lokanta	Merkez	Burak Kardeşler	Ayçiçek	1	
Lokanta	Merkez	Nazar Lokantası	Ayçiçek	0,25	
Lokanta	Merkez	Kısmet Pide Lahmacun	Ayçiçek	1	
Lokanta	Merkez	Berk Çorba Yemek	Ayçiçek	1	
Lokanta	Merkez	Huzur Restaurant	Ayçiçek	1,5	
Lokanta	Merkez	Neşe Restaurant	Ayçiçek	1	
Lokanta	Merkez	Lokanta Yenigün	Ayçiçek	1,5	
Lokanta	Merkez	Kanaat Lokantası	Ayçiçek	0,5	
Lokanta	Merkez	Güneş Lokantası	Ayçiçek	1	
Lokanta	Merkez	Lezzet Lokantası	Ayçiçek	1	
Lokanta	Merkez	Santral Lokantası	Ayçiçek	1,5	
Lokanta	Merkez	Dostlar Restaurant	Ayçiçek	1,5	
Lokanta	Merkez	Tarihi Fettah Baba Lokantası	Ayçiçek	1,5	
Lokanta	Merkez	Kaçamak Restaurant	Ayçiçek	1,5	
Lokanta	Merkez	Dörtler Kebap Restaurant	Ayçiçek	2	
Lokanta	Merkez	Anadolu Sofrası	Ayçiçek	1,5	
Lokanta	Merkez	Ertosunlar 2	Ayçiçek	1	
Lokanta	Merkez	Dilek Kebap Restaurant	Ayçiçek	1,5	
Lokanta	Merkez	Şölen Lokantası	Ayçiçek	1,5	
Lokanta	Merkez	Cömert Izgara	Ayçiçek	0,5	
Lokanta	Merkez	Sakarya Lokantası	Ayçiçek	1,5	
Lokanta	Merkez	Sakız Lokantası	Ayçiçek	1	
Lokanta	Merkez	Esentepe Lokantası	Ayçiçek	1,5	
Lokanta	Merkez	Şenyuva Lokantası	Ayçiçek	2	
Lokanta	Merkez	Saray Restaurant	Ayçiçek	1,5	
Lokanta	Merkez	Damak Zevki	Ayçiçek	1,5	
Lokanta	Merkez	Soner Usta Mezeci	Ayçiçek	1,5	
Lokanta	Merkez	Akgül 2	Ayçiçek	1	
Lokanta	Merkez	Trakya Lokantası	Ayçiçek	0,5	
Lokanta	Merkez	Arif Izgara Yemek Salonu	Ayçiçek	1	
Lokanta	Merkez	Efes Marmara	Ayçiçek	1,5	
Lokanta	Merkez	Fidan Kebap	Ayçiçek	1	
Lokanta	Merkez	Bilgi Doyum	Ayçiçek	1,5	
Lokanta	Merkez	Kebapçı Fettah	Ayçiçek	2	
Lokanta	Merkez	Altınbaşak	Ayçiçek	2	
Lokanta	Merkez	Özsar	Ayçiçek	5	
Lokanta	Merkez	İnegöl Köftecisi	Ayçiçek	3	
Lokanta	Merkez	Doyuran Ocakbaşı	Ayçiçek	2,5	
Lokanta	Merkez	Özgün Ocakbaşı	Ayçiçek	1,5	
Lokanta	Merkez	Köfteci Niyazi	Ayçiçek	1	

TÜR	YER	FİRMA ADI	ATIK YAĞ TÜRÜ	ATIK YAĞ MİKTARI (LİTRE / HAFTA)	TOPLAM
Lokanta	Derince	Lokantalar	Ayçiçek	Diğer İlçe Ortalamaları 5,37	24 LOKANTA 24 * 5,37 = 128,88 LT. YAĞ
Lokanta	Hereke	Lokantalar	Ayçiçek	5,37	13 LOKANTA 13 * 5,37 = 69,81 LT. YAĞ
Lokanta	Kandıra	Lokantalar	Ayçiçek	5,37	8 LOKANTA 8 * 5,37 = 42,96 LT. YAĞ
LOKANTALARIN ATIK YAĞ TOPLAMI:					1470,59 LT / HAFTA
Fabrika	Merkez	Frito Lay	Ayçiçek	7500	7500 LT. YAĞ

EK-4 Türkiye'deki Motorin Fiyatları (Petrol Ofisi 2005 Raporu)

Yürürlük Tarihi	KDV'li Fiyat (YTL/lit)
01.07.1998	0.096,268
18.08.1998	0.095,643
05.09.1998	0.099,243
07.10.1998	0.102,706
05.11.1998	0.105,721
03.12.1998	0.108,487
06.01.1999	0.117,106
06.02.1999	0.121,586
03.03.1999	0.132,231
09.04.1999	0.155,448
21.05.1999	0.162,998
03.06.1999	0.166,537
03.07.1999	0.209,735
07.08.1999	0.230,964
16.09.1999	0.251,336
05.10.1999	0.261,243
11.11.1999	0.283,554
13.12.1999	0.332,250
07.01.2000	0.357,684
01.02.2000	0.368,761
08.03.2000	0.384,148
04.04.2000	0.383,743
04.05.2000	0.382,096
01.06.2000	0.380,761
01.07.2000	0.384,321
12.08.2000	0.382,196
04.09.2000	0.383,599
04.10.2000	0.381,813
04.11.2000	0.380,869
04.12.2000	0.385,762
04.01.2001	0.390,948
04.02.2001	0.388,011
04.03.2001	0.419,120
04.04.2001	0.508,689
04.05.2001	0.602,659
04.06.2001	0.634,674
04.07.2001	0.684,229
04.08.2001	0.676,675

04.09.2001	0.723,235
03.10.2001	0.746,625
03.11.2001	0.768,674
04.12.2001	0.801,879
03.01.2002	0.820,246
01.02.2002	0.813,311
04.03.2002	0.825,705
04.04.2002	0.886,016
04.05.2002	0.903,266
04.06.2002	0.922,062
04.07.2002	0.969,628
01.08.2002	1.006,184
04.09.2002	1.056,810
04.10.2002	1.096,189
01.11.2002	1.076,599
04.12.2002	1.084,413
04.02.2003	1.272,541
04.03.2003	1.361,068
02.04.2003	1.327,951
01.05.2003	1.261,661
07.06.2003	1.257,905
09.07.2003	1.229,585
05.08.2003	1.227,185
12.09.2003	1.215,788
02.10.2003	1.191,344
09.12.2003	1.179,605
13.01.2004	1.190,419
06.02.2004	1.194,547
06.03.2004	1.244,140
06.04.2004	1.245,422
11.05.2004	1.230,706
09.06.2004	1.295,280
09.07.2004	1.372,701
01.08.2004	1.353,854
03.09.2004	1.426,109
01.10.2004	1.497,028
06.11.2004	1.586,824
09.12.2004	1.594,910
01.01.2005	1.542,450
05.02.2005	1.550,540
18.03.2005	1.649,630
06.04.2005	1.719,560

ÖZGEÇMİŞ

Güray YAMAN 1979 yılında Eskişehir’de doğdu. İlk, orta ve lise tahsilini Eskişehir’de tamamladı. 1996 yılında Üniversite eğitimine başladı. 2001 yılında Kocaeli Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Otomotiv Öğretmenliği Bölümünde lisans eğitimini tamamladı.

2001 yılında Kocaeli Üniversitesi Yeniköy Meslek Yüksekokulu’nda Öğretim Görevlisi olarak çalışmaya başladı. Halen Öğretim Görevlisi olarak görev yapmaktadır. Görev yaptığı kurumda, Benzinli Motor Teknolojileri, Dizel Motor Teknolojileri, Motor Test Ayar, Alternatif Motor ve Yakıtlar derslerini vermektedir. Görevini dört yıldır sürdürmekte olup bir yıllık evlidir.

16 Mayıs 2004 tarihinde düzenlenen II. Ege Sempozyumunda, “Biyodizel Üretimi ve Yakıt Problemleri” başlıklı makaleyi sunmuştur.