ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KIZARTMA ATIĞI YAĞLARINDAN SÜPERKRİTİK ALKOL TRANSESTERİFİKASYON YÖNTEMİ İLE BİYODİZEL ELDE EDİLMESİ

Aslıhan KAYA

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof.Dr. Ayhan DEMİRBAŞ

2007, 53 Sayfa

Jüri: Prof.Dr. Ayhan DEMİRBAŞ

Doç.Dr. Ahmet GÜLCE

Yrd. Doç.Dr. Nejdet ŞEN

Dünyadaki teknolojik gelişmenin paralelinde hızla artan enerji ihtiyacı nedeniyle, enerjiyi yoğun olarak kullanan sektörler, araştırma geliştirme faaliyetlerini, alternatif enerji kaynaklarının geliştirilmesi üzerinde yoğunlaştırmışlardır. Alternatif enerji kaynağı arayışlarında, otomotiv sektörü önemli bir yer tutmaktadir. Bu çalışmada, biyodizel olarak kullanılabilen metil esterleri kızartma atığı yağından elde edilmiştir. Laboratuvar şartlarında transesterifikasyon ve superkritik alkol transesterifikasyon yöntemi kullanılarak katalizör ve alkol miktarlarının reaksiyon üzerine etkisi araştırılmıştır. Elde edilen biyodizelin dönüşüm oranları, kinematik viskozite, yoğunlukları, akma noktası, asit numaraları, parlama noktası incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Biyodizel, Kızartma Atığı Yağları, Superkritik Alkol Transesterifikasyon

ABSTRACT

Master Thesis

OBTAINING OF BIODIESEL FROM COOKING WASTE OILS

BY SUPERCRITICAL ALCOHOL TRANSESTERIFICATION PROCESS

Aslıhan KAYA

Selçuk University
Graduate School of Natural And Applied Sciences
Department of Chemistry Enginnering

Supervisor: Prof.Dr. Ayhan DEMİRBAŞ
2007, 53 Sayfa

Jury : Prof.Dr. Ayhan DEMİRBAŞ

Doç.Dr. Ahmet GÜLCE

Yrd. Doç. Dr.Nejdet ŞEN

Increasing rapidly energy requirements parallel to technological development in the world, researc-development activities force to study on alternative energy researches. Automotive sectors take an important role in alternative energy research. In this study, methyl esters used as biodiesel were obtained from cooking waste oil. Under laboratory conditions, the effects of catalyst amountand alcohol molar ratio on the reaction were investigated by using transesterification and supercritic alcohol transesterification method. Conversion rates, kinematic viscosities, densities, pour points, acid numbers and flash points of these methyl esters(biodiesel) were investigated.

Key Words: Biodiesel, Cookıng Waste Oıls, Supercrıtıcal Alcohol Transesterıfıcatıon

İÇİNDEKİLER LİSTESİ

ÖZET i
ABSTRACT ii
İÇİNDEKİLER LİSTESİ iii
ŞEKİLLER LİSTESİ iv
ÖNSÖZ vi
1.GİRİŞ 1
2. BİYODİZELİN TARİHİ GELİŞİMİ 3
2.1. Biyodizel Nedir? 4
2.2. Biyodizel Üretimi 5
2.2.1. Biyodizel Üretilebilecek Kaynaklar 5
2.3. Bitkisel Yağlardan Yakıt Elde Etme Yöntemleri 9
2.3.1. Seyreltme yöntemi 10
2.3.2. Mikroemülsiyon oluşturma yöntemi 10
2.3.3. Piroliz yöntemi 10
2.3.4. Transesterifikasyon yöntemi 11
2.3.5. Süperkritik yöntemi 13
3. BİYODİZELİN ÖZELLİKLERİ 15
3.1. Biyodizelin Yakıt Özellikleri 15
3.2. Biyodizel Emisyonları 17
3.3. Biyodizelin Çeşitli Malzemelerle Uyuşabilirliği 18
3.4. Biyodizelin Biyolojik Ayrışabilirliği 19
3.5. Biyodizelin Yağlayıcılık Özelliği 19
3.6. Biyodizelin Çevresel Özellikleri 21
4. BİYODİZEL KULLANIM ALANLARI 22
5. KAYNAK ARAŞTIRMASI 23
6. MATERYAL VE METOD 34
6.1.1. Titrasyon işlemi 34
6.1.1.1. Alkali katalizörlü transesterifikasyon metodu ile biyodizel eldesi; 35
6.1.1.2.Süperkritik metanol transesterifikasyon metodu ile biyodizel eldesi; 37
7. DENEYLERİN SONUÇLARI 38
8. TARTIŞMA 45
9. SONUÇ 46
10. KAYNAKLAR 47

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2. 1. Biyodizelin üretim ve kullanım aşamaları ……..4
Şekil 2. 2. Bitkisel yağların özelliklerinin iyileştirmesi (Ulusoy ve Alibaş, 2002). .. 10
Şekil 2. 3. Biyodizelin üretim diyagramı (Ulusoy ve Alibaş, 2002) 14
Şekil 6.1. Biyodizelin gliserinden ayrılması……..36
Şekil 6.2. Biyodizelin saf su ile yıkanması ……...36
Şekil 7.1. Alkali Katalizörlü Transesterifikasyon Metodunda sıcaklığın biyodizel verimi üzerine etkisi.....38
Şekil 7.2. Alkali katalizörlü transesterifikasyon metodunda kullanılan aşırı metanol yüzdesinin biyodizel verimi üzerine etkisi 39
Şekil 7.3. Alkali katalizörlü transesterifikasyon metodunda kullanılan katalizör (KOH) yüzdesinin biyodizel verimi üzerine etkisi……..40
Şekil 7.4. 523 K de Süperkritik metanol transesterifikasyon verimi……42
Şekil 7.5. 543 K'de Süperkritik metanol transesterifikasyon verimi……43
Şekil 7.6 563 K de Süperkritik metanol transesterifikasyon verimi…….44

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo2.1.Biyodizel ve petro- dizel karışımlarının adlandırılması (www. biyomotorin-biodiesel.com/basın. html) 4
Tablo 2. 2. Biyodizel içindeki yağ asitlerinin kimyasal yapısı (Tyson, 2001) 5
Tablo 2. 3. Bazı yağların yağ asidi % bileşimleri (Stout,1984)..... 6
Tablo 2. 4. Biyodizel üretilebilecek başlıca yağ bitkileri (Kitani, 1998, Tickell, 2000) 8
Tablo 2.5. Alkollerin kritik sıcaklık ve kritik basınç değerleri (Demirbas, 2006)….16
Tablo 3.1. B100 ve B20 emisyonlarının dizel emisyonları ile karşılaştırılması……17
Tablo 3.2. Biyodizel ile malzemelerin uyuşabilirliği (Tyson, 2001)…….18
Tablo 7.1. Kullanılmış yağ, kullanılmış kızartma yağından elde edilen biyodizel ve ticari Dizel yakıtı yakıt özelliklerinin karşılaştırılması……41
Tablo 7.2. 523 K sıcaklığında yapılan süperkritik metanol esterleştirmesi deneylerinden elde edilen sonuçlar……42
Tablo 7.3 543 K sıcaklığında yapılan süperkritik metanol esterleştirmesi deneylerinden elde edilen sonuçlar……43
Tablo 7.4. 563 K sıcaklığında yapılan süperkritik metanol esterleştirmesi deneylerinden elde edilen sonuçlar …….44

ÖNSÖZ

Bu çalışma Selçuk Üniversitesi Mühendislik- Mimarlık Fakültesi Kimya Mühndisliği Bölümü Öğretim Üyelerinden Prof.Dr. Ayhan DEMİRBAŞ danışmanlığında tamamlanarak, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Tezimin hazırlanmasında bana vermiş olduğu büyük destek ve yoğun ilgisi dolayısıyla Danışmanım Sayın Prof. Dr. Ayhan DEMİRBAŞ'a teşekkür ederim.

İlgi ve desteklerini gördüğüm S. Ü. Müh. Mim. Fakültesi Kimya Mühendisliği öğretim üyelerine öğretim elemanlarına ve aileme ayrıca teşekkür ederim.

1.GİRİŞ

Dünyada enerji ihtiyacı günden güne artmakta ve bu ihtiyacı karşılamak amacıyla yoğun bir şekilde alternatif enerji kaynakları arayışına ve araştırmalarına devam edilmektedir. Yakın gelecekte petrol kökenli enerji kaynakların tükenecek olması bu arayışları mutlak gerekli hale getirmiştir. Dünya petrol rezervlerinin 41 yıl, kömür rezervlerinin 218 yıl, doğal gaz rezervlerinin ise 63 yıl ömrü kaldığı bilinmektedir. Türkiye'de ise kullanılan enerjinin %47'si ham petrolden karşılanmakta ve petrol tüketiminin %97'si ithal yollarla karşılanmaktadır. Ülkemiz, her yıl 23,2 milyon ton ham petrol, 5,7 milyon ton da petrol ürünü ithal etmektedir. Ulaşım, tarım ve enerji sektörü açısından bakıldığında, büyük ölçüde dışa bağımlılık göze çarpmaktadır. Dünyada fosil yakıtlı enerji kaynaklarının giderek azalması, yenilenemeyen bu enerji kaynaklarını gelecekte daha önemli bir stratejik konuma sokacaktır (Özçimen ve ark.,2000).

Çok kısıtlı petrol rezervlerine sahip ülkeler başta olmak üzere, bitkisel yağların dizel yakıt alternatifi olabilirliği üzerine çok sayıda araştırma başlatılmıştır. 1973 yılındaki OPEC petrol ambargosunun yeni petrol krizleri dönemin başlangıcını belirlemesi üzerine çeşitli ülkelerde ulusal kaynaklardan yararlanma, tarımsal potansiyeli değerlendirme, döviz tasarrufu sağlama ve gelecekteki enerji krizlerine hazırlıklı olma fikirleri önem kazanmaya başlamıştır.

Öte yandan, petrol rezervlerinin gittikçe azaldığı düşünülürse, petrole alternatif olabilecek motor yakıtlarının bulunması ve uygulamaya konulmasını zorunlu hale gelmiştir. Burada bulunulacak alternatif yakıtın mevcut teknolojide önemli bir yapısal değişiklik gerektirmeden doğrudan kullanılması önem taşımaktadır (Taşyürek, 2004) .

Araçlarda kullanılan yakıtlar içinde en büyük yeri kaplayan yenilenebilir enerji kaynakları; hidrojen enerjisi, yakıt hücreleri, doğal gaz ve biyodizeldir. Bunlar içinde biyodizel özellikle Güney Amerika kıtası başta olmak üzere Avrupa'da birçok

ülkede kullanılmakta ve ülkemizde de üretimi ve araştırmaları hızla devam etmektedir.

Bitkisel yağlardan (ayçiçeği yağı, soya yağı, kolza yağı) ve hayvansal yağlarından kolaylıkla elde edilebilir. Ayrıca kullanılmış ve çevre için zararlı olan kızartma atık yağlarından da biyodizel üretilmektedir. Biyodizel saf olarak kullanılabileceği gibi petrolden elde edilen dizel yakıtla karıştırılarak da kullanılabilir. En yaygın kullanılan karışım oranı %20 biyodizel ile %80 motorin şeklinde olanıdır.

Biyodizel kullanımı ile ham petrole olan bağımlılık ortadan kalkmakta ve ülkelerin dış kaynakların kullanımı zorunluluğu azalarak ekonomileri rahatlamaktadır.

Biyodizel kullanımı ile yeni istihdam olanakları yaratılmakta ve ülke ekonomisine küçümsenmeyecek katkılar gerçekleşmektedir.

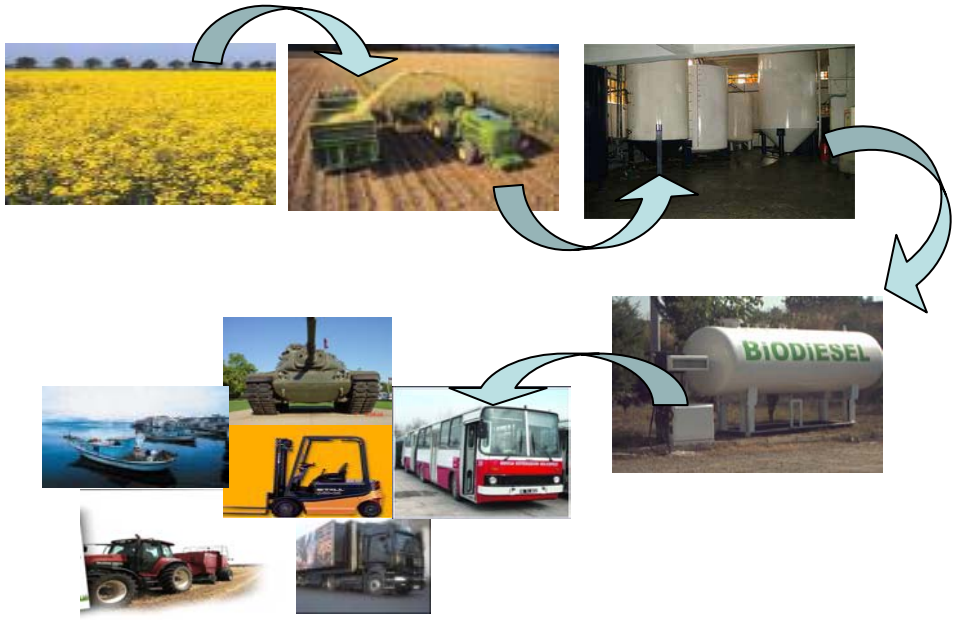
2. BİYODİZELİN TARİHİ GELİŞİMİ

Bitkisel yağların dizel motor yakıtı olarak kullanımı dizel motorların kendisi kadar eskidir. Dizel motorun mucidi Rudolph Dizel'in 1900 senesinde, dizel motorunun tanıtımı için yakıt olarak fıstık yağını kullandığı rapor edilmiştir (Clements, 1996). 1930'larda ve 1940'larda bitkisel yağların dizel motorlarda kullanılmasıyla ilgili bir takım çalışmalar yapılmıştır. 1970'lerde meydana gelen dünya yakıt ve enerji krizi, dünya yenilenemeyen enerji kaynaklarının hızla tükenmesi petrol kökenli yakıtlara alternatif arayışlarını başlatmıştır.

Petrol kökenli dizel yakıtının uzun yıllar boyunca ucuz ve bol miktarda bulunur olması, dizel motorunun petrol kökenli yakıtlar ile uyum sağlayabilecek biçimde geliştirilmesine neden olmuştur. Günümüzde ise dizel motorlarında biyodizel kullanımı yeniden gündeme gelmiş ve biyodizel kullanımı için 2002 yılı verilerine göre Avrupa Birliğinin Biyodizel üretim kapasitesi yıllık 2.000.0000 tona ulaşmıştır (Öğüt ve ark.,2003).

2.1. Biyodizel Nedir?

Biyodizel, kolza (kanola) , ayçiçek, soya, aspir gibi yağlı tohum bitkilerinden elde edilen yağların veya hayvansal yağların bir katalizör eşliğinde kısa zincirli bir alkol ile (genellikle metanol veya etanol) transesterleşme reaksiyonu sonucunda açığa çıkan, çevre dostu ve yenilenebilir nitelikli sıvı haldeki bir biyo-yakıttır.



Şekil 2. 1. Biyodizelin üretim ve kullanım aşamaları (www.eie. gov.tr/biodiesel/bd_ urturk. html)

Biyodizel petrodizele benzer; fakat saf olarak veya her oranda petrodizelle karıştırılarak yakıt olarak kullanılmaktadır. Saf biyodizel ve petrodizel-biyodizel karışımları bir dizel motorunda, motor üzerinde herhangi bir değişiklik yapılmaksızın veya küçük değişiklikler yapılarak kullanılabilir.

Tablo 2. 1.Biyodizel ve petro- dizel karışımlarının adlandırılması (www. biyomotorin-biodiesel.com/basın. html)

% Biyodizel	% Dizel	Adı
5	95	B5
20	80	B20
50	50	B50
100	0	B100

2.2. Biyodizel Üretimi

2.2.1. Biyodizel Üretilebilecek Kaynaklar

Biyodizel bitkisel ve hayvansal yağlardan, kullanılmış atık kızartma yağlarından üretilmektedir. Bu kaynaklar içerisinde en büyük pay bitkisel yağlara aittir. Bitkisel yağların kimyasal yapısında bulunan yağ asitlerinin cinsi ve miktarı, bitkisel yağın özelliklerini oluşturmaktadır. Tablo 2.2.'de biyodizeldeki kullanılan yağ asitlerinin kimyasal yapıları verilmiştir.

Tablo 2. 2. Biyodizel içindeki yağ asitlerinin kimyasal yapısı (Tyson, 2001)

Yağ Asidinin Adı	**Karbon ve çift bağ sayısı**	**Kimyasal Yapısı**
Kaprilik	8	$CH_3(CH_2)_6\ COOH$
Kaprik	10	$CH_3(CH_2)_8\ COOH$
Laurik	12	$CH_3(CH_2)_{10}\ COOH$
Miristik	14	$CH_3(CH_2)_{12}\ COOH$
Palmitik	16:0	$CH_3(CH_2)_{14}\ COOH$
Palmitoleik	16:1 (9)	$CH_3(CH_2)_7\ CH= CH(CH_2)_7COOH$
Stearik	18:0	$CH_3(CH_2)_{16}\ COOH$
Oleik	18:1 (9)	$CH_3(CH_2)_7CH= CH(CH_2)_7COOH$
Linoleik	18:2 (9 12)	$CH_3(CH_2)_7\ CH=CHCH_2CH=CH(CH_2)_7COOH$
Linolenik	18:3 (6 9 12)	$CH_3(CH_2)_2CH=CHCH_2CH=CHCH_2CH=CH(CH_2)_7COOH$
Araşidik	20:0	$CH_3(CH_2)_{18}COOH$
Erusik	22:1 (9)	$CH_3(CH_2)_7\ CH=CH(CH_2)_{11}COOH$

Yapılan araştırma ve uygulamalar; kimyasal yapı olarak uzun, dallanmış ve tek çift bağlı yağ asitlerini içeren yağların uygun biyodizel yakıtı olduğunu ve artan doymamışlık derecesinin setan sayısını olumsuz yönde etkilediğini ortaya koymuştur. Bu durum oleik asitçe zengin bitkisel yağları ön plana çıkarmıştır (Karaosmanoğlu ve Aksoy, 1994). Tablo 2.3.'de bazı yağların yağ asidi bileşimleri verilmiştir. Tablo 2.3'de görüldüğü gibi fındık yağının oleik asit miktarı %71–%85 gibi bir rakamla oldukça zengin ve linoleik asit miktarı %7–%22 olan bir yağdır. Yine Zeytinyağı ve Aspir yağlarının oleik asit miktarı yüksektir.

Tablo 2. 3. Bazı yağların yağ asidi % bileşimleri (Stout,1984)

Yağ	Miristik Asit 14:0	Palmitik Asit 16:0	Stearik Asit 18:0	Oleik Asit 18:1	Linoleik Asit 18:2	Linolenik Asit 18:3	Araşidik Asit 20:0	Erusik Asit 22:1
Soya Yağı		6–10	2–5	20–30	50–60	5–11		
Mısır Yağı	1–2	8–12	2–5	19–49	34–62	Eser		
Fındık Yağı		4–10	1–3	71–85	7–22	1.5	1	
Yer fıstığı Yağı		8–9	2–3	50–65	20–30			
Zeytinyağı		9–10	2–3	73–84	10–12	Eser		
Pamuk toh. Yağı	0–2	20–25	1–2	23–35	40–50	Eser		
Yüksek linoleikli Aspir		5.9	1.5	8.8	83.8			
Yüksek Oleikli Aspir		4.8	1.4	74.1	19.7			
Yüksek Oleikli kolza		4.3	1.3	59.9	21.1	13.2		
Yüksek Erusikli kolza		3.0	0.8	13.1	14.1	9.7	7.4	50.7
Tereyağı	7–10	24–26	10–13	28–31	1–2,5	2–5		
Don yağı	3–6	24–32	20–25	37–43	2–3			
Keten toh		4–7	2–4	25–40	35–40	25–60		

Yüksek oleik asitli bitkisel yağlarda oksitlenme direnci daha iyidir. Her bir yağda, farklı bileşimlerde yağ asitlerinin bulunması, bitkisel yağların bileşimini farklı kılar. Bu bileşim farklılığı, her bir yağdan elde edilen biyodizelin fiziksel özelliği için anahtar rol oynar.

Monodoymamış zincirler oksitlenme direnci için iyidir. Polidoymamış zincirler düşük oksitlenme direnci verir, fakat düşük sıcaklıkta oksitlenme direnci yükseltilmektedir. Doymuş yağ asidi zincirinin düşük sıcaklık direnci çok azdır. Bu yüzden istenen yağ çoğunlukla mono doymamış ve polidoymamış zincirler ve

minimum doymuş zincirlerin karışımına sahip olacaktır. Kanola %58 monodoymamış, %36 polidoymamış ve %6 doymuş zincire sahip bu tipte bir yağdır. Bunlar yağa, kabul edilebilir oksitlenme direnci ve düşük sıcaklık performansı sağlarlar. Soya yağı aksine diğer mevcut yağlara göre önemli derecede daha az oksitlenme direnci sağlayan %61'lik polidoymamış zincire sahiptir (Oğuz ve Öğüt,2001).

Ayçiçek yağı gibi yüksek miktarda oleik asit bileşimi içeren bir yağ, oksitlenme direncini artırmak için kullanılabilir. Yüksek oleik asitli ayçiçeği yağı kanola yağından daha çok oksitlenme direncine sahiptir. Yağ hammaddeleri, yağda bozulmayı başlatıcı etkenler yanında bozulma tepkimelerini önleyici veya yavaşlatıcı bileşenleri de içerirler. Hava oksijeni gibi dış etkenler nedeni ile yağda oksidasyon oluşumunu engelleyen bu maddeler doğal antioksidanlar olarak bilinirler.

Oksidatif reaksiyonlarda bünyeye giren oksijen ana unsurlarla reaksiyona girmeden antioksidanlara bağlanarak bozulma engellenmiş olur. Bitkisel yağlarda en yaygın olarak bulunan antioksidan tokoferollerdir. Fındık yağında da oleik yağ asidi miktarı yüksektir. Ayrıca içerisinde bulunan yüksek miktardaki tokoferol maddesi uzun süre depolanabilmesine imkan sağlamaktadır (Gümüşkesen, 1999).

Dünyanın farklı toprak ve iklim şartlarında yetiştirilebilen biyodizel üretimine kaynak teşkil edebilecek yaygın bitkiler ve bunların yağ oranları Tablo 2.4.'de verilmiştir.

Tablo 2. 4. Biyodizel üretilebilecek başlıca yağ bitkileri (Kitani, 1998, Tickell, 2000)

Yağ Bitkisinin Adı	**Bilimsel adı**	**Kğ yağ/ha**	**Yağ içeriği %**
Mısır	Zea mays	145	5-6
Palm	Erythea salvadorensis	189	50
Acı Bakla, Termiye	Lupinus albus	195	6-9
Pamuk	Gossypium spp.	273	20
Kenevir	Cannabis sativa	305	30-35
Soya	Giycine max	375	17-26
Keten	Linum usitatissimum	402	38
Fındık	Coryius aveîîana	405	65-75
Hardal	Brassica alba	481	27-35
Susam	Sesamun indicum	585	50
Aspir	Carthamıs tinctorius	655	25-37
Ayçiçeği	Helianthus annus	800	35-40
Kakao	Theobroma cacao	863	50
Yer Fıstığı	Arachis hypogaea	890	36-50
Haşhaş	Papaver somniferum	978	40-50
Kolza	Brassica napus	1000	33-40
Zeytin	Olea europaea	1019	35-70
Zencibar	Telfairia pedeta	1119	35-38
Badem	Prunus dulcis	1125	25-50
Jajoba	Simmondsia chinensis	1528	48-52
Jatropha	Jatropha curcas	1590	50
Ceviz	Juglans nigra	4500	60

Bu bitkiler içerisinde gerek yağ içeriklerinin yüksek olması gerekse tarım alanlarında kullanılabilirlikleri açısından biyodizel kullanımına en uygun bitkiler kanola, ayçiçeği, aspir, soyadır.

2.3. Bitkisel Yağlardan Yakıt Elde Etme Yöntemleri

Bitkisel yağların enerji içerikleri, fosil kökenli dizel yakıtları ile hemen hemen aynı düzeydedir. Ancak petrodizel yakıtına göre 10–20 kat daha fazla sahip oldukları yüksek viskozite sebebiyle; enjektörlerde tıkanma, yağlama yağı problemleri ve motor ömrünün kısalması gibi pek çok olumsuzluklara neden olmaktadır. Bitkisel yağların direkt püskürtmeli dizel motorlarında uzun süreli kullanımları imkansız olup, sadece rafine yağların ön yanma odalı dizel motorlarında bazı sınırlamalar ile değerlendirilmesi mümkündür (Karaosmanoğlu ve Aksoy ,1994).

Bitkisel yağların dizel yakıt alternatifi olarak değerlendirilebilmesi için, öncelikle yüksek viskozite probleminin çözülmesi gerekmektedir. Buna göre yüksek viskozite problemi, ya motorda bir takım değişiklikler yaparak ya da saf bitkisel yağlara çeşitli yöntemler uygulanarak çözülmeye çalışılmaktadır. Yakıt özelliklerinin iyileştirilmesi konusundaki çalışmaların ağırlığını, bitkisel yağların viskozitelerinin azaltılması oluşturmaktadır.

Bitkisel yağların viskozitelerinin azaltılmasında, ısıl ve kimyasal olmak üzere iki yöntem uygulanmaktadır. Kimyasal yöntemde kendi arasında beşe ayrılmaktadır. İyileştirme yöntemleri Şekil 2.2'de gösterilmiştir. Bu yöntemlerin başlıcaları seyreltme, mikroemilsiyon oluşturma, piroliz, transesterifikasyon ve süper kritik yöntemleridir.



Şekil 2. 2. Bitkisel yağların özelliklerinin iyileştirmesi (Ulusoy ve Alibaş, 2002).

2.3.1. Seyreltme yöntemi

Bitkisel yağlar dizel yakıtı ile belli oranlarda karıştırılarak seyreltilmekte, böylece viskozite değeri belli oranlarda düşürülmektedir. Seyreltme yöntemi uygulamalarında, en çok tercih edilen bitkisel yağlara örnek olarak, ayçiçek yağı, soya yağı, aspir yağı, kanola yağı, yer fıstığı yağı pamuk yağı ve kullanılmış kızartma atık yağlar gösterilebilir (Oğuz ve ark., 2OOO).

2.3.2. Mikroemülsiyon oluşturma yöntemi

Metil ve etil alkol gibi kısa zincirli alkollerle, bitkisel yağın mikroemülsiyon haline getirilme işlemidir. Bu yöntemin sakıncası, yakıtların ısı değerleri, alkol içermeleri nedeni ile petro dizel yakıtına oranla daha düşüktür. Alkollerin setan sayılarının düşük olması nedeniyle emülsiyonunda setan sayısının düşük olması ve düşük sıcaklıklarda karışımın ayrışma eğilimi göstermesidir. Bu da güçte bir miktar düşmeye neden olmaktadır (Erdoğan, 1991).

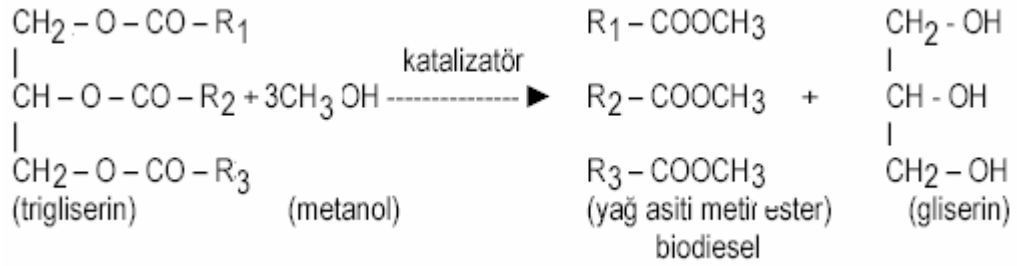
2.3.3. Piroliz yöntemi

Piroliz hava ya da azot gazı varlığında yağların termal olarak parçalanmasından ibarettir. Piroliz ile elde edilen yakıt transesterifikasyon ile elde edilenden daha ucuza maledilebilir. Bunu düşük kaliteli ham madde kullanarak sağlamak mümkündür. Örneğin; Piroliz de ham madde olarak restoranların yemek yağı atıkları, transesterifikasyon prosesinin yağ atıkları ve yemek yağı üreten fabrikaların yağ ürünleri kullanılabilir (Zhenyi ve ark., 2004).

Piroliz yöntemi yakıt elde etmenin dışında endüstriyel atıklar ve şehir atıklarının değerlendirilmesi için iyi bir yöntemdir. Aynı zamanda Piroliz diğer met odlar arasında uygulaması kolay ve verimli bir yöntemdir.

2.3.4. Transesterifikasyon yöntemi

Bitkisel yağların, petro-dizel yakıta alternatif olarak uygunlaştırılmasında izlenen en önemli kimyasal yöntemdir. Transesterifikasyon, bitkisel yağın küçük molekül kütleli alkolle bir katalizör eşliğinde gliserin ve yağ asidi esteri oluşturmak üzere reaksiyona girmesidir. Bu yöntem viskoziteyi azaltmada en etkili yöntemdir. Bu reaksiyon sonucu biyodizel elde edilmektedir. Transesterifikasyon reaksiyonunun aşağıdaki gibidir.



Bu yöntem ile biyodizel üretiminde aşağıdaki işlem basamakları takip edilmektedir.

1. Alkol ve katalizörün karıştırılması: Katalizör olarak sodyum hidroksit (kostik soda) veya potasyum hidroksit kullanılır. Katalizör standart bir karıştırıcı kullanılarak alkol içerisinde çözülür.

2. Reaksiyon: Alkol/katalizör karışımı kapalı reaksiyon kabı içerisine doldurulur ve bitkisel veya hayvansal yağ ilave edilir. Daha sonra alkol kaybını önlemek amacıyla sistem tamamen atmosfere kapatılır. Reaksiyon karışımı, reaksiyonu hızlandırmak amacıyla belli bir sıcaklıkta tutulur ve reaksiyon gerçekleşir. Önerilen reaksiyon süresi 1 ile 8 saat arasında değişmektedir ve bazı sistemler reaksiyonun oda sıcaklığında olmasını gerektirir.

Beslemedeki hayvansal veya bitkisel yağların içerisindeki su ve serbest yağ asitlerinin miktarının izlenmesi konusunda dikkatli olunmalıdır.

Serbest yağ asiti veya su seviyesinin yüksek olması sabun oluşumu ve gliserin yan ürününün alt akım olarak ayrılması problemlerine neden olabilir.

3. Ayırma: Reaksiyon tamamlandıktan sonra iki ana ürün gliserin ve biyodizeldir. Her biri reaksiyonda kullanılan miktardan arta kalan önemli miktarda metanol içerir. Gerek görülürse bazen reaksiyon karışımı bu basamakta nötralize edilir. Gliserin fazının yoğunluğu, biyodizel fazınınkinden çok daha fazla olduğundan bu iki faz gravite ile ayrılabilir ve gliserin fazı çöktürme kabının dibinden kolayca çekilebilir. Bazı durumlarda bu iki malzemeyi daha hızlı ayırmak amacıyla santrifüj kullanılır.

4. Alkolün uzaklaştırılması: Gliserin ve biyodizel fazları ayrıldıktan sonra her bir fazdaki fazla alkol bir flaş buharlaştırma veya distilasyon prosesi ile uzaklaştırılır ve reaksiyon karışımı nötralize edilir. Gliserin ve ester fazları ayrılır. Her iki durumda da alkol distilasyon kolonu kullanılarak geri kazanılır ve tekrar kullanılır. Geri kazanılan alkol içerisinde su bulunmamalıdır.

5. Gliserin nötralizasyonu: Gliserin yan ürünü, kullanılmamış katalizör içerir ve ham gliserin olarak depolanmak üzere depolama tankına gönderilir. Bazı

durumlarda bu fazın geri kazanılması sırasında oluşan tuz, gübre olarak kullanılmak üzere geri kazanılır. Pek çok durumda tuz gliserin içerisinde bırakılır.

Su ve alkol, ham gliserin olarak satışa hazır olan % 80-88 saflıkta gliserin elde etmek amacıyla uzaklaştırılır. Daha sofistike işlemlerde gliserin %99 veya daha yüksek saflığa kadar distillenir ve kozmetik ve ilaç sektörüne satılır.

6. Metil ester yıkama işlemi: Gliserinden ayrıldıktan sonra biyodizel kalıntı katalizör ve sabunları uzaklaştırmak amacıyla ılık suyla yavaşça yıkanır, suyu uzaklaştırılır ve depolamaya gönderilir.

Bazı prosesler de bu basamak gereksizdir. Bu normal olarak, açık amber-sarı renkte dizele yakın viskoziteli bir sıvı veren üretim prosesinin sonudur. Bazı sistemlerde de biyodizel distillenerek safsızlıkların uzaklaştırılması sağlanır.

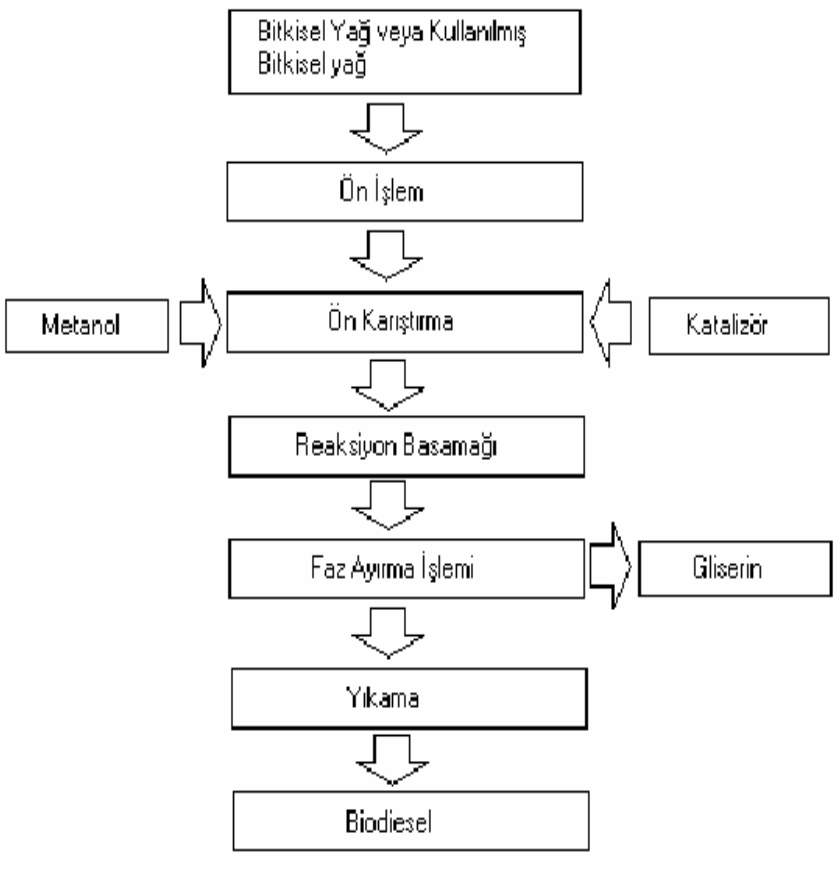
2.3.5. Süperkritik yöntemi

Katalizör kullanmadan 523 K gibi yüksek sıcaklıklarda, 240 saniye gibi kısa bir sürede gerçekleşmektedir (Kusdina ve Saka, 2000; Demirbaş, 2001). Bu yöntemde transesterifikasyon için kullanılan alkolün kritik sıcaklığı ve kritik basıncı önemlidir.

Tablo2.5.Alkollerin kritik sıcaklık ve kritik basınç değerleri (Demirbas, 2006)

ALKOL	KRİTİK SICAKLIĞI (K)	KRİTİK BASINCI (MPa)
Metanol	512,2	8,1
Etanol	516,2	6,4
1- Propanol	537,2	5,1
1- Bütanol	560,2	4,9

Şekil 2. 3. Biyodizelin üretim diyagramı (Ulusoy ve Alibaş, 2002)



3. BİYODİZELİN ÖZELLİKLERİ

3.1. Biyodizelin Yakıt Özellikleri

Günümüze kadar yapılan birçok araştırmada, bitkisel yağların yakıt özellikleri belirlenmiş ve dizel yakıtı ile mukayese edilerek, verilen sınır değerlere ne ölçüde uyum sağladığı ortaya konmuştur. Biyodizel yakıtların karakteristik özellikleri;

Viskozite: Biyodizelin karakteristik özelliğidir. Yüksek viskozite yakıtın fakir atomizasyonuna, kötü yanmaya, enjektörlerin püskürtmesini azaltarak tıkanmasına, sekmanlarda karbon birikmesine ve yağlama yağının bozulmasına sebep olmaktadır (Karaosmanoğlu ve ark 1996). Viskozite sıcaklığa bağlıdır. Biyodizelin viskozite değeri 40^0C'de 5–6 mm^2/s arasında değişmektedir. Test metodu olarak DIN EN ISO 3104 uygulanmaktadır.

Parlama Noktası: Parlama noktası, yakıtların risk sınıflamasında çok önemlidir. Taşıma ve depolanma için parlama noktasının yüksek olması istenir. Dizel yakıtının parlama noktası 74C olmasına rağmen; bitkisel yağların parlama noktası 300°C'dan yukarıda biyodizelin parlama noktası ise 220C civarındadır. Parlama noktasının tespitinde test metodu olarak DIN EN 22719 (Pensky-Martens) uygulanmaktadır.

Setan Sayısı: Yakıtın kendiliğinden tutuşabilirliğinin bir ölçüsüdür. Biyodizelin setan sayısı elde edildiği ham maddeye göre 40 ile 49 arasında değişmektedir. Biyodizel yüksek setan sayısına sahiptir. Dolayısı ile motorine göre çok daha iyi yanar, motordaki düzensiz çalışmaları yok eder ve vuruntuyu ortadan kaldırır. Böylece motorun daha verimli ve daha yüksek performansda çalışması sağlanmış olur.

Karbon Artığı: Oksijensiz ortamda bir yüzeyde yakıtın yanması simüle edilerek DIN EN ISO 103 70 test metoduna göre karbon artığı belirlenmektedir. Karbon artığı enjektör deliklerinde veya yanma odasında karbon birikmesine sebep olmaktadır. Biyodizel pratikte yok denecek kadar az karbon artığı bırakmaktadır ve maksimum değeri kütlenin %0,4'dür (Acaroğlu ve Oğuz, 2002).

Yoğunluk: Bitkisel yağların yoğunluğu; genellikle yağ çeşidine göre değişmesine rağmen 15°C'da 880–920 kg/m^3 gelmektedir. Bu belirleme DIN normu DIN EN ISO 3675 veya DIN EN ISO 12185 e göre yapılmaktadır. Elde edilen biyodizelin yoğunluğu ise düşmekte petrodizelin seviyesine inebilmektedir.

Isı Değeri: Kalori değeri motorun, optimum çalışması için önemlidir, ve yakıt kalite kriteridir. Genellikle biyodizelin kalori değeri 35 MJ/kg'dan daha büyüktür. Kalori değeri DIN 51900–3 test metoduna göre belirlenmektedir.

Soğukta Akış Özelliği: Biyodizel petrodizelden daha yüksek akma noktasına sahiptir. Bu durum yakıtların soğukta kullanımında problem çıkarmaktadır. Petro-dizel yakıtı için soğukta filtre tıkanması veya akma noktası değişik yöntemlerle belirlenebilmektedir. Biyodizelin soğukta filtre tıkanması ve akma noktası petrodizel yakıtına benzer şekilde belirlenebilmektedir.

İyot Sayısı: İyot sayısı bitkisel yağların özelliği ve çift bağ sayısına göre değişmektedir. Yüksek iyot sayılı yakıtlar enjektör deliklerinde tıkanmalara veya yanma odasında hasar meydana gelmesine sebep olmaktadır. DIN 53241-1'e göre limit değer 100- 120 g/l00 g olarak belirlenmektedir.

Kükürt İçeriği: Bitkisel yağların kullanılması durumunda petrodizel yakıtıyla karşılaştırıldığı zaman kükürt miktarlarında azalma olduğu görülür. ASTM D5453'e göre SO_X maksimum limit 20 mg/kg olarak belirlenmektedir.

Su İçeriği: Bitkisel yağlar temelde su içermezler. Ancak, bitkisel yağların üretimi ve depolanması esnasında karışabilmektedir. Yakıtların belli oranda su içermeleri motor için bir dezavantaj değildir. Su/yakıt emülsiyon oranının uygun olması durumunda yanma sıcaklığını ve NO_X emisyonlarını azaltabilir. Ancak yüksek basınçlı enjeksiyon sistemlerinde su yakıttan ayrılarak enjektör sisteminde bölgesel çürümelere sebep olabilir. Bitkisel yağlar için prEN ISO 12937'ye göre belirlenen maksimum değer, kütlenin %0,075'i geçmemelidir.

3.2. Biyodizel Emisyonları

Biyodizel ve dizel-biyodizel karışımı kullanımı ile CO, PM, SOx, ve CH_4 toksik PAH(poliaromatik hidrokarbonlar) ve nPAH (nitratlı PAH) emisyonlarında azalma, NOx, HCl ve HC emisyonlarında ise artma görülmektedir. Biyodizel biyolojik karbon çevrimi içinde fotosentez ile karbondioksiti dönüştürür, karbon döngüsünü hızlandırır, ayrıca sera etkisini arttırıcı yönde etkisi yoktur.

HCl emisyonu petrodizel ve biyodizel için oldukça düşük seviyede ve kömür emisyonlarından çok daha düşük değerde olup, çevre için asit tehlikesi oluşturmazlar. Biyodizelin HC emisyonu, dizelden yüksektir.

Bu değer biyodizel üretim süreç aşamalarından (yağlı tohumun ziraati ve işlenmesi) kaynaklanmaktadır. Ancak biyodizel, dizelden daha düşük HC egzoz gazı emisyonu vermektedir Tablo 3.1.'de B100 ve B20 emisyonlarının dizel emisyonları ile karşılaştırılması verilmektedir.

Tablo 3.1.B100 ve B20 emisyonlarının dizel emisyonları ile karşılaştırılması (www.biyodizel.org, 2003).

	B100	**B20**
Yanmamış Hidrokarbonlar	% -93	% -30
Karbon Monoksit	% -50	% -20
Partikül Madde	% -30	% -22
NOx (Azot Oksitler)	% +13	% +2
Sülfatlar	% -100	% -20
Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar	% -80	% -13
nPAH (nitratlı PAH'lar)	% -90	% -50
Hidrokarbonların Ozon Tabakasına Etkisi	% -50	% -10

3.3. Biyodizelin Çeşitli Malzemelerle Uyuşabilirliği

Biyodizel orta dereceli bir çözücüdür. Boyanmış yüzeylerle temas ettiğinde bazı boyaları çözebilmektedir. Emniyet açısından döküldüğü yerden silinmelidir. Biyodizelin çözücü özelliğinden dolayı daha önceden dizel yakıtından kaynaklanan sediment ve tortuları çözerek yakıt filtresinin tıkanması hatta enjektörlerin tıkanması gibi problemlerle karşılaşılabilmektedir. Bu yüzden biyodizel yakıt deposuna konulmadan önce yakıt deposunun bakımı yapılarak içi temizlenmelidir.

Pirinç, bronz, bakır, kurşun, kalay ve çinko petro-dizel yakıtı ve biyodizel ile okside olabilir ve tortulaşma meydana getirebilir. Bakır borular, pirinç regülatörler, bakır rekorlarda kurşun ve çinko kaplamalardan kaçınılmalıdır. Yakıt veya rekorlar renk değiştirmeye meyleder ve tortu meydana gelerek filtreye ulaşır. Zarar görmüş parça çelik veya alüminyum olanı ile değiştirilmelidir. Uygun yakıt deposu malzemesi alüminyum, çelik ve teflon içermelidir (Tyson, 2001). Tablo 3.2'de biyodizel ile malzemelerin uyuşabilirliği verilmiştir.

Tablo 3.2. Biyodizel ile malzemelerin uyuşabilirliği (Tyson, 2001).

Malzeme	**Biyodizelin %**	**Etkinin dizel yakıtı ile karşılaştırılması**
Teflon	B100	Çok az değişme
Naylon 6/6	B100	Çok az değişme
Nitril	B100	% 20 sertleşmede azalma, % 18 şişme artışı
VitonA401	B100	Çok az değişme
Viton GFLT	B100	Çok az değişme
Fluro silikon	B100	Sertlikte çok az değişme, % 7 şişme artışı
Poliüretan	B100	Sertlikte çok az değişme, % 6 şişme artışı
Poliproplen	B100	% 10 sertlikte azalma % 8 - 15 şişme artışı
Polivinly	B100	Cok kötü
Polivinly	B50	Kötü
Polivinly	B40	Kötü
Polivinly	B30	Kötü
Polivinly	B20	Benzer
Polivinly	B10	Benzer
Tygon	B100	Kötü

Biyodizelin petro-dizel yakıtına alternatif olarak kullanılması durumunda çeşitli metal, kauçuk ve plastik parçalar üzerindeki korozif etkisi de bazı araştırmacılar tarafından incelenmiştir. ABD-Pretoria Üniversitesi'nde, ayçiçeği yağı ester ürünlerinin muhtelif maddeler üzerindeki korozif etkisinin araştırıldığı bir çalışmada çelik pik demir, alüminyum, pirinç, bakır, galvanizlenmiş çelik ve paslanmaz çelik gibi metallerdeki korozyona bağlı kütle kaybının 1 mikrometre/yıl olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, püskürtme pompası ve kontrol bağlantıları üzerinde yapılan incelemelerde de korozyona ait hiçbir belirtiye rastlanmadığı bildirilmektedir. Ayçiçek yağı metil esteriyle gerçekleştirilen bir başka motor performansı çalışması sonunda metal parçalarda korozyona rastlanmadığı ancak tüm plastik aksamın sertleşme eğilimi ve mukavemette düşme gösterdiği bildirilmektedir. Ester yakıtın tüm kauçuk parçalarda tahrip edici özellik gösterdiği, VitonA kauçuğun konstrüksiyon açısından en uygun kauçuk olduğu belirtilmektedir. Ester yakıtların uzun süreli temas sonucunda, boyalar üzerinde çözücü etkisi yaptığı, bunun göz önünde tutularak gerekli aksama dayanıklı boya uygulamasının yararlı olacağı vurgulanmaktadır (Işığıgür, 1992).

3.4. Biyodizelin Biyolojik Ayrışabilirliği

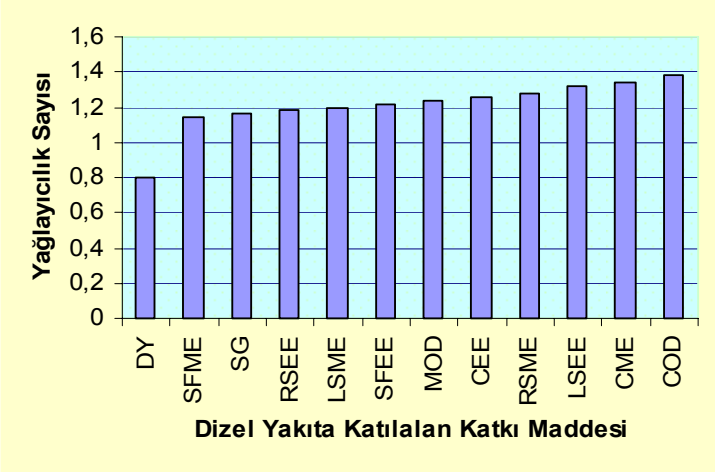
Biyodizelin %100 biyolojik ayrışımı şekere benzer, tuzdan ise daha az toksik etkiye sahiptir. Yapılan biyolojik ayrışabilirlik testlerinde petro dizel yakıtının 28 günde %30'unun ayrışmasına karşın biyodizelin %95-98'nin biyolojik olarak ayrışabildiği tespit edilmiştir. Özellikle Avrupa Ülkelerinde hassas tarım arazilerinde deniz kenarlarında ve orman arazilerinde biyodizelin kullanımı mecbur hale getirilmiştir.

3.5. Biyodizelin Yağlayıcılık Özelliği

Biyodizel, dizel yakıtından daha iyi yağlayıcılık özelliğine sahiptir. Bu da motorun aşınmasını azaltır. Bütün dizel motorlar özel bir tasarım olan enjeksiyon sistemi ile çalışır. Buradaki hareket eden iç parçaların yağlanması yakıt ile sağlanmaktadır. Yakıttaki yağlayıcı özelliğin yetersizliğinde ya aşınmalar oluşmakta ya da düşük basınca sebep olmaktadır. 1990 yılında çevre için dizel yakıtı

içerisindeki kükürt ve aromatiklerin %0,5'ten %0,05'e veya 500 ppm'ye düşürülme kararı alınmıştır. Bu işlem dizel yakıtının partikül emisyonlarının azalmasında etkili olmuştur. Ancak bu işlem yakıtın yağlama özelliğini kötüleştirmektedir. Kaliforniya'da yapılan çalışmalar ile dizel yakıtının içerisine % 0,4 biyodizel katılarak bu özellik tekrar kazandırılmıştır. Sonuçta kükürt oranı düşük yağlama özelliği iyi dizel yakıtı elde edilmiştir (Hertz, 1998; Öğüt ve Oğuz, 2002).

Hertz (1998) yaptığı araştırmada kükürt oranı düşürülmüş dizel yakıtı içerisine %1 oranında çeşitli bitkisel yağlar ve bunlardan elde edilen etil veya metil ester ilave ederek, yani biyodizeli katkı maddesi olarak kullanarak yakıtın yağlayıcılık özelliğini incelemiştir. İçerisine %1 biyodizel katkı maddesi katılarak elde edilen yakıtların yağlayıcılık özelliklerindeki meydana gelen değişme grafikte verilmiştir. Grafik incelendiğinde yağlayıcılık özelliği dizel yakıtına göre tüm bitkisel yağlar ve bunlardan elde edilen etil veya metil esterlerin daha iyi olduğu görülmektedir.



Şekil 3. 1. Dizel yakıtına %1 biyodizel katkı maddesi katılmasıyla yağlayıcılık sayısının değişimi (Hertz, 1998)

DY	Dizel yakıtı	MOD	Hardal yağı
SFME	Ayçiçeği metil ester	CEE	Kanola etilester
SG	Soya metil ester	RSME	Kolza metilester
RSEE	Kolza etil ester	LSEE	Keten toh. etilester
LSME	Keten tohumu metil ester	CME	Kanola metilester
SFEE	Ayçiçeği etil ester	COD	Kanola yağı

3.6. Biyodizelin Çevresel Özellikleri

Sera gazları içinde büyük bir pay sahibi olan CO_2 dünyanın en önemli çevre sorunu olan küresel ısınmaya neden olmaktadır ve yanma sonucu ortaya çıkan bir gazdır. Yine yanma sonucu açığa çıkan ve sera gazları arasında yer alan CO, SO_X, NOx emisyonları insan sağlığına da zararlıdır.

Biyodizelin alternatif yakıt olarak kullanılması durumunda dünya'da egzoz gazlarının etkisiyle giderek artan sera etkisi de azaltılabilecektir. Bunun nedeni biyodizel yakıt olarak kullanılması ile egzoz gazından çıkan CO_2 biyodizel üretmek için yetiştirilecek olan bitkilerin fotosentezi esnasında tekrar alınacağı için çevrede kalmayacak yaşamsal döngü sağlanacaktır (Nocker ve ark., 1998).

Biyodizelin NOx emisyonları petro dizel yakıta göre daha fazladır. Emisyon miktarı motorun biyodizel yakıta uygunluğuna bağlı olarak değişir. NOx emisyonlarının %13 oranına kadar arttığı test edilmiştir. Bununla birlikte biyodizel kükürt içermez. Bu yüzden NOx kontrol teknolojileri biyodizel yakıtı kullanan sistemlere uygulanabilir. Konvansiyonel dizel yakıtı kükürt içerdiği için NOx kontrol teknolojilerine uygun değildir.

Ozon tabakasına olan olumsuz etkiler biyodizel kullanımında dizel yakıta nazaran %50 daha azdır. Asit yağmurlarına neden olan kükürt bileşenleri biyodizel yakıtlarda yok denecek kadar azdır.

Biyodizel yakıtlarının yanması sonucu ortaya çıkan CO (zehirli gaz) oranı dizel yakıtların yanması sonucu oluşan CO oranından %50 daha azdır. Ayrıca, biyodizelin sudaki canlılara karşı herhangi bir toksik etkisi yoktur. Buna karşılık 1 litre ham petrol 1 milyon litre içme suyunun kirlenmesine neden olabilmektedir.

4. BİYODİZEL KULLANIM ALANLARI

Biyodizelin motor yakıtı olarak kullanımı dışında sayısız kullanım alanı vardır. Bunların başlıcaları şunlardır:

- Soba, fener ve diğer ısıtıcılarda,
- Model uçaklarda,
- Kalorifer kazanlarında,
- Yapışkan kimyasal, sprey boyaların ve otomobillerdeki istenmeyen boyaların temizlenmesinde çözücü (solvent) olarak,
- Motor parçalarındaki yağ ve kurumun temizlenmesinde,
- Çok amaçlı makina yağlayıcısı olarak,
- Tuğla üretiminde ve çömlekçilikte,
- Araziye ya da suya kaznen dökülen petrolün temizlenmesinde,
- Jeneratör yakıtı olarak,
- İnşaat kalıplarının sıvanmasında,
- Hidrolik sıvısı olarak,
- Demiryolu yağlayıcısı olarak
- Gıda İşletmelerinin yakıt ihtiyacının karşılanmasında kullanabilmektedir.

5. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Abreu ve ark. (2004), biyodizel yakıtlarında transesterifikasyon yönteminde farklı alkoller ile metal uygulamalarını incelemişlerdir.

Acaroğlu ve ark. (2001), kolza yağını motor yağı olarak kullanmışlar ve kolza yağırım motor yağı olarak kullanımında motor performansına etkilerini ortaya koymuşlardır.

Acaroğlu ve ark. (2003a), çalışmalarında Türkiye'nin biyokütle enerji potansiyelini belirlemişler ve Türkiye'nin biyokütle potansiyelinin printer enerjinin % 12'sini karşılayabileceğini belirlemişlerdir.

Acaroğlu (2003b), biyodizel kaynaklan, bunların özellikleri ve biyodizelle ilgili yasal ve çevre düzenlemelerini ortaya koymuştur.

Akdeniz (2003), yenilenebilir biyokütle kaynaklarından elde edilen sıvı yakıtların giderek önemi artmaktadır. Sıvılaştırma orta sıcaklıklarda ve yüksek basınçta hidrojen katkısıyla gerçekleşir. Biyokütlenin sıvı yakıta süperkritik sıvı ekstraksiyonu ile dönüşümü pek çok proses konfigürasyonu kullanılarak gösterilmiştir. Süperkritik ekstraksiyonda ekstraktiflerin oluşumu basıncın artmasıyla artar. Örnek olarak piroliz ve hidroliz proseslerinin biyokütleyi kimyasallara ve daha değerli sıvılara dönüştürmesi verilebilir. Eğer amaç biyokütle girdisinde sıvı ürünlerin oluşumunu maksimize etmekse, düşük sıcaklık, yüksek ısıtma hızı, kısa gaz residence zamanı proses için gereklidir. Hidrotermal yapılandırma prosesinde maksat biyokütleyi enerji yoğunluğu bakımından fosil yakıtlara yaklaşan bir sıvı yakıt haline dönüştürmektir.

Al-Widyan ve Al-Shyoukh (2002), bitkisel yağların (BY) transesterifikasyonu giderek ilgi gören bir alternatif dizel yakıttır. Atık BY ucuz ve yenilenebilirdir ancak yetersizdir. Bu çalışmada, atık palm yağı farklı şartlarda transesterifikasyon yapılmıştır. H_2SO_4 ve farklı HC1 konsantrasyonları ve farklı fazla miktar seviyelerinde etanol kullanılmıştır. Yüksek katalizör konsantrasyonları (1,5-2,25 M) düşük özgül ağırlıklı biyodizel üretmektedir ve reaksiyon süresi düşük katalizör konsantrasyonlarına göre çok daha azdır. 2,25 M derişimde H_2SO_4, HCl'e göre daha iyi performans sergilemiş ve daha düşük biyodizel özgül kütlesi vermiştir. Bununla beraber %100 fazla alkol reaksiyon zamanında ciddi azalmalara ve düşük fazla alkol seviyelerine göre daha düşük özgül kütlesi etkili olmuştur. En iyi proses bileşkesi 2,25 M H_2SO_4 ile %100 fazla etanoldur ki bu bileşke yaklaşık 3 saatlik reaksiyon süresinde biyodizel özgül kütlesini 0,916'lık ilk değerinden 0,8737'lık son değerine indirmiştir. Biyodizel bir Newton akışkanı davranışı sergilemektedir.

Al-Widyan ve ark. (2002), bu çalışmada petrol kökenli dizel yakıt yerine bitkisel yağ etil esterlerinin potansiyelini araştırmıştır. Pek çok ester/dizel karışımı %100 ester dahil olmak üzere test edilmiştir. Direk enjeksiyonlu ve tek silindirli bir dizel motorda tüm yakıtlar için değişik test süratleri denenmiştir. Test neticeleri yerel dizel yakıt motor performansı ve egzoz emisyonları ile karşılaştırılmıştır. Sonuçlar karışımların daha verimli yandığını ve daha az yakıt tüketimi sağladığı böylelikle de çok daha iyi motor termal verimini göstermiştir. Karışımlar dizel yakıta göre daha az CO ve yanmamış hidrokarbon üretmiştir. %100 ester yakıtı ve 75:25 ester dizel karışımı en iyi performansı verirken, 50:50 karışımı en az emisyon miktarını vermiştir.

Al-Hasan (2002), çalışmasında Pistachia Palestine yağını (PP) özetlemiş ve ısıl değeri, parlama noktası ve distilasyon özellikleri için test etmiştir. Yağı değişik oranlarda dizel yakıtı ile karıştırmış ve ısıl değer ve parlama noktalarını belirlemiştir. Yağ ve dizel yakıtını yoğunlukları ve viskozitelerinin ölçümleri ile karakterize etmiş. Elde ettiği sonuçlar PP5'den üretilen yağ, bir yakıt olarak kullanılma potansiyeline sahip olduğunu belirtmiştir. Çalışma endirekt dizel motorunun performansı üzerine PP yağ-dizel yakıtı karışımının etkisini açığa çıkarmış. PP yağ-dizel yakıtı karışımı,

tam yük şartlarında motor hızının geniş bir oranı ile test motoru operasyonlarında kullanmıştır. Başarılı sonuçlar, hiç motor modifikasyonsuz elde edilmiştir. Burada ayrıca dizel yakıtına PP yağının ilavesi hem fren gücünü hem de test motorunun termal verimini azalttığı görülmüştür. PP yağının alt ısıl değeri dizel yakıtı ile karşılaştırılmıştır.

Antolin ve ark. (2002), yaptıkları çalışmada ayçiçeği yağından biyodizel üretmek için optimum şartlan belirlemeye çalışmışlardır. Ürettikleri biyodizelin ısıl değeri haricinde diğerlerinin sınır değerlerde kaldığım belirtmişlerdir. Emisyon değerlerinde ise ya düşme meydana geldiğini ya da aynı değeri muhafaza ettiğini bulmuşlardır.

Bamvval ve Sharma (2004), biyodizel üretimi ve faydalanılması mevcut kaynaklar, geliştirilmiş ve geliştirilmekte olan prosesler, mevcut motorlardaki performans denemeleri, çevresel bulgular, ekonomik bakışlar, avantaj ve biyodizel kullanımındaki kısıtlamalar üstüne bir gözden geçirme çalışması yapmıştır.

Da Silva ve ark.(2003) bu makalede, herhangi bir değişiklik yapılmamış dizel otobüs motorunda %30'lara varan dizel yakıt ve oleik ayçiçeği metil ester karışımlarının kullanımının teknik uygunluk açısından test edilmesi sırasında elde edilen sonuçları değerlendirmiştir. Dizel yakıt ile bitkisel yağ metil esterlerinin karışımları genellikle dizel motorlarda kullanılmıştır. Ancak ticari ayçiçeği yağı türevlerinin pratik kullanımına ait araştırma ve geliştirme çalışmalarının önceki bilgileri azdır. Elde edilen sonuçlar motor performansını yakıt tüketimini, egzoz gazındaki gaz (CO ve NO_X) konsantrasyonlarını içerir. Dizel/Ayçiçeği metil esterleri (AME) karışımları ve dizel yakıt kullanırken egzoz gazı ile karşılaştırılmıştır. Toplanan veriler oleik ayçiçeği metil esteri takviyesinin (ilavesinin) ne motor performansında bir düşüşe ne de yakıt tüketiminde bir artışa neden olmadığını göstermiştir. Buna ilaveten, ayçiçeği metil esteri ile egzoz gazında herhangi bir NO_X ve CO konsantrasyonu artışına rastlanmamıştır. Duman opasitesi, AME %30 oranında kullanıldığında bir miktar düşmüştür. Deneysel sonuçlar oleik AME'nin dizel yakıt ile yer değişiminin uygun olduğunu göstermiştir ve %30'lara varan oransal karışımlar bile dizel motorlarda güvenle kullanılabilmektedir.

Demirbaş (2003), bitkisel yağ yakıtları petrol yakıtlarına göre daha pahalı olduğundan geçmişte pek ilgi görmemiştir. Son yıllardaki petrol fiyatlarındaki artış ve petrol rezervlerindeki belirsizlik dizel motorlar için bitkisel yağ yakıtlarına olan ilgiyi artırmıştır. Yağların solventlerle seyreltilmesi ve bitkisel yağların mikroemülsiyonları viskoziteyi düşürmüştür. Ancak bazı motor performans problemleri halen sürmektedir. Transesterifikasyon prosesinin maksadı yağ viskozitesini düşürmektir. Piroliz biyodizel yakıttan daha çok biyogazolin üretmektedir. Bitkisel yağların soap piroliz ürünleri alternatif dizel motor yakıtı olarak kullanılabilir. Bitkisel yağların metil ve etil esterleri diğer bir takım yeni yenilenebilir ve temiz (saf) motor yakıt alternatiflerine göre bazı avantajları vardır. Transesterifikasyonu etkileyen ana faktörler gliseritlerin alkole molar oranı, katalizör, reaksiyon süresi ve basıncı, reaksiyon zamanı ve yağlardaki serbest yağ asidi ve su miktarıdır. Genel kabul görmüş alkol gliserit molar oranlan 6:1 ila 30:1 dir.

Demirbaş (2006), bu çalışmasında, Türkiye' nin yenilenebilir enerji imkânları incelemiştir. Elektrik Türkiye' de termal elektrik santralleriyle, kömür, linyit, doğal gaz, akaryakıt yakarak ve jeotermal enerji ve hidro elektrik santrallerinde üretilmektedir. Türkiye petrol ve gaz rezervine sahip değildir. Ana yerli enerji kaynakları linyit, hidro ve biyokütledir. Türkiye birincil enerji tüketiminin fosil yakıtların payını azaltmak için yeni, uzun vadeli enerji stratejileri belirlemek zorundadır. Bunların nedenleri için, gelişmeler ve yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılması ve teknolojiler Türkiye'nin güçlendirilebilir ekonomik gelişmesi için gittikçe artarak hayati önem taşıyan hale gelmektedir. Yenilenebilir üretimin en belirgin gelişimleri hidrolik güç ve jeotermal enerji üretiminde gözlenmektedir. Yenilenebilir enerji imkanları başlıca biyokütle, hidrolik güç, jeotermal, rüzgar ve güneş enerji kaynaklarından elektriği içermektedir. Biyokütle kojenerasyonu biyoelektrik üretimi için gelecek vadeden bir metot olduğunu belirtmiştir.

Dittmar ve ark. (2003, Part 1) kanola yağı ve kullanılmış yağ transesterifikasyonu için kinetik parametreler tespit etmiştir. Sentezler bir deneysel kalorimetrede yapılmış ve örnekler reaksiyon kinetiğini bulabilmek için sürekli

alınmıştır. Çeşitli katalizörler denenmiş ve sıcaklığın transesterifikasyon verimine etkisi ölçülmüştür. Bulunan verilere göre bir kinetik model geliştirilmiştir.

Dittmar ve ark.(2003, Part 2) üç etaplı sürekli çalışan bir tesiste kanola yağı kullanmış, deneyleri yağların trigliseritlerinin metil esterlere sabit dönüşümünü tespit için yapmıştır. Tesis de çalışan bir ara gliserin/su seperatörü ve ikinci üçüncü etaplarda metanol/katalizör ilavesi vardır. Deneysel sonuçlar kinetik modelde bulunan sonuçlarla birbirini doğrulamaktadır ve sunulan teknoloji değişik yağ stoklarının biyodizele dönüşümü için uygundur.

Dmytryshyn ve ark. (2004), dört bitkisel yağın; kanola yağı, ısıtılmış hasarlı tohumdan greenseed kanola yağı, işlenmiş atık kızartma yağı ve işlenmemiş atık kızartma yağı, transesterifikasyonu, katalizör olarak KOH ve metanol kullanımı ile yürütmüşlerdir. Yağın yerini tutan metil esterleri saf gliserolden ayırmışlar, temizlemişler ve yoğunluklarım, viskozitelerini, iyot değerlerini, asit sayılarını, bulutlanma noktalarım, akma noktalarını ve brüt yanma ısılarını, yağ asidi ve lipid bileşiklerini, yağlama özelliklerim ve termal özelliklerini değerlendirmek için değişik metotlarla karakterize etmişlerdir. Yağ asidi bileşiği öneriyor ki; esterlerin % 80–85' i doymamış asitlerdendir. Yağların yerini tutan karşılaştırılan metil esterlerin yoğunluktaki ve viskozitedeki madde azalışı; yakıttaki yağlar; kanola metil esteri yakıtların yağlama sayılarını arttırdığını gösterdiğini ileri sürmüştür. Yürütülen analizlerden; dizel yakıtı yerine koyulacak veya ilave bir oluşum için en muhtemel esterin kanola metil esteri ve onun fiziksel ve kimyasal özellikleri dizel yakıtınkine benzediğini belirtilmiştir.

Freedman ve ark. (1984), bitkisel yağların baz katalizörlü transesterifikasyonu asit katalizörlü reaksiyonlara göre daha hızlıdır. Hem bu nedenle hem de alkali katalizörlerin asidik bileşiklerden daha az koroziv olmaları sebebiyle genelde endüstriyel proseslerde tercih edilmektedir. Çok düşük katalizör konsantrasyonlarında dahil (% mol 0.5) daha kısa reaksiyon sürelerinde çok yüksek (>%98) dönüşüm yüzdeleri elde edilebilir.

Freedman ve ark. (1986), bitkisel yağların transesterifikasyonunda, trigliserit kuvvetli bir asit yahut baz varlığında alkol ile reaksiyona girer ve yağ asitleri alkil esterleri ile gliserol karışımını oluşturur. Tüm proses üç adet birbirine bağlı tersinir reaksiyon sekanslarından oluşur. Bu sekanslar sırasında ara ürün olarak digliseritler ve monogliseritler oluşur.

Geller ve Goodrum (2004), bu çalışmada yağ asitleri metil esterlerinin komponentlerinin dizel akışkanlığına etkilerini test etmiştir. %0- l,0 arası seviyelerde özel yağ asitleri metil esterleri dizel yakıta ilave edilmiş ve Yüksek Frekanslı Karşılıklı Yay metodu kullanılarak sonuç akışkanlıkları ölçülmüştür. Tek bir yağ asidi metil esterinin akışkanlığı artırıcı etkisi diğer saf yağ asidi metil esterleri ve önceki çalışmalarda bitkisel yağlardan elde edilen yağ asidi metil ester karışımlarıyla karşılaştırılmıştır. Akışkanlık artışına yağ asitleri metil esterleri zincir uzunluğunun doygunluğunun ve hidroksilasyonunun etkisi düzenlenmeye çalışılmıştır. Tek tek yağ asidinin karışımı olan metil esterlerine göre akışkanlığa ciddi bir etkisi tespit edilememiştir.

Harrington (1985) ve Stern ve arkadaşları (1990), transesterifikasyon prosesi Bronsted asitleri ile katalizlenebilir. Bunlar tercihen sülfonik ve sülfürik asittir. Bu katalizörlerin özellikle 100^0C'nin üzerinde yüksek alkil ester oluşumunu sağladıklarını tespit etmişlerdir.

Karaosmanoğlu ve ark. (1995), yaptıkları araştırmalarda, bitkisel yağların transesterifikasyon reaksiyonu sonucunda elde edilen yakıtları biyomotorin olarak adlandırmışlar, bu biyomotorinin çeşitli ülkelerdeki uygulamaları konusunda bilgi vermişlerdir. Türkiye'de her tür yağlı tohum ziraatının mümkün olduğunu, mevcut teknolojiler ile biyomotorin üretiminin yapılabileceğini belirtmişlerdir.

Kann (2002) bu makalede biyodizel yakıt kaynaklan özellikleri, hazırlama metodları, üretimi, biyodizel yakıtı kullanımında egzoz gazları emisyonu, analitik metodları ve ekonomik koşulları hakkında yapılmış araştırmaları gözden geçirmiştir. Biyodizel yakıtın ana avantajı motor egzoz gazlarındaki sera gazlarının (özellikle CO_2) ve diğer kirleticilerin petrol dizel yakıtına göre daha düşük konsantrasyonudur.

Biyodizel yakıt ile ilgili ana konu yüksek fiyatı, kararsızlığı ve düşük sıcaklık özellikleridir. Gelecekte biyodizel yakıt araştırma konuları üretim teknolojisinin geliştirilmesi ve yağ üretim maliyetlerinin düşürülmesini hedeflemektedir.

Kerschbaum ve Rinke (2004) makalesinde biyodizel vinterizasyonu için 273 K'den düşük sıcaklıklarda micro ısı değiştiricilerin (eşanjörleri) kullanılabileceğini ifade etmişlerdir. Uygun bir eşanjör dizayn yapmak için biyodizelin 273 K sıcaklık etrafındaki akışkanlığının bilinmesi gerekir. Bu sebeple, 258–303 K arasında pek çok biyodizel örneği test edilmiştir ve akmazlığın (viskositenin) sıcaklığa bağlı denkliği hesaplanmıştır. 273 Kdan yüksek sıcaklıklarda normal Arhenius denkleminden çıkarılmış üstel bir denklem tüm ölçümleri iyi tariflemektedir. 273 K'den düşük sıcaklıklarda ise 2 K aralıklarda keskin bir viskozite yükselişi ve daha sonrada artışı söz konusudur. Sonuç ise doymuş metil esterlerin kristallerinin çökelmesidir.

Kusdiana ve Saka (2001), kanola yağının serbest katalizör transesterifikasyonunun farklı reaksiyon sıcaklık şartlarında ve reaksiyon sürelerinde subkritik ve süperkritik metanol ile kinetik çalışmasını yapmıştır. Deneyler batch tip bir reaksiyon kabında subkritik sıcaklık için 200°C'dan süperkritik durum için 500 °C'a kadar, farklı metanol kanola yağı oranlarında reaksiyon hız sabitini saptamak için yapılmıştır. Sonuç olarak, kanola yağının metil esterlerine dönüşüm hızı süperkritik durumda arttığı görülmüştür, en iyi reaksiyon ortamı 350°C reaksiyon sıcaklığında, metanol kanola yağı molar oranı 42 olduğunda elde edilmiştir.

Kusdiana ve Saka (2004), Katı ve sıvı yağların biyodizel üretimi için transesterifikasyonunda, serbest yağ asitleri ve su sürekli negatif etki yapar, çünkü serbest yağ asitlerinin ve suyun varlığı sabun oluşumuna neden olur. Katalizörü tüketirler ve katalizörün etkisini azaltırlar, sonuç olarak da düşük dönüşüme neden olurlar. Bu çalışmanın amacı trigliseritlerin transesterifikasyonunda ve yağ asitlerinin metil esterifikasyonunda suyun etkisini tespit etmektir. Bu maksatla katalizörsüz süperkritik metanol metodu uygulanmıştır. Suyun varlığının oluşumun üstünde ciddi

bir etkisi olmadığı tespit edilmiştir. Ancak belli bir miktar suyun varlığı metil esterlerin oluşumunu artırmaktadır. Su içeren bitkisel yağlar için üç tip reaksiyon oluşur; transesterifikasyon, trigliseritlerin hidrolizi ve yağ asitlerinin metil esterifikasyonu elde edilen sonuçlar asit ve alkali katalizörlü metotlarla hazırlanan metil esterlerle karşılaştırılmıştır. Bulgular süperkritik metanol yaklaşımında, ham bitkisel yağın ve bunun atıklarının küçük bir ön hazırlamayla biyodizel yakıtı üretimi için kullanılmaya hazır hale gelmektedir.

Öğüt ve Oğuz (2005), biyodizel yakıtını üçüncü milenyum yakıtı olduğunu belirtmişler ve biyodizelin kullanımı ve özelliklerini açıklamışlardır.

Oğuz H. (2004), çalışmasında Türkiye şartlarına uygun bir biyodizel tesisinin tasarımını yapıp imal etmişlerdir. Türkiye profili incelendiğinde, biyodizel üretimi için orta ölçekli biyodizel üretim tesisinin uygun olduğunu ortaya koymuşlardır.

Puhan ve ark. (2005), çevre dostu uygun alternatif yakıtlar için birçok şehirde araştırmalar için bir artış olduğunu söylemektedirler. Dizel motorlarda doğrudan bitkisel yağlar kullanılmalarına rağmen yüksek viskoziteleri, düşük uçuculukları ve düşük soğuk akış özellikleri değişik türevlerinin araştırılmasına neden oldu. Biyodizel bir yağ asidi alkil esteridir ki bu; transesterifikasyon ile bitkisel yağlardan türetilebilir. Biyodizel yenilenebilir, biyoayrışabilir ve toksik olmayan bir yakıttır. Bu çalışmalarında, Mahua yağı, mahua yağı metil esteri elde etmek için katalizör olarak sodyum hidroksit kullanımı ve metanol ile transesterifiye etmişlerdir. Bu biyodizel, performansı ve emisyonunu değerlendirmek için tek silindirli, dört zamanlı, direk püskürtmeli, sabit hızlı sıkıştırma ile ateşlemeli dizel motorunda test edilmiştir.

Ramadhas ve ark. (2004), bugünlerde, biyodizelin çoğu metanol ve bir alkalin katalizör kullanılarak rafine edilmiş/yenebilir tip yağlardan üretilmektedir. Bununla beraber, yenmeyen tip yağlardan ve hayvansal yağlardan geniş miktarı kullanılabilmektedir. Alkalinle esterleştirilmesi zor olan bu yağların çoğu kez serbest yağ asitlerinin (FFA) geniş miktarlarım içermektedir. Bu serbest yağ asitleri ester ve gliserinin ayrılmasını mani olan sabunların üretimi için alkalin katalizörle hızla reaksiyona girer. İki kademeli bir tranesterifikasyon işlemi tek esterleri için yüksek FFA yağlarını dönüştürmek için geliştirilmiştir. îlk adım, asit katalizörle esterifikasyon yağın %2'den daha az FFA içeriğine azaltmaktadır. İkinci adım, alkalin katalizörle transesterifikasyon işlemi ilk adımın tek esterleri ve gliserolü ürünlere dönüştürür. İşlemin dönüştürme verimim etkileyen ana faktörler katalizörün molar oranı, miktarı, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi gibi analiz edilmiştir. İki kademeli esterifikasyon prosedürü kauçuk tohumu yağı metil esterlerini dönüştürür. Biyodizel yağın viskozitesi dizelinkine yakındır ve ısıl değeri dizelinkinden yaklaşık %14 daha azdır. Özgül ağırlık, parlama noktası, bulutlanma noktası ve akma noktası gibi biyodizelin önemli özellikleri bulundu ve dizeli yakıtı ile kıyaslandı. Bu çalışma dizel yakıt için uygun bir alternatif olarak rafine edilmemiş kauçuk tohumu yağından biyodizelin üretimine dayandırılmaktadır.

Srivastava ve Prasad (2000), Hindistan dahil birçok ülkelerde çevreyle dost olan uygun alternatif dizel yakıtlar için araştırmalar devam etmektedir. Bu yakıtlar için gerekli olan araştırma çoğunlukla evrensel çevreyi koruyacak görüşlerden ortaya çıkar ve uzun vadedeki endişe geleneksel temel hidrokarbon dizel yakıtların temin edilmesidir. Farklı olası kaynaklar arasında, dizel yakıtlar, mevcut dizel yakıtların yerine gelecek vadeden alternatif trigliseritler (bitkisel yağlar/hayvansal yağlar) türetilmiştir. Her ne kadar dizel motorlarda yakılabilecek trigliseritler yüksek viskoziteleri, düşük uçuculukları ve yetersiz soğuk akış özellikleri muhtelif türevlerinin araştırılması için yol göstermektedir. Metanolle transesterifikasyon yoluyla trigliseritlerden türetilmiş biyodizel olarak bilmen yağ asidi metil esterleri çok dikkat almıştır. Biyodizel kullanmanın ana avantaj lan yenilenebilirliği, daha Kaliteli egzoz gazı emisyonları, biyoçözünülebilirliği ve bunlara ilaveten de mevcut

organik karbon fotosentetik kaynaklıdır, atmosferdeki karbon dioksitin seviyesinde bir yükselmeye katkıda bulunmaz ve neticede sera etkisine neden olmaz.

Stavarache ve ark. (2004) kısa zincir yapılı alkollerle bitkisel yağların baz katalizör varlığında düşük ultrason (28 ve 40 kHz) vasıtasıyla biyodizel yakıt eldesi için transesterifikasyonunu çalışmıştır. Ultrason kullanımıyla mekanik karıştırmaya göre reaksiyon zamanı çok daha kısalmıştır (10-40 dakika). Geçerli katalizör miktarı da 2 ila 3 kat azalmıştır. Kullanılan alkol/yağ molar oranı sadece 6:1 dir. Normal zincirli alkoller hızlı reaksiyon gösterirler hatta sekonder ve tersiyer alkoller reaksiyonun 60. dakikasından sonra bazen çok az bazen hiç dönüşüm göstermezler. Sürpriz olarak, 40 kHz ultrason reaksiyon zamanını düşürmekte (10–20 dak.) çok daha etkili olmuştur. 28 kHz ise biraz daha iyi dönüşüm sağlamıştır (%98–99), ancak daha uzun reaksiyon zamanı olmuştur. Yüksek frekanslar yağ asitlerinin tamamında kullanmak için uygun değildir.

Thuneke ve ark. (2000), yaptıkları çalışmada yakıt olarak kolza yağını kolza metil ester haline dönüştürerek motorlarda kullanmışlar ve bunun standardını hazırlamışlardır. Yakıt olarak kolza yağı için kalite standardındaki sonuçlan birleştirmişlerdir. Bu standart da sınır değerleri ile 15 önemli yakıt özelliğini karşılaştırmışlardır.

Usta ve ark. (2004) bu çalışmada, fındık soapstock'u ve atık ayçiçek yağı karışımından metanol, sülfürik asit ve sodyum hidroksit kullanarak iki etaplı proses de metil ester biyodizeli üretmiştir. No:2 dizel yakıta metil ester ilavesinin 4 silindirli Dizel motorunda ki performansa ve emisyona etkileri gerek tam gerekse kısmi yükleme yapılarak test edilmiştir. Test neticeleri, motorda herhangi bir modifikasyona ve yakıt karışımı ön ısıtma sistemine ihtiyaç duyulmaksızın, dizel yakıtın performans parametreleri ve emisyonları açısından pek çok operasyon şartı için kısmen metil ester ile değiştirilebileceğini ortaya koymuştur.

Usta (2005), bitkisel yağlar ve metil/etil esterleri sıkıştırmayla ateşlemeli motorlar için yenilenebilir alternatif yakıtlardır. Bitkisel yağların ve metil/etil esterlerinin farklı türleri dizel motorlarında test edilmiştir. Bununla beraber, tütün

tohumu yağı ve tütün tohumu yağı metil ester henüz dizel motorlarda kullanılmamıştır. Tütün tohumu yağı yenilemeyen bitkisel yağdır ve tütün yapraklan üretiminin bir yan ürünüdür. Yazarın belirttiğine göre, bu dizel motorlarda yakıt olarak tütün tohumu yağı metil esteri üzerine ilk çalışmadır. Bu çalışmada, dünyanın her yerinde tütün tohumu üretimi potansiyeli, tütün tohumundan yağ özümleme işlemi ve biyodizel üretimi için transesterifikasyon işlemi incelenmiştir.

Zhang ve ark. (2004), kullanılmamış ve kullanılmış bitkisel yağlardan alkali veya asidik şartlarda biyodizel üretimi için dört farklı sürekli proses akış diyagramını geliştirmiştir. Detaylı operasyon şartları ve her proses için ekipman dizaynları elde edilmiştir. Bu dört prosesin teknik avantajı ve limitlerini bulmak için teknolojik değerine bakılmıştır. Analizler sonunda alkali katalizörlü ve kullanılmamış bitkisel yağı ham madde olarak kullanan proseslerin en az ve en küçük ekipman ihtiyacının olduğu ancak diğer proseslere göre daha yüksek ham madde giderinin olduğu gözlenmiştir. Ham madde olarak kullanılmış bitkisel yağ (atık yemek yağı) kullanılması ham madde giderini düşürmüştür. Asit katalizörlü atık yağ hammaddeli proses alkali katalizör kullanana göre daha az kompleks ve teknik olarak uygundur. Böylelikle asit katalizörlü proses ticari manada alkali katalizörlü prosese iyi bir alternatiftir.

6. MATERYAL VE METOD

Bu tez çalışmasında; kızartma atığı yağları kullanılarak biodizel elde edilmesi amaçlanmıştır.

Deney için aşağıdaki malzemelere ihtiyaç vardır.

- 500 mL, 100mL ve 50 mL'lik beherler
- Otoklav, Etüv
- Isıtıcılı magnetik karıştırıcılar
- Hassas terazi
- Geri soğutucu, balonlar
- 300^0C'dan yüksek sıcaklığı ölçen digital termometreler
- 100^0C 'ya kadar sıcaklığı ölçebilen termometreler
- **Deney için gerekli olan kimyasal maddeler,**
- Kızartma atığı yağlar
- KOH (Merck)
- Metil alkol(Merck)
- İsopropil alkol(Merck)
- Distile su

6.1.1. Titrasyon işlemi

Titrasyon işlemi, serbest yağ asidi (SYA) bilinmeyen bitkisel yağlardan biyodizel üretmek için, reaksiyonda kullanılacak katalizör madde miktarının belirlenmeside kullanılır. Çünkü kullanılmış bitkisel yağın asidik özelliği fazlalaşmıştır. Katalizör ise bazik özelliğe sahiptir. Asidik özelliği artmış yağdan biyodizel elde etmek için, daha fazla katalizör kullanılması gereklidir.

Titrasyon işleminin yapılmasında, pH metre, 1 L saf su, 1 g KOH, 1 mL kullanacağımız bitkisel atık yağı ve 10 mL isopropil alkol kullanılır. 1500 mL 'lik cam behere 1000 mL saf su konularak içerisinde 1 g KOH çözülür. 20 mL'lik başka bir behere 10 mL isopropil alkol konularak, içerisinde 1 mL bitkisel atık yağ çözülür.

1 mL ölçülü pipet yardımıyla saf su KOH çözeltisinden 1 mL çözelti, alkol yağ çözeltisine ilave edilir ve pH değeri ölçülür. pH değeri 8,4 olana kadar işleme devam edilir. pH değeri 8,4 olduğunda işlem durdurularak, ilave ettiğimiz saf su KOH çözeltisi miktarı belirlenir. Ne kadar saf KOH çözeltisi ilave etmiş isek kullanacağımız katalizör miktarını o kadar g artırmamız gerekmektedir. Örneğin uygun pH değerine ulaşıncaya kadar 2,5 mL saf su KOH çözeltisi ilave etmiş isek, reaksiyonda kullanacağımız katalizör miktarı her litre için bitkisel atık yağı için 9 + 2,5=11,5 g katalizör kullanacağımızı belirler. Katalizör miktarı, atık olmayan yeni bitkisel yağ için her litre yağ için 9 g ilave etmek gerekir (Acaroğlu, 2003)

6.1.1.1. Alkali katalizörlü transesterifikasyon metodu ile biyodizel eldesi;

180 mL metanol içerisine 11,5 g KOH ilave edilerek ısıtıcılı magnetik karıştırıcıda çözünene kadar karıştırıldı. KOH çözündükten sonra 1000 mL atık kızartma yağına karıştırılır ve karışım 2 saat bir geri soğutucu altında, 337 K sıcaklığında, açık hava basıncında şiddetle karıştırılarak ısıtıldı. Meydana gelen iki faz (yağ asidi metil esteri veya biyodizel + gliserin) bir ayırma hunisine koyularak fazlar ayrılıncaya kadar beklenildi.(yaklaşık 2 saat) 2 saatlik bekleme sonunda biyodizel ile gliserinin ayrıştığı gözle rahatlıkla fark edilebilir duruma gelmiş ve gliserin ve biyodizel yoğunluklarının farklı olmasından yararlanılarak birbirlerinden ayrıldı. Alt kısmında gliserin ayrıldı.

Biyodizel, içinde kalmış olan az miktarda gliserini uzaklaştırmak için 3 kez saf su ile yıkandı. Yıkama işleminden sonra beklemeye bırakıldı ve belli bir süre sonunda saf su ile biyodizelin ayrıştığı gözlemlendi. Biyodizel ile su birbirinde tamamen ayrıştıktan sonra, biyodizel içinde kalan suyun tamamen uzaklaştırılması için biyodizel kurutmaya tabi tutuldu. Kurutma işlemi için suyun buharlaşma sıcaklığı olan 373 K üzerinde buharlaşma kesilene kadar ısıtma işlemine devam edildi. Bu işlem 2 saat kadar sürer.



Şekil 6.1.Biyodizelin gliserinden ayrılması



Şekil 6.2.Biyodizelin saf su ile yıkanması

6.1.1.2.Süperkritik metanol transesterifikasyon metodu ile biyodizel eldesi;

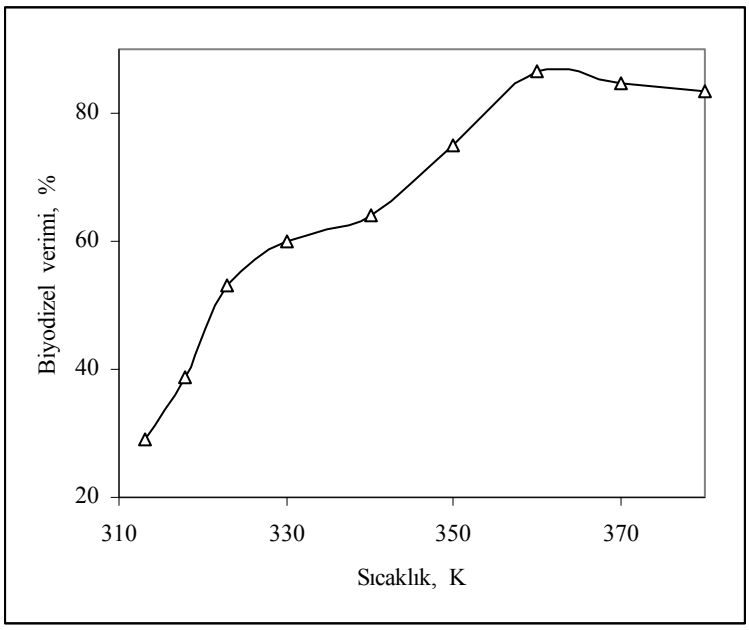
20 g metanol ile 20 g kızartma atığı yağı 250 mL'lik otoklavda karıştırıldı. Daha sonra metanolün kritik 512,2 K sıcaklığından daha yüksek sıcaklıkta (523-570 K) etüvde değişik sürelerde esterleştirildikten sonra gliserin ve ester karışımı oluşmuştur. Bu karışım ayırma hunisine alınarak fazlar ayrılıncaya kadar beklenildi.

Bekleme sonunda biyodizel ile gliserinin ayrıştığı gözle rahatlıkla fark edilebilir duruma gelmiş gliserin ve biyodizel yoğunluklarının farklı olmasından yararlanılarak birbirlerinden ayrılmıştır. Alkali Katalizörlü Transesterifikasyon Metodun; daki gibi yıkama ve kurutma işlemine tabi tutuldu.

7. DENEYLERİN SONUÇLARI

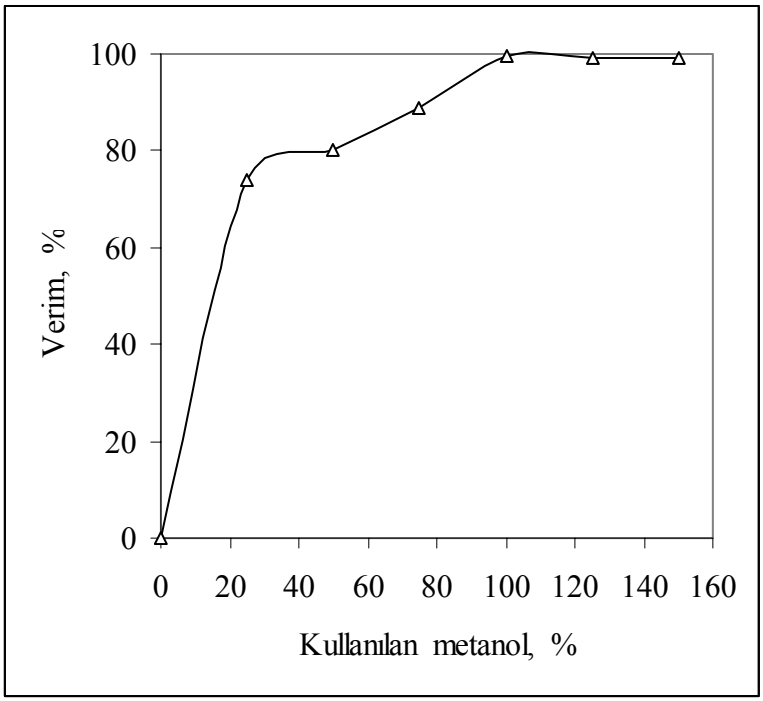
7.1. Alkali Katalizörlü Transesterifikasyon Metodu

Elde edilen biyodizelin 313 K'de vizkozitesi 4,60 mm^2/s ölçülmüştür.



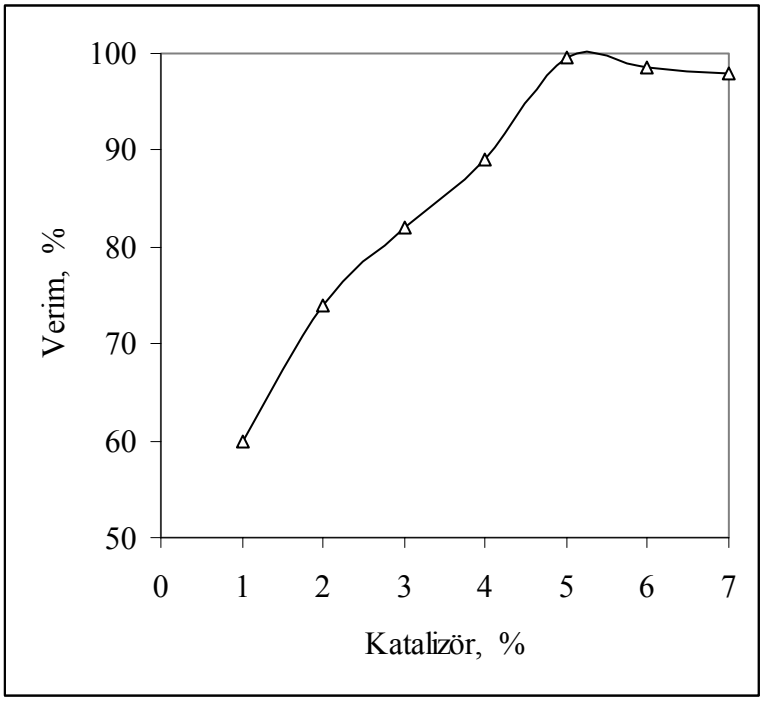
Şekil 7.1. Alkali Katalizörlü Transesterifikasyon Metodunda sıcaklığın biyodizel verimi üzerine etkisi (Katalizör: %5 KOH Yağ Metanol Oranı: 1/1).

Alkali katalizörlü transesterifikasyon metodunda sıcaklığın biyodizel verimi üzerine etkisi Şekil 7.1'de verilmiştir. Şekil 7.1'de görüldüğü gibi, biyodizel verimi sıcaklık 313 K'den 326 K'e artarken biyodizel verimi %28'den %54'e yükselmektedir. 326-343 K sıcaklıkları arasından biyodizel verim fazla bir artış gözlenmemiştir.343 K'den sonra hızla artan verim 362 K'de % 88'e ulaşmaktadır.



Şekil 7.2. Alkali katalizörlü transesterifikasyon metodunda kullanılan aşırı metanol yüzdesinin biyodizel verimi üzerine etkisi (Sıcaklık 630K Katalizör: %5 KOH).

Alkali katalizörlü transesterifikasyon metodunda kullanılan aşırı metanol yüzdesinin biyodizel verimi üzerine etkisi Şekil 7.2'de verilmiştir. Şekil 7.2'de görüldüğü gibi, biyodizel verimi metanol oranı %0 iken biyodizel elde edilmemiştir. Metanol oranı %24'e artırıldığında biyodizel verimi artış eğilimi artmaktadır. Oran %28 ile %60 arasında artarken biyodizel verimi %74'den %80'e yükselmektedir. Metanol oranı %60 ile %100 artarken biyodizel verimi %80'den %100 yükselmiştir. %100' den fazla metanol ilave etmemiz biyodizel verimin de bir şey değiştirmemiştir.



Şekil 7.3. Alkali katalizörlü transesterifikasyon metodunda kullanılan katalizör (KOH) yüzdesinin biyodizel verimi üzerine etkisi (Sıcaklık 630 K Yağ metanol oranı:1/1).

Alkali katalizörlü transesterifikasyon metodunda kullanılan katalizör yüzdesinin biyodizel verimi üzerine etkisi Şekil 7.3'de verilmiştir. Şekil 7.3'de görüldüğü gibi, katalizör oranı %1 iken biyodizel verimi %60 olmuştur. Katalizör oranı %1'den %5'e kadar artırıldığında biyodizel verimi artmaktadır. Kullanılan katalizör oranı %5 iken biyodizel verimi %100 olmuştur. Kullanılan katalizör oranını artırdığımızda biyodizel verimi azalmaktadır.

7.2. Süperkritik Metanol Transesterifikasyon Metodu

Kullanılmış yağ, kullanılmış kızartma yağından elde edilen biyodizel ve ticari Dizel yakıtı yakıt özellikleri Tablo 7.1'de karşılaştırılmıştır. Kullanılmış yağın kinematik viskozitesi 26-30 mm^2/s iken kullanılmış kızartma yağından elde edilen biyodizelin kinematik viskozitesi 4,8-6,3 mm^2/s'e azalarak ticari dizel yakıtınınkine yaklaşmaktadır (Tablo 7.1). Bir dizel yakıtının en önemli özelliklerinden biri viskozitesidir. Viskozitesi ticari dizel yakıtınınkinden çok büyük olan kullanılmış yağ motora yakıt pompalamasını güçleştireceğinden dizel motorunda kullanmak için çok elverişli değildir. Bitkisel ve hayvansal yağları metil esterlerine (biyodizel) dönüştürmenin en önemli amacı yakıtın viskozitesini azaltmaktır.

Bir dizel yakıtının akma sıcaklığı da en önemli özelliklerinden biridir. Bitkisel yağların dizel yakıtı olarak doğrudan kullanılmamasının en önemli sebeplerinden biri kışın donarak akışkanlığını kaybetmesidir. Kullanılmış kızartma yağından elde edilen biyodizelin akma sıcaklığı 262 K'e azalarak soğuk kış günlerinde kullanılabilecek özelliktedir. Kullanılmış kızartma yağından elde edilen biyodizelin yoğunluğu 0,897 kg/L olup enerji yoğunluğu, metil esterlerine dönüştürülmemiş kullanılmış yağınkine göre artmıştır.

Tablo 7.1. Kullanılmış yağ, kullanılmış kızartma yağından elde edilen biyodizel ve ticari Dizel yakıtı yakıt özelliklerinin karşılaştırılması

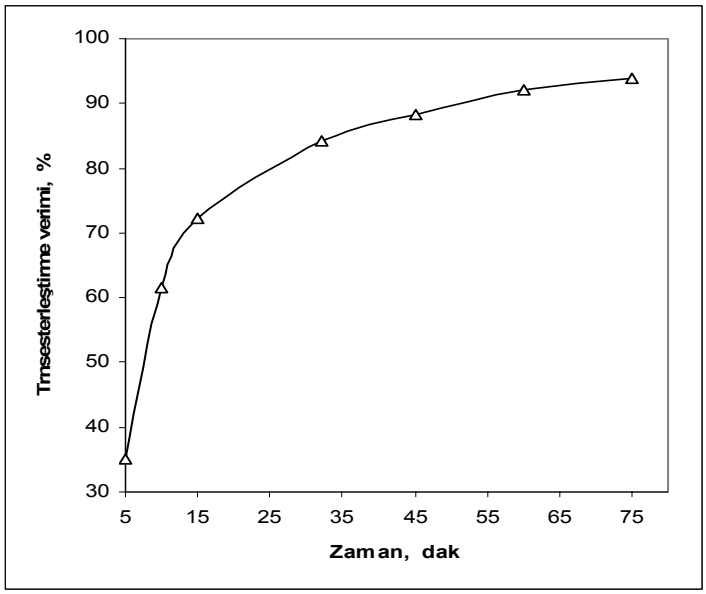
Yakıt özelliği	Kullanılmış yağ	Kullanılmış yağ biyodizel yakıtı	Ticari Dizel yakıtı
Kinematik viskozite (mm^2/s, 313 K)	26–30	4,8–6,3	1,9–4,1
Yoğunluk (kg/L, 288 K)	0,924	0,897	0,075–0,840
Alev alma sıcaklığı (K)	485	469	340–358
Akma sıcaklığı (K)	284	262	254–260
Setan sayısı	49	54	40–46
Kül muhtevası (%)	0,006	0,004	0,008–0,010
Kükürt muhtevası (%)	0,09	0,06	0,35–0,55
Karbon kalıntısı (%)	0,46	0,33	0,35–0,40
Üst ısı değeri (MJ/kg)	41,40	42,65	45,62–46,48
Asiditesi (mg KOH/g yağ)	0,32	0,04	a
Sabunlaşma indisi	188,2	a	a
İyot indisi	141,5	a	a

a: tayin edilmemiştir**.**

Tablo 7.2. 523 K sıcaklığında yapılan süperkritik metanol esterleştirmesi deneylerinden elde edilen sonuçlar

Zaman (dk)	5	10	15	25	32	38	45	60	70	75
Trnsesterleştirme verimi (%)	35	61,6	72,3	80	84,2	86,4	88,3	92	93,4	94

Tablo 7.2. 523 K sıcaklığında yapılan superkritik metanol transesterifikasyon metodu ile elde edilen biyodizelin belli zaman aralıklarındaki verimini göstermektedir.



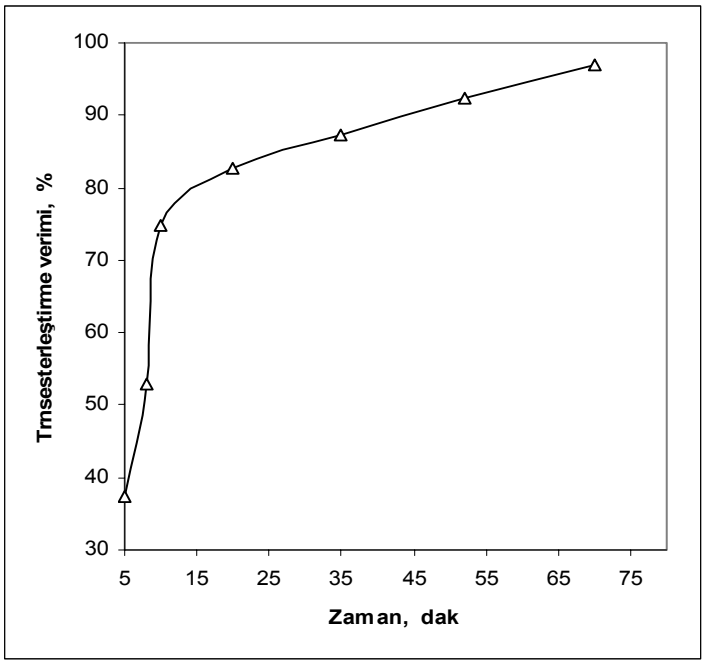
Şekil 7.4. 523 K de Süperkritik metanol transesterifikasyon verimi

Şekil 7.4 de 523 K sıcaklığında superkritik metanol transesterifikasyon metodu ile elde edilen biyodizel verimi beşinci dakikada %35'dir. Zamanla bu verim artmaktadır. On beşinci dakikada verim yaklaşık iki katına çıkmaktadır. On beşinci ve otuz sekizinci dakikalar arasında verim %72,3 den %86,4' e hızlı bir şekilde artmıştır. Diğer zamanlar da elde edilen biyodizel verimlerin de fazla bir artış gözlenmemektedir.

Tablo 7.3 543 K sıcaklığında yapılan süperkritik metanol esterleştirmesi deneylerinden elde edilen sonuçlar

Zaman (dk)	5	8	10	15	20	26	35	43	52	60	70
Trnsesterleştirme verimi (%)	37,3	52,8	74,8	78,5	82,6	85,7	87,2	89,5	92	95,4	97

Tablo 7.3. 543 K sıcaklığında yapılan superkritik metanol transesterifikasyon metodu ile elde edilen biyodizelin belli zaman aralıklarındaki verimini göstermektedir.



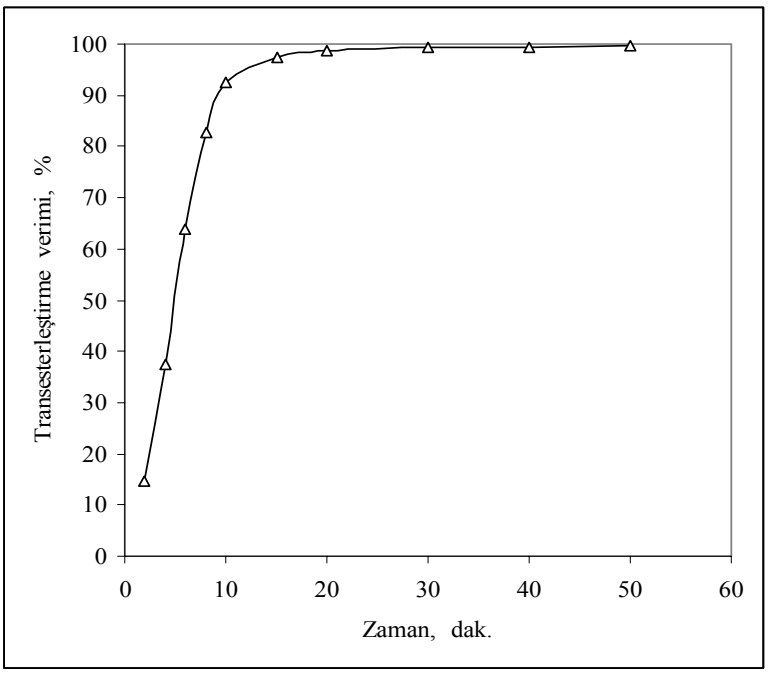
Şekil 7.5. 543 K'de Süperkritik metanol transesterifikasyon verimi

Şekil 7.5'de 543 K sıcaklığında süperkritik metanol transesterifikasyon metodu ile elde edilen biyodizel verimi beşinci dakikada %37.3 dir. 10. dakika da biyodizel verimi yaklaşık iki katına çıkmış olup %74,8 dir. Yirminci dakikada verim %82,6 olmuştur. En fazla verim yetmişinci dakikada %97 olmuştur.

Tablo 7.4. 563 K sıcaklığında yapılan süperkritik metanol esterleştirmesi deneylerinden elde edilen sonuçlar

Zaman (dk)	2	4	6	8	10	15	20	30	40	50
Trnsesterleştirme verimi (%)	14,8	37,3	63,8	82,8	92,6	97,4	98,7	99,2	99,5	99,6

Tablo 7.4. 563 K sıcaklığında yapılan superkritik metanol transesterifikasyon metodu ile elde edilen biyodizelin belli zaman aralıklarındaki verimini göstermektedir.



Şekil 7.6 563 K de Süperkritik metanol transesterifikasyon verimi

Şekil 7.6'de 563 K sıcaklığında süperkritik metanol transesterifikasyon metodu ile elde edilen biyodizel verimi ikinci dakikada %14,8'dir. Dördüncü dakikada %37,3 onuncu dakika da %92,6 biyodizel elde edilmiştir. Bu sıcaklıkda (563 K) biyodizel verimi diğer sıcaklıklardaki (523 K–543 K) biyodizel verimine göre daha hızlı ve daha çok elde edilmiştir.

8.TARTIŞMA

Günümüzde dünyanın en önemli çevre sorunu olarak sera etkisinden kaynaklanan global ısınma gösterilmektedir. global ısınma, yanma sonucu ortaya çıkan başta CO_2 emisyonu olmak üzere SO_x ve NO_x bibi diğer zararlı emisyonların bir sonucudur. enerji bitkilerinden elde edilen biyodizel yanma sonucu oluşan sera etkisinin ve asit yağmurlarının azalması gibi olumlu etkileri vardır. Ayrıca CO_2, SOx emisyonları ve yanmamış HC'ların azaldığı kanıtlanmıştır. Dizel motorlarda kullanılan dizel yakıtı petrol kökenli bir yakıt olduğu için, dünya petrol rezervlerinin hızla azalması ve petrol fiyatlarının yükselmesi dizel yakıtına alternatif olacak yeni ve çevreci yakıtların araştırılmasını zorunlu hale getirmiştir. Bu açıdan, özellikle tarımsal potansiyeli yüksek olan ülkelerde bitkisel yağları ve atık yağları ön plana çıkmıştır. Bir tarım ülkesi olan ülkemizde bitkisel yağların yakıt olarak kullanımının mümkün hale getirilmesi, petrol krizi altında zorlanan ülkemiz için büyük bir potansiyel oluşturmaktadır. Bitkisel yağ esterlerinin üretimi esnasında kullanılacak olan yağların ve alkollerin seçimi, üretim yapılacak ülkenin bitkisel yağ üretim potansiyeline göre yapılmalıdır. Üretim potansiyeli olmayan bitkisel yağlar üzerinde yapılan çalışmaların ülke ekonomisine yönelik katkısının olması beklenemez.

Yapılan deneyler sonucunda superkritik alkol transesterifikasyon metodunda %5 KOH ve 1/1 (yağ / metanol)oranında kızartma atığı yağlarından üretilen metil esterlerin dönüşüm oranlarının yüksek olduğu, yoğunluk değerlerinin diğer esterlere göre yüksek olduğu kinematik viskozite değerlerinin ASTM standartlarının üstünde olduğu, asiditesinin ve parlama noktasının ASTM standartlarına göre uygun olduğu gözlemlenmiştir. Farklı reaksiyon sıcaklık şartları ve farklı reaksiyon sürelerinde süperkritik alkol transesterifikasyon metodu'ndaelde edilen biyodizel verimi incelenmiştir. Alkali transesterifikasyon metodunda %5 KOH katalizörlüğünde sıcaklığın transesterifikasyon verimi üzerine etkisi ölçülmüştür. Elde edilen biyodizel'in optimum sıcaklığı belirlenerek o sıcaklıkta aşırı metanol yüzdesi ve aşırı katalizör yüzdesi kullanılarak elde edilen biyodizelin verimi incelenmiştir.

9. SONUÇ

Atık kızartma yağlarının toplanarak biyodizel'e dönüştürülmesi ile bu yağların çevresel olmayan yollarla imhasının önlenmesi, atık bir enerji kaynağının tekrar hayata geçirilmesi ve dizel motorunda herhangi bir değişiklik gerçekleştirilmeden kullanılabilmesi gibi avantajlar, biyodizel üretiminin önünü açmıştır. Atık kızartma yağları yüksek oranda serbest yağ asidi ve su içerir. Bundan dolayı direk alkali katalizörlü reaksiyon kullanımı sabunlaşmaya neden olur ve katalizörün etkinliğini azaltır.

Biyodizel birçok farklı metot kullanarak üretilebilir. Bu çalışmada alkali katalizörlü transesterifikasyon ve superkritik alkol transesterifikasyon metodu ile biyodizel elde edilmiştir. Atık bitkisel yağların analizi sonucunda, kullanılmamış bitkisel yağlar arasında önemli bir fark olmadığı görülmüştür. Birçok durumda, ısıtma ve katı parçacıkları filtreleme, transesterifikasyona geçişte yeterlidir. Avrupa ve Amerika'daki yakıt istasyonlarında motorine %20 oranında biyodizel katılması ile ülke enerji kaynağı büyük bir potansiyel elde etmiştir. Türkiye gibi ülkelerde biyodizelin dizel yakıtına katkı olarak kullanılması, düşünülmesi gereken bir gerçektir.

10. KAYNAKLAR

Abreu, F.R., Lima, D.G., Hamu, E.H., Wolf ,C., Suarez, P.A.Z., 2004, Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of Brazilian vegatable oils with different alcolosh, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Volume 209, Issues 1-2,Pages 29-33

Acaroğlu, M., Oğuz, H., Öğüt, H., 2001, An Investigation On The Use Of Rape Seed Oil In Agricultural Tractors As In Engine Oil. Energy Sources, V olume 23, Pp. 823-830 Number 9,Taylor & Francis. USA

Acaroğlu, M., Oğuz, H., 2002, Energy Farming And Standardization of Using Biomass-Biofuel Proceedings Of the 8th İnternational Congress On Mechanization And Energy İn Agrilcultere, Oct.15-17 Kuşadası Turkey

Acaroğlu, M., 2003 a, Modern Biyokütle-Biyodizel Enerji Üretimine Gecişte Yasal Sorunlar ve Öneriler, Türkiye 9.Enerji Kongresi, İstanbul.

Acaroğlu, M., 2003 b. Alternatif Enerji Kaynakları, Atlas Kitabevi, İstanbul.

Al-Hasan, M., 2002, Oil from Pistachia Paletsine as a Fuel. Biomass and Bioenergy 23 381–386.

Akdeniz, F., 2003, Liquid fuels from biomass and wastes, Energy.Education, Science and Technology, 10, (1&2), 101 – 106

Al-Widyan, M. I., Al- Shyoukh, A.O., 2002, Experimental evalution of the transesterification of waste palm oil into biodiesel, Bioresoure Technolgy, 85: 253-256

Al-Widyan, M. I., Tashtoush,G., Abu-Qudais, M., 2002, Utilization of ethyl esters of waste vegatable oils as fuel in diesel engines, Fuel Processing Technology, 76 :91- 103

Antolin, G., Tinaut,F.V., Briceno, Y., Castano,V., Perez, C.A., Ramırez, I., 2002, Optimisation of biodiesel production by sunflower oil transesterification, Bioresource Technology, 83: 111 – 114

Barnwal, B.K., Sharma, M. P., 2004, Prospects of biodiesel production from vegatable oils in India, Renewable and Sustainable Energy Reviews 9:363-378

Clements, L. D., 1996, Blending Rules For Formulating Biodiese Fuels, Biological Systems Engineering, University Of Nebraska-Lincoln at:http: // www. biodiesel.org/reports/GEN-277.pdf

Da Silva , F. N., Prata, A. S., Teixeira, J.R., 2003, Technical feasibility assessment of oleic sunflower methly ester utilisation in Diesel bus engines, Energy Conversion and Management, 44: 2857- 2878

Demirbaş, A., 2002, Biodiesel from Vegetable Oils Via Transesterification İn SuperCritical Methanol. Energy Conversion And Management 43:2349-2356

Demirbaş, A., 2003, Biodiesel fuels from vegatable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and methods other: a survey, Energy Conversion and Management, 44: 2093- 2109

Demirbaş, A., 2006, Biodiesel production via non-catalytic SCF method and biodiesel fuel characteristics Energy Conversion and Management,47 2271- 2282

Demirbaş, A., 2006, Turkey’s Renewable Energy Facilities in the Near Future. Energy Sources Taylor & Francis Volume: 28, Number: 6/ April 15, 527–536.

Dittmar, T. Et al., 2003, Manufacture of biodiesel fuel, Part 1, Production of acid methyl esters from rape oil and spent fat in batch operation, Chemie Ingenieur Technik, 75,(5), 595- 601

Dittmar, T. Et al., 2003, Manufacture of biodiesel fuel, Part 2, Production of acid methyl esters from rape oil and spent fat in continuoues operation, Chemie Ingenieur Technik, 75,(5), 601-608

Dmytryshyn, S. L.., Dalai, A.K., Chaudhari, S.T., Mishra, H.K., Reaney, M. J., 2004, Synthesis and characterization of vegatable oil derived esters: evaluation for their diesel additive properties. Bioresource Technology 92: 55–64.

Erdoğan, D., 1991, Bitkisel Yağların Diesel Motorlarında Yakıt Olarak Kullanılması.Tarımsal Mekanizyon 13. Ulusal Kongresi 25-27 Eylül Konya.

Freedman, B., Pryde, E.H., Mounts, L., 1984, J.Am. Oil Chem. Soc.., 61 : 1638

Freedman, B., Butterfield, R. O., Pryde, E.H. , 1986, J.Am. Oil Chem. Soc.., 63 : 1378

Geller, D. P., Goodrum, J.W., 2004, Effects of specific fatty acid methyl esters on diesel fuel lubricity, Fuel, 1-6

Gümüşkesen, A. S., 1999, Bitkisel Yağ Teknolojisi. Bitkisel Yağ Sanayicileri Derneği Yayın No: 5 ISBN 975-94120-1-5 İzmir.

Harrington, K. J. , d'Arcy- Evans, C., 1985, Ind. Eng chem. Prod. Res. Dev., 24:314

Hertz, P. B., 1998, Extending Diesel Engine Life And Fuel Economy With Canola Based Fuel Additives. Mechanical Energineering Dept University Of Saskatchewan, Saskatoon SK Canada.

Işığıgür, A., 1992, Türkiye Kökenli Aspir Tohum Yağlarının Transesterifikasyonu Ve Diesel Yakıt Olarak Değerlendirilmesi Doktora Tezi , Fen Bilimleri Enstitüsü İTÜ.

Karaosmanoğlu, F., Aksoy, H.A., 1994, Kullanılmış Kızartma Atık Yağının Seyreltme Yöntem İle Alternatif Yakıt Olarak Değerlendirilmesi. Sayfa No: 461 Türkiye Enerji Kongresi. İzmir, 17–22 Ekim

Karaosmanoğlu, F., Cığızoğlu, K. B., Tüter, M., 1995, Biyomotorin Uygulamaları. Mühendis ve Makine Dergisi. Cilt 36 Sayı 431 S 35–39, İstanbul

Karaosmanoğlu, F., Cığızoğlu, K. B., Tüter, M., Ertekin, S., 1996, Investigation Of The Refining Step Of Biodiesel Production. ENERGY And FUEL 10 PP 890–895

Kann, J. et al., 2002, Advences in biodiesel fuel research, Chemistry, 51, (2), 75 -117

Kerschbaum, S., Rinke, G., 2004, Measurement of the temperature dependent viscosity of biodiesel fuels, Fuel 83: 287 – 291

Kitani, O., 1998 CIGR Handbook Of Agricultural Engineering Energy And Biomass Engineering Volume : 5 p:182 ASAE. USA.

Kusdina, D., Saka, S., 2000, A Novel Process Of The Biodiesel Fuel Production İn Supercritical Methanol. 1st World Conference And Exhibition On Biomass For Energy And Industry. 5-9 June Sevilla, Spain (James & James – Science Publishers 2001) Volume I. P.563 -566

Kusdina, D., Saka, S., 2004, Efects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment, Bioresource Technology , 91: 289- 295

Kusdina D., Saka, S., 2001, Kinetics of transesterification in rapeseed oil biodiesel fuel as treated in supercritical methanol, Fuel , 80, (5), 693- 698

Nocker, L. D., Spirinckx, C., Torfs, R., 1998, Comparison Of LCA And External – Cost Analysis For Biodiesel And Diesel. 2nd İnternational Conference LCA In Agriculture, Agro –Industry And Forestry. Brussels, 3-4 December

Oğuz, H. , Öğüt,H., 2001, Tarım Traktörlerinde Bitkisel Kökenli Yağ Ve Yakıt Kullanımı Selçuk Teknik Online Dergisi /ISSN 1302 -6178 Volume 2, Number:2 – Konya

Oğuz, H., Demir, F., Acaroğlu, M., 2000 The İnvestigation Of The Possibilitises Of Using Sunflower Oil Ii Diesel Engines As Fuel. 1st World Confernce And Exhibition On Biomass For Energy And Industry. 5-9 June Sevilla, Spain (James & James – Science Publishers 2001) Volume I. P.661 -663.

Öğüt,H., Oğuz, H. , 2002, Biodiesel –Biyomotorin yada Yeşil Enerji. Ticaret Borsası Dergisi Yıl:5 Sayı: 13 Issn. 1302–0323 S, 50–55 Ekim Konya

Öğüt, H., Oğuz, C., Oğuz, H., Arısoy, H., 2003, Kolzadan Biyodizel Üretiminin Analizi. Tarımsal Mekanizasyon 21. Ulusal Kongresi, S. 1–9 3–5 Eylül Konya.

Oğuz, H., 2004. Tarım Kesiminde Yaygın Olarak Kullanılan Dizel Motorlarında Fındık Yağı Biyodizelinin Yakıt Olarak Kullanım İmkanlarının İncelenmesi. Doktora Tezi.Fen Bilimleri Enstitüsü, Selçuk Üniversitesi Konya,

Öğüt,H., Oğuz, H., 2005, Üçüncü Milenyum Yakıtı, Biyodizel. Nobel Yayınları, ISBN 975–591–730–6 Konya

Özçimen,D., Kardaşlar, D., Çulcuoğlu, E., Karaosmanoğlu, F., 2000, Biyomotorin nedir? III. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu 15–17 Kasım İstanbul Cilt II s 615–623

Puhan, S., Vedaraman, N., Ram, B.V.B., Sankarnarayanan, G., Jeychandran, K., 2005, Mahua oil (Madhuca ındica seed oil) methyl ester as biodiesel- preparation and emission characterstics, Biomass and Bioenergy 28:87- 93.

Ramadhas, A. S., Jayaraj, S., Muraleedharan, C., 2004, Biodiesel production from high FFA rubber seed oil. Fuel: 1–6.

Srivastava, A., Prasad, R., 2000, Triglycerides- based diesel fuels. Renewable and Sustainable Energy Reviews 4: 111- 133.

Stavarache, C.ve ark. 2004, Fatty Acids Methyl Esters From Vegetable Oil By Means Of Ultrasonic Energy, Ultrasonics Sonochemistry.199–210

Stern,R.,ve ark. 1990, Appl. EP 356 (CI.CO7C67/56), 1990; Chem. Abstr.113:P58504k

Stout,B.a., 1984, Energy USE and Managament in Agriculture. Texas. (http://www. ott.doe.gov/epact/2003).

Tickell, J. 2000, From the Fryer to the Fuel Tank, The Complete Qide To Using Vegatable Oil As an ALTERNATİVE Fuel. ISBN 09707227–0–2

Tyson, K.S., 2001. Biodiesel Handling And Use Guidelines. National Renewable Energy Laboratory NREL/TP 580-30004, September

Thuneke, K., Rmmele, E., Widmann, B., Wilharm, Th., 2000, Standardisation of Rapeseed Oİil As A Fuel, 1st World Conference and Exhibition On Biomass For Energy And Industry. 5- 9 June Sevilla, Spain. Volume I, P.532- 535.

Ulusoy, Y., Alibaş, K. 2002, Dizel Motorlarda Biyodizel Kullanımının Teknik Ve Ekonomik Olarak İncelenmesi. Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi 16: 37 50

Usta, N., Öztürk, E., Can, O., Conkur ,E.S., Nas, S., Con, A.H., Can, A.C., Topcu, M., 2004, Combustion of biodiesel fuel produced from hazelnut soapstock/ Waste sunflower oil mixture in a Diesel engine , Energy Conversion and Management , 46 :741-755

Usta, N., 2005, Use of tobacco seed oil methyl esters in a turbocharged indirect injection diesel engine, Biomass and Bioenergy 28: 77- 86.

www.eie. gov.tr/biodiesel/bd_ urturk. html

www. biyomotorin-biodiesel.com/basın. html

www.biyodizel.org, 2003

Zhang ,Y., et al., 2003, Biodiesel production from wastecooking oil: 1. Process desing and technological assessment. Bioresource Technology,89,(1) 1–16

Zhenyi, C., Xing, J., Shuyuan, L., Li, L. 2004, Thermodynamics Calculation Of The Pyrolysis Of Vegatable Oils. Energy Sources 26:849 -856