

Amca

Deniz Fey

T.C.

Selçuk Üniversitesi

Mühendislik Mimarlık Fakültesi

Kimya Mühendisliği Bölümü

270

[Signature]

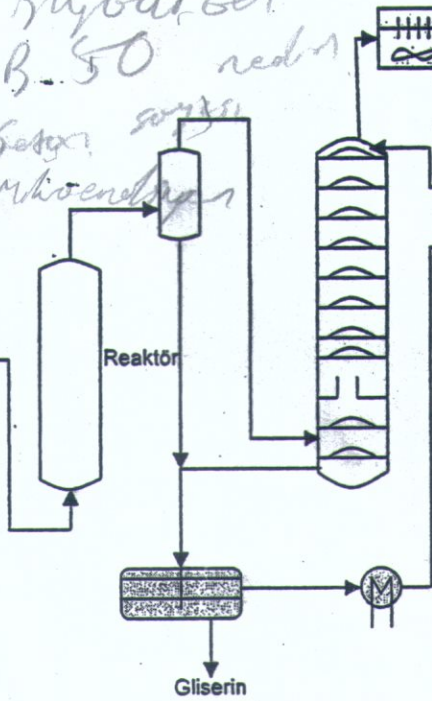
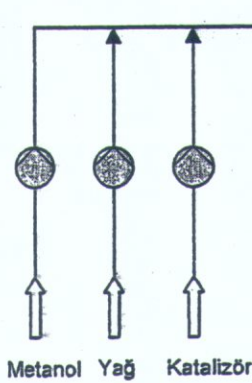
Kimya Mühendisliği Laboratuvarı II

TRANSESTERİFİKASYON

Biyodizel
B-50
Selçuk
Mühendisliği

redir
redir

BİTKİSEL YAĞ



BİYODİZEL

Metanol/gliserin ayırımı

Metil Ester Distilasyonu

Katalizör
Sodyum Hidroksit
NaOH

Alkol
metil

Giriş

Bitkisel yağların içten yanmalı motorlarda kullanımı çok eskilere dayanmaktadır. İlk olarak Rudolf Diesel bitkisel yağı kendi motorunda denemiştir. Fakat o yıllarda petrolün fiyatının bitkisel yağa kıyasla oldukça düşük olması, bu amaç için bitkisel yağa olan ilgiyi azaltmıştır. Fakat II. Dünya savaşında petrol teminindeki zorluklar nedeniyle yakıt olarak bitkisel yağların kullanımı tekrar gündeme gelmiştir. Son zamanlarda ise petrolün yakın bir zamanda bitecek olması ve çevreye olan zararlı etkilerinden dolayı bitkisel yakıtların alternatif enerji kaynakları olarak dizel motorlarda kullanılması gündeme gelmiştir. Bu kaynaklar arasında yer alması ve çevreye olan olumlu etkilerinden dolayı bitkisel yağlara olan eğilim her geçen gün artış göstermektedir.

Ülkemiz açısından bitkisel yağların önemine değinecek olursak; Türkiye'deki dizel yakıtla çalışan araçların sayısı her geçen gün artmaktadır. Dizel araçların ticari amaçla kullanılması yakıt tüketimi ve çevre açısından önemi büyüktür. Yapılan araştırmalara göre ülkemizde dizel yakıtı tüketimi, tüm petrol ürünleri içinde yaklaşık olarak %30,61'e tekabül etmektedir. Ayrıca, Türkiye petrol ihtiyacının yaklaşık olarak %80-85'ini dış alımla karşılamaktadır (Anonim, 2004). Bu durum ülkemizin, petrol ihtiyacı bakımından ne kadar dışa bağımlı bir ülke olduğunu açıkça ortaya koymaktadır. Alternatif bir dizel yakıtı olarak, bitkisel yağ üretiminde kullanılan yağlı tohum bitkilerinin tarımının yaygınlaştırılması ülkenin ekonomisi ve sosyal refahı açısından son derece önem arz etmektedir.

Bitkisel yağların viskozitelerinin motorinden yaklaşık olarak 10-20 kat daha yüksektir. Örneğin; 27 °C de ayçiçek yağı için 58 mm²/s iken motorin için 4,3 mm²/s' dir. Bitkisel yağların diğer bir olumsuzluk tarafı ise karbon içeriğinin, bitkisel yağ esterine (Biyodizel) ve petrodizele göre yüksek olmasıdır. Örneğin, Karbon atığı miktarı, kolza yağında %0.25 iken petrodizelde % 0.15 ve kolza biyodizeline ise % 0.02 dir (Öğüt ve Oğuz, 2005).

Bitkisel yağlar, yüksek viskoziteye (Biyodizelinin 10 katı) sahip olmalarından dolayı hiçbir fiziksel veya kimyasal işleme tabi tutulmadan direkt püskürtmeli motorlarda kullanılamamaktadır. Çünkü kısa bir çalışma süresini müteakip, yağ bozulmakta ve uzun sürede de motorun ilgili kısımlarında (enjektörler, yanma odası, piston ve supaplar) kalıntılar oluşturmaktadır.

Bu kalıntılar; enjektör memesinin tıkanması ve iğnenin yapışması, yakıtın iyi bir şekilde atomize olamamasından dolayı yanma veriminin ve motor gücünün düşmesi, yağlama yağının katılaşması, piston segman yapışması gibi istenmeyen olumsuzlukların ortaya çıkmasına neden olurlar (Gümüş ve Binark, 2004; Öğüt ve Oğuz, 2005).

Uygulamada direkt püskürtmeli motorların yaygın olacağı düşünülürse, bitkisel yağların gerekli kimyasal işlemler uygulanmadan, bu tür motorlarda yakıt olarak kullanılmasının uygun olmayacağı anlaşılır. Bu nedenle; bitkisel yağların dizel yakıt alternatifi olarak değerlendirilebilmesi için, öncelikle yapılması gereken iş; yüksek viskozite probleminin çözümlenmesidir.

Bitkisel yağların viskozitelerinin azaltılmasında, ısı ve kimyasal olmak üzere iki yöntem uygulanmaktadır. Isıl yöntemde, dizel yakıtı olarak kullanılacak olan yağların ön ısıtma ile viskozitelerinin düşürülmesi amaçlanmaktadır. Fakat bu yöntemin özellikle hareketli olan bir araç motorunda uygulama gücü söz konusu olmaktadır. Oldukça geniş bir uygulama alanı bulan kimyasal yöntem ise dört alt gruba ayrılmaktadır (Öğüt ve Oğuz, 2005; Demirbaş, 2003; Karaosmanoğlu, 1999). Bu amaçla uygulanan yöntemler:

- Seyreltme (İnceltme)
- Mikroemülsiyon oluşturma
- Piroliz (Isıl parçalanma)
- Süperkritik yöntem ve Transesterifikasyon (İç ester değişimi)'dur.

Seyreltme (İnceltme)

Bu yöntemde; 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, ayçiçeği yağı, soya yağı, aspir yağı, kanola yağı, yer fıstığı yağı ve kullanılmış kızartma atık yağlar gösterilebilir (Oğuz ve ark. 2000). Oğuz ve ark. (2000) yaptığı çalışmada %20, %50 ve %70 oranlarında ayçiçeği yağı ile dizel yakıtını karıştırarak seyreltmış ve 38 °C'de 120.9 Redwood saniye olan ayçiçeği yağının viskozitesi, bu karışım oranlarında sırasıyla 35.5, 48.8 ve 64.7 Redwood saniyeye düşmüştür.

Mikroemülsiyon Oluşturma

Bu yöntemde; metil ve etil alkol gibi kısa zincirli alkollerle ile bitkisel yağ mikroemülsiyon haline getirilir. Böylece yağın viskozitesi düşürülmüş olur. Bu yöntemin uygulamadaki en büyük sakıncası; yakıtların ısı değerleri, alkol içermeleri nedeni ile dizel yakıtına oranla daha düşük olmasıdır. Bu yöntemin diğer bir dezavantajı ise; emülsiyonun düşük sıcaklıklarda ayrışma eğilimi göstermesidir. Bunun nedeni ise; alkollerin setan sayılarının (Yakıtın kendiliğinden tutuşabilirliğinin bir ölçüsü) düşük olması nedeniyle emülsiyonun setan sayısının düşük olması ve düşük sıcaklıklarda karışımın ayrışma eğilimi göstermesidir. Bu durum motor gücünde düşmeye neden olmaktadır (Oğuz, 2004; Erdoğan, 1991).

Piroliz (Isıl parçalanma)

Bitkisel yağın yüksek sıcaklıkta ve havasız ortamda ısıl parçalanma işlemine tabi tutulmasıdır. Bu parçalanma sonucunda uzun zincirli büyük moleküller daha düşük zincirli moleküllere parçalanır. Bu yöntemle viskozite çok küçük değerlere düşürülmekte, fakat bu işlemin gerçekleştirildiği donanımların pahalı olması ilave masraflar gerektirmektedir. Bitkisel Yağların pirolitik ürünlere dönüştürülmesinde iki yöntem vardır (Ulusoy, 1999; Oğuz, 2004).

- Bitkisel yağları ısı etkisiyle kapalı bir kaptaki parçalamak
- Bitkisel yağları, standart ASTM distilasyonu ile ısıl parçalanma etkisinde tutmaktır

Süperkritik yöntem ve Transesterifikasyon (İç ester değişimi)

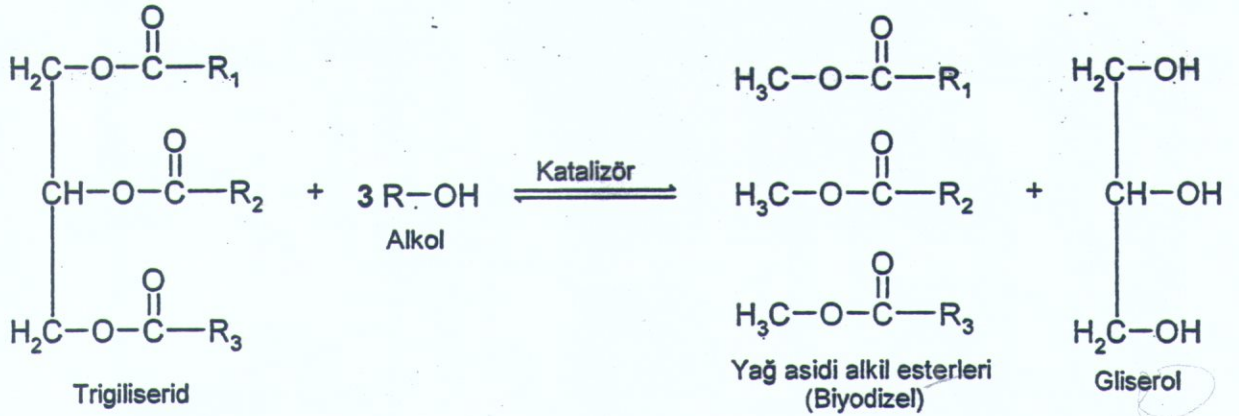
Süperkritik (Katalizörsüz jet transesterifikasyon) işlemi; transesterifikasyon yönteminden farklı olarak katalizör kullanmadan 350°C gibi yüksek sıcaklıklarda, 4 dakika gibi kısa bir sürede gerçekleşmektedir.

Transesterifikasyon (İç ester değişimi) ise; bitkisel yağların bir katalizör vasıtasıyla alkolle reaksiyona sokularak yeniden esterleştirilmesi işlemidir. Bitkisel yağlardan biyodizel elde etme işlemi transesterifikasyon olarak adlandırılır. Transesterifikasyon, bir tür esterin başka bir tür estere dönüştürülmesi işlemidir. Bitkisel yağ molekülünün yaklaşık olarak %20'si gliserindir. Bitkisel yağın bünyesindeki gliserin yağın kalın (yüksek viskozite) ve

yapışkan olmasına neden olur. Transesterifikasyon esnasında, bitkisel yağ bünyesindeki gliserin uzaklaştırılarak yağın incilmesi yani viskozitesinin düşmesi sağlanır.

Bitkisel yağların viskozitesini azaltmada en yaygın olarak kullanılan yöntemdir. Bitkisel yağlar dizel motorlarında yaygın olarak transesterifikasyon yöntemiyle esterleştirilerek kullanılmaktadır. Biyodizel en yaygın olarak bu yöntemle elde edilmektedir. Transesterifikasyon (iç ester değişimi); bitkisel ve hayvansal yağları oluşturan trigliseritlerdeki alkoksi glioksi grubu ile mono alkoksi gruplarının yer değiştirmesi olan bir iç ester dönüşüm işlemi veya gliserin esaslı triesterlerin alkil esaslı mono esterlere dönüştürülmesidir.

Stokiyometrik olarak bir transesterifikasyon işleminde bir mol yağ için üç mol mono alkol kullanılır. Ürünler ise yağ asidi mono alkil esterleri (biyodizel) ve gliserindir. Ayrıca yan ürün olarak di ve mono gliseridler, reaktan fazlası ve serbest yağ asitleri oluşur. Transesterifikasyon reaksiyonunun kimyasal denklemi Şekil 1'de görülmektedir.



Şekil 1. Transesterifikasyon reaksiyonu (Zhang 2002)

Bitkisel yağdan biyodizel üretimi, kimyada transesterifikasyon olarak bilinir. Transesterifikasyon, esterin bir tipinin başka bir tipine dönüşümünü ifade eder. Bitkisel yağlar,

trigliserid olarak adlandırılırlar. Gliserin (Gliserol) bitkisel yağın kalın ve yapışkan yapar. Transesterifikasyon sırasında gliserin bitkisel yağdan uzaklaştırılır, böylece yağ daha ince hale gelir ve viskozitesi azalır. Tablo 1. incelendiğinde bitkisel yağlardan yakıt elde etme yöntemleri içerisinde elde edilen yakıt özellikleri ile dizel yakıtının kıyaslanması neticesinde en iyi yöntemin transesterifikasyon olduğu söylenebilir (Oğuz 2004).

Tablo 1. Bitkisel yağların yakıt olarak kullanma yöntemlerinin karşılaştırılması

Biyodizel Üretim Metodu						
Test özelliği	ASTM No	Dizel	Transesterifikasyon	Seyreltme	Mikroemülsiyon	Piroliz
Viskozite(cSt)	D445	2.39	4.08	4.88	11.2	10.2
Setan sayısı	D613	45.8	46.2	-	-	-
Bulutlanma noktası (°C)	D2500	-19	2	-	-	-
Akma noktası	D97	-23	1	-	-	-
Motor testi	200 saat EMA	Başarılı	Başarılı	Başarılı	Başarılı	-

EMA : Engine Manufacturers Association (Motor İmalatçıları Birliği)

Biyodizel (mono alkil esteri); genellikle bitkisel yağlardan (kanola yağı, aspir yağı, soya yağı, pamuk yağı ayçiçeği, ve palm oil) bunun yanı sıra bitkisel atık yağlardan (evsel atık yağ - endüstriyel atık yağ askeri yemekhaneler, üniversite yemek haneleri vb tüketimlerden kaynaklanan atık yağlar) hayvansal yağ (mezbaa, balık yağı, tavuk yağı gibi) transesterifikasyon yöntemi ile üretilen alternatif dizel araç yakıtına verilen addır.

Biyodizel, dizel motorlarda saf olarak kullanılabildiği gibi petrodizellede karışım halinde kullanılmaktadır. B5, B20, B50 ve B100 gibi semboller karışım içindeki biyodizelin yüzdesini göstermektedir. Günümüzde; uygulamada biyodizelin petrodizelle optimum karışım oranı ve bu karışımın yada saf olarak (B100) kullanımının motor performansı üzerindeki

etkisi ve emisyon değerleri sıklıkla araştırılmakta ve ekonomisi üzerine sıklıkla durulmaktadır.

Çevre dostu olan biyodizel; özellikleri açısından dengelidir, motor performansı açısından güvenlidir, petrodizelle herhangi bir oranda karıştırılabilir, kolay elde edilebilir, kullanımı açısından emniyetlidir, motorda değişiklik gerektirmez, petrodizelin depolandığı yerlerde depolanabilir ve doğrudan aracın yakıt deposuna konabilir.

Çeşitli bitkisel yağlar, bu yağlardan elde edilen biyodizelin ve motorinin önemli fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 2. de görülmektedir (Öğüt ve Oğuz 2005).

Tablo 2. Bazı yakıtların önemli fiziksel ve kimyasal özellikleri

Yakıt	Kalori değeri (kJ/kg)	Yoğunluk (g/dm ³)	Viskozite (mm ² /s)		Setan sayısı	Parlama noktası	Kimyasal formülü
			27 °C	75 °C			
Motorin	43350	815	4.3	1.5	47	58	C ₁₆ H ₄₃
Ayçiçeği yağı	39525	918	58	15	37.1	220	C ₅₇ H ₁₀₃ O ₆
Ayçiçek biyodizeli	40579	878	10	7.5	45-52	85	C ₅₅ H ₁₀₅ O ₆
Pamuk yağı	39648	912	50	16	48.1	210	C ₅₅ H ₁₀₂ O ₆
Pamuk biyodizeli	40580	874	11	7.2	45-52	70	C ₅₄ H ₁₀₁ O ₆
Soya yağı	39623	914	65	9	37.9	230	C ₅₆ H ₁₀₂ O ₆
Soya biyodizeli	39760	872	11	4.3	37	69	C ₅₃ H ₁₀₁ O ₆
Mısır yağı	37825	915	46	10.5	37.6	270-295	C ₅₅ H ₁₀₃ O ₆
Haşhaş yağı	38920	921	56	13	-	-	C ₅₇ H ₁₀₃ O ₆
Kanola yağı	37620	914	39.5	10.5	37.6	275-290	C ₅₇ H ₁₀₅ O ₆

Biyodizel üretiminin esası, bitkisel yağın içersindeki esterle gliserini ayırma işlemidir. Transesterikasyon işlemi esnasında bitkisel yağdaki gliserin komponentleri, alkolle yer değiştirir. Transesterifikasyon işleminde katalizör olarak sodyum hidroksit (kostik soda) ve alkol olarak da metanol yaygın olarak tercih edilmektedir.

Biyodizel kullanımının yaygınlaşması bunlarla ilgili standartları da beraberinde getirmiştir. Tablo 3'te verilen ve Ülkemizde EN 14214'nolu Avrupa Birliği standardı TÜRK standardı olarak Enerji Piyasası Düzenleme Kurumu tarafından 01.01.2006 tarihinde yayınlanan tebliğ ile yürürlüğe girmiştir.

Tablo 3. Biyodizel standardı (TS EN 14214)

Özellik	Birim	Limitler		Test yöntemi
		En az	En çok	
Ester içeriği	%(w/w)	96.5		EN 14103
Yoğunluk (15 °C)	kg/m ³	860	900	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viskozite (40 °C)	mm ² /s	3.5	5.0	EN ISO 3104
Parlama noktası	°C	120	-	EN ISO 3679
Kükürt içeriği	mg/kg	-	10	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Karbon kalıntısı (%10 damıtma kalıntısında)	%(w/w)	-	0.30	EN ISO 10370
Setan sayısı		51.0		EN ISO 5165
Stilfatlanmış kül içeriği	%(w/w)	-	0.02	ISO 3987
Su içeriği	mg/kg	-	500	EN ISO 12937
Toplam kirlilik	mg/kg	-	24	EN 12662
Bakır şerit korozyonu (50 °C'de 3 saat)	derece	Sınıf 1		EN ISO 2160
Oksidasyon kararlılığı (110 °C'de)	saat	6.0	-	EN14112
Asit değeri	mgKOH/g		0.50	EN 14104
İyot sayısı	g iyot/100 g	-	120	EN 14111
Linolenik asit metil esteri	%(w/w)	-	12	EN 14103
Polidoymamış(≥4 çift bağ) metil esterleri	%(w/w)	-	1.0	
Metanol içeriği	%(w/w)	-	0.20	EN 14105
Monogliseric içeriği	%(w/w)	-	0.80	EN 14105
Digliseric içeriği	%(w/w)	-	0.20	EN 14105
Trigliseric içeriği	%(w/w)	-	0.20	EN 14105
Serbest gliserol	%(w/w)	-	0.02	EN 14105
Toplam gliserol	%(w/w)	-	0.25	EN 14105
Grup I metaller (Na + K)	mg/kg	-	5.0	EN 14108 EN 14109
Grup II metaller (Ca + Mg)	mg/kg	-	5.0	EN 14538
Fosfor içeriği	mg/kg	-	10.0	EN 14107
Soğuk filtre tıkanma noktası (CFPP)	-	-	-10.0	EN 116

Dünyada ve Ülkemizde, bilim adamları tarafında yapılmış bitkisel yağ esterlerinin dizel motorlarında uygulanması ile ilgili çok sayıda çalışmanın incelenmesi sonucunda Gümüş ve Binark (2004); biyodizelin avantaj ve dezavantajlarını aşağıda verildiği gibi maddeler halinde özetlemiştir.

Avantajları:

1. Tarımsal ürünlerden elde edilebilen yenilenebilir bir enerji kaynağıdır. Petrol ithalatının, petrol bağımlısı ülkelere getirdiği ekonomik yük azalmaktadır.
2. Bitkisel yağ endüstrisinin ve tarım ekonomisinin gelişmesine katkıda bulunacaktır. Özellikle tarım ekonomisine dayalı ülkelerde bu katkı daha fazla olacaktır.
3. Dizel yakıtının sahip olduğu ısı değerine yakın bir ısı değerine sahiptir.
4. Çevreye zarar vermeden toprakta çözünebilen, zehirsiz bir enerji kaynağıdır. Aromatik bileşik içeriği düşüktür. İçerdiği düşük sülfür oranıyla çevre dostu bir yakıttır.
5. NO_x emisyonları haricinde diğer egzoz emisyon değerleri düşüktür.
6. Motorlarda kullanım için herhangi bir modifikasyona gerek yoktur.
7. İstenilen oranlarda dizel yakıtıyla karıştırılarak kullanılabilir.
8. Yüksek setan sayısına sahip olması nedeniyle vuruntu eğilimi düşüktür.
9. Yağlama etkisine sahiptir.
10. Parlama noktasının (>100 °C) yüksek olmasından dolayı daha emniyetli bir yakıttır.

Dezavantajları:

1. Bitkisel yağ kaynakları sınırlı, depolanması ve işlenmesi zordur, üretim maliyeti yüksektir. Bitkisel yağların fiyatı bitkisel ürünlerin depolanma maliyetine bağlıdır.
2. Düşük ısı enerjisi ve yüksek viskoziteye sahip olmalarından dolayı dizel motor performansında azalma meydana gelmektedir.
3. Bitkisel yağ esterleri dizel yakıtına göre daha az stabildir. Beklenmiş yakıt asidik yapıya dönüşmekte ve çökeltiler oluşmaktadır. Bu olumsuz etki çeşitli katkılarla önlenmektedir.

4. Bitkisel yağ esterlerinin kullanımında NO_x emisyonları kısmen artmaktadır.
5. Depolamada oluşan oksitlenmenin motor performansı ve dayanıklılığı üzerindeki etkileri belirsizdir.
6. Ürünlerin homojenliği ve saflığı; ürünün kaynağına, depolanmasına ve üretim metoduna bağlı olarak değişmektedir.
7. Bitkisel yağ esteri ve motorin karışımlarının parlama noktası belirsizdir.
8. Soğuk havalarda motorların bitkisel yağlarla çalıştırılma zorluğu bulunmaktadır.
Bitkisel yağ esterlerinin soğuk akış özellikleri kötüdür.
9. Bitkisel ürünlerden elde edilen yakıtların motor üreticileri tarafından kabulü zor görülmektedir.

Bitkisel Yağlardan Transesterifikasyon Yöntemi ile Biyodizel Üretimi

Deney Şartları (Acaroğlu, 2003):
Metanol miktarı : 200 mL
Yağ miktarı : 1000 mL
Katalizör miktarı : 3, 5 g NaOH
Reaksiyon Sıcaklığı : 50-55 °C
Reaksiyon Süresi : 1 saat

500ml

8,75g

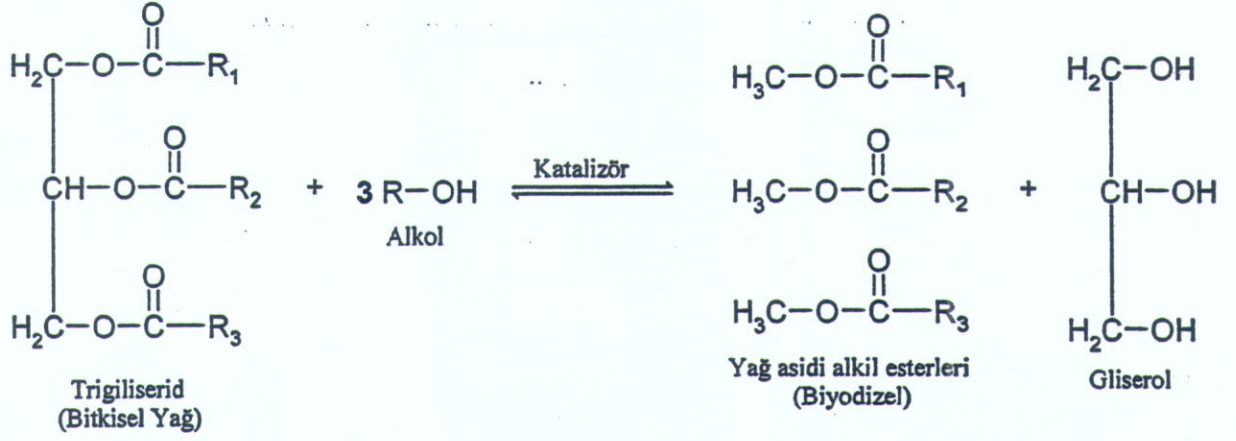
Deneyin Yapılışı:

Yukarıda verilen şartlar göz önünde bulundurularak, reaksiyon için gerekli olan yağ, alkol ve katalizör hassas terazide tartılır. Tartılan etil alkol ve katalizör (NaOH), metoksi çözeltilisini hazırlamak için cam behere konur ve karışım manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda 30 °C'de alkol içindeki NaOH tamamen çözününceye kadar ısıtılır. Katalizör olarak kullanılan NaOH alkol içinde tamamen çözüldüğü zaman beher ısıtıcı üzerinden alınarak, Şekil 1' de görüldüğü gibi, reaksiyon esnasında kontrolü sağlamak için termoçift ve cam geri soğutucu bağlantıları yapılmış, kontak termometreli manyetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerinde olan ve içersinde istenilen sıcaklığa kadar ısıtılmış bitkisel yağı ihtiva eden iki boyunlu balonun içerisine ilave edilerek Şema 1'de verilen kimyasal denkleme göre transesterifikasyon reaksiyonu başlatılır. Karışımın 50 ± 5 °C'de yaklaşık olarak 360 rpm de 1 saat süresince karıştırılır.

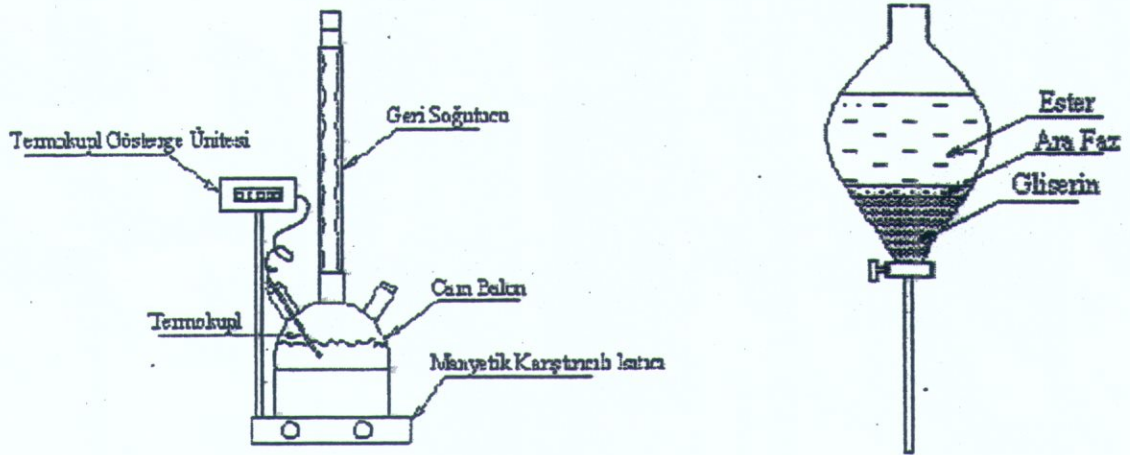
Reaksiyon süresi tamamlandıktan sonra manyetik karıştırıcılı ısıtıcı kapatılır ve karışım kendi halinde soğumaya bırakılır. Soğumuş olan karışım ayırma hunisine alınarak spordaki halkasına yerleştirilir ve oluşan biyodizel ile gliserin karışımı birbirinden bir çizgi halinde ayrılıp fazlar oluşturuncaya kadar beklenir. Biyodizel ile gliserin fazı arasında bir ara faz oluşursa bu reaksiyona girmemiş olan bitkisel yağdır.

Reaksiyonun başarılı olup olmadığını anlamak için şu noktaya dikkat edilmelidir; reaksiyon sonucunda ayırma hunisine alınan karışımın yeterince bekletilmesinden sonra (ortalama sekiz saat) net bir çizgi ile birbirinden ayrılmış iki farklı faz görülüyorsa, üst faz alt fazdan daha açık renkli ve miktar oranı olarak da %80-90 oranında ise bu reaksiyon başarılıdır (Acaroğlu 2003, Öğüt ve Oğuz 2005). Bu durumda üst tabaka biyodizel ve üst tabakaya göre daha koyu olan alt tabaka (%10-20 oranında olan) ise gliserin, katalizör ve alkol karışımıdır. Şayet karışım birbirinden ayrılmayıp homojen bir jel görünümünde ise reaksiyon başarısızdır.

Ayırma işlemi gerçekleştirildikten sonra ayırma hunisinin alt kısmında biriken faz (gliserin, katalizör ve alkol) ayırma hunisi musluğu yardımı ile saklama kabına boşaltılır. Bu işlem sonunda ayırma hunisinde biyodizel kalır. Fakat biyodizel içinde gliserin zerrecikleri bulunduğu için yıkama işlemine ihtiyaç duyulur. Ayırma hunisine en az biyodizel miktarı kadar saf su ilave edilir ve ayırma hunisinin kapağı kapatılır ve huni aşağı yukarı çalkalanarak biyodizeli yıkama işlemi gerçekleştirilir. Daha sonra huni spordaki halkasına yerleştirilir ve biyodizelden daha yoğun olan su fazı alt fazda toplanır. Biyodizel ise üst fazı oluşturur. Alt kısımda toplanan su fazı ayırma hunisi musluğu yardımıyla boşalma kabına boşaltılır. Bu yıkama işlemi en az altı defa tekrarlanır. Bu işlemler sonunda ayırma hunisinde kalan biyodizel en az sekiz saat olmak üzere dinlenmeye bırakılır. Bu dinlenme işlemi sonunda ayırma hunisinin alt kısmında toplanan su ve gliserin zerrecikleri musluk yardımıyla boşaltılır. Bu işlem sonunda ayırma hunisinde kalan biyodizel saklama kabına alınarak buzdolabında bundan sonra yapılacak olan yakıt analizleri için buzdolabında muhafaza edilir. Daha sonra elde edilen biyodizelin fiziksel ve kimyasal özellikleri aşağıda Tablo 4’de verilen standart ve test yöntemlerine göre belirlenir ve elde edilen değerler TS EN 14214 Biyodizel standart değerleri ile mukayese edilerek biyodizelin kalitesi belirlenir ve Tablo 5’de verilen No: 2-D Motorin değerleri ile mukayese edilir.



Şema 1. Transesterifikasyon reaksiyonu (Zhang 2002)



Şekil 1. Transesterifikasyon deney düzeneği

Tablo 4. Yakıtların Fiziksel ve Kimyasal Özelliklerinin Belirlenmesinde Kullanılan Standartlar ve Test Yöntemleri (Acaroğlu 2003).

Özellik	Standart Yöntem	Birim
Yoğunluk	ASTM D4052-91	g/ml
İyot değeri	AOCS CD1-25 1993	cg.l/g yağ
Sabunlaşma değeri	AOCS CD3 1993	mg KOH/g yağ
Üst ısı değeri	ASTM D2015-85	MJ/kg
Bulutlanma noktası	ASTM D2500-91	°K
Akma noktası	ASTM D97-93	°K
Parlama noktası	ASTM D93-94	°K
Setan sayısı	ASTM D613	-
Kinematik viskozite	ASTM D445	mm ² /s (311 °K)
Kükürt içeriği	ASTM D5453-93	% (w/w)
Karbon artığı	ASTM D524	% (w/w)
Kül	ASTM D482-91	% (w/w)

Tablo 5. Biyodizel ve No: 2-D Motorinin Fiziksel ve Kimyasal Özelliklerinin Mukayesesi (Acaroğlu 2003).

Özellikler	No: 2-D Motorin	Biyodizel
Ester değeri (mmol/g)	0.0182	3.2464
Asit değeri	0.46	1.05
Alevlenme noktası (°C)	79	110
Özgül ağırlık (kg/m ³)	867.2	882.8
Viskozite (cSt)	2.922	4.175
Nem (ppm)	37	582
Setan sayısı	44.7	48.7
Bulutlanma noktası(°C)	11	6
Akma noktası(°C)	19	1
Toplam gliserin (%w/w)	0	0
Serbest gliserin (%w/w)	0	0
Karbon (%w/w)	86.55	77.44
Hidrojen (%w/w)	12.87	12.18
Azot (%w/w)	0.31	0.28
Kül (%w/w)	0	0
Isıl değer (MJ/kg)	41.6-45.2	35.8-36.2

Bu yöntemde yıkama işlemi şu şekilde yapılır:

1. Ayırma hunisinde ayrılan biyodizelin pH'sı ölçülür.
2. Alt faz ayırma hunisi musluğu yardımı ile boşaltılır ve ayırma hunisine üst faz miktarı kadar su ilave edilir. Yıkamada kullanılan suyun çökme zamanını kısaltmak için suyun her bir litresine 10 ml asetik asit veya tannik asit ilave edilir. Bu miktar biyodizelin yıkama öncesi ve sonrası pH'sına göre değişir.
3. Biyodizel su karışımı 5 dakika kadar çalkalanır ve süt görünümlü karışımı ihtiva eden ayırma hunisi suyun çökmesi için spora yerleştirilir. Suyun tamamen çökmesi bazen günler alabilir.
4. Su ayrıştıktan sonra biyodizel üstte kalacaktır. Orta kısımda her zaman beyaz görünümlü bir ara yüzey oluşacaktır.
5. Ayırma hunisi musluğu yardımıyla alt ve ara faz boşatma kaplarına boşaltılır.
6. Üst fazın (Biyodizelin) pH'sı ölçülür. pH değeri 7'ye çok yakın olmalıdır.
7. Bir hacim suyla biyodizeli yıkamak her zaman mümkün olmayabilir. Gerekliği saflığı elde etmek için bazen yıkama işlemi en az üç defa yapılmalıdır.

Deneylerde elde edilen biyodizel verime üzerine; sıcaklık, sodyum hidroksit ve metil alkol gibi parametrelerin etkisi aşağıda belirtilen şartlarda araştırılacaktır.

1. **Sıcaklık:** Sodyum hidroksit miktarı ve metil alkol miktarı sabit tutularak, reaksiyon 40 °C, 50 °C, 55 °C, 60 °C, 62 °C, 65 °C ve 70 °C'de gerçekleştirilerek en uygun sıcaklık değeri tespit edilecektir.
2. **Sodyum hidroksit miktarı:** Deneyler, sıcaklık ve metil alkol miktarı sabit tutularak, sodyum hidroksit miktarı kütlece yağın %0,2'si, %0,5'i, %1'i, %1,5'u, % 2'i, % 3'ü ve %4'ü olacak şekilde gerçekleştirilerek en uygun sodyum hidroksit miktarı bulunacaktır.

3. **Metil alkol miktarı:** Deneyler, sıcaklık ve sodyum hidroksit miktarı sabit tutularak, metil alkol miktarı kütlece yağın %20'si, % 30'u, %35'i , %40'ı, %45'i ve % 50'si olacak şekilde gerçekleştirilerek en uygun metil alkol miktarı bulunacaktır.

KAYNAKLAR

1. Anonim, Türkiye Ham Petrol ve Petrol Ürünleri Bilgileri, Petrol İşleri Genel Müdürlüğü, 2004.
2. Metin Gümüş, Ahmet Korhan Binark, "Bitkisel Yağ Esterlerinin Dizel Motorlarında Alternatif Yakıt Olarak Kullanımı", V. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu 26-28 Mayıs 2004, p.p 519-528.
3. Ayhan Demirbaş, "Biodiesel Fuels from Vegetable Oils via Catalytic and Non-Catalytic Supercritical Alcohol Transesterifications and Other Methods: A Survey", Energy Conversion and Management, 44:13, 2093-2109, 2003.
4. Hüseyin Öğüt ve Hidayet Oğuz, "Üçüncü Milenyum Yakıtı Biyodizel", Nobel Yayın Dağıtım, Nobel Yayın No: 745, ISBN: 975-591-730-6, 1.Baskı, 2005, p.p 127.
5. Hidayet Oğuz, Fatih Demir ve Mustafa Acaroğlu, "The Investigation of The Possibilities of Using Sunflower Oil in Diesel Engines as Fuel" 1st World Conference and Exhibition on Biomass for Energy and Industry. 5-9 June Sevilla, Spain, James & James- Science Publishers-2001, Volume I, pp.661-663.
6. Filiz Karaosmanoğlu, "Vegetable Oil Fuels: A Review", Energy Sources 21, 221-231, 1999.
7. Hidayet Oğuz, "Tarım Kemsinde Yaygın Olarak Kullanılan Dizel Motorlarında Fındık Yağı Biyodizelinin Yakıt Olarak Kullanım İmkânlarının İncelenmesi", Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Doktora Tezi. Konya, p. 105, 2004.
8. Durmuş Erdoğan, "Bitkisel Yağların Dizel Motorlarında Yakıt Olarak Kullanılması", Tarımsal Mekanizasyon 13. Ulusal Kongresi 25-27 Eylül Konya.
9. Yasin Ulusoy, "Ayçiçeği, Kolza, Pamuk ve Soya Yağlarının Dizel Motorlarında Yakıt Olarak Kullanım Olanaklarının Belirlenmesi Üzerine Karşılaştırmalı Bir Araştırma", Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Doktora Tezi, 1999, Bursa.
10. Zhang, Y., 2002 Design and Economic Assessment of Biodiesel Production from Waste Cooking Oil Master Thesis of Applied Science Chemical Engineering Department of Chemical Engineering University of Ottawa, Canada.
11. Meher, L.C., Vidya S.S. Dharmagadda and S.N. Naik. 2006. Optimization of Alkali-Catalyzed Transesterification of Pangamia Pinnata Oil for Production of Biodiesel., Bioresource Technology 97, 342-1397.
12. Mustafa Acaroğlu, "Alternatif Enerji Kaynakları"1.Baskı, Yayın No: 26, ISBN: 975-6574-25-9, Atlas Yayın Dağıtım Ltd. Şti., p. 342, 2003, İstanbul-Türkiye.