

## Yağlı Tohum Çeşidi ve Transesterifikasyon Yöntemlerinin Biyoyakıt Üretimine ve Kalitesine Etkileri

Ayhan Dağdelen<sup>1</sup>, Yavuz Yüksel<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Balikesir Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Balikesir

<sup>2</sup>Balikesir Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Balikesir

### Öz

Tükenmekte olan enerji kaynakları yenilenebilir enerji konusunu dünyanın gündemine taşımıştır. Bitkisel ürünlerden biyoyakıt eldesi konusunda giderek artan çalışmalar üretim maliyeti ile birlikte elde edilen ürünün kalitesini de optimize etme noktasına ulaşmıştır. Temel olarak hammadde çeşidi ile üretim yönteminin elde edilen biyodizel kalitesinde etkileri bulunmaktadır. Kanola, ayçiçek, soya, aspir, pamuk, fındık, yağ keteni, mısırözü, palmye ve jatropa gibi yağlı tohum bitkileri ile hayvansal yağlar, yağ teknolojileri yan ürünleri ve bitkisel yağların rafinasyonunda kullanılan ağartma toprakları biyodizel üretiminde kullanılabilir. Genel olarak bitkisel yağların katalizör eşliğinde kısa zincirli bir alkol ile reaksiyonunu içeren biyodizel üretimi konvansiyonel transesterifikasyon olarak tanımlanmaktadır. Son zamanlarda ise yağlı tohumlardan ham yağ üretimine gerek kalmadan doğrudan gerçekleştirilen reaksiyona ise *in situ* transesterifikasyon adı verilmektedir. Bu yöntem ürün kalitesinin yanında maliyeti ve üretim süresini de etkilemektedir. Her iki transesterifikasyon yönteminde de yağ:alkol molar oranı ile katalizör tipi ve miktarı da kaliteye etki etmektedir. ASTM D6751 standartları biyodizelin kinematik viskozitesi, bulutlanma noktası, asit sayısı, oksidasyon stabilitesi gibi kalite parametrelere ile ilgili limitleri içermektedir. Bu çalışmada özellikle son yıllarda yapılan çalışmalardan farklı hammaddelerin ve farklı üretim proseslerinin biyodizel üretimine ve kalitesine etkileri derlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Biyoyakıt, Yağlı tohum, Biyodizel üretimi, Biyodizel kalitesi

## The Effects of Oilseed Variety and Transesterification Method on Biofuel Production and Quality

### Abstract

Renewable energy are popular in the world recently because of wasting energy resources. The studies on the biofuel production from vegetable products has reached to the point of working to optimize the quality of the products with the production costs. Basically, variety of raw materials and biofuel production methods has effects on the quality of biofuel. Oilseed crops such as canola, sunflower, soybean, safflower, cottonseed, nuts, oil flax, corn, palm and jatropa, and animal fats, by products of oil technologies and bleaching earth used in the refining of vegetable oils can be used in biodiesel production. In general, the production of biodiesel the reaction of vegetable oil comprising a short chain alcohol in the presence of a catalyst is defined as conventional transesterification. Recently, the reaction applied directly, without the production of crude oil from oil seeds, are called as *in situ* transesterification. This method affects the cost and production duration besides product quality. Oil:alcohol molar ratio, catalyst type and amount influence the quality in both transesterification methods. ASTM D6751 standards include limits on the quality parameters such as kinematic viscosity, cloud point, acid number, oxidation stability for biodiesel. In this study, the effects of different raw materials and different production processes on the quality of biodiesel according to the recent studies have been reviewed.

**Keywords:** Biofuel, Oilseed, Biofuel production, Biofuel quality

\*e-mail: [yavuzyuksele@balikesir.edu.tr](mailto:yavuzyuksele@balikesir.edu.tr)

## 1. Giriş

Biyodizel, kanola (kolza), ayçiçek, soya, aspir, pamuk, palmye ve jatropha gibi yağlı tohum bitkilerinden elde edilen bitkisel yağların bir katalizör eşliğinde kısa zincirli bir alkol ile (metanol veya etanol) reaksiyonu sonucunda üretilen motorine eşdeğer bir yakittir. Ham olarak kullanılan bu bitkisel yağlar haricinde hayvansal yağlar ve atık (kullanılmış) bitkisel yağlar da biyodizel üretiminde alternatif hammaddelerdir. Hayvansal yağlar, yağ teknolojileri yan ürünleri (asit yağı, soap-stock) ve bitkisel yağların rafinasyonunda kullanılan ağartma toprakları da biyodizel üretiminde kullanılabilir [1 ve 2]. Biyodizel üretiminde fındık, haşhaş, susam, yağ keteni, mısırözü, hint yağı bitkisi, defne, ceviz, badem, hurma ve yer fıstığı gibi bitkiler de kullanılabilir [3]. Biyodizel üretiminde mikroalglerin kullanılması gibi farklı hammadde kaynakları ile de yapılan çalışmalar bulunmaktadır [4].

## 2. Biyodizel Üretimi

### 2.1. Dünyada ve Türkiye'de Biyodizel Üretimi

REN 2009 raporuna göre 2008 yılında dünya biyodizel üretimi 12 milyar litre iken [2], 2011 yılında 22,1 milyar litre olarak kaydedilmiştir [5]. Önceleri biyodizel üretiminde Avrupa en büyük pay sahibiyken, günümüzde ABD gittikçe artan üretim miktarı ile sektördeki payını % 20'lere çıkarmıştır [2]. Biyoetanole kıyaslandığında biyodizel üretimi daha düşüktür, fakat biyodizel hammaddesi olan tarımsal ürünlerin coğrafi olarak bulunabilirliği daha yüksek olduğu için, biyodizel üretimi biyoetanol üretimine göre daha hızlı büyüme gerçekleştirmektedir [6]. Dünyada biyodizel pazarının büyüklüğü 82,7 milyar dolar olduğu rapor edilmiştir [5].

Ülkemizde biyodizel üretimi yeni sayılabilir. Bu konuyla ilgili ilk olarak 2001 yılında Sanayi ve Ticaret Bakanlığına “Biyodizel Çalışma Grubu” oluşturulmuştur. İlk kez biyodizel ve ismi 04.12.2003 tarihinde 5015 Sayılı Petrol Piyasası Kanunu'nda harmanlanan ürünler arasında kullanılmıştır. Burada “Ürün: Fiziksel veya kimyasal işlem, rafinaj veya diğer yöntemlerle ham petrol ve/veya ürünlerinden elde edilen ürün veya ara ürün herhangi bir hidrokarbonu, ifade eder” şeklinde değerlendirilmiştir. Bu tarihten sonra ise 10.09.2004 tarihli ve 25579 sayılı Resmi Gazetede “Petrol Piyasasında Uygulanacak Teknik Kriterler Hakkında Yönetmelik ve 17/06/2004 tarihli Petrol Piyasası Lisans Yönetmeliği ile “biyodizel” akaryakıt olarak kabul edilmiş ve ithalatı, dağıtım, taşınması ve son kullanıcıya satışı lisans kapsamına alınmıştır. Biyodizel Standartları (TS EN 14214 ve TS EN 14213) 2005 yılında TSE tarafından AB standartlarının aynı olarak TS EN 14214 ve TS EN 14213 standartları yayınlanmıştır. “Enerji Piyasası Düzenleme Kurulu (EPDK) 05.01.2006” tarihli tebliği ile “Motorin Türlerinin Üretimi, Yurtdışı ve Yurtiçi Kaynaklardan Temini ve Piyasaya Arzına İlişkin Teknik Düzenleme Tebliği” kapsamında biyodizelin % 5'e (% v/v) kadar motorin ile harmanlama yapılmasına imkan tanımış, “Otobiyodizel'in üretimi, Yurtdışı ve Yurtiçi Kaynaklardan Temini ve Piyasaya Arzına İlişkin Teknik Düzenleme Tebliği” ile Otobiyodizelde TS EN 14214 aynen kabul edilmiştir [7]. Bununla birlikte EPDK'nun düzenlediği ve 27.09.2011 tarihli Resmi Gazetede yayınlanarak yürürlüğe giren Tebliğ'de Türkiye'de üretilen motorine 2014 yılı itibariyle % 1, 2015 yılı itibariyle % 2 ve 2016 yılı itibariyle % 3 oranında yerli tarım ürünlerinden üretilen biyodizel karıştırma zorunluluğu getirildiyse de [8], bu zorunluluk uygulamaya geçilmeden yürürlükten kaldırılmıştır [5]. 2007 yılında ülkemizin biyodizel üretim kapasitesinin yıllık 1.5 milyon ton olduğu belirtilmiş olup [9], 2007-2008 döneminde lisanslı ve kayıt dışı

üretim yapan 3 bin civarında biyodizel ünitesinin faaliyet gösterdiği [10], Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi 2013 Enerji Raporuna göre, EPDK'da (Enerji Piyasası Denetleme Kurulu) kayıtlı 23 firmanın biyodizel üretim lisansına sahip olduğu, yerli tarım ürünlerinden aktif biyodizel üretimi yapan sadece bir firmanın bulunduğu rapor edilmiştir [5].

## 2.2. Biyodizelin Avantajları

Biyodizel başta ulaşım olmak üzere jeneratör ve kalorifer yakıtı olarak kullanılmasının yanında seralarda, maden ocaklarında ve birçok sanayi dalında kullanılabilir. Çevre dostu olarak bilinen bu ürün biyolojik olarak suya bırakıldığında 28 günde % 95 oranında çözünürken, motorinde bu oran % 40 civarındadır. Karbondioksit emisyonu başta olmak üzere karbon monoksit ve kükürt dioksit gibi emisyonları dizele göre daha düşüktür. Ayrıca fotosentez ile CO<sub>2</sub>'i dönüştürüp karbon döngüsünü hızlandırdığı için sera etkisini artırıcı etkisi yoktur [1 ve 2]. Biyolojik olarak daha az toksik madde içerir. Setan sayısı daha düşük olduğu için motorun daha gürültüsüz çalışmasını sağlar. Alevlenme noktasının yüksek olması ise güvenle depolanmasına olanak sağlar. Ayrıca biyodizelin motorine oranla yağlayıcılık özelliğinin olması, kolay temin edilebilirliği, çevresel anlamda akut oral toksisite, deri irritasyonu ve akuatik toksisiteye sebep olmaması gibi olumlu etkileri de bildirilmiştir [3 ve 11].

## 2.3. Biyodizel Üretiminde Maliyet

Biyodizel üretiminde maliyet hesabı % 84 yağ, % 7 kimyasallar, % 4 su ve elektrik, % 5 sabit giderler şeklinde yapılmaktadır [9]. Hammadde kaynağına bağlı olarak üretim maliyetleri değişmektedir. ABD'de yapılan bir araştırmaya göre kanola yağının litresi 0.64-0.83 \$ baz alındığında kanola biyodizelinin litresi 0.94-1.113 \$ iken, litresi 0.14-0.33 \$ baz alınan soya için bu rakam 0.40-0.60 \$'dır [12]. Büyük boyuttaki ve gelişmiş teknolojiyle üretilen biyodizel fiyatının 0.40-0.45 \$/L olarak belirtildiği bir başka kaynağa göre daha küçük boyutlardaki biyodizel üretimiyle bile motorine oranla litrede yaklaşık 0.15 TL kar elde edilebileceği bildirilmiştir [3].

## 2.4. Biyodizel Üretiminde Reaksiyon Yöntemleri

Biyodizel üretimi kısaca yağların transesterifikasyon reaksiyonu ile monohidrik bir alkol ve (etanol veya metanol) katalizör (asidik ve bazik katalizörler ile enzimler) varlığında ana ürün olarak yağ asidi metil esterleri ve gliserin oluşumu şeklindedir. Bitkisel yağların yakıt olarak değerlendirilebilmeleri için ısı, viskozite ve yoğunluk değerlerinin dizel yakıtın özelliklerine olabildiğince yaklaştırılması gerekmektedir. Bitkisel yağın viskozitesi ve yoğunluğu motorine göre yüksek olduğu için basınç artışına ve yakıtın iyi atomize olamamasına neden olmaktadır. Bu yüksek viskozite ve yoğunluk değerleri esterleşme ile azaltılabilmektedir. Bu oranlar viskozite için 10 kat ve yoğunluk için bir miktar düşme şeklindedir. Viskozitenin azaltılmasında günümüzde en yaygın ve etkili olan işlem transesterifikasyon reaksiyonudur [1], [13-16].

Transesterifikasyon reaksiyonu ilk olarak Dufy ve Patrick tarafından 1853 yılında geliştirilmiştir [17]. Günümüzde konvansiyonel ve *in situ* olmak üzere iki farklı transesterifikasyon yöntemi uygulanmaktadır. Endüstriyel ölçekte kullanılan konvansiyonel yöntemdir. Bu yöntemde, alkol ve katalizör uygun bir karıştırıcı ile karıştırılır, daha sonra bitkisel yağ ile bir reaksiyon kabı içerisinde

muamele edilir. Oluşan biyodizel ve gliserin gravite farklılıklarından santrifüj ile ayrılır ve her bir fazdaki fazla alkol flaş buharlaştırma veya distilasyon işlemi ile uzaklaştırılır. Elde edilen gliserinden su ve alkol uzaklaştırılarak diğer kullanımlar için saflaştırılır. Son olarak biyodizel kalıntı katalizör ve sabunlardan arındırılması için ılık suyla yıkanır [1]. Bu yöntemle teorik olarak yaklaşık 885 g yağın metanol ile reaksiyonu sonrasında 890 gram biyodizel ve 93 gram gliserin elde edilmektedir [13]. Reaktif ekstraksiyon olarak da tanımlanan *in situ* yöntem ise yağlı tohumlardan ham yağ elde etmeksizin doğrudan biyodizel üretimi için kullanılmaktadır. Bu yöntem yağ ekstraksiyonunu ve transesterifikasyonu birleştirmekte ve daha az kimyasal kullanımı nedeniyle üretim maliyetlerini düşürmektedir [18-20].

#### 2.4.1. Reaksiyon Koşullarını Etkileyen Faktörler

Transesterifikasyon reaksiyonunda temel koşullar alkol çeşidi, yağ/alkol molar oranı, katalizör çeşidi ve miktarı ile reaksiyon sıcaklığı ve süresidir. Ayrıca bu koşullara yağın nem ve serbest yağ asidi içeriği de eklenebilir [15]. Buna göre genel olarak farklı alkol kullanımı (etanol, metanol, izopropoil alkol, bütül alkol) yağ asidi ester dönüşüm oranını az da olsa etkileyebilmekte iken işlem maliyeti açısından önemli farklar oluşabilmektedir. Metanol düşük maliyeti, daha polar ve küçük molekülü olması, NaOH içinde kolay çözünmesi ve kolay reaksiyona girmesi gibi olumlu yönleriyle genellikle daha çok tercih edilen bir alkol çeşididir. Alkol:yağ molar oranı için stokiyometrik oran 3:1'dir. Fakat çalışmalarda yaygın olarak 6:1 oranı optimum kabul edilmiştir. Katalizör tercihi de işlemin verimini ve süresini etkilemekte, örneğin bazik katalizör yerine asidik katalizör tercih edildiğinde transesterifikasyon daha yavaş gerçekleşmekte ve daha fazla alkole ihtiyaç duyulmaktadır. Reaksiyon sıcaklığı süreyi kısaltır ve dönüşümü artırır. Reaksiyon süresi için de ilk yarım saat içinde dönüşümün % 80 oranında gerçekleştiği, 1 saatten sonra ise dikkate değer bir artışın olmadığı kaydedilmiştir. [1], [15], [21], [22].

### 3. Biyodizel Hammaddeleri

Dünya ile kıyaslandığında ülkemizdeki biyodizel üretimi oldukça düşük düzeydedir. Bunun nedeni olarak biyodizel üretiminde hammadde olarak sadece atık yağların kullanılması olduğu söylenebilir. Oysa ülkemizdeki yağlı tohum bitkilerinin üretimi artırılarak biyodizel üretiminde yağlı tohum ve bunlardan elde edilen ham yağların kullanılması mümkündür. Ülkemizdeki bitkisel yağ sektörü incelendiğinde Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı'nın Tarımsal Ürünlerin Üretim Miktarları Raporu 2014 verilerine göre ülkemizde üretim, ayçiçek (yağlık) için: 1.638.000 ton, soya için: 150.000 ton, aspir için: 62.000 ton, kolza (kanola) için: 110.000 tondur [23]. Ülkemizde değişik kapasitelerde toplam 153 bitkisel yağ üretim tesisin bulunduğu belirtilmiştir. Toplam tohum işleme kapasitesi 4.5 milyon ton düzeyindedir ve ortalama kapasite kullanım oranı son yıllarda % 50 seviyesinin altında seyretmektedir. Toplam ham yağ işleme kapasitesi ise 3 milyon ton düzeyinde olup, bunun 2 milyon tonu sıvı yağ üretiminde kullanılmaktadır [24]. Ülkemizde en çok ayçiçeğinden yağ elde edilmekte ve üretim oranı tüm yağ bitkileri içinde % 70'e ulaşmaktadır. 2011 yılı verilerine göre 1.170.000 ton ayçiçek üretimini 102.260 tonla soya, 91.239 tonla kolza ve 18.228 tonla aspir izlemektedir. Çiğit üretim miktarı ise 1.496.000 tondur. Üretim ve tüketim miktarları göz önüne alındığında ise bitkisel yağ açığımız 2011 yılı verilerine göre 1.588.000 tondur [8]. Bununla ilgili 2005 yılında Resmi Gazetede Bitkisel Atık Yağların Kontrolü Yönetmeliği yayınlanmıştır. Buna göre atık yağların çevreye zarar verecek şekilde depolanması

ve taşınması ve doğrudan yakıt olarak kullanılması yasaklanmış olup, biyodizel üretimi yapacak tesislerin teknik özellikleri 19. maddede belirlenmiştir [1 ve 25].

### 3.1. Yaygın Olarak Kullanılan Yağlı Tohum Çeşitleri

Ayçiçek yağı, danedeki yağ oranı %35.0-50.0 arasında değişen *Helianthus annuus* bitkisinin tohumlarından elde edilen bir yağdır. Dünyada ayçiçek ekimi yapılan başlıca ülkeler; Rusya, Ukrayna, Arjantin, Macaristan, Fransa, İspanya, Hindistan ve Türkiye'dir. Ülkemizde özellikle Trakya ve Marmara bölgelerimizde ayçiçek bitkisinin tarımı önemli bir yer tutmaktadır [26]. Ayçiçek yağının içerdiği yağ asitlerini, genetik yapı, ekim tarihi, yetiştirme bölgesi ve iklim koşulları, hasat tarihi ve bitkinin beslenme durumu belirlemektedir. Ülkemizde fiyatının düşüklüğü ve üretim fazlalığı nedeniyle en çok tercih edilen yağ olan ayçiçek yağı, dünya sıralamasında ise soya ve palm yağından sonra en çok üretilen ve tüketilen üçüncü yağdır [27].

Pamuk yağı, pamuk bitkisinin çiğit olarak bilinen tohumlarından elde edilen, karakteristik tadı ve kokusu olan, oldukça koyu renkli bir yağdır. Tohumdaki yağ oranı % 18'dir [26]. Ülkemizde pamuk yağı genellikle margarin hammaddesi olarak katı yağ üretiminde kullanılmaktadır [27]. Ham pamuk yağı doğal tokoferollerce zengindir [28].

Soya yağı, %18-20 oranında yağ içeren soya fasulyesi tohumlarından elde edilir. Dünyada geniş sayılabilecek bir tüketici kitlesine sahip soya yağının toplam üretim miktarı, 150 milyon ton civarında bulunmaktadır. Amerika ve Avrupa'da toplam sıvı yağ pazarının %50'sini soya yağı oluştururken, bu oran Kanada'da %80 seviyesine ulaşmaktadır [27]. Türkiye'de soya fasulyesi üretiminin önemli bir kısmı, başta Adana olmak üzere Çukurova bölgesinde gerçekleştirilmektedir [29].

Palm yağı, *Elaeis guineensis* olarak bilinen ve Malezya, Batı ve Orta Afrika'da ekimi yaygın olarak yapılan yağlı meyvenin pulp kısmından (yağ oranı %50) elde edilen bir yağdır. Meyvenin çekirdeğinden elde edilen ve laurik asit içeriği (%40-52) yüksek olan yağ ise palm çekirdeği yağı olarak bilinmektedir. Tipik palm yağı trigliseritleri % 32-47 palmitik asit ve % 40-52 oleik asit içermektedir [28]. Palm meyvesi özellikle hasat ve işleme sırasında kuvvetli enzimatik hidroliz reaksiyonlarına maruz kaldığı için bazı durumlarda palm yağının serbest yağ asidi içeriği %50'ye kadar yükselebilmektedir [27].

Kanola yağı, kolza bitkisinin %30-42 oranında yağ içeren tohumlarından elde edilmektedir. Önceleri % 5'ten az erüsik asit içeren yağ, *B. napus* ve *B. rapa* türlerinin ıslah edilmesiyle birlikte % 2'den az erüsik asit içeriğine indirilmiştir. Yağ ABD'de gıda ürünleri listesinde "Sağlığa uygundur" (GRAS) olarak listelenmiştir [30]. Tüm sıvı yağlarda doymamış yağ oranı yüksek olmakla birlikte bu yağlar arasında doymamış yağ oranı %93 ile kanola yağı, ilk sırada yer almaktadır. Fiyat avantajı ve sağlıklı oluşu nedeniyle kanola yağı, dünya pazarlarında geniş bir yer bulmaktadır. Örneğin 2007 yılı verilerine göre ABD'de kanola ve soya fasulyesi fiyatları sırasıyla litresi 0.83 ve 1.17 dolar iken, bu hammaddelerden elde edilen biyodizel fiyatları litrede 0.87 ve 1.23 dolardır [12 ve 27]. Bunun yanında kanolanın kışlık ve yazlık çeşitlerinin bulunması, yetiştirme devresinin çok kısa olması, birim alandan diğer yağ bitkilerine oranla daha yüksek ürün sağlama bitkinin diğer yağlık bitkilere üstünlüğü olarak kabul edilebilir [31 ve 32]. Kanola yağının bileşiminde % 94.4-99.1 triaçilgliserol, % 2.5'e kadar fosfolipit (ham yağda), % 0.4-1.2 serbest yağ asidi, % 0.5-1.2 sabunlaşmayan madde, 168-179 sabunlaşma sayısı, 700-1200 mg/kg tokoferol, 5-50 mg/kg klorofil, 3-25 mg/kg sülfür ve % 2'den az demir bulunmaktadır.

Bunun yanında yağ asidi bileşiminde % 6.3 doymuş, % 62.4 tekli doymamış ve % 31.3 çoklu doymamış yağ asidi içermektedir [26 ve 30]. Bu bileşim özellikleriyle kanola yağından elde edilen biyodizelin soğuk akış özellikleri diğer biyodizel hammaddelerine göre daha iyi özellik göstermektedir [16].

### 3.2. Biyodizel Üretiminde Hammaddeyle İlgili Problemler

Biyodizel üretiminde kullanılacak hammaddelerin özellikleri biyodizel kalitesi açısından önemlidir. Ekonomik ve çevreci özelliğinden dolayı atık yağlardan biyodizel üretimi daha popüler görülmesine karşın, üretim sürecinde atık yağların değişen fiziksel ve kimyasal özellikleri üretimde problem olmaktadır. Aynı şekilde bozulmuş veya yemeklik yağ üretim kalitesi düşük yağlı tohumların da hidroliz, polimerizasyon ve oksidasyon reaksiyonları sonucunda yoğunluk, viskozite, sabunlaşma değeri ve serbest yağ asidi miktarı artarken, iyodin değeri ise düşmektedir [13]. Sadece kızartma yağları ve atık yağların değil, kötü koşullarda üretildiği ve depolandığı için, bozulmuş olan yağlı tohumlardan elde edilen yağların serbest yağ asidi değerleri de yüksektir [26]. Bitkisel yağların asit değeri genellikle 1 mg KOH/g'ın altındadır, bu da serbest yağ asitliğinin % 0.5 olması demektir [1]. Buna göre SYA içeriği yüksek yağ, alkali katalizörle reaksiyona girdiğinde sabun oluşur, ayrıca ester dönüşümü de azalır. Oluşan sabun da daha sonra biyodizel ile gliserinin ayrılmasını güçleştirir. Böyle bir durumda asit katalizör kullanılmalıdır [15 ve 21]. Asit katalizörün kullanıldığı reaksiyonda ise su oluşur, bu da reaksiyonun tamlığını engeller [13]. Yağ asidi içeriği ve bileşimi dışında klorofil oranı yüksek olan tohumlardan elde edilen biyodizelin oksidatif stabilitesi düşük olmaktadır [33].

### 4. Biyodizel Üretiminde Farklı Hammaddelerin Kullanıldığı Çalışmalar

Biyodizel ile ilgili yapılan çalışmalar incelendiğinde genel olarak biyodizel kalitesini belirleyen reaksiyon koşulları ve hammadde özellikleri gibi çalışmaların yapıldığı bunlara ilave olarak da farklı oranlarda hazırlanan bitkisel yağ, biyodizel ve biyodizel-motorin karışımlarının yakıt özelliklerinin ve motor performansı üzerindeki etkilerinin çalışıldığı görülmektedir. Literatürde yer alan biyodizel çalışmalarında en çok kanola yağı kullanılmıştır. Kanola yağından elde edilen biyodizel özelliklerinin diğer yağlara kıyasla daha olumlu sonuçlar verdiği, özellikle bu ürünün yüksek oksidasyon stabilitesine sahip olduğu bildirilmiştir [34]. Bu kanaati doğrulayan çalışmalardan birinde değişik bitkisel yağ metil esterlerinin üretilerek fiziksel ve kimyasal özelliklerin kıyaslamaları yapılmıştır.

Çalışmada mısırözü, ayçiçek, soya ve kanola yağı kullanılmıştır. Yoğunluk, viskozite ve akma noktası değerleri en düşük, fakat kükürt oranı ve alt ısı değerinin en yüksek saptandığı metil ester kanola yağından elde edilmiştir [35].

Salinas ve ark. [36], potasyum eklenmiş titanyum dioksit katalizörlüğünde kanola yağının transesterifikasyonunu gerçekleştirmişler, % 20 K/TiNT katalizörünün 5 saatlik reaksiyonun sonucunda yağ metil ester formuna tam dönüştürdüklerini rapor etmişlerdir. Farklı oranlarda Mg:Co:Al:La karışımı halinde oksit katalizörün karıştırıldığı transesterifikasyon reaksiyonunda süre 5 saat ve sıcaklık 473°K olarak uygulanmıştır. Çift tabakalı hidroksit (LDH) metal oksit biyodizel katalizörü olarak uygun bulunmuşken, bir diğer transesterifikasyonu hızlandıran katalizör Mg<sub>3</sub>Al olmuştur [37].

Ham kanola yağından iki basamaklı enzimatik prosesle biyodizel üretiminin gerçekleştirildiği çalışmada, ham kanola yağında 100-300 ppm miktarında bulunan fosfolipitleri 5 ppm değerinin altına

indirmek için yapılan zambak giderme işleminde fosfolipaz A2 ajanı kullanılmış ve üç farklı formülasyonda hazırlanan enzim katalizörü ile transesterifikasyon gerçekleştirilmiştir. FAME dönüşümü % 68.56 ile % 84.25 arasında değişmiş, en iyi lipaz formülasyonu performansı da *Rhizopus oryzae* ve *Candida rugosa* karışımından (1:1, vol:vol) elde edilmiştir [38].

Tutuklanmış lipaz kullanılarak kanola yağından enzimatik yöntemle biyodizel üretiminin yapıldığı bir diğer çalışmada *Thermomyces lanuginosus* lipazının tutuklanması için poligluteralehit kullanılan hidrofilik poliüretan köpükleri yeni yöntem olarak geliştirilmiştir. 20 g rafine kanola yağının işlenmesi için optimum koşullar 430 µg lipaz, 1:6 yağ/metanol molar oranı, 0.1 g su ve 40°C'lik sıcaklık olarak saptanmıştır. Bu koşullara göre tespit edilen FAME ve serbest yağ asidi (FFA) içerikleri 430 µg lipaz için % 75.3 ve % 4.4, 1:6 yağ/metanol molar oranı için % 85.8 ve % 2.8, 0.1 g su için % 90.0 ve % 2.9 oranlarındadır [39].

Buna benzer bir çalışmada Akbin ve ark. (2012) tutuklanmış *Thermomyces lanuginosus* lipazını kullanarak kanola yağından biyodizel üretmişlerdir [40]. Lee ve ark. (2010), kanola yağından biyodizel sentezinin optimum proseslerini incelemişler ve yağ/metanol oranının 1:6, optimum katalist miktarının % 1 ile Potasyum hidroksit ve sıcaklığın 55°C olduğu koşulların en iyi biyodizel verimi sağladığını tespit etmişlerdir [34].

##### 5. Biyodizel Üretiminde Transesterifikasyon Yöntemiyle İlgili Çalışmalar

Son yıllarda ham yağ veya atık yağlardan biyodizel üretim yöntemlerine ilave olarak doğrudan yağlı tohumlardan biyodizel üretimi ile ilgili çalışmalar yapılmaya başlanmıştır. *In situ* transesterifikasyon adı verilen bu yöntemle aradan ham yağ üretim prosesi çıkarılarak daha kolay ve ucuz biyodizel üretimin mümkün olduğu ifade edilmektedir. Bu konudaki ilk çalışmalardan birini Marinkovic ve Tomasevic (1998) ayçiçek yağını *in situ* yöntemiyle transesterifikasyona tabi tutarak gerçekleştirmişler ve *in situ* yöntemle konvansiyonel yöntemin yağ asidi ester verimi ve özellikleri bakımından birbirine çok yakın olduklarını ortaya koymuşlardır [41]. Abo El-Enin ve ark. (2013), kolza tohumundan ekonomik olarak kolza tohumundan *in situ* transesterifikasyon ile biyodizel üretmişlerdir [20]. Araştırmacılar tohumdaki yağın yağ asidi esterlerine dönüşüm oranını 0.02 N katalizör konsantrasyonunda, 720/1 metanol/yağ molar oranında, 1 saat reaksiyon süresi ve 65°C sıcaklıkta % 90 olarak tespit etmişlerdir. Çalışmada ayrıca *in situ* transesterifikasyonun konvansiyonel yöntemle göre daha etkili olduğunu ifade etmişlerdir.

Georgogianni ve ark. (2008) ayçiçek ve pamuk yağlarından hem konvansiyonel hem de *in situ* transesterifikasyonu ile biyodizel ürettikleri çalışmalarında her iki yöntemde de metil ester dönüşüm oranlarının birbirine yakın olduğunu bildirmişlerdir [19]. Çalışmada her iki yöntem de düşük frekanslı ultrasonikasyon (24 kHz) ve 600 rpm'de mekanik karıştırma uygulanmıştır. Konvansiyonel yöntemde metanol kullanılarak 20 dakikada % 95 oranında FAME verimi elde edilmişken, etanol verimi istatistiksel olarak daha düşük bulunmuş, *in situ* yönteminde ise etanolla 40 dakikalık reaksiyonda % 98, 4 saatlik reaksiyonda ise % 88 FAME verimi elde edilmiştir. En yüksek FAME verimini sağlayan katalizör % 3 konsantrasyon ile NaOH olarak bulunmuştur.

*In situ* alkali transesterifikasyonu uygulayarak genetik, biyotik ve abiyotik faktörlerin kanola biyodizeli kalitesine etkilerinin incelendiği bir diğer çalışmada *in situ* reaksiyonu için 40 g öğütülmüş

kanola unu 6 saat ve 60°C'de, 275:1:1.05 metanol:trigliserit:KOH molar oranında işleme tabi tutulmuş ve % 80 FAME dönüşümü saptanmıştır [42]. Bir diğer çalışmada ise en yüksek verim için tespit edilen koşullar 60°C, metanol/açilgliserol/NaOH oranı için 226:1:1,26 ve 8 saatlik inkübasyon şeklindedir [43]. Haagenson ve Wiesenborn (2011) Kuzey Dakota yetiştirme bölgesinin kanola biyodizeli kalitesine etkilerini *in situ* reaksiyonu uygulayarak belirlemişlerdir [16]. Çalışmada ürünün bulutlanma noktasının -0.1 ile -2.4°C arasında tespit edildiği çalışmada bu duruma bitkinin yetiştirme yılı ve lokasyonun istatistiksel olarak önemli derece etkide bulunduğu, elde edilen biyodizellerin ASTM standartlarına uygun olduğu, fakat uzun süren tohum depolamasının stabiliteyi düşürdüğü ortaya konulmuştur.

Yeşil kanola tohumlarının biyodizel üretiminde değerlendirilmesi konusunda çalışan Kulkarni ve ark. (2006) yemeklik kullanım için uygun olmayan yeşil tohumlara metanol, etanol ve bunların çeşitli karışımları ile KOH katalizörü kullanarak *in situ* transesterifikasyon uygulamışlar, reaksiyon sonunda klorofil içeriğinin 22.1 ppm değerinden 10.3 ppm değerine düştüğünü ve elde edilen esterlerin ASTM standartlarına uygun olduğunu rapor etmişlerdir. Buna karşın oksidatif stabilite indeksi 100°C'de 6 saat olan Avrupa standartlarından daha aşağıda ve 110°C'de 4.9 saat olarak tespit edilmiştir. Araştırmacılar ayrıca klorofil içeriğini düşürmek için aktif karbon uyguladıkları yağın klorofil içeriğini 22.1 ppm değerinden 2.2 ppm değerine indirmeyi başarmışlardır [33]. Harrington ve D'arcy-Evans tarafından yapılan bir çalışmada ise, *in situ* yöntemiyle üretilen biyodizelin yağ asidi metil ester veriminin konvansiyonel yöntemle elde edilene göre önemli derecede yüksek olduğu tespit edilmiştir. Çalışmada ayrıca verim artışının % 20 'den fazla gerçekleştiği ve biyodizel kompozisyonu ile bulutlanma noktasının biyodizel üretim yöntemine göre değişiklik gösterdiği belirlenmiştir [42].

## 6. Sonuç

Biyodizel üretimi, önemi, dünyadaki ve ülkemizdeki durumu, avantajları ve hammadde kaynakları açısından genel bir değerlendirme yapıldığında, biyodizelin önümüzdeki yıllarda yenilenebilir enerji kaynağı olması, ucuz ve kolay temin edilebilmesi, çevreci bir enerji türü olması, ulaşım sektörü, savunma ve maden sanayilerinde kullanılabilmesi, yan ürünü olan gliserinin farklı endüstri alanlarında değerlendirilebilmesi gibi olumlu özellikleriyle dünyada olduğu gibi ülkemizde de önemli bir sektör haline geleceği söylenebilir. Günümüzde biyodizel üretimi için bitkisel olarak 3 değişik kaynak kullanılmakta olup bunlar yağlı tohumlar, yağlı tohumlardan elde edilen ham yağlar ve atık yağlardır. Hammadde maliyeti açısından atık yağlar diğer hammaddelere göre daha uygun olmasına rağmen, kaliteli biyodizel üretimi için serbest yağ asitliğinin (SYA) yüksekliği ve polimerizasyon ve oksidasyona uğramış olması nedeniyle diğer hammaddelere göre kalite özellikleri düşüktür. Biyodizel üretiminde hammadde olarak kullanılabilen ham bitkisel yağlar açısından ülkemizdeki durum üretim miktarının tüketim miktarına göre çok düşük olmasından dolayı şimdilik bir gelecek vaat etmemektedir. Biyodizel eldesinde *in situ* transesterifikasyon yönteminde doğrudan yağlı tohumların kullanılması ise yağ üretim prosesinin aradan çıkması, kullanılan kimyasal maddelerin azalması, daha kısa sürede ve kolay üretim imkanı oluşması gibi olumlu özellikleri açısından ilgi çekici ve dikkate değerdir.



## 7. Kaynaklar

- [1] Anonim, “ Bitkisel Atık Yağların Yönetimi ” *T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü*, Ankara, 2010
- [2] Ar, F. F., “ Biyoyakıtlar” *DEK-TMK*, Yayın No: 0016/2010. Ankara, 2010.
- [3] Adıyaman, A., Günay, S., “ Türkiye’de Yüksek Tarım Maliyeti Sorununun Çözümünde Biyodizelin Yeri” *Doğu Coğrafya Dergisi*, 13:19, 105-122, 2008.
- [4] Cirik, S., Kuru, E., Can, Ş. S., Turan, G., Tekoğul, G., “ Mikroalglerden Yenilenebilir Temiz Bir Enerji Kaynağı Olan Biyodizelin Elde Edilmesi” *Tübitak Proje No: 107Y013*, 2011.
- [5] Anonim, Enerji Raporu 2013, Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi, s: 295, 2014
- [6] Kum, H., “Yenilenebilir Enerji Kaynakları: Dünya Piyasalarındaki Son Gelişmeler Ve Politikalar” *Erciyes Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi*, 33, 207-223, 2009.
- [7] Anonim, “Otobiodizel'e İlişkin Teknik Düzenleme Tebliği: Otobiodizel'in Üretimi, Yurtdışı ve Yurtiçi Kaynaklardan Temini ve Piyasaya Arzına İlişkin Teknik Düzenleme Tebliği (Seri No: 2)”, T.C. Enerji Piyasası Düzenleme Kurumu Web Sitesi: <http://www3.epdk.org.tr/index.php/petrol-piyasas/mevzuat/14-icerik/petrol-icerik/798-petrol-piyasasi-benzin-turleri-teknik-duzenleme-tebligleri-uid-152>
- [8] Taşkaya Top, B., Uçum, İ., “ Türkiye’de Bitkisel Yağ Açığı” *TEPGE Bakış*, 14/2: 1-8, 2012.
- [9] Ögüt, H., “ Enerji Güvenliğinin Sağlanmasında Biyoyakıtların Rolü” *Elektrik Mühendisleri Odası, İç Anadolu Enerji Forumu*, Nevşehir, 2007.
- [10] Çağatay, S., Kıymaz, T., Koç, A., Bölük, G., Bilgin, D., “ Dünya ve Türkiye Biyo-enerji Piyasalarındaki Gelişmelerin ve Potansiyel Değişikliklerin Türk Tarım ve Hayvancılık Sektörleri Üzerindeki Etkilerinin Modellenmesi ve Türkiye için Biyo-enerji Politika Alternatiflerinin Oluşturulması” *TEPGE*, Yayın No: 204. Ankara, 2012.
- [11] Reşitoğlu, İ. A., “ Atık Yağlardan Üretilmiş Biyodizelin Dizel Motor Performans ve Emisyonuna Etkisinin Deneysel Olarak Araştırılması” *Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Eğitimi Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi*, Mersin, 2010.
- [12] Fore, S. R., Lazarus, W., Porter, P., Jordan, N., “ Economics of small-scale on-farm use of canola and soybean for biodiesel and straight vegetable oil biofuels” *Biomass and Bioenergy*, 35, 193-202, 2011.
- [13] Alptekin, E., Çanakçı, M., “Biyodizel ve Türkiye’deki Durumu” *Mühendis ve Makina*, 47:561, 57-64, 2006.
- [14] Güven, Ö., Aktaş, T., Kılıç, E., “Türkiye Koşullarında Üretilen Biyodizelin Bazı Özelliklerinin Standartlara Uygunluğunun ve Yakıt Püskürtme Miktarı Üzerine Etkilerinin Belirlenmesi” *Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi*, 7:2, 167-177, 2010.
- [15] Azcan, N., Yılmaz, Ö., “Yemeklik Atık Yağın Mikrodalga Destekli Transesterifikasyonu ile Biyodizel Eldesi ve Moleküler Distilasyonla Saflaştırılması” *Tübitak Proje No: 110M011*, 2011.
- [16] Haagenson, D., M., Wiesenborn, D. P., “ Impact of the North Dakota Growing Location on Canola Biodiesel Quality” *Journal of American Oil Chemists Society*, 88, 1439-1445, 2011.
- [17] Demirbaş, A., “ Progress and recent trends in biodiesel fuels” *Energy Conversion and Management*, 50:14-34, 2009.

- [18] Ana, I., Carrapiso, A. I., García, C., “ Development in Lipid Analysis: Some New Extraction Techniques and *in situ* Transesterification” *Lipids*, 35:11, 1167-1177, 2000.
- [19] Georgogianni, K.G., Kontominas, M.G., Pomonisa, P.J. , Avlonitisb, D., Gergisc, V., “ Conventional And *In Situ* Transesterification Of Sunflower Seed Oil For The Production Of Biodiesel” *Fuel Processing Technology*, 89, 503-509, 2008.
- [20] Abo El-Enin, S.A., Attia, N.K., El-Ibiari, N.N., El-Diwani, G.I., El-Khatib, K.M., “ In-situ transesterification of rapeseed and cost indicators for biodiesel production” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 18, 471–477, 2013.
- [21] Boz, N., İlgen, O., Yıldız, M., Kibar, M. E., Kara, M., Sunal, O., “ Atık Yemeklik Yağların ve Bitkisel Yağların Transesterifikasyon Reaksiyonu için Uygun Katalizör Tasarımı ve Kinetik Çalışmalar” *Tübitak Proje No:106M041*, 2008.
- [22] Anonim, “ Türkiye’de Biyodizel” *Alternatif Enerji ve Biyodizel Üreticileri İşbirliği Web Sitesi: [http://www.albiyobir.org.tr/trde\\_b.htm](http://www.albiyobir.org.tr/trde_b.htm)* (Erişim: 18.02.2013), 2013
- [23] Anonim, Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı Web Sitesi: <http://www.tarim.gov.tr/sgb/Belgeler/SagMenuVeriler/BUGEM.pdf> (Erişim: 16.11.2015), 2015.
- [24] Onurlubaş, H. E., Kızılaslan, H., “ Türkiye’de Bitkisel Yağ Sanayindeki Gelişmeler ve Geleceğe Yönelik Beklentiler” *TEAE Yayınları*, No: 157. Ankara, 2007.
- [25] Anonim, “Bitkisel Atık Yağların Kontrolü Yönetmeliği” *Resmi Gazete*, Tarihi ve Sayısı: 06/006/2015; 29378, 2015.
- [26] Kayahan, M, “ Yağlı Tohumlardan Ham Yağ Üretim Teknolojisi” *TMMOB Gıda Mühendisleri Odası Kitaplar Serisi:7*. Ankara, 2004.
- [27] Tosun, M., “ Bitkisel Sıvı Yağlar Sektör Araştırması GA/03-1-2” *Türkiye Kalkınma Bankası A.Ş. Genel Araştırmalar, Araştırma Müdürlüğü*, Ankara, 2003.
- [28] Nas, S., Gökalp, H.Y., Ünsal, M., “ Bitkisel Yağ Teknolojisi” *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Ders Kitapları*, Yayın No: 005. Denizli, 2001.
- [29] Başoğlu, F, “ Yemeklik Yağ Teknolojileri” *Nobel Yayın*, No: 956. Ankara, 2006.
- [30] Przybylski, R., Mag, T., Eskin, N.A.M., McDonald, B.E, “ Edible Oil and Fat Products: Edible Oils: Canola Oil” *Bailey’s Industrial Oil and Fat Products*, Sixth Edition, John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [31] Sobutay, T., “ Kanola Sektör Araştırması” *İstanbul Ticaret Odası, Dış Ticaret Şubesi, Araştırma Servis.*, İstanbul, 2004.
- [32] Dernekbaşı, S., Karayücel, I., “ Balık Yemlerinde Kanola Yağının Kullanımı” *Journal of Fisheries Sciences*, 4, 469-479, 2010.
- [33] Kulkarni, M. G., Dalai, A. K., Bakhshi, N. N, “ Utilization of green seed canola oil for biodiesel production” *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 81:1886–1893, 2006.
- [34] Lee, S. B., Han, K. H., Lee, J. D., Hong, I. K., “ Optimum process and energy density analysis of canola oil biodiesel synthesis” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 16, 1006–1010, 2010.

- [35] Yavuz, H., Aksoy, F., Bayrakçeken, H., Baydır, S. A., “ Değişik Bitkisel Yağ Metil Esterlerinin Üretilmesi, Fiziksel ve Kimyasal Özelliklerinin Karşılaştırılması” *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 2: 23-30, 2008.
- [36] Salinas, D., Guerrero, S., Araya, P., “ Transesterification of canola oil on potassium-supported TiO<sub>2</sub> catalysts” *Catalysis Communications*, 11,773–777, 2010.
- [37] Li, E., Xu, Z. P., Rudolph, P., “ MgCoAl-LDH derived heterogeneous catalysts for the ethanol transesterification of canola oil to biodiesel” *Applied Catalysis B: Environmental*, 88, 42–49, 2009.
- [38] Jang, M. G., Kimb, D. K., Parkb, S. C., Lee, J. S., Kim, S. W., “ Biodiesel production from crude canola oil by two-step enzymatic processes” *Renewable Energy*, 42, 99-104, 2012.
- [39] Dizge, N., Keskinler, B., “ Enzymatic production of biodiesel from canola oil using immobilized lipase” *Biomass and Bioenergy*, 32, 1274-1278, 2008.
- [40] Akbin, M., Gurkaya, B., Uyar, B., İlgen, O., Kapucu, N., “ Production of biodiesel catalyzed by immobilized *Thermomyces lanuginose* lipase from canola oil: process optimization using response surface methodology” *New Biotechnology*, 29, p: 38, 2012.
- [41] Marinkovic, S. S., Tomasevic. A., “ Transesterification of sunflower oil *in situ*” *Fuel*, Vol. 77: 12, 1389-1391, 1998.
- [42] Haagenson, D., M., Brudvik, R. L., Lin, H., Wiesenborn, D. P., “ Implementing an *In Situ* Alkaline Transesterification Method for Canola Biodiesel Quality Screening” *Journal of American Oil Chemists Society*, 87, 1351-1358, 2010.
- [43] Haas, M. J., Scott, K. M., Marmer, W. N., Foglia, T. A., “ *In situ* Alkaline Transesterification: An Effective Method for the Production of Fatty Acid Esters from Vegetable Oils” *Journal of American Oil Chemists Society*, 81:1, 83-89, 2004.
- [44] Harrington, K.J., Catherine, D.V., “ A comparison of conventional and *in situ* methods of transesterification of seed oil from a series of sunflower cultivars” *JAOCs* 62,1009–1013,1985.