

Ham Pirina Yağından Biyodizel Üretiminde Alkol Olarak Fuzel Yağı Kullanımı

Salih ÖZER^a

^aMuş Alparslan Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü, MUŞ 49100 TÜRKİYE

MAKALE BİLGİSİ

Alınma: 02.05.2018
Kabul: 06.08.2018

Anahtar Kelimeler:

Pirina yağı, Fuzel yağı, Biyodizel üretimi

***Sorumlu Yazar:**

e-posta:
sallih@hotmail.com

ÖZET

Pirina yağı, Türkiye’de ve dünyada zeytinden zeytinyağı üretimi sonrasında elde edilen atık yağ niteliğinde kıymet gören bir yan üründür. Fuzel yağı, şeker pancarından şeker üretimi sırasında arta kalan melasdan alkol üretimi esnasında ortaya çıkan atık alkol karışımıdır. Biyodizel, yağ asitlerinin alkol ve bir katalizör yardımı ile motorlar için uygun hale getirildiği bitkisel kaynaklı yakıttır. Bu çalışma ise Türkiye’de var olan iki atık kullanılarak biyodizel üretilmesi amaçlanmıştır. Biyodizel üretiminde transesterifikasyon yöntemi kullanılmıştır. Fuzel yağının içerisindeki suyun uzaklaştırılması damıtma yöntemi kullanılmıştır. Damıtılmış fuzel yağı biyodizel üretim tepkimesinde alkol olarak kullanılmıştır. Pirina yağı yüksek serbest yağ asidi (SYA) içerdiği için iki aşamalı bir biyodizel üretim yöntemi tercih edilmiştir. İlk aşamada; pirina yağının SYA miktarının düşürülmesi için, pirina yağı kütlege değişik oranlarda sülfürik asit (H₂SO₄) ile farklı sıcaklıklarda ve farklı sürelerde tepkime maruz bırakılmıştır. Daha sonra kütlege farklı oranlarda sodyum hidroksit (NaOH) katalizörü kullanılarak pirina yağının biyodizele dönüşümü sağlanmış ve biyodizel dönüşüm verimi incelenmiştir. Yapılan çalışma sonucunda 65 °C sıcaklıkta 10:1 mol fuzel yağı/pirina yağı oranında % 1 NaOH katalizörü ile biyodizel dönüşüm veriminin % 78 olduğu tespit edilmiştir.

DOI: <https://dx.doi.org/10.30855/gmbd.2018.04.02.008>

Use Of Fusel Oil As Alcohol In The Production Of Biodiesel From Raw Crude Oil

ARTICLE INFO

Received: 02.05.2018
Accepted: 06.08.2018

Keywords:

Pomace oil, Fusel oil, Biodiesel production

***Corresponding**

Authors

e-mail:
sallih@hotmail.com

ABSTRACT

Pomace oil is a valuable byproduct as waste oil that obtained from olive oil after the production of olive oil, in Turkey. Fusel oil is a waste alcohol mixture that occurs during the proction of molassess left over during the production of sugar from sugar beet. Biodiesel is plant-derived fuel, obtained from fatty acids that is adapted for engines with the help of alcohol and catalyst. The objective of this study was to investigate the producibility of bio-diesel using two waste exist in Turkey. In this study, transesterification method is used for production of bio-diesel. The water inside of fusel oil was removed by distillation and used as alcohol stuff in biodiesel production. As pomace oil contains a high free fatty acid (FFA), a two-stage biodiesel production method is determined. First, to reduce the amount of FFA inside of pomace oil, in various proportions it is exposed to sulfuric acid treatment at different temperatures and reaction for different durations. Pomace oil with reduced amount of FFA, then, biodiesel conversion efficiency was investigated using sodium hydroxide (NaOH) catalyst in different ratios by weight. As a result of the study, at 65 °C, at rate of 10:1 mol fusel oil/pomace oil, with % 1 NaOH catalyst, % 78 biodiesel conversion efficiency was discovered.

DOI: <https://dx.doi.org/10.30855/gmbd.2018.04.02.008>

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Günümüzdeki modern dizel motorunun mucidi kabul edilen Rudolf Diesel, icat ettiği ilk motorunu yer fıstığı yağı ile çalıştırmıştır. Dünyada içten yanmalı motorlarda ilk biyolojik kökenli yakıtın uygulanması olarak kabul edilen o günden, günümüze kadar biyolojik kökenli yakıt üretim teknolojilerindeki gelişmeler hız kazanmıştır. Teknolojik gelişmeler dünya üzerinde üretilen bitkilerden enerji üretimine imkân sağlamıştır. Böylelikle yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı hızla artmıştır. Artan nüfus ile birlikte insanlık daha fazla elektrik enerjisine ihtiyaç duymuştur. Elektrik enerjisi ihtiyacına çözüm olarak kullanılmaya başlanan hidroelektrik santralleri, rüzgâr türbinleri gibi yenilenebilir kaynaklar yenilenebilir enerjinin temellerini oluşturmuştur. Daha sonraları gelişen teknoloji ile yenilenebilir enerji çeşitleri farklı alanlarda da kullanılmaya başlanmıştır. Bu alanların başında motorlu taşıtların yakıtlarının üretimi gelmektedir. Dünya üzerinde motorlu taşıtlar ulaşımında önemli bir yer tutmaktadır. Her geçen gün artan nüfus piyasaya yeni motorlu taşıtların sürülmesine de neden olmaktadır. Artan taşıt sayısı ise beraberinde iki konuyu ön plana çıkarmaktadır. Dünyada bir çok ülke yerli ve yenilebilir enerji kaynakları ile enerji ihtiyacının tamamını sağlamaya çalışmaktadır. Özellikle çevreye duyarlı enerji kaynakları ile ilgili çalışmalar her geçen gün artış göstermektedir. Öyle ki, emisyon değerlerine getirilen sınırlandırılmalarından dolayı bir çok firma yüksek emisyon yapan taşıtların üretimini durdurma kararı almaktadır. Çünkü yüksek emisyonlar çevre kirliliğine neden olmakta diğer açıdan da ülkelere getirdiği ekonomik külfetlerle dışa bağımlı hale getirmektedir. Birçok dünya ülkesi motorlu taşıtlarda kullanılan yakıtın hammaddesini diğer ülkelere satın almak zorundadır.

Ülkeler motorlu taşıt yakıtlarını milli ve yerli kaynaklarla üretmek için birçok araştırma yapmaktadır. Bu çözümlerin en başında motorlu taşıtlarda kullanılan biyokütle yakıtlarının üretimi ve kullanımı gelmektedir. Biyokütle yakıtlarının başında ise bitkisel yağlar ilk sıralarda yer almaktadır. Günümüzde birçok ülkede bitkisel yağların motorlu taşıtlarda yakıt olarak kullanılması amaçlı tarımı yapılmaktadır. Enerji bitkisi olarak adlandırılan bu bitkilerin en başta gelenleri kanola (kolza), aspir ve ayçiçeğidir. Yetiştirilen bitkisel ürünlerin yağları çıkartılarak direk yada işleme tabi tutularak içten yanmalı motorlarda kullanılabilir. Bunun için yağların bazı işlemler görmesi gereklidir. Bitkisel yağların kullanımında ise en temel problem ise

gliserin ve yağın akışkanlığıdır. Bitkisel yağların yaklaşık % 20'si gliserindir, gliserin yağa yapışkan bir özellik katarak yağın kalınlaşmasına neden olmaktadır [1-3]. Bitkisel yağların dizel motorlarda direk kullanımı; silindir içerisinde kurum ve is birikimine ayrıca segmanlar arasında sakızlaşmaya neden olmaktadır. Bu nedenle yağların direk kullanımı yerine bitkisel yağların bazı işlemler görmesi gereklidir. Bu işlemlerden en çok kullanılanı yağların bir alkol ve katalizör kullanılarak bünyesinden gliserinin uzaklaştırılmasıdır. Dünyada alkol ve katalizör yardımı ile yağların kimyasal reaksiyona sokularak biyodizel üretilmesine transesterifikasyon yöntemi adı verilmektedir. Bu yöntem ticari biyodizel üretiminde en çok tercih edilen üretim metodudur. Biyodizel üretiminde alkol olarak etanol veya metanol tercih edilmektedir [4, 5]. Biyodizel yerli imkanlarla üretilebildiği için özellikle ülkelerin dışa bağımlılığına çözüm olabilecek niteliktedir. Ülkemizde de 2018 yılından itibaren motorinin içerisine % 0,5 oranında biyodizel ilavesi zorunlu hale getirilmiştir [6].

Aktaş [7] yaptıkları çalışmada atık zeytin küspesinden biyodizel üretimini incelemişlerdir. Yüksek serbest yağ asidi (SYA) içeren ham pirina yağından iki aşamalı biyodizel üretiminin gerçekleştiğini bildirmişlerdir. Çaynak [8] nötr pirina yağından elde ettikleri biyodizelin içerisine mangan ilavesi ile yakıt özelliklerini değiştirmeyi hedeflemişlerdir. Pirina yağından biyodizel üretimine etki eden parametreleri incelemişler en verimli transesterifikasyon dönüşümünün hacimce % 30 alkol/yağ oranında 60 oC'de ve 60 dakikada gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Yücel [9] yaptığı çalışmada pirina yağından lipaz enzimlerini kullanarak biyodizel üretmeye çalışmıştır. Yaptığı çalışmada en ideal dönüşümün 25 oC ve 24 saatlik bir tepkime sonrasında % 93 oranında verimle üretildiğini belirtmiştir. Ramadhas [10] yaptıkları çalışmada kauçuk tohumlarından transesterifikasyon yöntemini kullanarak biyodizel üretmişlerdir. Yüksek serbest yağ asidi (SYA) içeren kauçuk yağlarının biyodizel dönüşümünü iki aşamalı asidik katalizör kullanarak elde etmişlerdir. Kauçuk tohumundan elde edilen yağın dönüşümünde en ideal alkol oranı olarak 6:1 (alkol/yağ) olarak ve ideal sıcaklığı 55 oC olarak belirlemişlerdir. Çanakçı [4] yüksek SYA içeren yağların biyodizele dönüştürülmesini incelemiştir. Yüksek SYA içeren yağların ön iyileştirmeden geçirilmesi gerektiğini bildirmiştir. Yüksek SYA içeren yağlarda öncelikle SYA oranının düşürülmesi sağlamıştır. İyileştirme sonucunda % 2'ye gelen SYA miktarından sonra potasyum hidroksit (KOH) ve

sodyum hidroksit (NaOH) katalizörleri yardımı ile transesterifikasyon tepkimesini gerçekleştirmiştir. Böylelikle yüksek SYA sahip yağlardan yüksek verimlerde biyodizel üretmeyi başarmıştır. Çanakçı [11] yaptıkları çalışmada yüksek SYA içeren yağların transesterifikasyon yöntemi ile dönüşümü için büyük çaplı bir üretim tesisinin yapımı üzerine çalışmışlardır. Yaptıkları çalışmada yüksek SYA içeren yağların üç aşamalı bir biyodizel üretim yöntemi ile üretilebildiğini bildirmişlerdir. Bojan [12] yaptıkları çalışmada yüksek SYA'na sahip *Jatropha Curcus* bitkisinin yağını transesterifikasyon yöntemi ile biyodizele dönüştürmeyi hedeflemişlerdir. Yaptıkları çalışmada yüksek SYA sahip yağın biyodizele dönüştürülmesinde iki kademeli bir yöntem izlemişlerdir. Asit miktarını düşürmek için yaptıkları asit katalizörlü tepkime netice vermiş ve yağın asit miktarı % 2'nin altına düştükten sonra KOH ile tekrar tepkimeye sokarak biyodizel üretimini gerçekleştirmişlerdir. İcingür [13] fuzel yağının buji ateşlemeli bir motorda kullanımının emisyonlara ve performansa etkilerini incelemişlerdir. Güvenç [14] fuzel yağının damıtılmasıyla, değerli alkollerin geri kazanımı ve bu değerli alkollerden biri olan i-amil alkolden, ekonomik değere sahip izoamil asetat üretimini gerçekleştirmişlerdir. Fuzel yağının, iki kez damıtılmasıyla %99.74 saflıkta i-amil alkol elde etmişler, çözücüsüz ortamda, lipaz katalizörlüğünde, 24 saat sonunda % 82 dönüşümle, 380g/L izoamil asetat derişimine ulaşmışlardır. Güvenç [15] diğer çalışmalarında, alkol fabrikalarının yan ürünü olan fuzel yağının damıtılmasıyla elde edilen i-amil alkolden, kuvvetli muz kokusu veren izoamil asetatı, Novozym 435 biyokatalizörlüğünde çözücüsüz ortamda üretmişlerdir. Bu çalışmada, üretimin optimizasyonu Cevap Yüzey Yöntemi (Response Surface Methodology, RSM) ile gerçekleştirilmiş, optimum koşullar, 0.8 asedik asit/alkol mol oranı, % 12 (kütlece) enzim/(substrat karışımı) oranı, 30 oC ve 8 saat tepkime süresi olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda ulaşılan maksimum ester derişimi 4.4 mmol ester/ g girdiler karışımıdır. Patil [16] fuzel yağının kullanım potansiyeli ile ilgili yaptıkları araştırmada, fuzel yağının bileşimi ve miktarının, fermentasyonla alkol üretiminde kullanılan karbon kaynağının türü ve üretim koşullarına bağlı olarak farklılık gösterdiğini belirtmişlerdir. Fuzel yağı, değerli alkoller içeren ve endüstriyel olarak değerlendirilebilecek önemli bir atıktır. Fuzel yağının ana bileşeni olan i-amil alkolün hacimce % 41-85 aralığında değiştiğini ve fuzel yağının, damıtılmasıyla, endüstriyel öneme sahip birçok alkolün sanayide kullanılabileceğini belirtmişlerdir.

Bu çalışmada pirina yağının biyodizele dönüştürülmesinde ilk defa fuzel yağından elde edilen alkolün kullanılabilirliğinin araştırılması amaçlanmıştır.

1.1. Pirina Yağının Özellikleri (*Characteristics Of Pomace Oil*)

Zeytin ticari ve endüstriyel bir üründür. Bu özelliği nedeniyle zeytin dünyada ve ülkemizde önemli bir yere sahiptir. Yan sanayi dalları ile büyük bir sektör olan zeytinin hemen hemen tümünden yararlanılmaktadır. Zeytin, yağ üretimi ve yemeklik olmak üzere iki grupta incelenmektedir. Yağlık olarak üretilen zeytinler zeytinyağı fabrikalarında işlem görmektedir.

Pirina, teknik tanımı ile zeytinyağı fabrikalarında zeytinlerin sıkılmasından sonra arta kalan zeytin küspesidir. Bu ilk küspe içerisinde yağ içerdiği için yağlı pirina ismi ile anılmaktadır. Pirinadan organik çözücülerle ekstraksiyon sonucu elde edilen yağa ise ham pirina yağı denilmektedir. Bu yağın elde edilmesiyle ilgili fabrikaların çalışma şekilleri, kapasiteleri ve faaliyet sonuçlarının tümüne ise pirina yağı sanayisi denilmektedir [17]. Pirina yağı ülkemizde ve dünyada zeytinyağı üretimi sırasında üretim yönteminin kendi doğasından kaynaklanan sebeplerle ortaya çıkan atık bir yağdır. Türkiye'de üretilen ham pirina yağı, hammadde ve teknolojiye kaynaklanan nedenlerle yemeklik kalitede çıkartılmamaktadır [18]. Pirina yağı üretim miktarı, zeytinyağı eldesinden sonra elde edilen ikincil bir yağ olduğu için, zeytinyağı üretimi ile doğrudan ilişkilidir. Ham pirina yağından yemeklik yağ elde edilmesi işlemi kimyasal bazı döngülerin sonucudur. Bu tür yağların ülkemizin damak tadına uzak olması ve maliyetlerinin neredeyse normal zeytinyağı ile aynı olması tercih edilmesini engellemektedir. Bu nedenle ülkemizde yemeklik yağ olarak kullanılmamaktadır. Ham pirina yağından yemeklik yağ elde edilememesinin bir diğer sebebi de yağlı pirinaları işleyen fabrikaların azlığı, işleme kapasitelerinin az olması ve teknolojik alt yapı yetersizliğidir.

1.2. Fuzel Yağının Özellikleri (*Characteristics Of Fusel Oil*)

Fuzel yağı şeker fabrikalarında atık olarak sınıflandırılmış bir alkol karışımıdır. Fuzel yağı, yağ olarak isimlendirilmesine rağmen alkollerden oluşan bir karışımdır. Fuzel yağının bileşimi ve miktarı şeker üretim metoduna ve hammaddenin şeker içeriğine göre değişiklik göstermektedir. Şeker üretimi sonrasında kalan melas iyi bir alkol kaynağıdır. Türkiye'de şeker fabrikalarının hemen yanına kurulan alkol fabrikaları şeker melasından alkol üretimi yapmaktadır. Bu fabrikalarda şeker melasından alkol

üretimi sırasında arta kalan alkol karışımına fuzel yağı ismi verilmektedir. Üretim miktarı çok değişken olsa da her 1000 litre alkol üretimi sırasında genel olarak, 1-11 litre fuzel yağı yan ürün olarak elde edilmektedir. Fuzel yağının genel olarak içeriğini oluşturan alkoller Tablo 1’de verilmektedir [13-16].

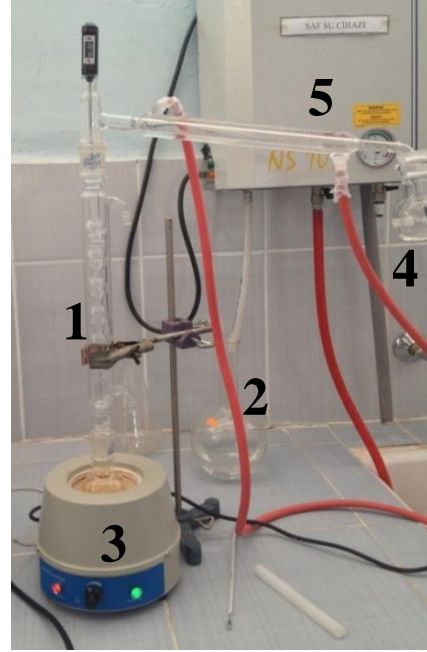
Tablo 1. Fuzel yağının oluşturan alkoller ve özellikleri (Fusel oil alcohols and features constituting) [13-16].

Bileşen	i-amil	n-bütül	i-bütül	n-propil	Etanol	su
Kimyasal Formül	C ₅ H ₁₂ O	C ₄ H ₁₀ O	C ₄ H ₁₀ O	C ₃ H ₈ O	C ₂ H ₆ O	H ₂ O
Molekül Ağırlığı (g/mol)	88,148	74,122	74,122	60,09	46,07	18
Kaynama Noktası (°C)	131,1	117,73	108	97,1	78,4	100
Yoğunluk (gr/cm ³)	810,4	802	809,8	803,4	789	1000
Hacimsel İçerik (%)	69,93	0,736	16,66	0,738	9,58	10,3
Kütle İçerik (%)	61,52	0,708	15,78	0,704	8,98	12,23

2. MATERYAL VE METOT (MATERIAL AND METHODS)

2.1. Fuzel Yağından Suyun Uzaklaştırılması (Removing Water From Fusel Oil)

Yapılan çalışmalar ve analizler fuzel yağının su tutma kapasitesinin yüksek olduğunu ve bünyesinde yüksek oranda su bulundurabildiğini göstermektedir [13-16]. Biyodizel üretimini etkileyen önemli bir etken de tepkimeun gerçekleştiği ortamdaki su oranıdır [4]. Bu nedenle fuzel yağı biyodizel üretimi tepkimeunda direk olarak kullanılamaz. Fuzel yağının alkol olarak biyodizel üretiminde kullanılabilmesi için suyun fuzel yağının bünyesinden uzaklaştırılması gereklidir. Birbirinden farklı sıvıların ayrıştırılması sonucu oluşan karışımların ayrıştırılması mümkündür. Damıtma işlemi bu tür sıvıların ayrıştırılması işleminde kullanılan önemli bir yöntemdir. Bilindiği gibi her sıvının bir kaynama ve yoğunlaşma noktası vardır. Damıtma işleminde bu farklılıklardan yararlanılmaktadır. Isıtılan sıvı kaynama sıcaklığına geldiğinde kaynama başlar ve buharlaşır, buharlaşan sıvı yoğunlaştırılarak bir kaptan toplanır. Basit bir işlem olmasına rağmen saflık derecesinin artırılması için işlemin bazen tekrarlanması gerekebilir. Fuzel yağının damıtılmasında kullanılan düzenek Şekil 1’de verilmektedir.



1. Dijital Termometre 2. Vigreux Kolonu 3. Ayarlı Isıtıcı 4. Toplama Kabı 5. Yoğunlaştırma Borusu

Şekil 1. Vigreux Kolonlu Ayrımsal Damıtma Test Düzenegi (Vigreux Fractional Distillation Column Testing Apparatus).

Bu çalışmada fuzel yağının damıtılması işlemi sadece fuzel yağının bünyesinde bulunan suyun uzaklaştırılması amacı ile yapılmıştır. Bu işlem sırasında Tablo 1’de verilen kaynama sıcaklığı değerleri göz önüne alınmıştır.

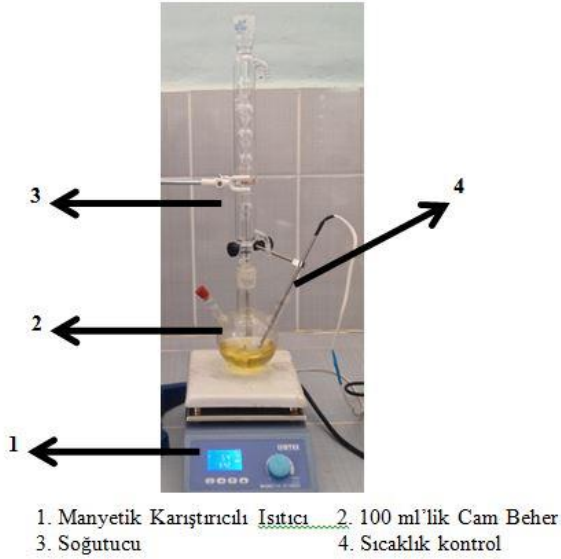
2.2. Biyodizel Üretimi (Biodiesel Production)

Deneylerde değişik kademeli manyetik karıştırıcı ısıtıcı, civalı termometre, geri soğutucu, değişik hacimlerde cam beherler, ayırma hunisi ve güvenlik önlemleri için eldiven ile maske kullanılmıştır. Biyodizel üretimi için % 98 saflık oranında sülfürik asit (H₂SO₄), % 98 saflık oranında etanol (C₂H₅OH) ve % 98 saflık oranında sodyum hidroksit (NaOH) kullanılmıştır. Titrasyon deneyleri için % 99 saflık oranında Toluen (C₆H₅CH₃), % 98 saflık oranında izopropil alkol (CH₃H₈O), % 98 saflık oranında etanol (C₂H₅OH), saflık oranı % 99,8 oranında fenolfetalin (C₂₀H₁₄O₄) kullanılmıştır.

Titrasyon yöntemi ile oda sıcaklığında 22 mg KOH/gr bulunan SYA miktarı ham pirina yağının yaklaşık % 11 oranında serbest yağ asidi içeriğine sahip olduğunu göstermektedir [11]. Yapılan çalışmalar % 2 üzerinde SYA’ine sahip yağların normal yollardan biyodizele dönüştürülmesinde bazı sorunların ortaya çıktığını göstermektedir. En önemli

sorunların başında sabunlaşma görülmektedir. Yüksek sabunlaşma oranı biyodizelin dönüşüm kalitesini düşürmekte ve motorda kullanımını zorlaştırmaktadır. Ayrıca biyodizelin saflaştırılması sırasında daha çok su ile yıkanması gibi ilave işlemlere de neden olmaktadır. Bu nedenle öncelikle yağın SYA miktarının 1 mg KOH/gr ve altına düşürülmesi gerekmektedir [1-4].

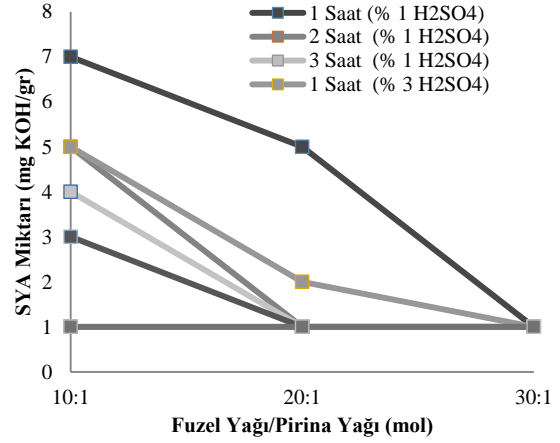
Bu nedenle yüksek SYA içeren yağların yağ asitlerinin düşürülmesi için iki aşamalı bir üretim yöntemi benimsenmektedir. İlk aşamada bir asit ile tepkimeye sokulan yağın SYA miktarı düşürülmekte ve sonrasında asıl tepkime için biyodizel üretimine geçilmektedir.



Şekil 2. Biyodizel Üretim Düzenegi (Biodiesel Production Mechanism).

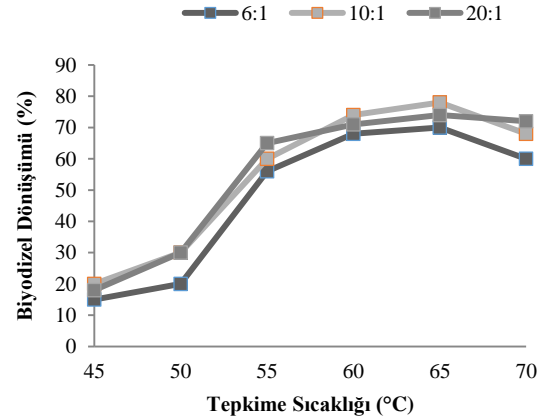
3. BULGULAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

Yapılan çalışmalar yağların SYA miktarlarının iyileştirilmesinde asit katalizörlü tepkimelerin etkili olduğunu göstermektedir. Bu nedenle pirina yağı Şekil 2'de gösterilen bir deney düzeneginde 10:1, 20:1 ve 30:1 mol oranında (fuzel/pirina yağı) ve kütlece % 1, % 3, % 5 oranında H₂SO₄ ile 65, °C (± 1 °C) sıcaklıkta 1 saat, 2 saat ve 3 saat tepkimeye sokulmuş ve yarım saat dinlendirilerek SYA miktarları tekrar ölçülmüştür. Elde edilen veriler aşağıda grafikler halinde sunulmaktadır.



Şekil 3. 65 °C sıcaklıkta kütlece değişik oranlarda sülfürik asit ile tepkimeye giren ham pirina yağının SYA miktarının değişimi. (The exchange of the amount of FFA of crude pomace oil that reacts with sulfuric acid in different rates of mass at 65 °C temperature)

Şekil 3'de de görüldüğü gibi SYA miktarının iyileştirilmesi işleminde tepkime süresi, fuzel yağı/pirina yağı mol oranı ve kütlece tepkimeye ilave edilen sülfürik asit miktarı önemli bir parametredir. SYA miktarındaki en iyi iyileşme kütlece % 3 H₂SO₄ 2 saat sonunda elde edilmiştir. Yapılan çalışmanın sonucu [1-4, 7] ile benzerlik göstermektedir.

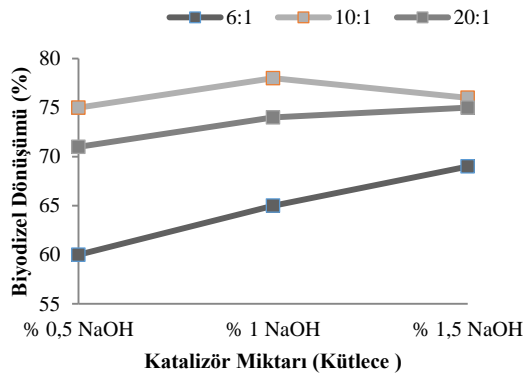


Şekil 4. Değişik Tepkime Sıcaklıklarında ve Değişik Fuzel Yağı/Pirina Yağı (mol) Oranlarının Biyodizel Dönüşümüne Etkisi (Tepkime Süresi 2 Saat, NaOH Miktarı Kütlece % 1). (The effect of different rates of fusel/pomace oil on biodiesel conversion at different temperatures. (2 hours reaction of NaOH % 1 by mass))

Şekil 4'de ifade edilen biyodizel dönüşüm verimi formül 1 ile bulunmaktadır. Burada tepkimeye giren pirina yağından, üretilen biyodizel miktarı belirlenmekte ve formül 1 ile % verim hesaplanmaktadır

$$\text{Verim} = \frac{\text{Üretilen Biyodizel}}{\text{Reaksiyona Giren Ham Pirina Yağı}} * 100 \quad (1)$$

Ham pirina yağının fuzel yağı ile esterleştirilmesi sırasında tepkime sıcaklığının ve tepkimedeki fuzel yağının biyodizel dönüşümüne etkisi Şekil 4’de verilmektedir. Şekil 4’de de görüldüğü gibi düşük sıcaklıklarda biyodizel dönüşümü gerçekleşmesine rağmen istenilen düzeyde değildir. Sıcaklığın artması ile birlikte biyodizel dönüşümünde artış görülmektedir. Sıcaklığın 65 °C’nin üzerine çıkması ile birlikte biyodizel dönüşümünde ise düşüş görülmektedir. 70 °C sıcaklıkta 20:1 mol oranında biyodizel dönüşümünde bir miktar artış görülüyor olsa da en iyi dönüşüm oranı % 78 ile 65 °C sıcaklıkta 10:1 fuzel yağı/pirina yağı (mol) oranı ile elde edilmiştir. Literatürdeki yüksek asitli yağların biyodizele dönüştürülmesini inceleyen çalışmalar ile benzer sonuçlar [7-12, 19-27] elde edilmiştir.



Şekil 5. Küttelece Katalizör Miktarının ve Fuzel Yağı/Pirina Yağı (mol) Miktarının Biyodizel Dönüşümüne Etkisi (65 °C Sıcaklık ve 2 saat tepkime süresi) (*The effect of the amount of catalyst by mass and fusel oil/pomace oil on biodiesel conversion (65 °C temperature and 2 hours reaction)*).

SYA miktarı iyileştirilen pirina yağından biyodizel üretim aşamasına geçilmiştir. Biyodizel üretimi ile ilgili yapılan çalışmalar tepkime verimine etki eden bir başka parametrenin de küttelece ilave edilen NaOH olduğunu göstermektedir [10-11, 21, 23]. Şekil 5’de 65 °C sıcaklıkta küttelece değişik oranlarda NaOH tepkimeun biyodizel dönüşümüne etkisi verilmektedir. Şekil 5’de de görüldüğü gibi % 1 NaOH ile 10:1 fuzel yağı/pirina yağı oranlarında 2 saat sonunda en ideal biyodizel dönüşümü elde edilmiştir. Elde edilen biyodizel dönüşümü formül 1 ile hesaplanarak % 78 bulunmuştur. 2 saatlik tepkime sonrasında biyodizel karışımı ayırma hunisine alınmış ve 24 saat dinlendirilmiştir. 24 saat sonrasında dibe

çöken gliserin alınarak biyodizelin yıkanması aşamasına geçilmiştir.

Ayırma hunisinden bir kaba alınan biyodizel üzerine her defasında hacminin üçte biri kadar 55 °C sıcaklıkta saf su ilave edilmiş ve ayırma hunisinde dinlendirilerek asitlik derecesi ölçülmüştür. Asitlik derecesi el ph metresi ile ölçülmüştür. Yıkama işlemi biyodizelin nötr olduğu duruma kadar devam etmiştir. Kurutmak işlemi için başka bir kaba alınan biyodizel manyetik karıştırıcı bir ısıtıcıda 110 °C sıcaklıkta 15 dakika ısıtılarak içerisindeki nemin ve suyun uzaklaştırılması sağlanmıştır. Üretim sırasında ya da depolanma sırasında yakıtın içerisine kaçabilecek küçük partiküllerin varlığı düşünülerek depolama öncesinde 3 mikrona kadar temizlik sağlayan bir yakıt filtresinde geçirilerek yakıtın depolanması sağlanmıştır.

Elde edilen yakıtın kimyasal ve fiziksel özellikleri TÜBİTAK-MAM Enerji Enstitüsü tarafından tespit edilmiştir. Yakıt özellikleri Tablo 2’de verilmiştir. Ayrıca Tablo 2’de ham pirina yağı biyodizeli “HPYB” kısaltması ile verilmektedir.

Tablo 2. Ham Pirina Yağı Biyodizelinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri (*The physical and chemical properties of pomace oil biodiesel*).

Özellik	Birimi	HPYB	Analiz Metodu
Yoğunluk	kg/m ³	886,1	EN ISO 12185
Kinematik Viskozite (40 °C)	mm ² /s	6,208	EN ISO 3104
Parlama Noktası	°C	172,5	EN ISO 3679
Soğuk Filtre Tıkama Noktası	°C	-4	EN 116
Asit Sayısı	mg KOH/g	0,13	EN 14106
İyot Sayısı	g iyot/100 g	88	EN 14111
Linolenik Asit Metil Esteri	% (m/m)	1	EN 14103
Karbon Kalıntısı	% (m/m)	0,39	EN ISO 10370
Setan Sayısı	-	58	EN ISO 5165
Akma Noktası	°C	-6	ISO 3016
Net Yanma Isısı	Mj/kg	39,58	ASTM D 240

Fiziksel ve kimyasal özellikleri incelenen biyodizelin yakıt özelliklerinin dizel bir motorda kullanılabilir standartlar arasında olduğu görülmektedir. Üretilen biyodizelinin setan sayısı 58 olarak tespit edilmiştir. Piyasada satılan dizel yakıtlarının setan sayısının 51 olduğu bilinmektedir [27]. Bu nedenle üretilen yakıtın setan sayısının 58 olması dizel yakıtına göre bir avantajdır. Motorlarda kullanımı sırasında setan sayısının yakıt emisyonları, motor performansı ve motor gürültüsü açısından önemli bir iyileştirme sağlayabileceği düşünülmektedir [28-30]. Parlama noktasının yüksek olmasının fuzel yağının içerdiği yüksek moleküllü

alkollerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Parlama noktası özellikle yakıtın taşınması ve depolanması açısından önemlidir. Çok düşük parlama noktası, dizel yakıtın kolaylıkla parlamasına neden olabilir. Parlama noktasının yüksek olması, taşıma açısından önemli bir avantajdır. Üretilen biyodizelin kinematik viskozite değerinin 40 °C sıcaklıkta 6.208 mm²/s tespit edilmiştir. Bu değer Avrupa Birliği (AB) normlarına göre uygun görünmezken, Amerika Birleşik Devletlerinde (ABD) kullanımında uygun bir değerdir. Üretilen biyodizel için viskozite değerinin dizel motorlarda kullanılmasında herhangi bir engel teşkil etmediği daha önce yapılmış motor deneyleri ile de tespit edilmiştir. Ayrıca net yanma ısısının literatürde daha önce yapılan çalışmalarla paralellik gösterdiği de görülmektedir [30-33].

4. SONUÇLAR (CONCLUSION)

Üretilen biyodizelin analiz sonuçları motorlarda kullanılabilir nitelikte olduğunu göstermektedir. Ülkemizde izoamil gibi değerli alkollerin üretiminde kullanılan fuzel yağının biyodizel üretimi içinde kullanılabilirliği yapılan bu çalışma ile açıkça görülmektedir. Ham pirina yağı, ülkemizde zeytinyağı üretimi sırasında ortaya çıkan atık yağ kaynağıdır. Bu çalışma ile iki atık kaynağının yakıt üretiminde kullanılması yakıt kaynaklarının çeşitlendirilmesi ve alternatif bir yakıt kaynağı olarak değerlendirilmesinin önünü açmaktadır.

Bundan sonraki çalışmalar üretilen biyodizelin, dizel motorlarında kullanılarak motor performansına ve emisyonlara etkisinin araştırılması ve yakıtın kinematik viskozite, parlama noktası gibi kimyasal özelliklerinin iyileştirilmesi üzerine olmalıdır.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

[1] National Renewable Energy Laboratory, 2009. Biodiesel Handling and Use Guide, NREL/TP-540-43672.

[2] F. R. Ma and M. A. Hanna, "Biodiesel production: a review", *Bioresource Technology*, vol. 70, no. 1, pp. 1-15, 1999.

[3] V. J. Gerpen, B. Shanks, R. Prusko, D. Clements and G. Knothe, "Biodiesel Production Technology", *National Renewable Energy Laboratory, NREL/SR-510-36244*, 2004.

[4] M. Çanakçı, "Production of biodiesel from feedstocks with high free fatty acids and its effect of

on diesel engine performance and emissions", Doctor Of Philosophy, Iowa State University, USA, 2001.

[5] M. Gürü, A. Koca, C. Özer, C. Çınar, and F. Şahin, "Biodiesel Production From Waste Chicken Fat Based Sources And Evaluation With Mg Based Additive In a Diesel Engine", *Renewable Energy*, vol. 35, no. 3, pp. 637-643, september 2014.

[6] İnternet: Resmi Gazete, Motorin türlerinin biodizel ile harmanlanması hakkında tebliğ, (www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2017/06/20170616-8.html), Erişim Tarihi: 18.07.2018.

[7] A. Aktaş and S. Özer, "Biodiesel production from leftover olive cake", *Energy Education Science and Technology Part A: Energy Science and Research* vol. 30, no. 1, pp. 89-96, October 2012.

[8] S. Çaynak, M. Gürü, A. Biçer, A. Keskin and Y. İçingür, "Biodiesel production from pomace oil and improvement of its properties with synthetic manganese additive", *Fuel*, vol. 88, no. 3, pp. 534-538, 2009.

[9] Y. Yücel, "Biodiesel production from pomace oil by using lipase immobilized onto olive pomace", *Bioresource Technology*, vol. 102, no. 4, pp. 3977-3980, 2009.

[10] A. S. Ramadhas, S. Jayaraj and C. Muraleedharan, "Biodiesel production from high FFA rubber seed oil", *Fuel*, vol. 84, no. 4, pp. 335-340. November 2005.

[11] M. Çanakçı and J. V. Gerpen, "A Pilot Plant To Produce Biodiesel From High Free Fatty Acid Feedstocks", *American Society of Agricultural Engineers*, vol. 46, no. 4, pp. 945-954, June 2001.

[12] S. G. Bojan, S. Chelladurai and S. K. Durairaj, "Batch Type Synthesis Of High Free Fatty Acid Jatropha Curcus Oil Biodiesel- India As Supplying Country", *Journal of Engineering and Applied Sciences*, vol. 6, no. 8, pp. 73-78, marc 2001.

[13] Y. İçingür and A. Calam, "Fuzel yağı benzin karışımlarının buji ile ateşlemeli bir motorda performans ve emisyonlara etkisi", *Journal of The Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, vol. 27, no. 1, pp. 143-149, 20011.

[14] A. Güvenç, Ö. Aydoğan, N. Kapucu, and Ü. Mehmetoğlu, "Fuzel yağından izoamil asetat üretimi", *Journal of The Faculty of Engineering and*

Architecture of Gazi University, vol. 22, no. 4, pp. 801-808, 2007.

[15] A. Guvenc, N. Kapucu, H., Kapucu, O. Aydoğan, and U. Mehmetoglu, “Enzymatic esterification of isoamyl alcohol obtained from fusel oil: Optimization by response surface methodology”, *Enzyme and Microbial Technology*, vol. 40, pp. 778-785, 2007.

[16] A. G. Patil, S. M. Koolwal and H. D. Butala, “Fusel oil: composition, removal, and potential utilization”, *International Sugar Journal*, vol. 104, no. 1238, pp. 51– 58, 2002

[17] İnternet: Türkiye Zeytincilik Araştırma Enstitüsü, <https://arastirma.tarim.gov.tr/izmirzae>, İnternet Erişimi: 18.07.2018

[18] R. Tunahöğlü, “Pirina Yağı”, *Tarımsal Ekonomi Araştırma Enstitüsü*, vol. 5, no. 12, pp. 43-55, 2004.

[19] S. I. Panneerselvam and L. R., Miranda, “Biodiesel Production From Mutton Tallow”, *First Conference on Clean Energy and Technology, USA, November 10-12, 2004*, Springer, 2004, pp. 83-86.

[20] A. Keskin, M. Gürü and D. Altıparmak, “Biodiesel production from tall oil with synthesized Mn and Ni based additives: Effects of the additives on fuel consumption and emissions”, *Fuel*, vol. 86, no. 7-8, pp. 1139-1143, 2007.

[21] M. Çanakçı and O. Çildir, “Çeşitli Bitkisel yağlardan biyodizel üretiminde katalizör ve alkol miktarının yakıt özellikleri üzerine etkisinin incelenmesi”, *Journal of The Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, vol. 21, no. 2, pp. 367-372, 2006

[22] M. C. Math, S. P. Kumar and V. Soma, “Optimization of biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids”, *Indian Journal of Science and Technology*, vol. 3, no. 3, pp. 1129- 1135, 2010.

[23] A. Keskin, M. Gürü, D. Altıparmak and K. Aydın, “Using of cotton oil soapstock biodiesel–diesel fuel blends as an alternative diesel fuel”, *Renewable Energy*, vol. 33 no. 4, pp. 553-557, 2010.

[24] A. S. Ramadhas, S. Jayaraj and C. Muraleedharan “Biodiesel production from high FFA rubber seed oil”. *Fuel*, vol. 40, no. 84, pp. 335–340, 2005.

[25] A. Hayyan, Z. Alam E.S. Mohamed A. K. Hakimi, M. S. Yosri and T., Shawaluddin, “Reduction of high content of free fatty acid in sludge palm oil via acid catalyst for biodiesel production”, *Fuel Processing Technology*, vol. 92, no. 5, pp. 920-924, 2011.

[26] J. M. Encinar, N. Sánchez, G. Martínez, and L. García, “Study of biodiesel production from animal fats with high free fatty acid content”, *Bioresource Technology*, vol. 102, no. 23, pp. 10907–10914, 2011.

[27] OPET, “Dizel Yakıtının Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri”, www.opet.com.tr, www.opet.com.tr/Files/PDF/urun/Motorin_Spec.pdf [İnternet Erişimi: 18.07.2018].

[28] H. Parichart, T. Vichuta, Y. Sukanda and Usarat T., “The potential of restaurant trap grease as biodiesel feedstock”, *Songklanakarın Journal of Science Technology*, vol. 33, no. 5, pp. 525-530, 2011

[29] H. Öğüt and H. Oğuz, *Biyodizel Üçüncü Milenyum Yakıtı*, Nobel Yayın Dağıtım, Ankara, 2006.

[30] M. Acaroğlu, *Alternatif Enerji Kaynakları*, Nobel Yayın Dağıtım, Ankara, 2007.

[31] B. Beşergil, *Yakıtlar Yağlar*, Gazi Kitapevi, Ankara, 2014.

[32] O. A. Avcıoğlu, U. Türker, D. Z. Atasoy and D. Koçtürk, *Tarımsal Kökenli Yenilenebilir Enerjiler: Biyoyakıtlar*, Nobel Yayın Dağıtım, Ankara, 2011.

[33] M. Acaroğlu, M. Ünalı and H. Aydoğan, *Yakıtlar ve Yanma*. Nobel Yayın Dağıtım, Ankara, 2010.

Salih ÖZER

Aslen Aydın doğumludur. 2010 yılında Muş Alparslan Üniversitesinde öğretim görevlisi olarak göreve başlamıştır. 2015 yılında Karabük Üniversitesinde doktorasını bitirmiş ve aynı yıl Muş Alparslan Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesinde öğretim üyesi olarak atanmaya hak kazanmıştır. 2015 yılından itibaren aynı fakültede öğretim üyesi ve dekan yardımcısı görevlerini yürütmektedir. İçten yanmalı motorlarda yanma ve egzoz emisyonları ile ilgili yaptığı bir çok çalışma mevcuttur.