

FARKLI HAMMADDELERDEN ÜRETİLEN METİL ESTER VE GLİSERİNİN BAZI ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Ertan ALPTEKİN ve Mustafa ÇANAKCI*

Otomotiv Anabilim Dalı, Teknik Eğitim Fakültesi, Kocaeli Üniversitesi, Umuttepe-Kocaeli

*Alternatif Yakıtlar Araştırma-Geliştirme ve Uygulama Birimi, Kocaeli Üniversitesi, 41040, İzmit-Kocaeli
ertanalptekin@kocaeli.edu.tr; canakci@kocaeli.edu.tr

(Geliş/Received: 19.06.2007; Kabul/Accepted: 28.07.2008)

ÖZET

Biyodizel, dizel motorları için bitkisel veya hayvansal yağlar gibi yenilenebilir kaynaklardan üretilebilen alternatif bir yakıttır. Türkiye’de ayçiçek ve pamuk yağı üretilen yağların başında gelmektedir. Dizel motorlarında biyodizel kullanımı hem ekonomik açıdan hem de çevresel bakımdan büyük yararlar sağlayacaktır. Bu nedenle, ülkemizde üretilen yağların biyodizel üretiminde kullanılabilirliği araştırılmalı ve bu konu üzerine yapılacak çalışmalar artırılmalıdır. Yapılan bu çalışmada, atık ve bitkisel yağlardan yağ asidi metil esterleri üretilmiştir. Üretilen metil esterlerin, yoğunluk, viskozite, toplam-serbest gliserin miktarları, distilasyon sıcaklıkları, asit değeri, ester içeriği, setan indeksi ve akma noktası gibi bazı yakıt özellikleri belirlenmiş ve bu özelliklerin biyodizel standartlarına uygunluğu incelenmiştir. Ayrıca, ester üretiminde yan ürün olarak elde edilen ve birçok alanda kullanılan gliserinin bazı özellikleri tespit edilmiş ve saf gliserin ile karşılaştırma yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Metil ester, atık bitkisel yağ, gliserin, yakıt özellikleri.

DETERMINATION OF SOME PROPERTIES OF METHYL ESTER AND GLYCERIN PRODUCED FROM DIFFERENT FEEDSTOCKS

ABSTRACT

Biodiesel, which can be produced from renewable sources such as vegetable oils or animal fats, is an alternative fuel for diesel engines. Sunflower and cottonseed oils are produced in Turkey dominantly. Using biodiesel in diesel engines will provide great benefits both environmentally and economically. Therefore, for biodiesel production, the availability of the oils produced in our country should be investigated and the studies on this subject should be increased. In this study, fatty acid methyl esters were produced from waste vegetable oil and edible vegetable oils. Some fuel properties of the methyl esters such as density, viscosity, total-free glycerol amounts, distillation temperatures, acid number, ester content, cetane index and pour point were measured and appropriateness of these properties for the biodiesel standards was investigated. In addition, some properties of glycerin, which is a by-product in ester production and used in many areas, were determined and compared with those of pure glycerin.

Keywords: Methyl ester, waste vegetable oil, glycerin, fuel properties.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Geçmişten günümüze toplumların temel enerji kaynakları petrol, doğalgaz ve kömür olmuştur. Nüfus artışı, teknolojik gelişmeler, sanayileşme ve kalkınmanın gereksinimlerinden dolayı, her geçen gün insanlığın enerji ihtiyacı artmaktadır. Artan bu enerji ihtiyacına karşın, üretilen enerji yeterli olmamaktadır.

Petrol ve petrol ürünleri yaşamın birçok alanında kullanılmakla beraber, özellikle taşımacılık sektöründe önemli bir yere sahiptir. Motorin akaryakıt sektöründe benzine göre daha fazla kullanılmakta ve her geçen gün motorin ihtiyacı artmaktadır. Petrol rezervlerinin belirli yerlerde toplanmış olması, siyasi ve ekonomik nedenler, geçmişte petrol krizlerinin yaşanmasına sebep olmuştur. Özellikle 1970’li

yılların ortalarında yaşanan petrol krizi sonucunda, petrol ürünleri piyasadan çekilmiş ve bu nedenle de petrol fiyatları artış göstermiştir [1]. Günümüzde de petrol fiyatları sürekli artmaktadır. Petrolün her geçen gün azalması, geçmişte yaşanan petrol krizleri ve çevre bilincinin artması, yeni enerji kaynaklarına olan ilgiyi artırmıştır. Özellikle petrole bağımlı ülkelerde, enerji açısından dışa bağımlılığın azaltılması için alternatif yakıt arayışlarına önem verilmiştir.

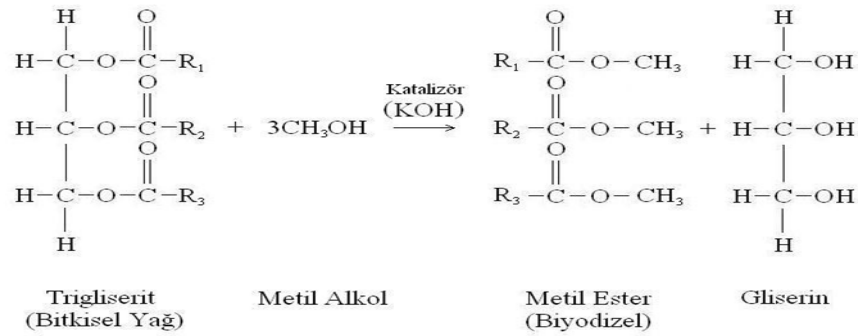
Biyodizel, dizel motorları için bitkisel veya hayvansal yağlar gibi yenilenebilir kaynaklardan üretilebilen alternatif bir yakıttır. Geçmişten günümüze birçok araştırmacı biyodizelin dizel motorlarında kullanılabilirliğini araştırmıştır [2-6]. Biyodizel, geleneksel dizel motorlarında bazı modifikasyonlarla veya modifikasyona gerek kalmadan kullanılabilen ve petrol kökenli yakıtlarla harmanlanabilmektedir. Ülkemizin 2006 yılındaki birincil enerji kaynakları üretimi 26,8 Milyon ton petrol eşdeğeri (Mtep) iken genel enerji tüketimi 99,6 Mtep olarak gerçekleşmiştir. Genel enerji talebinin 2010 yılında 126 Mtep'e, 2020 yılında 22 Mtep'e ulaşması beklenmektedir. Genel enerji tüketiminde en büyük pay %33 ile petrole aittir. Tüketilen bu petrolün %90'undan fazlası ise ithal edilmektedir [7, 8]. Tarım ülkesi olan ülkemizde, biyodizel öncelikli bir seçenektir. Kırsal kesimin ekonomik yapısının güçlenmesi ve iş imkânlarının yanı sıra yan sanayinin de gelişmesine katkıda bulunacaktır. Diğer bir yandan, biyodizelin stratejik konumu da göz ardı edilemez bir durumdur.

Biyodizel üretimi ülkemizde ve dünyada hızla artmakta, her geçen gün daha önemli bir hale gelmektedir. Biyodizel Avrupa birliği ülkelerinde ve Amerika'da sırasıyla 1992 ve 1993 yılından bu yana endüstriyel ölçekte üretilmeye başlanmıştır [9, 10]. Bugün itibarıyla, Avrupa birliği ülkelerinde 120 işletme bulunmakta ve yılda yaklaşık olarak 6,9 milyar litre biyodizel üretilmektedir [9]. Amerika'da ise 165 işletme bulunmakta ve yılda yaklaşık olarak 7,1 milyar litre biyodizel üretilmektedir [11]. Türkiye'de ise Enerji Piyasası Düzenleme Kurumu (EPDK) tarafından işleme lisansı verilen 54 adet biyodizel tesisi bulunmaktadır [12]. Bununla birlikte, kullanılan hammaddeler elde edilen biyodizelin kalitesinde önemli bir etkidir. Avrupa'da biyodizel hammaddesi olarak kanola yağı, Amerika'da ise soya yağı yaygın olarak kullanılmaktadır. Türkiye'de ayçiçek ve pamuk yağı üretilen yağların başında gelmektedir. 2005 döneminde ayçiçek yağının sıvı bitkisel yağların üretimi içerisindeki payı yaklaşık %58, pamuk yağının ise yaklaşık %37 olmuştur. Bunun yanında az miktarda kanola, soya, mısır, haşhaş ve susam yağı üretimi yapılmaktadır. 2004-2005 verilerine göre, bitkisel sıvı yağların ülkemizdeki tüketimine bakıldığında, en yüksek pay 579 bin tonla yine ayçiçeğine aittir. Mısır yağı tüketimi 102 bin ton, pamuk yağı tüketimi 83 bin ton

ve soya yağı tüketimi 81 ton olmuştur [13]. Dizel motorlarda biyodizel kullanımı hem ekonomik açıdan hem de çevresel bakımdan büyük yararlar sağlayacaktır. Bu yüzden Türkiye'de üretilen yağların biyodizel üretiminde kullanılabilirliği araştırılmalı ve bunun üzerine yapılacak çalışmalar artırılmalıdır.

Biyodizel üretiminde yan ürün olarak gliserin elde edilmektedir. Gliserin başta sabun olmak üzere 1500 çeşitten fazla ürün için kullanılmaktadır. Genel olarak, ecza endüstrisinde merhem, diş macunu imalatında, kozmetikte, kumaş dokumada ve tütün endüstrisinde kullanılmaktadır. Gaz saati ve araba radyatörlerinde sulu çözelti içinde bir antifriz olarak kullanılıp, bir fren sıvısı olarak bilinmektedir. Gliserinin en önemli kullanıma alanlarından biri de patlayıcı madde endüstrisidir [14]. Transesterifikasyon prosesine ve transesterifikasyon sonrası rafine işlemine bağlı olarak, elde edilen gliserin fazının (ham gliserin) saflığı farklılık gösterebilmekte ve saflık %98'lere ulaşabilmektedir [15]. %90-95 saflıktaki gliserine teknik gliserin adı verilirken, %99 ve üzeri saflıktaki gliserin farma gliserin olarak adlandırılmaktadır. Gliserinin saflığı oldukça önemli olup, saflığının artması ile birlikte ekonomik değeri de artmaktadır. Mart 2008 itibarıyla, %40-50 saflıktaki gliserinin tonu 300-400 dolar arasındayken, %99 ve üzeri saflıktaki gliserinin tonu 1850-2750 dolar arasında değişebilmektedir. Gliserin fiyatlarının 2007 Ekim fiyatlarına oranla %100-220 arasında artış gösterdiği belirtilmiştir [16, 17]. Buradan da anlaşılacağı gibi, gliserin biyodizel üretim maliyetini belirleyen ve ekonomik yararını doğrudan etkileyen bir yan üründür. Gliserin üretim metotları üç ana başlık altında toplanabilir. Bunlar alkali sabunlaştırma, su ile hidroliz ve transesterifikasyon yöntemleridir [18]. Şekil 1'de bitkisel yağların bir alkol eşliğinde reaksiyona sokulması sonucu biyodizel ve gliserin elde edilişi görülmektedir.

Biyodizel, Avrupa Birliği'nde ve ülkemizde EN 14214 ve EN 14213, Amerika'da ise ASTM D-6751 standartlarına göre tanımlanmaktadır. Yani transesterifikasyon sonrası elde edilen ester ürünün biyodizel olarak tanımlanabilmesi için bu standartları sağlaması gerekmektedir [19]. Yapılan bu çalışmada, atık ve yemeklik bitkisel yağlardan elde edilen ester ürünlerin biyodizel için uygunluğunun incelenmesi hedeflenmiştir. Metil ester üretiminde bitkisel yağ olarak ayçiçek, kanola, soya, mısırözü, pamuk yağı ve kullanılmış (atık) palm yağı kullanılmıştır. Üretilen metil esterlerin yoğunluk, viskozite, akma noktası, toplam-serbest gliserin, distilasyon, asit değeri, ester içeriği ve setan indeksi gibi bazı yakıt özellikleri belirlenmiş ve bu özelliklerin biyodizel standartlarına uygunluğu incelenmiştir. Ayrıca, reaksiyon sonrası oluşan gliserin fazı miktarı belirlenmiş ve karşılaştırmalar yapılmıştır.



Şekil 1. Transesterifikasyon yöntemiyle biyodizel üretimi (Biodiesel production using transesterification method)

2. METİL ESTER ÜRETİMİ (METHYL ESTER PRODUCTION)

Rafine bitkisel yağların asit değerleri genellikle 1 (mg KOH/g)'in altındadır. Kullanılmış atık bitkisel yağların da özelliklerinin değişmesiyle birlikte, serbest yağ asidi miktarı da yükselebilmektedir. Yüksek serbest yağ asidi içeren bir yağ, alkali katalizörlerle reaksiyona sokulduğunda sabun oluşumu meydana gelmektedir. Serbest yağ asitleri ester dönüşümünü azaltırken, reaksiyon esnasında oluşan sabun, reaksiyon sonunda ester, gliserin ve yıkama suyunun ayrışmasına engel olmaktadır [20]. Bu yüzden ilk aşama yağın asit değerini belirlemek olacaktır. Kullanılan yağların asit değerleri AOCS Cd 3a-64 test metoduna göre ölçülmüş ve asit değerlerinin 1 mg KOH/g'nin altında olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle, doğrudan bazik transesterifikasyon reaksiyonuna geçilmiştir. Kullanılan yağların bazı özellikleri Tablo 1'de verilmiştir. Transesterifikasyon reaksiyonu tersinir olduğu için, reaktantların miktarındaki artış, yüksek ürün dönüşümleri sağlayacaktır. [21]. Bu yüzden, transesterifikasyon reaksiyonu için metanol-yağ molar oranı 6:1 seçilmiştir. Yapılan bu çalışmada, alkol olarak metanol (CH₃OH), katalizör olarak yağın ağırlığının %1'i kadar potasyum hidroksit (KOH) kullanılmıştır. Transesterifikasyon reaksiyonu ilgili referans [20] dikkate alınarak, reaksiyon sıcaklığı 60°C ve reaksiyon süresi ise 4 saat olacak şekilde gerçekleştirilmiştir.

Reaksiyon süresi sona erdiğinde, karışım reaksiyon kabından alınıp dinlendirme kabında bekletilmiştir. 5-10 dakika içinde gliserin-ester faz ayrışması

oluşmuştur. Gliserin fazının yoğunluğunun esterin yoğunluğundan daha yüksek olması ile birlikte, gliserin fazı dibe çökerken ester üst kısımda kalmıştır. Karışım, ayrışmanın tam olabilmesi için bekletme kabında yaklaşık olarak bir gün boyunca bekletilmiştir. Daha sonra, gliserin fazı esterden ayrılmış ve çıkan gliserin fazının ağırlığı ölçülmüştür. Geriye kalan esterin içinde, kısmen reaksiyonda kullanılan alkol ve katalizör artıkları, ayrıca reaksiyon sırasında oluşan sabun artıkları bulunmaktadır. Ester bu haliyle yakıt olarak kullanılamaz durumdadır.

Bu nedenle, esteri bunlardan ayırtmak için esterler yıkama işlemine tabi tutulmuştur. Karaosmanoğlu ve ark. [22], biyodizelin rafine aşamasında sıcak distile su ile yıkanmasının en iyi rafine prosesi olduğunu belirtmiştir. Yıkama işleminde 60°C sıcaklıkta saf su kullanılmıştır. Su ilavesinden sonra ester hafifçe çalkalanmış ve bekletilmiştir. Bu şekilde yıkama işlemi dört kez tekrarlanmıştır. Yoğunluğu daha yüksek olan su dibe çökerken, ester üst kısımda kalmıştır. Dördüncü yıkamadan sonra esterin içindeki artık alkol ve suyun alınabilmesi için kurutma işlemi yapılmıştır. Kurutmadan sonra esterin ağırlığı ölçülerek ürün eldesi hesaplanmıştır.

Metil ester üretiminde kullanılan alkol miktarı, katalizör miktarı, reaksiyon sonunda elde edilen gliserin fazı ve ester ağırlıkları ölçülmüştür. Tablo 2'de gösterildiği gibi, ester ürünler arasında en yüksek ürün eldesi, ayçiçek yağı kökenli metil esterde (AÇME) elde edilmiştir. En düşük ürün eldesi ise atık palm yağı kökenli metil esterde (APME) görülmektedir.

Tablo 1. Metil ester üretiminde kullanılan yağların bazı özellikleri (Some properties of oils used in methyl ester production)

Yağ	T.G	Viskozite (mm ² /s)	Yoğunluk (g/cm ³)	Akma Noktası (°C)	Asit Değeri (mg KOH/g)
Atık Palm	10,47	40,35	0,904*	12	0,56
Ayçiçek	9,78	32,61	0,923	-8	0,16
Kanola	10,74	35,74	0,919	-16	0,19
Soya	10,08	31,56	0,923	-7	0,19
Mısırözü	10,68	33,46	0,921	-8	0,23
Pamuk	10,91	34,05	0,922	-3	0,10

T.G: toplam gliserin, *:40 °C'de ölçüm yapılmıştır.

Gliserin fazları arasında en büyük viskoziteye kanola yağı kökenli metil esterden (KYME) ayrıştırılan gliserin fazı sahiptir (Tablo 2). Diğer gliserin fazlarının viskoziteleri ise birbirine yakın değerler göstermiştir. Gliserin fazlarının yoğunlukları incelendiğinde, yoğunlukların 1,03-1,04 g/cm³ civarında olduğu görülmektedir. Çetinkaya ve Karaosmanoğlu [21] yaptıkları çalışmada, transesterifikasyon sonrası elde edilen gliserin fazının, gliserin içeriğinin %45,27, su içeriğinin %1,06 ve gliserin olmayan maddelerin ise %27,88 olduğunu belirtmişlerdir. Gliserin olmayan maddelerin yüzdesinin fazla olmasındaki en büyük etkenin de, gliserin fazının içindeki alkolün olduğu söylenmektedir. Transesterifikasyon sonucunda elde edilen gliserin fazının içerdiği alkol ve su ayrıştırıldıktan sonra gliserinin saflık derecesi artırılabilir. Bu nedenle, gliserin fazları 100°C'de 1 saat ısıtılmıştır. Isıtma sonunda gliserin fazlarında ortalama %27-30 buharlaşma gerçekleşmiştir. Ancak gliserin fazının içinde hala, gliserin saflığını azaltan gliserin olmayan maddeler (klorür, ağır metaller, kül, arsenik v.s) bulunmaktadır. Ayrıca gliserin fazının içinde reaksiyon sonucu oluşan sabun ve katalizör artıkları bulunmaktadır [15]. Isıtılan gliserin fazlarının yoğunluğu artmıştır. Saf gliserinin yoğunluğunun 1,262 g/cm³ [23] olduğu göze alındığında, ısıtılan gliserin fazlarının yoğunluğunun artmış olduğu ve özelliklerinin saf gliserin özelliklerine yaklaştığı görülmektedir (Tablo 2). Isıtılan gliserin fazlarının viskoziteleri de artmıştır. Isıtılan gliserin fazlarının viskozitesi 40°C'de ölçülemediğinden, ölçümler 60°C'de yapılmıştır. Reaksiyon sonrasında elde edilen gliserin fazı miktarı reaksiyon parametrelerine bağlı olarak değişebilmektedir. Freedman ve ark. [24] yapmış oldukları çalışmada, yan ürün olarak elde edilen gliserin fazı miktarını belirleyebilmek için, alkol molar oranı 1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 5:1, 6:1 olarak seçmişlerdir. En fazla gliserin fazı miktarı, 6:1 molar oranda elde edilmiştir. Transesterifikasyon reaksiyonu sonunda elde edilen gliserin fazının özellikleri kullanılan hammaddeye göre de farklılık gösterebilmektedir [25]. Yapılan bu çalışmada alkol molar oranının 6:1 seçilmesi ile teorik molar oranın 2 katı (%100 fazla) alkol kullanılmıştır. Bu fazla alkolün bir kısmı gliserin fazının içinde

kalırken, bir kısmı da ester içerisindedir. Gerpen ve ark. [26], gliserin fazının ayrıştırılmasından sonra esterin içinde kalan alkol miktarının, reaksiyon için kullanılan fazla alkolün %2-%40 arasında olduğunu belirtmişlerdir. Thompson ve He [25] yaptıkları çalışmada, gliserin fazının ayrıştırılmasından sonra, kullanılan fazla alkolün yaklaşık olarak %54'ü gliserin fazında kalmıştır. Yapılan bu çalışmada ise, gliserin fazları ısıtılmadan önce ağırlıkları ölçülmüş ve gliserin fazlarının ısıtılması ile birlikte buharlaşan miktarın, kullanılan fazla alkolün ortalama olarak %56'sı kadar olduğu belirlenmiştir. Buharlaşan miktarın içinde, alkolün yanısıra reaksiyon esnasında oluşan az miktarda su da bulunmaktadır. Yıkama aşamasında ise, yıkama için kullanılan suyun ağırlığı ölçülmüş ve yıkamadan sonra alınan suyun ağırlığı belirlenmiştir. Yıkama esnasında uzaklaştırılan alkol miktarı ise, fazla alkolün ortalama %33'ü olarak tespit edilmiştir. Ancak yıkama suyunun içinde sadece alkol değil, reaksiyon esnasında oluşan sabun artıkları, bir kısım ester ve gliserin de bulunmaktadır. Fazla alkolün ortalama olarak %12'si ise reaksiyon esnasında buharlaşmış ve geri kazanılamamıştır. Yapılan çalışmaya bakıldığında transesterifikasyon sonucunda elde edilen gliserin fazının içerdiği alkol ve su ayrıştırıldıktan sonra gliserinin saflık derecesinin artırabileceği görülmektedir. Ancak diğer safsızlıkların da gliserin fazından ayrıştırılması gerekmektedir. Daha yüksek saflıkta gliserin elde etmek için farklı metotlar kullanılmaktadır. Kullanılan bu metotlar, ilgili referansta ayrıntılı olarak verilmiştir [18].

3. YAKIT ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ (DETERMINATION OF THE FUEL PROPERTIES)

Yağ asidi esterlerinin dizel motorlarda sorunsuz bir şekilde ve uzun zaman periyodunda kullanılabilmesi için standartlara uyması gerekir. Yapılan bu çalışmada üretilen metil esterlerin toplam-serbest gliserin, distilasyon sıcaklıkları, setan indeksi, viskozite, yoğunluk, asit değeri, ester içeriği ve akma noktası gibi bazı yakıt özellikleri tespit edilmiştir.

Yoğunluk, motorun performans karakteristiklerine doğrudan etki eden önemli bir özelliktir. Yakıt

Tablo 2. Transesterifikasyon sonucunda elde edilen ürün miktarları ve bazı gliserin fazı özellikleri (Product yields and some glycerin phase properties obtained after transesterification)

Yağ	Ürün Eldesi (%)	Alkol Miktarı (g)	Katalizör Miktarı (g)	Elde Edilen Gliserin Fazı (g)	Gliserin Fazı Yoğunluk (g/cm ³) 25°C		Gliserin Fazı Viskozite (mm ² /s) 40°C	
					IÖ	IS	IÖ	IS*
Atık Palm	95,1	226,84	10	221,51	1,034	1,149	17,07	497,7
Ayçiçek	96,6	219,15	10	211,59	1,035	1,152	16,17	433,9
Kanola	95,5	199,93	10	201,81	1,048	1,153	24,06	565,8
Soya	95,5	217,23	10	213,46	1,036	1,157	16,47	510,9
Mısırozü	95,2	220,31	10	216,97	1,032	1,147	15,59	418,3
Pamuk	95,6	221,65	10	213,35	1,038	1,151	16,07	267,2

I.Ö: Isıtılmadan önce, I.S: Isıtılmadan sonra, *:60°C'de ölçüm yapılmıştır

enjeksiyon sistemleri yakıtı hacimsel olarak ölçer. Bu yüzden yakıtın yoğunluğunun değişmesi, farklı kütlede yakıt enjekte edilmesine neden olacak ve bu da dolayısıyla motor çıkış gücünü etkileyecektir [27]. Birçok çalışmada, biyodizelin yoğunluğunun pek değişmediği görülmüştür. Bu sonucun, kullanılan metanol ve yağın yoğunluklarının, oluşan esterin yoğunluğuyla birbirine çok yakın olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Biyodizelin yoğunluğu 0,86 ile 0,90 g/cm³ arasında değişmektedir [28, 29]. Yapılan bu çalışmada, yoğunluk ölçümleri ASTM D941 test metoduna göre yapılmıştır. Üretilen metil esterlere bakıldığında yoğunlukların birbirine yakın olduğu görülmektedir (Tablo 3). Ancak APME'nin yoğunluğu, diğer metil esterlere nazaran daha düşük olarak belirlenmiştir. Biyodizelin yoğunluğu daha fazla olmasına rağmen, hem hacimsel hem de kütle bazda enerji içeriği daha azdır [30]. Bu olumsuz özellik motordan aynı gücü elde edebilmek için yanma odasına daha fazla yakıt gönderilmesini gerektirir. Bu da yakıt sarfiyatını arttıran önemli etkenlerden biridir. Biyodizellerin yoğunlukları, yağ asidi bileşimine ve saflığına bağlı olarak da değişebilmektedir [31]. Bu çalışmada kullanılan bitkisel yağların yoğunlukları ise 0,90–0,93 g/cm³ arasındadır. Bir cismin yoğunluğunun, aynı sıcaklıktaki suyun yoğunluğuna oranı özgül ağırlığı vermektedir.

Dizel motorlarında sıkıştırılmış hava içerisine püskürtülen sıvı yakıt, enjektör memesi çıkışında küçük damlalar halinde atomize olmaktadır. Genellikle koni biçiminde bir demet şeklinde gelişen sıvı yakıtın viskozitesi, atomizasyon kalitesine, enjektör memesinden çıkan yakıt damlacığının çapına ve penetrasyona etki etmektedir [32, 33]. Bitkisel yağların motorlarda sürekli kullanılmamasının en önemli nedenlerinden biri yüksek viskozitedir. Yüksek viskozite zayıf yakıt atomizasyonuna sebep olmakta, enjektörlerdeki birikintileri artırmakta, yakıtı pompalamak için daha fazla enerji gerektirmekte, yakıt pompası elemanlarının ve enjektörlerin aşınmasına etki etmektedir [34]. Yüksek viskozite soğuk havalarda daha fazla sorun çıkaracaktır. Çünkü sıcaklığın azalmasıyla birlikte viskozite artmaktadır [35]. Yapılan bu çalışmada, viskozite ölçümleri ASTM D445 test metoduna göre yapılmıştır. Üretilen metil esterler arasında en yüksek viskoziteye KYME sahiptir. Ayçiçek, pamuk ve soya yağından üretilen metil esterlerin viskoziteleri ise birbirlerine çok yakındır. Bitkisel yağların viskoziteleri 30–40 mm²/s arasındadır. En yüksek viskozite, atık palm yağında görülmüştür.

Toplam ve serbest gliserin değerleri transesterifikasyon reaksiyonun tamlığını gösteren ve yakıtın ticari uygulamalar için hazır olup olmadığını

Tablo 3. Üretilen metil esterlerin bazı yakıt özellikleri (Some fuel properties of produced methyl esters)

Özellik	APME	AÇME	SYME	MYME	KYME	PYME	EN 14214	ASTM D-6751
Yoğunluk (g/cm ³)	0,877	0,884	0,885	0,884	0,883	0,884	0,86 – 0,90	-
Viskozite (mm ² /s)	4,28	4,03	3,97	4,18	4,34	4,06	3,50 – 5,00	1,90-6,00
Akma Noktası (°C)	12	-1	0	-1	-8	6	-	-
Ester İçeriği (%)	96,5	97,1	98,2	97,3	99,2	97,2	min. 96,5	-
Asit Değeri (mg KOH/g)	0,13	0,14	0,16	0,17	0,16	0,09	0,50	0,80
Toplam Gliserin(%)	0,10	0,09	0,11	0,17	0,12	0,11	maks. 0,25	maks. 0,24
Serbest Gliserin(%)	0,020	0,016	0,020	0,013	0,010	0,019	maks. 0,02	maks. 0,02
Setan İndeksi	62,6	60,9	60,1	60,9	61,5	60,3	-	-
Distilasyon (%)								
İKN	336	340	338	347	336	344		
10	340	350	348	350	350	347		
50	343	352	350	352	352	347		%90
90	351	358	357	358	359	359	-	maks. 360
SKN	370	384	380	376	382	379		
Geri Kazanım	99,1	99,0	99,1	99,5	99,5	98,9		
Artık	0,3	0,2	0,2	0,1	0,3	0,3		
Kayıp	0,6	0,8	0,7	0,4	0,2	0,8		

APME: atık palm yağı kökenli metil ester, AÇME: ayçiçek yağı kökenli metil ester, SYME: soya yağı kökenli metil ester, KYME: kanola yağı kökenli metil ester, MYME: mısırozü yağı kökenli metil ester, PYME: pamuk yağı kökenli metil ester, İKN: İlk kaynama noktası, SKN: Son kaynama noktası

belirlemek için bilinmesi gereken en önemli yakıt özelliklerinden ikisidir [21]. Bu değerlerin yüksek olması, motor problemlerine neden olacaktır [26, 36]. Üretilen metil esterlerin toplam-serbest gliserin miktarları A.O.C.S. Ca14-56 test metoduna göre ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlara göre; üretilen metil esterlerin toplam-serbest gliserin miktarları biyodizel standartlarına uygundur. Bilinmesi gereken diğer bir önemli özellik de üretilen metil esterlerin ester içeriğidir. Ester içeriği Avrupa'da EN-14214 standartlarında en düşük %96,5 ile sınırlandırılmışken, Amerikan standartlarında bu özelliğe yer verilmemiştir. Ester içerikleri ölçümü EN-14103 standardına göre yapılmıştır. Üretilen metil esterlere bakıldığında en düşük ester içeriği APME'de görülmüşken, en yüksek ester içeriği KYME'de elde edilmiştir. Bütün esterlerin ester içerikleri standartları sağlamaktadır.

Asit değeri, yakıtın içindeki serbest yağ asitlerinin doğrudan ölçümüdür. Asit değerinin yüksek olması, yakıt sistemi kalıntılara, yakıt pompası ve filtrelerinin zarar görmesine neden olacaktır [36]. Üretilen metil esterlere bakıldığında, asit değerleri standart değerlerin çok daha altındadır.

Akma noktası yakıtın artık pompalanmadığı sıcaklık olarak tanımlanmaktadır ve biyodizelin soğuk iklim şartlarında kullanılabilirliğini göstermektedir [28]. Biyodizelin en büyük dezavantajlarından biri soğuk akış özelliklerinin kötü olmasıdır. Akma noktası ölçümleri, ASTM D97 test metoduna göre yapılmıştır. Yapılan bu çalışmada, APME'nin akma noktası 12°C olarak ölçülmüştür. KYME'nin akma noktası -8°C, AÇME ve mısırözü yağı kökenli metil esterinin (MYME) akma noktası -1°C, soya yağı kökenli metil esterinin (SYME) akma noktası 0°C, pamuk yağı kökenli metil esterinin (PYME) akma noktası 6°C olarak ölçülmüştür. Atık palm yağı hariç, bitkisel yağların akma noktaları metil esterlerine göre daha düşük olarak belirlenmiştir. Bitkisel yağların ile metil esterlerinin akma noktaları arasındaki fark, atık palm yağı hariç, ortalama 8°C'dir.

Dizel ya da biyodizelin içindeki yüksek kaynama sıcaklığına sahip bileşikler, yanma esnasında tortu oluşmasına sebep olmaktadır. Bu nedenle distilasyon eğrileri yakıtların davranışları, güvenliği, ilk çalıştırma ve yakıtların ön ısıtılması bakımından önemli bir özelliktir [29]. Distilasyon eğrileri ASTM D86 test metoduna göre belirlenmiştir. Tablo 3'de gösterildiği gibi, üretilen metil esterlerin benzer distilasyon karakteristiklerine sahip oldukları görülmektedir. Üretilen metil esterlerin kaynama aralığı en düşük 29°C, en yüksek 46°C olarak tespit edilmiştir. Biyodizellerin ilk kaynama noktası (İKN), dizel yakıtlarına oranla çok daha yüksektir. Yüksek kaynama noktasına sahip olma özelliği, yakıtı buharlaştırmak için daha fazla miktarda enerji ihtiyacı gerekliliğini göstermektedir [34]. ASTM D-6751

biyodizel standartlarına göre %90 distilasyon için maksimum sıcaklık 360°C'dir. Üretilen metil esterlere bakıldığında %90 distilasyon sıcaklığı bu standart değerinin altındadır.

Biyodizelin setan sayısı genel olarak petrol kökenli dizel yakıtına göre daha yüksektir. Setan sayısı, dizel yakıtının enjektörden püskürtülmesi ile birlikte kendiliğinden tutuşabilirliğinin bir göstergesidir. Distilasyon sıcaklıkları, hesaplanmış setan indeksini (HSİ) belirlemek amacıyla da kullanılmıştır. HSİ, setan sayısının tahmini bir değeridir ve özgül ağırlık, %10, %50 ve %90 distilasyon sıcaklıkları ile aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanabilmektedir [37, 38]. Elde edilen sonuçlara göre, bitkisel yağlardan üretilen metil esterlerin HSİ değerlerinin birbirine oldukça yakın olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, atık palm yağından üretilen metil esterinin HSİ değerinin diğer metil esterlere göre kısmen yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuç, APME'nin diğer esterlere kıyasla daha fazla doymuş yapıda olduğunun bir belirtisidir. Çünkü yüksek setan sayısı esterinin daha fazla doymuşluğunun bir göstergesidir [39].

$$\begin{aligned} HSİ = & 45,2 + (0,0892) \times (T_{10N}) + [0,131 + (0,901) \\ & \times (B)] \times [T_{50N}] + [0,0523 - (0,42) \times (B)] \\ & \times [T_{90N}] + [0,00049] \times [(T_{10N})^2 - (T_{90N})^2] \\ & + 107 \times B + 60 \times B^2 \quad (1) \end{aligned}$$

$$T_{10N} = T_{10} - 215 \quad (2)$$

$$T_{50N} = T_{50} - 260 \quad (3)$$

$$T_{90N} = T_{90} - 310 \quad (4)$$

$$B = e^{(-3,5) \times (DN)} - 1 \quad (5)$$

$$DN = D - 0,85 \quad (6)$$

T_{10} : %10 distilasyon sıcaklığı (°C)

T_{50} : %50 distilasyon sıcaklığı (°C)

T_{90} : %90 distilasyon sıcaklığı (°C)

D : Özgül ağırlık (15°C)

4. SONUÇ (CONCLUSION)

Dünya petrol rezervlerinin azalmaya başlamasıyla birlikte alternatif yakıtlar önem kazanmıştır. Biyodizel, alternatif yakıtlar arasında en fazla dikkat çeken yakıtlardan birisidir. Yapılan bu çalışmanın amacı, Türkiye'de üretilen yemeklik bitkisel yağların ve kullanılmış bitkisel yağların biyodizel üretiminde kullanılabilirliğini araştırmaktır. Yapılan bu çalışmada atık ve yemeklik bitkisel yağlardan metil ester üretilmiştir. Üretilen metil esterlerin bazı önemli yakıt özellikleri tespit edilmiştir. Bunun yanında, ester üretiminde yan ürün olan gliserinin bazı özellikleri belirlenmiştir. Yakıt özelliklerini belirlemek için standart test metodları kullanılmıştır. Bu çalışmada şu sonuçlar elde edilmiştir.

- Ürün eldesi bütün yağlar için %95'in üzerinde çıkmıştır. Elde edilen metil esterlerin ester

içeriklerinin ise %96,5 ve üzerinde olduğu belirlenmiştir.

- Ölçülen sonuçlara göre metil esterlerin toplam-serbest gliserin miktarları biyodizel standartlarına uygundur.
- Üretilen metil esterlerin yoğunluğu ortalama olarak $0,88 \text{ g/cm}^3$ civarındadır ve standartları karşılamaktadır.
- Metil esterlerin viskozitesi ise $3,97-4,34 \text{ mm}^2/\text{s}$ arasındadır. Bununla birlikte, atık ve bitkisel yağlar metil estere dönüştürüldükten sonra, viskozitelerinde yaklaşık dokuz kat bir azalma meydana gelmiştir. Böylece ürünlerin viskoziteleri, dizel yakıtınıninkine yaklaşmıştır.
- Üretilen metil esterler arasında en yüksek akma noktası değeri APME’de görülmüştür. Bu da ülkemizde kış şartlarında %100 olarak kullanılmasına imkân tanımamaktadır. KYME ise en düşük akma noktasına sahiptir. Bu özelliği ile birlikte KYME’nin yaz aylarında rahatlıkla kullanılabilmesi söylenebilir. Bununla birlikte, biyodizelin soğuk akış özelliklerini iyileştirmek için katkı maddeleri kullanılabilir. Diğer bir yol ise, biyodizel ve petrol kökenli dizel yakıtlarıyla karışımlar oluşturmaktır.
- Distilasyon eğrileri belirlenmesi gereken önemli yakıt özelliklerinden birisidir. Bu çalışmada yapılan test sonuçlarına göre, metil esterlerin distilasyon sıcaklıkları standartlara uygundur. Distilasyon sıcaklıkları HSI’yi belirlemek amacıyla da kullanılmıştır. HSI setan sayısı ile ilgili tam bir değer vermese de, yakıtın setan sayısı ile ilgili bir tahminde bulunmaya yardım etmektedir. Elde edilen sonuçlara göre, metil esterlerin HSI’leri 60 ’ın üzerindedir. Bu da setan sayılarının bu değere yakın olduğunu göstermektedir.
- Biyodizel üretiminde elde edilen gliserinin birçok alanda kullanılabilmesi, ticari önemini göstermektedir. Transesterifikasyon sonucunda elde edilen gliserin fazının içerdiği alkol ve su ayrıştırıldıktan sonra gliserinin saflık derecesi artırılabilir. Ancak, gliserin içerisinde reaksiyon sonucu oluşan sabun ve katalizör artıkları yer almakla birlikte, gliserin saflığını azaltan klorür, ağır metaller, kül, arsenik v.s. maddeler de bulunabilmektedir. Bu nedenle, endüstriyel ölçekte ester üretimi tesislerinde yan ürün olarak elde edilen gliserin için saflaştırma ünitesi kurulabilir.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu çalışma, Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Birimi tarafından 2003/79 ve 2004/24 numaralı projelerle desteklenmiştir.

KISALTMALAR (ABBREVIATIONS)

AÇME	ayçiçek yağı kökenli metil ester
APME	atık palm yağı kökenli metil ester
ASTM	American society of testing and materials

HSI	hesaplanmış setan indeksi
İKN	ilk kaynama noktası
KYME	kanola yağı kökenli metil ester
MYME	mısırözü yağı kökenli metil ester
PYME	pamuk yağı kökenli metil ester
SKN	son kaynama noktası
SYME	soya yağı kökenli metil ester

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Ulusoy, Y. ve Alibaş, K., “Dizel Motorlarda Biyodizel Kullanımının Teknik ve Ekonomik Yönden İncelenmesi”, **Uludağ Üniv. Ziraat Fak. Dergisi**, Cilt 16, 37-50, 2002.
2. Goering, C. E., Schwab, A. W., Dangherty, M. J., Pryde, E. H. ve Heakin, A. J., “Fuel Properties of Eleven Vegetable Oils”, **Transaction of ASAE**, Cilt 25, No 6, 1472-1477, 1982.
3. Humke, A. L. ve Barsic, N. J., “Performance and Emissions Characteristics of a Naturally Aspirated Diesel Engine with Vegetable Oil Fuels”, **SAE**, 810955, 1981.
4. Lague, C. M., Lo, K. V. ve Staley, L. M., “Waste Vegetable Oil as a Diesel Fuel Extender”, **Canadian Agricultural Engineering**, Cilt 30, 27-32, 1987.
5. Cıgızoğlu, K. B., Özaktaş, T. ve Karaosmanoğlu, F., “Used Sunflower Oil as an Alternative fuel for Diesel Engine”, **Energy Sources**, Cilt 19, 559-566, 1997.
6. Mazed, M. A., Summers, J. D. ve Batchelder, D. G., “Peanut, Soybean and Cottonseed Oil as a Diesel Fuel”, **Transaction of ASAE**, Cilt 28, No 5, 1375-1377, 1985.
7. T.C Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı (ETKB), online olarak ulaşılabilir; http://www.enerji.gov.tr/belge/2008_Butce_GK_Konusma.pdf (Ziyaret Tarihi 04.03.2008)
8. Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi (DEKTMK) 2004, “Türkiye’de Enerji Dinamikleri”, Aralık 2004, Ankara.
9. European Biodiesel Board (EBB), online olarak ulaşılabilir; <http://www.ebb-eu.org/biodiesel.php> (Ziyaret Tarihi 08.03.2008)
10. National Biodiesel Board (NBB) 2008; online olarak ulaşılabilir; http://www.biodiesel.org/resources/reportsdatabase/reports/gen/19970601_gen043.pdf (Ziyaret Tarihi 08.03.2008)
11. National Biodiesel Board (NBB), online olarak ulaşılabilir; http://www.biodiesel.org/pdf_files/fuelfactsheets/Production_Capacity.pdf (Ziyaret Tarihi 08.03.2008)
12. T.C. Enerji Piyasası Düzenleme Kurulu (EPDK), online olarak ulaşılabilir; <http://www.epdk.gov.tr/lisans/petrol/bayilik/isleme.asp?offset=0> (Ziyaret Tarihi 04.03.2008)
13. Bitkisel Yağ Sanayicileri Derneği (BYSD), online olarak ulaşılabilir; <http://www.bysd.org.tr/index.php?area=1&p=static&page=istatistikler> (Ziyaret Tarihi 04.03.2008)

14. <http://tr.wikipedia.org/wiki/Alkoller> (Ziyaret Tarihi: 15.05.2006)
15. Bournay, L., Casaneve, D., Delfort, B., Hillion, G. ve Chodorge, J. A., "New Heterogeneous Process for Biodiesel Production: A way to Improve the Quality and the Value of the Crude Glycerin Produced by Biodiesel Plants", **Catalysis Today**, Cilt 106, 190-192, 2005.
16. www.akimya.com.tr (Ziyaret Tarihi: 09.03.2008)
17. www.haselsoap.com (Ziyaret Tarihi: 11.03.2008)
18. Canakci, M., Senel, F. ve Gerpen, J. V., "Biodiesel Pilot Plant and Glycerin Production and Purification", **Final Report for IEC**, Iowa State University, July 7, 2000.
19. Lois, E., "Definition of Biodiesel", **Fuel**, Cilt 86, 1212-1213, 2007.
20. Canakci, M. ve Van Gerpen J. H., "Biodiesel Production Via Acid Catalysis", **Transaction of ASAE**, Cilt 42, No 5, 1203-1210, 1999.
21. Çetinkaya, M. ve Karaosmanoğlu, F., "Optimization of Base-Catalyzed Transesterification Reaction of Used Cooking Oil", **Energy and Fuels**, Cilt 18, 1888-1895, 2004.
22. Karaosmanoğlu, F., Cıgızoğlu, M. T., Tüter, M. ve Ertekin, S., "Investigation of the Refining Step of Biodiesel Production", **Energy and Fuels**, Cilt 10, 890-895, 1996.
23. Knothe, G., Gerpen, J. H. ve Krahl J., "The Biodiesel Handbook", **AOCS Press**, sayfa 265, 2005.
24. Freedman, B., Pryde, E. H. ve Mounts, T. L., "Variables Affecting the Yields of Fatty Ester from Transesterified Vegetable Oils", **JAOCS**, Cilt 61, No 10, 1638-1643, 1984.
25. Thompson, J. C. ve He, B. B., "Characterization of Crude Glycerol from Biodiesel Production from Multiple Feedstocks", **Applied Engineering in Agriculture**, Cilt 22, No 2, 261-265, 2006.
26. Gerpen, V. G., Shanks, B., Pruszko, R., Clements, D. ve Knothe, G., "Biodiesel Production Technology", National Renewable Energy Laboratory, **NREL Report**, Golden, 2004.
27. Bahadur, N. P., Boocock, D. G. B. ve Konar, S. K., "Liquid Hydrocarbons from Catalytic Pyrolysis of Sewage Sludge Lipid and Canola Oil: Evaluation of Fuel Properties", **Energy and Fuels**, Cilt 9, 248-256, 1995.
28. Graboski, M. S. ve McCormik, R. L., "Combustion of Fat and Vegetable Oil Derived Fuels in Diesel Engines", **Prog. Energy Combust. Sci.**, Cilt 24, 125-164, 1998.
29. Encinar, J. M., Gonzalez, J. F. ve Rodriguez-Reinares, A., "Biodiesel from Used Frying Oil Variables Affecting the Yields and Characteristics of the Biodiesel", **Ind. Eng. Chem. Res.**, Cilt 44, 5491-5499, 2005.
30. Canakci, M. ve Van Gerpen J. H., "Comparison of Engine Performance and Emissions for Petroleum Diesel Fuel, Yellow Grease Biodiesel and Soybean Oil Biodiesel", **Transaction of ASAE**, Cilt 46, No 4, 937-944, 2003.
31. Tat, M. E. ve Van Gerpen, J. H., "The Specific Gravity of Biodiesel and Its Blends with Diesel Fuels", **JAOCS**, Cilt 77, No 2, 115-119, 2000.
32. Heywood, J. B., "Internal Combustion Engines Fundamentals", **McGraw Hill Book Company**, sayfa 525-536, New York, 1989.
33. Lichty, L. C., "Combustion Engine Processes", **McGraw Hill Book Company**, sayfa 298-304, New York, 1967.
34. Kinast, A. J., "Production of Biodiesels from Multiple Feedstocks and Properties of Biodiesels and Biodiesel-Diesel Blends", National Renewable Energy Laboratory, **Final Report**, Des Plaines, 2001.
35. Tat, M. E. ve Van Gerpen, J. H., "The Kinematic Viscosity of Biodiesel and Its Blends with Diesel Fuels", **JAOCS**, Cilt 76, No 12, 1511-1513, 1999.
36. Tyson, S. K., "Biodiesel Handling and Use Guidelines", National Renewable Energy Laboratory, **NREL Report**, Golden, 2001.
37. Zheng, D. ve Hanna M. A., "Preparation and Properties of Methyl Esters of Beef Tallow", **Bioresource Technology**, Cilt 57, 137-142, 1996.
38. SAE Handbook of Engines, Fuels, Lubricants, Emissions, and Noise, **SAE J313**, Cilt 3, Warrendale, 1989.
39. Van Gerpen, J., "Cetane Number Testing of Biodiesel", **Proceedings of the 3rd Liquid Fuel Conference**, Cilt 1, 197-208, ASAE, Nashville, TN, Sept. 15-17, 1996.