

T. C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KESİKLİ PROSESTE BİYODİZEL ÜRETİMİNİN
OPTİMİZASYONU VE
EN UYGUN TEKNİKLE ÜRETİLMESİ

MEHMET ÜNSAL
DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2010

T. C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KESİKLİ PROSESTE BİYODİZEL ÜRETİMİNİN
OPTİMİZASYONU VE
EN UYGUN TEKNİKLE ÜRETİLMESİ

MEHMET ÜNSAL
DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Prof. Dr. Bülent KESKİNLER

GEBZE
2010



DOKTORA TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve/.... sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 26/10/2010 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Mehmet ÜNSAL'ın tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE (TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Bülent KESKİNLER

ÜYE : Prof. Dr. Mehmet KARPUZCU

ÜYE : Prof. Dr. Mahmut BAYRAMOĞLU

ÜYE : Prof. Dr. Anatoli DİMOGLO

ÜYE : Prof. Dr. Cevdet DEMİR

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../20... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI: KESİKLİ PROSESTE BİYODİZEL ÜRETİMİNİN OPTİMİZASYONU VE EN UYGUN TEKNİKLE ÜRETİLMESİ

YAZAR ADI: MEHMET ÜNSAL

Rafine ve ham kanola yağından biyodizelin en uygun teknikle üretimi araştırılmıştır. Bu bağlamda biyodizelin, ticari katalizör, sodyum metoksit (NaOCH_3), kullanılarak optimum şartlarda, özel bir yıkama metodu geliştirilerek en uygun teknikle üretimi, geliştirilen katalizör (HAPJEK) ve prosesle (Görsel Prosesi) en uygun teknikle üretimi, elde edilen biyodizelin yanma performansının araştırılması çalışmaları yapılmıştır.

Optimizasyon çalışmasında karıştırma hızı, sıcaklık ve katalizör miktarı bağımsız değişkenlerine karşılık yağ asidi metil esteri (YAME) bağımlı değişkenindeki değişim belirlenmiştir. Bu belirlemeye karşılık, Yanıt Yüzey Metodu kullanılarak bir merkezci deney deseni tasarlanmıştır. Bu merkezci deney deseninde, yanıt olarak yağ asidi metil eseri (YAME), triaçil gliserol (TAG), diaçil gliserol (DAG) ve monoaçil gliserol (MAG) alınmıştır. Yanıt Yüzey Metodu kullanılarak, YAME, TAG, DAG ve MAG bağımlı değişken değerleri optimize edilmiş ve bu dört bağımlı değişkene karşılık üç faktörlü dört optimizasyon denklemi elde edilmiştir. Her bir bağımsız değişkenin, her bir bağımlı değişkene karşılık gelen optimum değerleri belirlenmiştir. Optimizasyon denklemlerinin ANOVA analizi sonucunda, anlamlı ve anlamsız ifadeler belirlenmiş ve anlamsız ifadeler denklemlerden çıkarılmıştır. Elde edilen bu denklemler, EN 14214 standartlarında karşılık gelen değerler ile eşitlenmiş ve çözülmüştür. Ayrıca YAME, TAG, DAG ve MAG bağımlı değişkenlerinin bu bağımsız değişkenler çerçevesinde birbiriyle ilişkileri incelenmiş ve matematiksel olarak ifade edilmiştir.

Gliserolün, transesterifikasyon ortamında bulunan NaOCH_3 ile reaksiyona girerek, sodyum gliserit (Na-gliserit) ve metanol oluşturduğu bu tez çalışmasında tespit edilmiştir.

Transesterifikasyondan sonra reaksiyon ortamına ilave edilen 10µl PEG 300'ün flokülasyonla gliserol çöktürme işleminin (10 dak), PEG 300 eklemeksizin gliserol çöktürme işlemine (1 saat) göre hızlı olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca bu flokülasyon işlemiyle biyodizelin nötralizasyonu ve susuz yıkanması gerçekleştirilmiştir.

Yapılan işlemin performansını gözlemlemek için klasik yöntemle (gliserol çöktürme, asit nötralizasyonu, su ile yıkama) biyodizelin safsızlıklardan temizlenmesi işlemiyle, reaksiyon ortamına PEG 300 eklenmesiyle yapılan gliserol çöktürme, nötralizasyonu ve susuz yıkama işlemi kıyaslanmış ve PEG ile susuz yıkamanın çok daha etkili olduğu tespit edilmiştir. Metanol evaporasyonunun sonunda biyodizel içinde kalan floküllerin kolaylıkla filtrasyon ile ayrılabilceği belirlenmiştir. Bu proses sonunda oluşan biyodizelin, EN 14214 standartlarını sağladığı gözlemlenmiştir.

PEG'in bu denli etkili olduğu belirlendikten sonra 10 µl PEG ile %1 (%m/m) sodyum hidroksitin (NaOH) metanol ortamında karıştırılması sonucunda elde edilen katalizörün (HAPJEK) transesterifikasyon reaksiyonunun, tüm alkali katalizöre göre daha hızlı (30 dak) ve daha yüksek verimle (%99) gerçekleştirdiği tespit edilmiştir. Bunların yanında HAPJEK, ham ya da rafine yağlarda kullanılabilmekte, sabun oluşturmamakta, transesterifikasyon sonrası gliserolün oldukça hızlı çökmesini sağlamakta, biyodizelin susuz yıkanmasını sağlamakta, yatırım ve işletme maliyetlerini düşürmekte, biyodizel üretiminden kaynaklanan çevre kirliliğini azaltmakta, biyodizel üretiminden kaynaklanan enerji tüketimini azaltmakta olduğu tespit edilmiştir.

HAPJEK kullanılarak biyodizel üretimine Görsel Prosesi adı verilmiştir. Görsel prosesi; tek basamaklı transesterifikasyon işleminden, eş zamanlı gliserol çöktürme, nötralizasyon ve susuz yıkama basamağından, metanol fazlasının evaporasyonundan, flokül filtrasyonundan oluşmaktadır.

HAPJEK katalizör ve Görsel prosesleri kullanılarak elde edilen biyodizelin, optimizasyon sonucunda elde etmiş olduğumuz biyodizelden EN 14214 standartları açısından daha kaliteli olması nedeniyle motor testlerinde kullanılmasına karar verilmiştir.

B5, B20 biyodizel No.2 motorin yakıtı karışımı ve B100, No.2 motorin yakıtı ile yanma performansı yönünden kıyaslanmıştır. Isıl değeri nedeniyle B5, B20 biyodizel No.2 motorin yakıtı karışımı ve B100'ün, No.2 motorin yakıttan ivmelenme, tekerlek gücü ve kuvveti yönünden düşük olduğu belirlenmiştir. Emisyon değerlerinin ise literatürle uyum içinde olduğu tespit edilmiştir.

SUMMARY

TITLE OF THE THESIS: OPTIMIZATION OF TRANSESTERIFICATION OF BIODIESEL IN BATCH PROCESS AND USING BEST AVAILABLE TECHNIQUES IN THE PRODUCTION

AUTHOR: MEHMET ÜNSAL

Production of biodiesel by best available techniques from refined and raw canola oil has been investigated. In this context, production of biodiesel by using commercial catalyst (NaOCH_3) at optimum conditions, and production of it with best available techniques including specifically developed washing method, our novel catalyst (HAPJEK), and GÖRSEL Process have been studied. Combustion tests of produced biodiesel in the internal combustion engine have also been studied.

Alterations in independent variable of mixing rate, temperature, and catalyst amount versus changes in dependent variable of fatty acid methyl ester (FAME) have been determined in the optimization study. Central experiment pattern has been designed by Response Surface Methodology (RSM) after the determination of variables. Responses are FAME, triacylglycerol (TAG), diacylglycerol (DAG), monoacylglycerol (MAG) in the central experiment pattern. Dependent variables of FAME, TAG, DAG and MAG have been optimized by using RSM and four independent variables versus four optimization equations with three factors have been carried out. Per an independent variable versus per. Optimum values have been determined for each dependent and independent variables. After statistical analysis of optimization equations using ANOVA analysis, significant and insignificant values have been determined, then insignificant values have been neglected from these equations. The obtained equations have been equalized with the values in EN 14214 and have been solved. Interactions among the dependent variables of FAME, TAG, DAG and MAG have been investigated as part of independent values. These interactions have mathematically been illuminated.

In this thesis study, after the reaction of glycerol and NaOCH_3 in the transesterification media, formation of Na-glycerite and methanol have been confirmed.

A faster precipitation of glycerol with added 10 μl of PEG 300 (10 min) via flocculation in reaction media than without PEG 300 added have been observed after transesterification.

Moreover, this process allows production of fatty acid alkyl esters much easier than the classical production procedures without any need of an additional acid neutralization and deionized water washing procedures which are necessary to produce high purity product in the conventional transesterification processes. It has been founded that remained flocks in biodiesel can be separated after methanol evaporation. It is determined that obtained biodiesel in the end of this process was met to requirements of EN 14214 Standard.

After the determination of efficiency of PEG, 10 μl of PEG was mixed with 1% of NaOH in methanol. This mixture was named HAPJEK. HAPJEK is faster than (30 min) all other alkali catalysts and has higher yield (99%) than the rest. Additionally, it can be used with raw and refined vegetable oil. Moreover it doesn't cause saponification and neutralization, washing processes which are used for purification of the product after fatty acid alkyl ester production with transesterification are not required. Having less processes makes this production cost effective, energy saving, and environmentally friendly.

Biodiesel production by using HAPJEK is called GÖRSEL Process. GÖRSEL Process includes one transesterification step, simultaneous glycerol decantation, neutralization, washing without water, methanol evaporation and gel filtration.

Biodiesel produced using HAPJEK catalyst and GÖRSEL Process is used in engine at earlier stage because obtained results were better than optimization results according to EN 14214 Standard.

B5, B20 consists of biodiesel and No.2 diesel fuel blends and B100 have been compared with No.2 diesel fuel in combustion test. Acceleration and wheel force and power of B5, B20 and B100 are lower than No.2 diesel fuel because heating values of B5, B20 and B100 are lower than one. It has been determined the emission values are coherent with the literature.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca verdiği öneriler ve değerlendirmelerle tezin şekillenmesine ve olgunlaşmasına katkıda bulunan, değerli hocam Prof. Dr. Bülent KESKİNLER'e gösterdiği yakın ilgi ve alakadan dolayı,

Deneysel çalışmalar sırasında gösterdiği destek ve sağladığı araştırma imkanları sebebi ile TÜBİTAK MAM Enerji Enstitüsü Müdürü, Sayın Doç. Dr. Mustafa TIRIS'a,

Deneysel çalışmaların yürütülmesine katkılarından dolayı, TÜBİTAK MAM Enerji Enstitüsü Uzman Araştırmacılarından Kim. Yük. Müh. Ömer Faruk GÜL ve Kim. Yük. Müh. Özlem ATAÇ'a,

İstatistiksel hesaplamalarda yardımlarından dolayı GYTE Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanı, Sayın Prof. Dr. Mahmut BAYRAMOĞLU'na,

Deneysel çalışmalar süresince yardımlarını gördüğüm TÜBİTAK MAM Enerji Enstitüsü Teknisyenlerinden Zeynep GÜRDAL, Tülin BİÇER ve Gülşen SİYAHDEMİR'e,

Tüm desteklerinden ötürü TÜBİTAK MAM Çevre Enstitüsü Emekli Başteknisyenlerinden Enver İNCE'ye ve TÜBİTAK MAM Çevre Enstitüsü Uzman Teknisyenlerinden Yavuz ŞAHİN'e,

Tez çalışmamda bilimsel anlamda her türlü fikir alışverişlerinden ötürü TÜBİTAK MAM Çevre Enstitüsü Uzman Araştırmacılarından Dr. Oltan CANLI'ya,

Lisans, yüksek lisans ve doktora eğitimimde bana desteğini eksik etmeyen ve beni sürekli öğrenmeye teşvik eden merhum dedem Abdurrahman GÖRSEL ve anneannem Mediha GÖRSEL'e,

Hep iyiliği ve güzeli tavsiye eden manevi desteğim Annem Tunay ÜNSAL’a babam Salim ÜNSAL’a, kardeşim Mahmut ÜNSAL’a, arkadaşım Koray MERT’e ve dayım Cemal Tural GÖRSEL’e,

En içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET	iv
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR	x
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	xii
SİMGE ve KISALTMALAR DİZİNİ	xvii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xxi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xxvii
1. GİRİŞ	1
2. ENTEGRE KİRLİLİĞİN ÖNLENMESİ VE KONTROLÜ DİREKTİFİ	5
2.1. Entegre Kirliliğin Önlenmesi ve Kontrolü Direktifinin Uygulanışı	6
3. TEMİZ TEKNOLOJİLER-YEŞİL KİMYA TEKNOLOJİLERİ	8
3.1. Sürdürülebilir Kimya Hiyerarşisi	8
4. YAĞ VE YAĞLARDAN ÜRETİLEN YAKITLARIN TARİHSEL GELİŞİMİ	10
4.1. Yağların Doğrudan Yakıt Olarak Kullanımı veya Dizelle Karışımı	10
4.1.1. Karışım	11
4.1.2. Mikroemülsiyon	13
4.2. Piroliz	14
4.3. Transesterifikasyon	16
4.3.1. Transesterifikasyona Etki Eden Parametreler	21
4.3.1.1. Sıcaklık ve Basınç	22
4.3.1.2. Alkol Türü ve Miktarı	22
4.3.1.3. Karıştırma Hızı	23
4.3.3.4. Katalizör	24
4.3.3.5. Su	25
4.3.2. Yağ Asidi Metil Esterlerinin Önemi ve Kullanım Alanları	26
4.3.3. Biyodizel Üretimi	28
4.3.3.1. Biyodizelin Mevcut Yöntemlerle Üretimi	28
4.3.3.2. Biyodizel Standartları	34
5. KİMYASAL ÇÖKTÜRME: YUMAKLAŞMA	42

5.1. Zeta Potansiyeli ve Önemi	45
5.2. İzoelektrik Nokta	46
5.3. Flokülasyon ve Seçimli Flokülasyon	51
5.3.1. Polimer Adsorpsiyonu ve Yüzey Kaplama	52
5.3.1.1. Elektrostatik Bağ	53
5.3.1.2. Hidrojen Bağı	53
5.3.1.3. Kovalent Bağ	54
5.3.2. Fiziko-kimyasal Şartlar	54
5.3.2.1. Çarpışmalar	55
5.3.2.2. Adhezyon	55
5.3.2.3. Adsorpsiyon Kinetiği	56
5.3.3. Yeni Gelişmeler	57
6. BİYODİZEL ÜRETİMİNDE KULLANILAN KATALİZÖRLER	59
7. YANIT YÜZEY METODOLOJİSİ	63
7.1. Model Parametrelerin Tahmin Edilmesi	68
7.1.1. Model Uygunluğunun Test Edilmesi	69
7.1.2. Model Uygunsuzluğunun Testi	69
7.2. Optimizasyon	70
7.3. İstenilen Hedefe Ulaşma Fonksiyonu Yaklaşımı	73
8. BİYODİZELİN YANMASI	75
8.1. İçten Yanmalı Motorlarda Biyodizelin Yanması	75
8.2. Sabit Basıncıta Isı Girişli İdeal Çevrim	76
8.3. Dizel Motorlarda Yanma	77
8.3.1. Tutuşma Gecikmesi	80
8.3.2. Kontrolsüz Yanma	81
8.3.3. Difüzyon Kontrollü Yanma	82
8.3.4. Art Yanma	82
8.3.5. Yakıt Demetinin Oluşması	82
8.3.6. Damlacık Çaplarının Belirlenmesi	83
9. MATERYAL METOT	85
9.1. Kullanılan Yağlar ve Karakterizasyonları	87
9.1.1. Sabunlaşma Deneyi	87
9.2. En Uygun Metotla Biyodizel Üretimi	89

9.2.1. Transesterifikasyon-Optimizasyon	89
9.2.1.1. Materyal	89
9.2.1.2. Transesterifikasyon Şartları	90
9.2.1.3. Deneysel Tasarım	92
9.2.1.4. Optimizasyon	92
9.2.2. Biyodizelin Susuz Nötralizasyonu ve Susuz Yıkanması	93
9.2.2.1. Flokülasyon Prosesi Uygulayarak Biyodizelin Saflaştırılması	93
9.2.2.2. Metanol Evaporasyonu	94
9.2.2.3. Filtrasyon	94
9.2.3. Yeni Bir Biyodizel Üretim Prosesi Geliştirme	94
9.2.3.1. Homojen Alkali Polimerik Jel Katalizör Üretimi	94
9.2.3.2. Görsel Prosesi Kullanılarak Biyodizel Üretimi	97
9.3. Katalizör İnhibisyonu	98
9.3.1. Önerilen Mono, Di, Tri-Sodyum Gliseritin Oluşum Reaksiyonu	98
9.3.2. İyon Değişim Reaksiyonu Şartları	98
9.4. Elde Edilen Biyodizelin Motor Testleri	99
9.5. Ekipman, Enstrümantasyon, İşletim ve Analiz Prosedürü	101
9.5.1. Transesterifikasyonda Kullanılan Sistemler	102
9.5.1.1. Kesikli Reaktör Düzenegi	102
9.5.1.2. Metanol Evaporatörü	108
9.5.1.3. Filtre	108
9.5.2. Transesterifikasyon Sonrası, Biyodizelin Kalite Kontrolünde Kullanılan Analiz Cihazları	109
9.5.2.1. Metil Ester İçeriği İçin Analiz Cihazları	109
9.5.2.2. Triaçilgliserol, Diaçilgliserol, Monoaçilgliserol ve Serbest Yağ Asidi ve Gliserol İçeriği için Analiz Cihazları	112
9.5.2.3. Metanol Tayini Cihazı	114
9.5.2.4. Asit ve İyot Tayini Cihazı	116
9.5.2.5. Oksidasyon Kararlılığı Cihazı	118
9.5.2.6. Parlama Noktası Tayini Cihazı	120
9.5.2.7. Sodyum Tayini Cihazı	120
9.5.2.8. Potasyum Tayini Cihazı	122

9.5.2.9. Fosfor Tayini Cihazı	124
9.5.2.10. Kalsiyum ve Magnezyum Tayini Cihazı	127
9.5.2.11. Gaz Fazdaki Metanolün Analiz Cihazı	129
9.5.3. Biyodizelin Yanma Testlerinde Kullanılan Analiz ve Örneklem Cihazları	130
9.5.3.1. Yanma Gazları Tayin Cihazı	133
9.5.3.2. Toplam Hidrokarbon Cihazı	135
9.5.3.3. Partikül Madde Analiz Cihazı	137
10. BULGULAR VE TARTIŞMALAR	142
10.1. Sodyum Metoksit Katalizörlüğünde Rafine Yağdan Yağ Asidi Metil Esteri Eldesinde Transesterifikasyon Şartlarının Optimizasyonu	142
10.1.1. Rafine Kanola Yağının Sodyum Metoksit ile Metoliz Reaksiyonu	142
10.1.2. Değer Aralıklarının Ön Denemelerle Belirlenmesi	143
10.1.3. Deneysel Tasarım	147
10.1.4. Farklı Reaksiyon Koşullarında Rafine Kanola Yağı-Metanol Alkoliz Reaksiyonunun İstatistiksel Açıdan Değerlendirilmesi	152
10.1.5. YAME'nin Yanıt Yüzey ve İzdüşüm Grafiklerinin Yorumlanması	156
10.2. Farklı Reaksiyon Koşullarında Rafine Kanola Yağı-Metanol Alkoliz Reaksiyonunda Reaksiyona Girmemiş Kanola Yağının İstatistiksel Açıdan Değerlendirilmesi	167
10.2.1. TAG'ın Yanıt Yüzey ve İzdüşüm Grafiklerinin Yorumlanması	172
10.3. Farklı Reaksiyon Koşullarında Rafine Kanola Yağı-Metanol Alkoliz Reaksiyonunda Reaksiyona Girmemiş Diaçil Gliserol İstatistiksel Açıdan Değerlendirilmesi	179
10.3.1. DAG'ın Yanıt Yüzey ve İzdüşüm Grafiklerinin Yorumlanması	184
10.4. Farklı Reaksiyon Koşullarında Rafine Kanola Yağı-Metanol Alkoliz Reaksiyonunda Reaksiyona Girmemiş Monoaçil Gliserol İstatistiksel Açıdan Değerlendirilmesi	191
10.4.1. MAG'ın Yanıt Yüzey ve İzdüşüm Grafiklerinin Yorumlanması	196
10.5. Optimizasyon Denklemlerinin Analizi	203

10.6. Transesterifikasyonda Gerçekleşen İyon-Proton Değişim Reaksiyonu	208
10.7. Biyodizelin Saflaştırılması (Susuz Nötralizasyonu ve Susuz Yıkanması)	215
10.8. Metanol Evaporasyonu ve Safsızlıkların Filtrasyonu	218
10.9. HAPJEK'in Üretimi ve Görsel Prosesi	220
10.9.1. HAPJEK'in Üretimi	220
10.9.2. Görsel Prosesi	225
10.10. Elde Edilen Biyodizelin Yanma Performansının Değerlendirilmesi	231
11 SONUÇLAR VE ÖNERİLER	239
KAYNAKLAR DİZİNİ	246
ÖZGEÇMİŞ	260

SİMGE ve KISALTMALAR DİZİNİ

% (m/m)	Ağırlıkça yüzde
%(v/v)	Hacimsel yüzde
a	(-e/d) oranı ile elde edilen katsayı
A	Potasyum dikromatın ($K_2Cr_2O_7$) ağırlığı, g
A	Filtrede toplanan toz miktarı, mg
ΣA	C_{14} 'den $C_{24:1}$ 'e kadar olan metil ester Piklerinin toplam alanı
ΣA_{mi}	Mono-, di- ve trigliseritlerin pik alanlarının toplamaları
a_d ve b_d	Digliserol için regresyon metodundan gelen sabitler
A_{EI}	Metil heptadekanoata karşılık gelen pikin alanı
A_{EI}	Metil heptadekanoata karşılık gelen pikin alanı
A_{ei1}	İç standart 1 'in pik alanı
A_{ei2}	İç standart 2 'nin pik alanı
A_g	Gliserol pikinin alanı
a_g ve b_g	Gliserol için regresyon metodundan gelen sabitler
A_L	Linolenik asit metil esterine karşılık gelen pikin alanı
Al^{+3}	Alüminyum iyonu
a_m ve b_m	Monogliserit için regresyon metodundan gelen sabitler
a_t ve b_t	Trigliserit için regresyon metodundan gelen sabitler
b	(1/D) oranı ile elde edilen katsayı
B	Barometrik basınç, mbar
B'	Filtre Ağırlığı, mg
B10	Yakıt olarak %100 biyodizel
B20	%20 biyodizelin %80 dizelin olduğu yakıt karışımı
B5	%5 biyodizelin %95 dizelin olduğu yakıt karışımı
C	Deney sırasında çekilen toplam gaz hacmi, m^3
c	Sodyum tiyosülfat çözeltisinin net konsantrasyonu, mol/L
Ca^{2+}	Kalsiyum iyonu
C_{EI}	Kullanılan metil heptadekanoat çözeltisinin konsantrasyonu, mg/ml

CH ₃ OH	Metanol
C _m	Metanol içeriği, %m/m
CO ₂	Karbon dioksit
c _P	Numunenin konsantrasyonu, mg/kg
D	Numunedeki digliseridlerin yüzdesi, %m/m
d	Regresyon çizgisinin eğimi
DAG	Diaçilgliserol
da	Dakika
DI	Direkt püskürtme
e	Regresyon çizgisinin Y eksenini kestiği nokta
EKÖK	Entegre Kirliliğin Önlenmesi ve Kontrolü Direktifi
EPA	Environmental Protection Agency
g	Gram
G	Numunedeki serbest gliserol yüzdesi, %m/m
Gli	Serbest gliserol
G _T	Numunedeki toplam gliserol (serbest ve bağlı) yüzdesi, %m/m
GHG	Sera gazları
H ⁺	Hidrojen iyonu
HAPJEK	Homojen alkali jel katalizör
HC	Hidrokarbon
HCl	Hidroklorik asit
IDI	İndirekt püskürtme
kg	Kilogram
KOH	Potasyum hidroksit
L	Egzoz kesitinin boyu
M	Numunedeki monogliseridlerin yüzdesi, %m/m
m	Numunenin kütlesi, mg
m	Numune miktarı, g
M, D, T	Numunedeki mono-, di- ve trigliseritlerin yüzdeleri, %m/m
MAG	Monoaçilgliserol
M _{ei1}	İç standart 1'in kütlesi, mg

M_{ei2}	İç standart 2'nin kütlesi, mg
ml	Mililitre
$NaOCH_3$	Sodyum metoksit
$NaOH$	Sodyum hidroksit
NO_x	Azot oksitler
OH^-	Hidroksit iyonu
P	Çözeltinin toplam ağırlığı, g
P	Basınç
PEG 300	Polietilen glikol 300
pH	Logaritmik hidrojen iyonu konsantrasyonu
PM	Partikül madde
P_s	Statik basınç, mbar
P_v	Hız basıncı, mbar
R^2	Regresyon katsayısının
R^2_{adj}	Düzeltilmiş regresyon katsayısı
S	Sodyum tiyosülfat çözeltisi sarfıyatı, ml
S_m	Metanol pikinin alanı
SO_2	Kükürt dioksit
SYA	Serbest yağ asidi
T	Numunedeki trigliseridlerin yüzdesi, %m/m
T	Mutlak sıcaklık, K ($T\text{ }^{\circ}\text{C} + 273$ T , Hava Akış Sıcaklığı)
TAG	Triaçilgliserol
TG	Tutuşma gecikmesi
UÇEP	Ulusal çevre eylem planı
ÜÖN	Üst ölü nokta
V	Hacim
V	Hız, m/s
V_1	Şahit titrasyonunda sarf edilen sodyum tiyosülfat hacmi, ml
V_2	Numunenin titrasyonunda sarf edilen sodyum tiyosülfat hacmi, ml
V_A	London Van Der Waals çekici kuvvetleri

V_{cl}	İtici ve çekici kuvvetleri denetleyen çift tabaka kuvvetleri
V_{EI}	Kullanılan metil heptadekanoat çözeltisinin hacmi, ml
V_S	Çift tabakanın örtüşmesinden kaynaklanan sterik kuvvetler
V_T	London Van Der Waals çekme enerjisi ve elektriksel çift tabaka enerjisini içeren toplam enerji
W	Egzoz kesitinin genişliği
$YAME$	Yağ asidi metil esteri
YYM	Yanıt Yüzey Metodolojisi
Ψ_0	Yüzey potansiyeli

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil		Sayfa
4.1.	Trigliseritin metanol ile transesterifikasyon reaksiyon basamakları	18
4.2.	Trioleinin transesterifikasyonunun kütle denkliği	19
4.3.	Triolenin metanol fazlası ile gerçekleşen transesterifikasyon reaksiyonu	20
4.4.	Trioleinin transesterifikasyonunda hacimsel olarak reaksiyonun denkliği	20
4.5.	Biyodizelin kesikli prosesle üretim yönteminin akım şeması	29
4.6.	Biyodizelin sürekli prosesle üretim yönteminin akım şeması	30
4.7.	CD prosesinin akım diyagramı	31
4.8.	Lurgi prosesinin akım diyagramı	32
4.9.	Henkel prosesinin akım diyagramı	33
4.10.	Avrupa’da biyodizel üretim kapasitesi	39
5.1.	Partikül üzerinde ve çevresindeki iyonik yük dağılımı	47
5.2.	Tanecik yüzeyinde, yüzeyle zıt yüklü kısımların oluşturulması ve flokülasyon	49
5.3.	Polimer köprülerinin oluşması ve flokülasyon	50
7.1.	Üç faktörlü bir sistem için merkezci bileşik deney tasarımı şeması	65
7.2.	(a) Maksimum nokta için yanıt yüzey grafiği ve izohips eğrileri (b) Minimum nokta için yanıt yüzey grafiği ve eş yükselti eğrileri (c) Eyer noktası için yanıt yüzey grafiği ve izohips eğrileri	72
8.1.	Sabit basınçta ısı girişi ideal çevrimi	77
9.1.	Tezde yapılan çalışmaların blok şeması	86
9.2.	Sodyum metoksitin gliserolle nötralizasyon reaksiyonunda, sodyum gliserit oluşumu için deney düzeneği	99

9.3.	Biyodizel üretiminde kullanılan reaktörün resmi	103
9.4.	Transesterifikasyon, gliserol çöktürme, nötralizasyon ve yıkamanın yapıldığı ceketli, ısı kontrollü, 500 mL hacimli, mekanik karıştırıcılı cam reaktör ve geri soğutucu ekipman	104
9.5.	Reaktör konfigürasyonu	106
9.6.	Akışkan vizkozitesine bağlı karıştırıcı tipleri	107
9.7.	Methanol evaporasyonunda kullanılan döner evaporator	108
9.8.	Filtrasyon işlemi	109
9.9.	Gaz kromatografi cihazı	110
9.10.	Asit ve iyot tayin cihazı	116
9.11.	Oksidasyon kararlılığı cihazı	119
9.12.	GASMET DX-4000 FT-IR gaz analiz cihazı	130
9.13.	Yanma gazları analiz cihazı	135
9.14.	Toplam organik karbon cihazı	137
9.15.	GRAVIMAT SHC 502 ile PM örnekleme sisteminin şematik görünüşü	138
9.16.	PM örnekleme cihazı	139
10.1.	% NaOCH ₃ /Yağ (%m/m) değişimine karşı YAME içeriğinin zamana göre değişimi (metanol/yağ mol oranı: 6:1, sıcaklık: 55 °C, reaksiyon süresi: 90 dakika ve karıştırma hızı: 600 rpm)	144
10.2.	Metanol/yağ mol oranı; 6:1, sıcaklık; 55 °C, reaksiyon süresi; 90 dakika ve katalizör miktarı; %1 NaOCH ₃ /Yağ (%m/m) şartlarında, karıştırma hızındaki değişime karşı ürün YAME içeriğinin değişimi	145
10.3.	Sıcaklık değişimine karşı ürün bileşimdeki bileşiminin zamana göre değişimi (NaOCH ₃ /Yağ (%m/m); 1, karıştırma hızı; 600 rpm, reaksiyon süresi; 90 dakika ve metanol/yağ mol oranı; 6:1)	147
10.4.	% NaOCH ₃ /Yağ (%m/m) değişimine karşı YAME içeriğinin zamana göre değişimi (metanol/yağ mol oranı; 6:1, sıcaklık; 55 °C,	148

reaksiyon süresi; 90 dakika ve karıştırma hızı; 600 rpm)

10.5.	Karıştırma hızındaki değişime karşı YAME içeriğinin zamana göre değişimi (metanol/yağ mol oranı; 6:1, sıcaklık; 55 °C, reaksiyon süresi; 90 dakika ve % NaOCH ₃ /Yağ (%m/m); %1)	149
10.6.	Sıcaklık değişimine karşı YAME içeriğinin zamana göre değişimi (%NaOCH ₃ /Yağ (%m/m); %1, karıştırma hızı; 600 rpm, reaksiyon süresi; 90 dakika ve metanol/yağ mol oranı ; 6:1)	150
10.7.	Deneysel olarak elde edilen YAME (%m/m) değerlerine karşılık model fonksiyondan elde edilen YAME (%m/m) değerleri arasındaki ilişki	156
10.8a.	Rafine kanola yağı-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün YAME içeriğinin (%m/m) karıştırma hızı ve katalizör miktarı ile değişimini gösteren izdüşüm grafiği	157
10.8b.	Rafine kanola yağı- metanol alkoliz reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün YAME içeriğinin katalizör miktarı ve karıştırma hızı ile değişimini gösteren yanıt yüzey grafiği	158
10.9a.	Rafine kanola yağı- metanol alkoliz reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün YAME içeriğinin katalizör miktarı ve sıcaklık ile değişimini gösteren izdüşüm grafiği	159
10.9b.	Rafine kanola yağı- metanol alkoliz reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün YAME içeriğinin katalizör miktarı ve sıcaklık ile değişimini gösteren yanıt yüzey grafiği	160
10.10a.	Rafine kanola yağı- metanol alkoliz reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün YAME içeriğinin karıştırma hızı ve sıcaklık ile değişimini gösteren izdüşüm grafiği	161
10.10b.	Rafine kanola yağı- metanol alkoliz reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün YAME içeriğinin karıştırma hızı ve sıcaklık ile değişimini gösteren yanıt yüzey grafiği	162
10.11.	Yanıt Yüzey Metodolojisi optimizasyon yöntemi ile 3 değişken 3 seviye yüzey merkezci deney tasarımı sonucunda elde edilen	165

	optimum değeri doğrulamak için optimum deney şartlarında zamana karşı yağ asidi metil esterinin, mono- ve di-gliserit konsantrasyonlarındaki değişim grafiği	
10.12.	Yanıt Yüzey Metodolojisi optimizasyon yöntemi ile 3 değişken 3 seviye yüzey merkezci deney tasarımı sonucunda elde edilen optimum değeri doğrulamak için optimum deney şartlarında zamana karşı yağ asidi metil esteri, tri-gliserit konsantrasyonlarındaki değişim grafiği	166
10.13	Deneysel olarak elde edilen TAG (%m/m) değerlerine karşılık model fonksiyondan elde edilen TAG (%m/m) değerleri arasındaki ilişki	172
10.14a.	Rafine kanola yağı-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu reaksiyona girmeyen TAG içeriğinin, karıştırma hızı ve katalizör miktarı ile değişimini gösteren izdüşüm grafiği	173
10.14b.	Rafine kanola yağı-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu reaksiyona girmeyen TAG içeriğinin, karıştırma hızı ve katalizör miktarı ile değişimini gösteren yanıt yüzey grafiği	174
10.15a.	Rafine kanola yağı-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu reaksiyona girmeyen TAG içeriğinin, katalizör miktarı ve sıcaklık ile değişimini gösteren izdüşüm grafiği	175
10.15b.	Rafine kanola yağı- metanol alkoliz reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün TAG içeriğinin, katalizör miktarı ve sıcaklık ile değişimini gösteren yanıt yüzey grafiği	176
10.16a.	Rafine kanola yağı-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu reaksiyona girmeyen TAG içeriğinin, karıştırma hızı ve sıcaklık ile değişimini gösteren izdüşüm grafiği	177
10.16b.	Rafine kanola yağı-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu reaksiyona girmeyen TAG içeriğinin, karıştırma hızı ve sıcaklık ile değişimini gösteren yanıt yüzey grafiği	178
10.17.	Deneysel olarak elde edilen DAG (%m/m) değerlerine karşılık model fonksiyondan elde edilen DAG (%m/m) değerleri arasındaki	184

ilişki

10.18a.	Rafine kanola yağı-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu reaksiyona girmeyen DAG içeriğinin, karıştırma hızı ve katalizör miktarı ile değişimini gösteren izdüşüm grafiği	185
10.18b.	Rafine kanola yağı-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu reaksiyona girmeyen DAG içeriğinin, karıştırma hızı ve katalizör miktarı ile değişimini gösteren yüzey yanıt grafiği	186
10.19a.	Rafine kanola yağı-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu reaksiyona girmeyen DAG içeriğinin, katalizör miktarı ve sıcaklık ile değişimini gösteren izdüşüm grafiği	187
10.19b.	Rafine kanola yağı-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu reaksiyona girmeyen DAG içeriğinin, katalizör miktarı ve sıcaklık ile değişimini gösteren yanıt yüzey grafiği	188
10.20a.	Rafine kanola yağı-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu reaksiyona girmeyen DAG içeriğinin, karıştırma hızı ve sıcaklık ile değişimini gösteren izdüşüm grafiği	189
10.20b.	Rafine kanola yağı-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu reaksiyona girmeyen DAG içeriğinin, karıştırma hızı ve sıcaklık ile değişimini gösteren yanıt yüzey grafiği	190
10.21.	Deneyssel olarak elde edilen MAG (%m/m) değerlerine karşılık model fonksiyondan elde edilen MAG (%m/m) değerleri arasındaki ilişki	196
10.22a.	Rafine kanola yağı-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu reaksiyona girmeyen MAG içeriğinin, karıştırma hızı ve katalizör miktarı ile değişimini gösteren izdüşüm grafiği	197
10.22b.	Rafine kanola yağı-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu reaksiyona girmeyen MAG içeriğinin, karıştırma hızı ve katalizör miktarı ile değişimini gösteren yüzey yanıt grafiği	198
10.23a.	Rafine kanola yağı-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu reaksiyona girmeyen MAG içeriğinin, katalizör miktarı ve sıcaklık ile	199

	değişimini gösteren izdüşüm grafiği	
10.23b.	Rafine kanola yağı-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu reaksiyona girmeyen MAG içeriğinin, katalizör miktarı ve sıcaklık ile değişimini gösteren yanıt yüzey grafiği	200
10.25a.	Rafine kanola yağı-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu reaksiyona girmeyen MAG içeriğinin, karıştırma hızı ve sıcaklık ile değişimini gösteren izdüşüm grafiği	201
10.25b.	Rafine kanola yağı-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu reaksiyona girmeyen MAG içeriğinin, karıştırma hızı ve sıcaklık ile değişimini gösteren yanıt yüzey grafiği	202
10.26.	YAME ile TAG içeriği arasındaki ilişki	206
10.27.	YAME ile DAG içeriği arasındaki ilişki	207
10.28.	YAME ile MAG içeriği arasındaki ilişki	208
10.29.	Trisodyum gliseritin oluşum basamakları	210
10.30.	Zamana karşı azotla taşınan metanolün konsatrasyonundaki değişim	212
10.31.	Metanolün FTIR spektrumu	213
10.32a.	Gaz fazdaki metanolün GC-MS kromatogramı	214
10.32b.	Sıvı metanolün GC-MS kromatogramı	214
10.33.	PEG 300 ile NaOH'in süper baz oluşturma reaksiyonu	225
10.34.	Görsel prosesinin blok akım şeması	228
10.35.	Görsel prosesleri ve HAPJEK kullanılarak 55°C'de, 600 rpm karıştırma hızında ve 380 ml yağ miktarında, rafine yağdan elde edilen biyodizeldeki YAME içeriği	230
10.36.	Motorin, B5, B20, B100 için maksimum tekerlek gücü testi sonuçları	232
10.37.	No.2 Motorin, B5, B20, B100 için maksimum tekerlek kuvveti testi sonuçları	232

10.38.	No.2 Motorin, B5, B20, B100 için ivmelenme araç testi sonuçları	233
10.39.	Sabit hız (90 km/h) yakıt tüketimi test sonuçları	234
10.40.	Sabit hız (120 km/h) yakıt tüketimi test sonuçları	234

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge	Sayfa
4.1. Yağın pirolizinden elde edilen ürün kompozisyonu	15
4.2. Yağın piroliz ürünlerinin sıcaklık değişimine göre kompozisyonu	16
4.3. Trioleinin transesterifikasyonunda reaksiyona girenlerin ve ürünlerin yoğunluğu	20
4.4. Çeşitli yağların bileşen kompozisyonu	21
4.5. Yağ asidi metil esterleri (YAME/BİYODİZEL) standartları ve test metodları	35
4.6. AB’de biyoyakıt kullanım hedefleri	36
4.7. 2007 yılı Avrupa’da biyodizel üretiminin ülkelere göre dağılımı	40
4.8. Avrupa’da biyoyakıt piyasası verileri	41
9.1. Ham ve rafine kanola yağı için sabunlaşma sayısı deneylerinin sonuçları	87
9.2. Rafine kanola yağının fiziksel ve kimyasal özellikleri	88
9.3. Ham kanola yağının fiziksel ve kimyasal özellikleri	89
9.4. Standart bir karıştırma için reaktör elemanlarının geometrik oranları	105
10.1. % NaOCH ₃ /Yağ değişimine karşı YAME içeriğinin zamana göre değişimi	143
10.2. Karıştırma hızındaki değişime karşı ürün YAME içeriğinin değişimi	145
10.3. Sıcaklık değişimine karşı YAME içeriğinin zamana göre değişimi	146
10.4. Yüzey merkezci deney tasarımında kullanılan bağımsız değişkenler için kodlanan seviyeler ve bu kodlara karşılık gelen değerler	150
10.5. Yüzey merkezci deney tasarımı ve değişime karşı elde edilen yanıt değerleri	151
10.6. YAME optimizasyonu için bağımsız değişkenler ile bağımlı değişkenler arasındaki ilişkiye bağlı olarak lineer ve kuadratik	153

	modellerde etkilerin tahminleri ve katsayıları	
10.7.	YAME optimizasyonu için varyans analizi sonuçları	154
10.8.	YAME optimizasyonu için bağımsız değişkenlerin minimum, maksimum ve optimum değerleri	155
10.9.	Yüzey merkezci deney tasarımı sonucunda elde edilen optimum değeri doğrulamak için optimum deney şartlarında zamana karşı YAME, TAG, DAG ve MAG konsantrasyonlarındaki değişim tablosu	164
10.10.	TAG optimizasyonu için yüzey merkezci deney tasarımı ve değişime karşı elde edilen yanıt değerleri	168
10.11.	TAG optimizasyonu için bağımsız değişkenler ile bağımlı değişken arasındaki ilişkiye bağlı olarak lineer ve kuadratik modellerde etkilerin tahminleri ve katsayıları	169
10.12.	TAG optimizasyonu için varyans analizi sonuçları	170
10.13.	TAG optimizasyonu için bağımsız değişkenlerin minimum, maksimum ve optimum değerleri	171
10.14.	DAG optimizasyonu için yüzey merkezci deney tasarımı ve değişime karşı elde edilen yanıt değerleri	180
10.15.	DAG optimizasyonu için bağımsız değişkenler ile bağımlı değişkenler arasındaki ilişkiye bağlı olarak lineer ve kuadratik modellerde etkilerin tahminleri ve katsayıları	181
10.16.	DAG optimizasyonu için varyans analizi sonuçları	182
10.17.	DAG optimizasyonu için bağımsız değişkenlerin minimum, maksimum ve optimum değerleri	183
10.18.	MAG optimizasyonu için yüzey merkezci deney tasarımı ve değişime karşı elde edilen yanıt değerleri	192
10.19.	MAG optimizasyonu için bağımsız değişkenler ile bağımlı değişkenler arasındaki ilişkiye bağlı olarak lineer ve kuadratik modellerde etkilerin tahminleri ve katsayıları	193
10.20.	MAG optimizasyonu için varyans analizi sonuçları	194
10.21.	MAG optimizasyonu için bağımsız değişkenlerin minimum, maksimum ve optimum değerleri	195
10.22.	YAME ile TAG içeriği arasındaki ilişkiyi ifade eden denklemin	205

	istatistiksel ifadesi	
10.23.	YAME ile DAG içeriği arasındaki ilişkiyi ifade eden denklemin istatistiksel ifadesi	207
10.24.	YAME ile MAG içeriği arasındaki ilişkiyi ifade eden denklemin istatistiksel ifadesi	208
10.25.	Azotla, reaksiyon ortamının 240 dakikalık bir periyotta yıkama işlemi sırasında elde edilen metanol konsantrasyonunun değerleri	211
10.26.	Rafine kanola yağından üretilen biyodizelin PEG 300 ve klasik yöntemle saflaştırılmasının karşılaştırılması	216
10.27.	Filtrasyon sonrası nihai biyodizelin analiz sonuçları	219
10.28.	Farklı katalizörlerde rafine kanola yağı için sabunlaşma deneyinin sonuçları	224
10.29.	Rafine yağdan elde edilen yağ asidi alkol esterinin bazı analiz sonuçları	229
10.30.	Ham yağdan elde edilen yağ asidi alkol esterinin bazı analiz sonuçları	229
10.31.	Yakıt cinsine bağlı olarak motorda yanma sonucu salınan CO ₂ miktarı analiz sonuçları	235
10.32.	Yakıt cinsine bağlı olarak motorda yanma sonucu salınan yanma gazlarının miktarı	237
10.33.	Şehiriçi ve şehirlerarası yolda yakıt cinsine bağlı olarak motorda yakıt tüketimi test sonuçları	238

1. GİRİŞ

Doğal çevreyi, tüm insan faaliyetleri etkilemektedir. Bu faaliyetlerin başında enerji gelir. Sanayi devriminin başlangıcından beri giderek artan ve aşırı boyutlara ulaşan, tükenme pahasına sürdürülen fosil yakıt kullanımı, enerji-çevre sorunlarının oluşmasının temel nedenidir. Diğer enerji kaynaklarının da doğal çevre üzerinde etkileri vardır. Onların kullanımı fosil yakıtlar düzeyine ulaşmadığından, teknolojilerinin farklılığından etkileri daha sınırlı olmaktadır. Ancak teknik ve teknolojik açıdan “enerjinin kirlisi yoktur ama üretim teknolojisinin kirlisi vardır”. Bu nedenle temiz üretim, temiz ürün çözüm yolu görülmelidir. Çevre teknolojilerinin dünyadaki gelişim sürecine bakıldığında, 1970’li yıllarda geliştirilen ilk teknolojiler, kirlilik kontrol amaçlıdır. Kirleticilerin havaya, suya ve toprağa atılmadan engellenmesini ya da azaltılmasını amaçlayan uygulamalardır. 1980’lerin başında çevre yönetimi yaklaşımı ile üretim sürecinin her aşamasında çevre ve enerji verimliliklerini arttıracak tasarımlar üzerinde durulmaya başlanmıştır. 1980’lerin sonuna doğru çevre politikaları endüstriyel ekoloji görüşü ile biçimlendirilmiş, üretim sistemlerindeki madde ve enerji akışının irdelenmesi ve atıkların girdi olarak değerlendirilmesi üzerinde durulmaya başlanmıştır. 1990’larda çevre yönetim fonksiyonlarına toplam kalite yaklaşımı eklenmiştir. Çağdaş çevre politikası, işlem ve üretimlerin atık önlenmesi ve temiz üretim ilke edinilmiştir. Gerek 1992’de Rio de Janerio’da yapılan “Çevre ve Kalkınma Konferansı” sonuçları ve gerekse Avrupa Birliği 5.Çevre Eylem Programı, sürdürülebilirlik temeline göre hazırlanmış olup hedef sektörler arasında enerji sektörü ağırlıklı biçimde yer almaktadır. Belirlenen ve enerji ile ilgili olan hedef alanlar ise; iklim değişikliği, asit etkileri ve hava kalitesi, atık yönetimi, gürültü kirliliği, çevre riskleri ve kazaları şeklinde sıralanabilir. 1997’de Kyoto toplantısında konu olan “İklim Değişikliği Akitleri” nde ise özellikle CO₂ emisyonu ve küresel ısınma üzerinde durulmuştur. Türkiye’de 1982 Anayasası ile yurttaşların sağlıklı ve dengeli bir çevrede yaşama hakları tanınmış, 1983 yılında Çevre Kanunu çıkarılmış, 1991 yılında Çevre Bakanlığı kurulmuştur. 7. Beş Yıllık Kalkınma Planı’nın önerisine de uygun olarak Ulusal Çevre Eylem Planı (UÇEP) oluşturulmuştur. Yanma reaksiyonu ile ortaya çıkan fosil yakıt emisyonları, birincil ve ikincil kirleticiler olarak ayrılmaktadır. Sera etkisi oluşturan gazların başında CO₂ gelir ve bu etki küresel karakterlidir. Bazı kirleticilerin etkileri ise SO₂ emisyonunun

neden olduğu asit yağmurları gibi yerel karakterlidir. Enerji üretiminin neden olduğu çevre etkileri; asit kirleticiler, sera etkisi (küresel ısınma), insan sağlığı ve emniyet sorunu, partiküller, ağır metaller, atık sorunu, görüntü-gürültü-ışık ve radyasyon kirliliği, arazi gereksinimi olarak gruplandırılabilir.

Enerji, günlük yaşamın her anında ve yapılan her etkinlikte insanın en önemli gereksinimidir. Yeterli düzeyde ve çevresel değerleri tehdit etmeyen enerji sağlama ve kullanma toplumların en önemli sorunudur. Enerji sağlamada fosil yakıtlar ve yenilenebilir kaynaklar olmak üzere başlıca iki kaynak vardır. Örneğin, Amerika Birleşik Devletleri ve diğer sanayileşmiş ülkelerde enerjinin neredeyse tamamı kömür, doğal gaz gibi fosil yakıtlardan elde edilmektedir. Kullanımı esnasında ise, enerjinin nasıl üretildiği ya da çevreye vereceği zarar pek fazla göz önünde bulundurulmamaktadır. Önemli olan enerjinin hayatımıza ulaşmasıdır (Geller, 2002). Özellikle gelişmiş ülkelerdeki yaşam tarzını tanımlayan ve onu geleneksel yaşam biçimlerinden farklılaştıran ve üstünlük sağlayan özellik, enerji bolluğudur (Prug ve ark., 2005). ABD, Fransa ve Japonya gibi bazı süper güçler “enerji komasına girmişlerdir” ve hiçbir zaman enerji tüketimine doymayacaktır (Illich, 1992). Enerji tüketimi arttıkça görünüşte refahın ve iyiliğin artacağı varsayılır. Oysa bu oldukça kötü bir “bağımlılıktır” ve enerji tüketimi arttıkça “eşitsizlik” ve “kölelikte” artacaktır. Elbette bu “eşitsizlik” ve “kölelik” yalnızca toplumsal ilişkileri ya da küresel barışı tehdit etmekle kalmamaktadır. Aynı zamanda, insan ve diğer canlıların yaşamını büyük bir tehdit altına sokmaktadır; çünkü çevresel bütün tehditlerin nedeni aşırı miktarda enerji kullanımıdır. Bu tehdit hem enerji üretimi hem de enerjinin kullanımı sırasında gerçekleşmektedir. Özellikle fosil yakıtlar/yenilenemeyen enerji kaynakları dünyadaki bütün canlıların yaşamını büyük ölçüde tehdit altına almıştır. Son ikiyüz yıllık süreçte fosil kökenli yakıtlar, üretim teknolojilerinde meydana gelen gelişmelerle ve ucuz olmaları nedeniyle yaygın bir kullanım alanı bulmuşlar, bunun sonucunda da yenilenebilir teknolojiler karşısında üstün bir konuma gelmişlerdir. Petrol ve kömür egemenliğine dayanan enerji çağı, 1973 yılında ortaya çıkan petrol krizi sonucunda bir güvensizlik ortamı oluşturmuştur. Bu güvensizlik ortamı neticesinde tüm dünyada yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarına karşı yoğun bir ilgi ortaya çıkmıştır. Böylece petrol krizi sonrasında “enerji güvenliği” ve “enerji

çeşitlendirilmesi” kavramları enerji politikalarının belirleyici unsuru olmuştur (Büyükmihci, 2003).

Üçüncü Dünya Ülkeleri’nde 2010 yılına kadar dünya nüfusuna eklenmesi beklenen iki milyar dolayında insanla birlikte, mevcut enerji kullanım düzeyinin en az %50 ila %60 oranında artış göstereceği hesaplanmaktadır (Gupta, 1993). Yapılan araştırmalar, fosil yakıt rezervlerinin azalmaya başladığını ve sürekli artan enerji talebine, karşılık veremeyeceğini göstermektedir. 1996 yılı rakamlarına göre; kömürün 235 yıl, petrolün 43 yıl, doğalgazın ise 66 yıl sonra tükeneceği tahmin edilmektedir. Dünyadaki enerji tüketim hızı ise, fosil yakıtların oluşum hızının 300 bin katı kadardır. Bir başka ifade ile, bir günde bin yıllık bir fosil yakıt oluşumu tüketilmektedir (Yılmaz ve ark., 2003). Sonuç olarak fosil yakıt rezervlerinin tükenmesi ve sürekli artan enerji talebini karşılayamaması kaçınılmaz olacaktır. Yeni dünya düzeni politikalarında ülkeler için iki konu önem kazanmıştır: İlki teknoloji, diğeri ise enerjidir. Teknolojik yönden geri kalmış ülkeler, bol ve ucuz enerji kaynaklarına sahip olmak zorundadırlar (Önder, 2001).

Yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı tüm insanlığın geleceğini güvence altına almak için yaşamsal bir öneme sahiptir. Karbondioksit gazının atmosferde yoğun olarak birikmesi, küresel ısınmaya yol açmaktadır. Meydana gelen sıcaklık artışı, dünya ikliminin değişmesine, kutuplardaki buzulların erimesine, deniz seviyelerinin yükselmesine ve neticede birçok verimli tarım topraklarının sular altında kalmasına neden olacaktır. Küresel ısı artışını önlemenin ilk koşulu, fosil yakıt kullanımını azaltarak, enerji altyapısını yenilenebilir enerjileri kullanmaya uygun duruma getirmektir (Keleş ve Hamamcı, 2002).

Çevre küresel bir sorun olarak tüm insanlığı ilgilendirmektedir. Bu nedenle sorunun çözümü için küresel düzeyde düzenlenen konferanslarda soruna katılımcı çözüm yolları aranmaktadır. Çevre sorunlarının çözümünde yerel yönetimlere 1992 Rio Konferansı’nda “Gündem 21” adıyla önemli görevler verilmiştir (Çukurçayır, 2002). Gündem 21 uyarınca da ülkeler, kırsal topluluklarda yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarını en geç 2000 yılına kadar, başlatmayı ve uygulanacak politikalarla yenilenebilir enerjileri teşvik etmeyi taahhüt etmişlerdir (Mengi ve Algan, 2003).

Enerjinin çoğunluğu günümüzde petrol kaynaklarından elde edilmektedir. Petrol kaynaklarının sürekli kullanımı sonucunda bu kaynaklar tükenmekte ve tüketimle birlikte küresel ısınmaya neden olan karbon dioksit emisyonu oluşmaktadır. Çevresel ve ekonomik açıdan yenilenebilir, nötral karbon içeren enerji kaynakları önem arz etmektedir. Biyodizel petrol kökenli yakıtlara alternatif, nötral karbonlu, yenilenebilir bir potansiyele sahiptir. Biyodizel, bitkisel ve hayvansal yağlardan veya kullanılmış yağlardan elde edilmesi nedeniyle taşımacılık için var olan enerji ihtiyacının çok az bir miktarını karşılayabilmektedir. Ancak mikroalglerden elde edilen biyodizelin taşımacılık sektöründeki küresel enerji ihtiyacını karşılayabileceği ispat edilmiştir. Mikroalgler güneş enerjisinden yararlanarak karbon dioksiti, fotosentez ile yağa bitkilerden çok daha verimli olarak dönüştürmektedir.

İnsanoğlu, fosil yakıtlardan oluşan sera gazı emisyonlarının (özellikle CO₂'in) acil olarak azaltılması gereğinin farkına varmıştır. Sera gazlarını azaltılması (Green House Gases, GHG) azaltılmasında teknolojik gelişme kısa sürede çözülebilecek gibi gözükmemektedir. Çünkü CO₂ hapsetme teknolojilerinde aşılması gereken engellerinin yanında, güneş enerjisi gibi sıfır emisyonlu sistemlerin yaygınlaşması daha sürdürülebilir ekonomiye sahip olması gerekmektedir. GHG azaltılmasında biyolojik prosesler, biyokütlede CO₂'in tutulmasını ve sonra biyoyakıta dönüşmesini kapsar. Bu oldukça önemli bir teknolojidir. Bu teknoloji prensipte geniş bir kullanıma sahiptir (henüz pratikte olmasa bile). Bunun nedeni fotosentez yüksek etkinlikli güneş enerjisi dönüştürücüsüdür.

2. ENTEGRE KİRLİLİĞİN ÖNLENMESİ VE KONTROLÜ DİREKTİFİ

Avrupa’da oluşan toplam çevresel kirliliğin büyük bir bölümü, endüstriyel üretim faaliyetlerinden kaynaklanmaktadır. Buradan hareketle Avrupa Komisyonu 1996 yılında, endüstriyel tesislerin izin ve kontrol işlemlerini düzenlemek için genel bir takım kuralları ortaya koyduğu, Entegre Kirliliğin Önlenmesi ve Kontrolü Direktifini (EKÖK) ya da İngilizce’deki adıyla “Council Directive on Integrated Pollution Prevention Control (IPPC)” (Komisyon Yönergesi 96/61/EC) çıkartmıştır. Entegre Kirliliğin Önlenmesi ve Kontrolü Direktifi (EKÖK), daha üst düzey çevre korunmasını sağlamak amacıyla genel izinlerin oluşturulmasına dair ihtiyaçların vurgulanmasıdır. EKÖK Direktifi’nin temeli aşağıda verilen prensiplere dayanmaktadır.

- 1) Direktifin amacı, çevrenin bir bütün olarak ele alınarak, yüksek dereceli bir korunmanın sağlanması için kirliliğin bir bütün olarak önlenmesi ve kontrolü şeklinde belirtilmiştir. Alınacak izinler tesisin tüm çevresel performansını hesaba katacak şekilde bütünsel bir yaklaşımla ele alınacaktır;
 - a) Sanayi kaynaklı kirliliğin önlenmesi için hava, toprak (atık dahil) ve su kalitesinin korunması,
 - b) Sanayinin, hava, toprak ve su kalitesinin korunması için yetkili kurumlar tarafından belirlenen emisyon limit değerleri altında üretim yapması,
 - c) Önemli hiçbir kirliliğe neden olunmaması,
 - d) Atık üretiminden kaçınılması (atık yönetimi için hiyerarşisi 75/442/EEC Atık Çerçeve Yönergesine uygun olarak izlenmesi),
 - e) Enerjinin, etkin kullanılması,
 - f) Kazaların önlenmesi için gereken tedbirleri alınması,
 - g) Kirlenme riskinden kaçınmak için işlemlerin durdurulması ve uygulama alanının tekrar güvenli hale getirilmesi için gerekli önlemlerin alınması,
 - h) Gürültü kirliliğinin minimize edilmesi,
 - i) Endüstriyel faaliyete son verilen alanların restorasyonu,
 - j) Düzenli raporlama ve bilgilendirme yapılması,

Direktif özellikle kirliliğin kaynakta kontrolü üzerinde durmaktadır. Bu amaçla direktif, kirliliği azaltma, yeniden kazanım ve geri kazanım gibi önlemlere yoğunlaşmaktadır.

- 2) Emisyon Sınır Değerlerini de içeren izin belgesi şartlarının temeli “En Uygun Tekniklere” (Best Available Technologies BAT) dayanmaktadır. Bu teknikler, çevrenin korunmasında en etkin yöntemler olarak tanımlanmış ve sadece teknolojik uygulamalar ile sınırlı kalmayıp, bir işletmenin planlanması, kurulması ve işletilmesi aşamalarında çevre performansı ile ilgili tüm faktörleri de kapsamaktadır.
- 3) İzin koşulları, tesisin teknik karakteristikleri, coğrafi konumu, yerel çevre şartları gibi özelliklerin hesaba katılmasına olanak sağlayarak lisans veren otoriteye belirli bir esneklik getirir.
- 4) Direktif, halkın karar verme aşamasına aktif olarak katılımına da olanak sağlar.

2.1 Entegre Kirliliğin Önlenmesi ve Kontrolü Direktifinin Uygulanışı

Direktifin kapsamına elliden fazla tesis tipini içeren ana başlık olarak altı büyük endüstriyel aktivite girmektedir; enerji sektörü, metallerin üretimi ve işlenmesi, mineral endüstrisi (demir-çelik, alüminyum, nikel vd.), kimya endüstrisi, atık yönetimi ve kağıt sanayi, deri sanayi gibi diğer aktiviteler. Kimya sektörü hariç olmak üzere, kapsama büyük ölçekli işletmeler alınmıştır. Diğer sınıfların belirlenmesi için kapasite sınırları öngörülmüştür.

AB’ye üye ülkeler direktifin koşullarını 30 Ekim 1999 tarihi itibarı ile kendi ülke kanunlarına aktarmışlardır. Eski işletmelere 2007’ye kadar geçiş süresi tanınırken, sekiz yıllık süre zarfında yönergenin tüm koşullarına uyum şart koşulmuştur.

Bu direktif kapsamında 5 Ocak 2002 ve 24631 sayılı Resmi Gazete’de yayınlanmış olan Çevre Denetimi Yönetmeliği bulunmaktadır. Ancak bu yönetmelik EKÖK’ü tam olarak kapsamamaktadır. AB çevre politikasını temel prensiplerinden

biri entegre yaklaşım ilkesinin Türkiye Çevre Mevzuatının bir parçası olması gerekmektedir.

Direktifin çevre yönetim sistemlerini kurmuş, eko-verimlilik ve kaynak verimliliği kavramlarını uygulamaya çalışan şirketler için fazladan bir yük getirmeyeceğini söylemek mümkündür. Bununla birlikte çevre yönetimi konusunda tecrübe kazanmamış şirketlerin emisyon sınır değerlerine uymakta zorlanacağı ve sınır değerlerini sağlayamadıkları için kapatmaların söz konusu olacağı da ortadadır (Litten, 2000).

3. TEMİZ TEKNOLOJİLER-YEŞİL KİMYA TEKNOLOJİLERİ

Amerika’da 1990’da Kirliliği Önleme Hareketi, kirliliğin kaynağında azaltılması veya engellenmesi için ulusal bir politikayı tanıtmıştır. Kirliliği Önleme Hareketi aynı zamanda geleneksel EPA (Environment Protection Agency) programlarının ötesinde bir düşünce ile çevre ve insan sağlığını koruyucu stratejiler planlamıştır. Kirliliği Önleme Hareketinin amacı kimya sanayinde meydana gelen kirliliğin engellenmesi için yeşil kimya teknolojileri kullanılmasıdır. Daha özgün bir tanımla, yeşil kimya tehlikeli madde jenerasyonunu ve kullanımını elimine etmek, azaltmak için proseslerin ve kimyasal ürünlerin tasarımıdır (Anastas and Warner, 1998).

3.1. Sürdürülebilir Kimya Hiyerarşisi

Kimyasal ürünler ve süreçler hem bu hiyerarşiye en üst seviyede uymalı hem de ürün piyasası ile karşılaştırılabilir maliyete sahip olmalıdır. Geniş bir tanımlama ile yeşil kimya:

- Tehlikeli kimyasalların engellenmesi/ kaynakların azaltılması,
- Çevre ve insan sağlığına daha az zararlı kimyasal ürünlerin tasarımı,
- Çevre ve insan sağlığına daha az zararlı hammadde ve yardımcı ajanların kullanımı,
- Daha az enerji ve malzeme tüketiminin olduğu sentezlerin ve diğer süreçlerin tasarımı,
- Tekrar kullanılabilirliği olan kimyasal ürünlerin tasarımıdır.

Yeşil kimya, dünyanın çevresel sorunlarını ilerici bilimsel çözümler uygulayarak engellenmesinde oldukça etkin bir yaklaşımdır. Yeşil kimyanın 12 prensibi Paul Anastas and John Warner tarafından yayınlanarak, yeşil kimyanın yol haritasını çizilmiştir (Anastas and Warner, 1998).

Yeşil Kimyanın 12 prensibi;

- 1) Atık engelleme: Atıkların oluşumunu engelleyici veya minimize edici kimyasal sentezlerin tasarımı,
- 2) Daha güvenli kimyasalların ve ürünlerin tasarımı: Toksik olmayan veya az toksik kimyasal maddelerin tasarımı,
- 3) Daha az zararlı kimyasal sentezler: Toksik olmayan veya az toksik olan kimyasal sentezlerin ve süreçlerin tasarımı,
- 4) Yenilenebilir kaynakların kullanımı: Zirai ürün atıklarının yenilenebilir kaynaklar olarak kullanılması,
- 5) Katalizör kullanımı: Katalizörlerin kimyasal reaksiyonlarda tekrar kullanılarak (heterojen kataliz) stokiyometrik ajanların kullanımlarının azaltılması ve atıkların minimize edilmesi,
- 6) Kimyasal türevlerinden kaçınma: Mümkünse modifiye kimyasalların kullanımının engellenmesi,
- 7) Maksimum atom ekonomisi: Başlangıç materyalinin maksimum miktarınca final ürün üretimi (mümkünse çok az atık atom, yüksek reaksiyon verimi),
- 8) Daha güvenli solvent ve reaksiyon şartları: Çözücülerden, ekstraksiyon ajanlarından ve muadil kimyasallardan kaçınma (Su gibi ekoloji ile dost solventlerin kullanımı),
- 9) Enerji verimliliğini artırma: Mümkünse kimyasal reaksiyonları ortam sıcaklığı ve basıncında gerçekleştirme,
- 10) Kullanımdan sonra doğal olarak bertaraf olan kimyasalların ve ürünlerin tasarımı,
- 11) Kirlenmeyi engellemek için gerçek zamanda analiz: Yan ürün formlarını elimine etmek veya minimize etmek için sentezlerle eş zamanlı görüntüleme ve kontrol sistemleri,
- 12) Kaza potansiyelini minimize etme: Patlama, yangın, kimyasalların çevreye salınımına neden olan kaza potansiyelini minimize eden kimyasal formların tasarımıdır (Anastas and Warner, 1998).

4. YAĞ VE YAĞLARDAN ÜRETİLEN YAKITLARIN TARİHSEL GELİŞİMİ

Enerji, en yalın biçimiyle cisimlerin iş yapabilme kabiliyeti olarak tanımlanmaktadır. Enerji kaynakları, esas olarak “Birincil (primer) Enerji Kaynakları” ve “İkincil (sekonder) Enerji Kaynakları” olarak iki grupta incelenmektedir. Potansiyeli mevcut olan ve teknolojik gelişmelere paralel olarak yeni faydalanılabilen enerji kaynaklarına “yeni” ve tükenmeyen ya da eksilmeyen kaynaklara da “yenilenebilir” enerji kaynakları denilmektedir.

Halen dünya da tüketilen enerjinin %90’ına yakını fosil kaynaklardan temin edilmektedir. Fosil kökenli yakıtların emisyon değerlerinin uygun olmayışı, gelecek için yeni önlemleri ve yeni arayışları zaruri olmaktadır. Özellikle küresel ısınmanın tehlikeli boyutlara ulaşması, günümüzde kullanılan enerjilerin “Yenilenebilir ve Sürdürülebilir” olmasını mecbur kılmaktadır.

Bu zorunluluk çerçevesinde, petrole alternatif olarak, bitkisel yağların motorinle karışımı, bir çözücü ile mikroemisyonu, piroliz ve transesterifikasyon ürünleri veya bitkisel yağların doğrudan yakıt olarak kullanılması, uzun bir süreden bu yana devam etmektedir.

4.1. Yağların Doğrudan Yakıt Olarak Kullanımı veya Dizelle Karışımı

Bitkisel yağların dizel motorlarda yakıt olarak kullanılması fikri yüzyıldan daha uzun bir süreye dayanmaktadır (Mittelbach and Remschmidt, 2004). Yaygın olan kanıya göre bitkisel yağların dizel yakıt olarak ilk kullanımı Rudolf Diesel tarafından gerçekleştirilmiştir. Tasarımı Rudolf Diesel’e ait olan, Fransız Oto Şirketi (French Otto Company) tarafından imal edilen, fıstık yağını dizel yakıt olarak kullanan motor, 1900 yılında Paris Otomobil Fuarı’nda sergilenmiştir. Fransız hükümeti tarafından verilen talimat ile o yıllarda Fransa’nın Afrika sömürgelerinde üretilen yağlarla, bu motorun testleri yapıldı. Hatta bu motor mineral yağın yakıt

olarak kullanıldığı testlere tabi tutuldu (Knothe, 2001). Fakat petrol kökenli yakıtların üretim maliyetlerinin düşük olması nedeniyle, 2. Dünya Savaşı'nda ve 1970'lerdeki petrol krizinde kullanımı hariç, bitkisel yağların yakıt olarak kullanılması önemini yitirdi (Mittelbach and Remschmidt, 2004).

Tekniksel yönden incelendiğinde bitkisel yağın kinematik viskozitesi petrol dizeline göre oldukça yüksektir (10-20 kat) (Knothe, 2001). Yüksek viskozitenin, içten yanmalı motorun yanma çemberinde zayıf atomizasyona sebep olması tam yanmanın olmamasının oldukça önemli operasyonel problemlere neden olmaktadır (Muniyappa et al, 1996). Yüksek vizkozitenin yanı sıra bitkisel yağların yakıt olarak kullanımında başka problemlerde vardır. Bu problemler;

- Bitkisel yağlar yüksek parlama noktasına sahiptir (Ryan III et al, 1984, Peterson et al, 1983). Bu durum yanma gecikmesine, piston torkunda düşüşe neden olur.
- Bitkisel yağlar, kimyasal yapısında bulunan karboksil grupları ve çifte karbon bağlarından dolayı termal ya da oksidatif olarak polimerleşmektedir.

Polimerleşme ise enjantörde kalıntı oluşmasına ve tıkanmaya, pistonda ve silindirde (Peterson, 1986) yapışmaya, yağlama yağının yıkımına veya kademeli seyrelmesine neden olur. Ancak bitkisel yağların kısa süreli motor testlerinde, pozitif sonuçlar alınmıştır (Mazel et al, 1985; Samson et al, 1985). Bu problemlerin çözümü için motor yakıtına göre adapte edilmekte veya yakıtta motora göre modifikasyon yapılmaktadır. Önceki çalışmalar motorun yakıtı göre adapte edilmesi yönünde iken daha sonraki çalışmalarda motora uygun yakıt modifikasyonu yönündedir (Mittelbach and Remschmidt, 2004).

Biyoyakıt üretimi için yaygın olan metodlar; karışım, mikroemülsiyon, piroliz ve transesterifikasyondur (Ramadhas et al, 2004).

4.1.1. Karışım

Bitkisel yağlarla petrol dizeli karışımı yakıt olarak kullanılabilir. Yağların dizelle karışımı üzerine pek çok çalışma yapılmıştır. Kullanılmış ayçiçeği

yağı filtrelendikten sonra dizel yakıt ile sırasıyla %95-%5 oranlarında karıştırılarak Güney Afrika'da petrol ambargosu nedeniyle 1980'de kullanılmıştır. 1980'de Brezilya Caterpillar Şirketi, %10'luk bitkisel yağın, %90'lık petrol kökenli dizelle karışımını ön yanmalı motorlarda, motor modifikasyonu yapmadan denemiştir (Ramadhas et al, 2004).

Kullanılmış yağ (%95) ve dizel (%5) karışımı ile motor testleri yapılmış ve polimerizasyon nedeniyle yağlama yağında kontaminasyon olduğu ve vizkozite artışı gözlemlenmiştir. Bu çalışma sonucunda 6000-7000 km'de motor yağlama yağının değiştirilmesi gerektiği rapor edilmiştir (Anon., 1982). Ayçiçeği yağı (%25) ve dizel yakıt (%75) karışımı doğrudan enjeksiyonlu motorda test edilmiş ve uzun süre kullanım için uygun bir yakıt olmadığı tespit edilmiştir (Ng et al, 2009).

Benzer pek çok çalışmanın neticesinde bitkisel yağ ve dizel karışımından elde edilen yakıtların kısa ve uzun süreli kullanımında potansiyel problemlere sahip olduğu rapor edilmiştir.

Karışım yakıtlar (kısa süreli testlerde);

- Soğuk havalarda yüksek vizkozite, düşük setan sayısı ve düşük parlama noktasına neden olur. Bu problemin giderimi için yakıt enjektöre girmeden önce ön ısıtmaya tabi tutulmalı veya kimyasal olarak yağ asidi esterlerine dönüştürülmelidir.
- Bitkisel yağ gamından dolayı (fosfolipidler) filtrede, hatlarda ve enjektörde gamlaşma ve plak oluşumu gözlemlenmektedir. Bu problemin çözümü için rafine yağ ve 4 µm por büyüklüğüne sahip filtre kullanılmalıdır.
- Bazı yağlarda düşük setan sayısından dolayı motorda vuruntu problemi ve enjektörde düzensiz zamanlama ortaya çıkmaktadır. Enjektördeki zamanlama problemi daha yüksek kompresörlerle yakıtın püskürtme basıncı artırılarak, yakıt ön ısıtmaya tabi tutularak ya da yakıtın kimyasal olarak yağın yağ asidi esterlerine dönüştürülmesiyle giderilmektedir.

Karışım yakıtlar (uzun süreli testlerde);

- Enjektörün ve yanma odası çeperlerinin aşırı derecede ısınması yüksek vizkozite, tam yanmama veya kısmi yanma nedeniyledir. Bu problem yakıtı ön ısıtmaya tabi tutarak veya kimyasal olarak yağın yağ asidi esterlerine dönüştürülmesiyle giderilir.
- Piston ve yanma odası çeperlerinde karbon kalıntısı, yüksek vizkozite, tam yanmama, zayıf ve kısmi yanma sonucunda oluşmaktadır. Karbon kalıntısı problemi yakıtın ön ısıtılması ile kısmi yanma esnasında dizel yakıt kullanarak veya kimyasal olarak yağın yağ asidi esterlerine dönüştürülmesiyle giderilir.
- Motorda yıpranma, yüksek vizkozite, tam yanmama, zayıf ve kısmi yanma, serbest yağ asitleri, motor yağındaki seyrelme nedeniyle oluşmaktadır. Motor yıpranması, yakıtın ön ısıtılması ile kısmi yanma esnasında dizel yakıt kullanarak veya kimyasal olarak yağı yağ asidi esterlerine dönüştürülerek, motor yağının seyrelme, yağın tolerasyon değerini aşmadan değiştirilmesi ile oksidasyonu engellenmesi, motor yağı katkıları kullanılarak engellenebilir.
- Polimerizasyon, motor yağının akış özelliklerini yitirmesine neden olur. Yakıtın ön ısıtılması ile kısmi yanma esnasında dizel yakıtı dönülerek veya kimyasal olarak yağın yağ asidi esterlerine dönüştürülmesiyle motor yağının seyrelmenin, yağ tolerasyon değerini aşmadan değiştirilmesi polimerizasyon problemi minimize edilebilir.
- Yakıtın oksidasyonu ise motor yağı katkıları kullanılarak engellenebilir (Ramadhas et al, 2004; Harwood, 1984; Maa and Hannab, 1999).

4.1.2. Mikroemülsiyon

Yağların yüksek vizkozite problemini çözebilmek için yağlarla solventlerin mikroemülsiyon çalışmaları yapılmıştır. Termodinamiksel olarak birbirine karışmayan genellikle iki sıvının bir veya daha fazla yüzey aktif ajan kullanılarak kararlı dağılım elde edilmesi prensibine dayanan mikroemülsiyon işlemi sonucunda 100-1000 Å^o çapında damlacıklar oluşturulmaktadır (Mittelbach and Remschmidt, 2004). Bu tekniğin amacı yüzey alanı arttırılarak, yağ-solvent nano damlacıklarına bitkisel yağların sahip olduğu parlama noktasının altında özellik kazandırmaktır (Pryde, 1983).

Kısa süreli performans testlerinde soya yağında sulu etanol karışımının iyonik ve non-iyonik mikroemisyonları daha düşük setan sayısı ve enerji değerine sahip olmasına rağmen No. 2 dizel özelliklerine yakın neticeler elde edilmiştir (Maa and Hannab, 1999). Ziejewski ve arkadaşları tarafından %53 alkali rafine ve vintelize ayçiçeği yağı, %13,3 etanol ve %33,4 (v/v) 1-bütanol emülsiyonunu yakıt olarak kullanılmıştır. 200 saatlik laboratuvar testlerinde motorda enjektörde tıkanma, ağır karbon kalıntısı, tam yanmama ve motor yağında vizkozite artışı rapor edilmiştir (Ziejewski et al, 1984).

Benzer pek çok çalışmanın neticesinde bitkisel yağ ve dizel karışımlarından elde edilen yakıtların kullanımında mevcut olan problemlere mikroemisyonlarında sahip olduğu rapor edilmiştir.

4.2. Piroliz

Piroliz, termal bir parçalanma reaksiyonu olup, düşük oksijen derişimli ya da oksijensiz ortamda gerçekleşmektedir. Bitkisel yağların piroliz işlemi metal tuzları katalizörlüğünde yapılmaktadır (Mittelbach and Remschmidt, 2004). Bitkisel yağlarından petrol sentezi, bitkisel yağlar üzerine ilk piroliz çalışmalarıdır. I. Dünya Savaşı'ndan beri pek çok araştırmacı yakıt olarak uygun ürünler elde etmek için bitkisel yağların pirolizi üzerine çalışmıştır. 1947'de büyük ölçekte tung yağı kalsiyum sabunlarının piroliz edildiği Chang ve Wan tarafından rapor edilmiştir (Harwood, 1984). Tung yağı önce kireçle sabunlaştırılmış ardından termal parçalanma ile ham petrol elde edilmiştir. Elde edilen ham petrolün rafinasyonu ile dizel yakıt ve az miktarda benzin ve karosen elde edilmiştir. 68 kg sabundan 50 kg ham petrol üretilmiştir (Harwood, 1984).

Alencar ve arkadaşlarının, Schwab ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, aspir ve soya yağının yüksek sıcaklıktaki distilasyonundan sırasıyla %73-77 ve %80-88 verimle hidrokarbonlar elde edilmiştir. Bu piroliz işleminin ürünleri Çizelge 4.1'de verilmiştir. Piroliz ile yüksek sıcaklıklarda hafif hidrokarbonların (%66 hafif hidrokarbon, 850 °C'de) oluştuğu tespit edilmiştir. Yağın piroliz ürünlerinin sıcaklık değişimine göre kompozisyonu Çizelge 4.2'de gösterilmiştir (Maa ve Hannab, 1999).

Çizelge 4.1. Yağın pirolizinden elde edilen ürün kompozisyonu

	Ağırlıkça Yüzde			
	Yüksek Oleik Asitli			
	Safflower Yağı		Soya Yağı	
	N₂	Hava	N₂	Hava
Alkanlar	37,5	40,9	31,1	29,9
Alkenler	22,2	22,0	28,3	24,9
Alkadienler	8,1	13,0	9,4	10,9
Aromatikler	2,3	2,2	2,3	1,9
Doymamış				
Organikler	9,7	10,1	5,5	5,1
Karboksilli				
Asitler	11,5	16,1	12,2	9,6
Tanımlanamamış				
Bileşikler	8,7	12,7	10,9	12,6

Çizelge 4.2. Yağın piroliz ürünlerinin sıcaklık değişimine göre kompozisyonu

	Karbon Atomlarının % Molaritesi						
	550 °C	600 °C	650 °C	700 °C	750 °C	800 °C	850 °C
C₁-C₄	10,0	18,6	28,2	38,7	35,1	45,1	66,1
C₅-C₉	36,0	19,6	17,6	13,2	17,5	12,6	3,6
C₁₀-C₁₄	3,0	19,6	17,6	13,2	17,5	12,6	3,6
C₁₅-C₁₈	0,9	0,7	0,3	1,1	0,3	0,2	0,3
Aromatikler	3,0	3,5	3,5	2,7	1,7	1,0	0,3
C_{3:1}-C_{8:1} Esterler	8,5	16,6	10,3	7,2	5,9	4,1	0,9
C_{9:1}-C_{16:1}	2,3	3,2	3,4	2,3	0,9	0,5	0,3
Esterler							
Doymuş Esterler	2,0	1,2	1,6	2,4	3,7	3,1	2,6
CO	0,5	1,2	1,3	2,3	2,7	3,8	5,3
CO₂	0,3	0,6	0,6	1,1	1,5	1,6	2,1
Kok	6,1	3,8	4,2	4,7	2,2	3,1	4,5
Diğer Ürünler	25,2	29,0	25,3	20,4	21,3	13,3	5,1
	Hidrojen atomlarının % Molaritesi						
	550 °C	600 °C	650 °C	700 °C	750 °C	800 °C	850 °C
H₂	0,3	0,9	1,7	2,7	3,6	4,6	5,9

Piroliz reaksiyonlarında ısıtma maliyetinin yüksek olması, bu prosesin en önemli dezavantajıdır. (Mittelbach and Remschmidt, 2004).

4.3. Transesterifikasyon

Transesterifikasyon, katalizör vasıtasıyla veya katalizörsüz olarak trigliseritlerle düşük molekül ağırlıklı alkoller arasında gerçekleşen, ürün olarak serbest gliserol ve bu alkollerin yağ asidi alkil esterlerinin olduğu reaksiyondur. Yağ asidi alkil esterlerine yaygın ad olarak biyodizel denilmektedir. Transesterifikasyonda kısa zincirli alkol olarak metanol, maliyet açısından uygunluğu nedeniyle yaygın kullanılmaktadır (Demirbas, 2003; Demirkol et al, 2006).

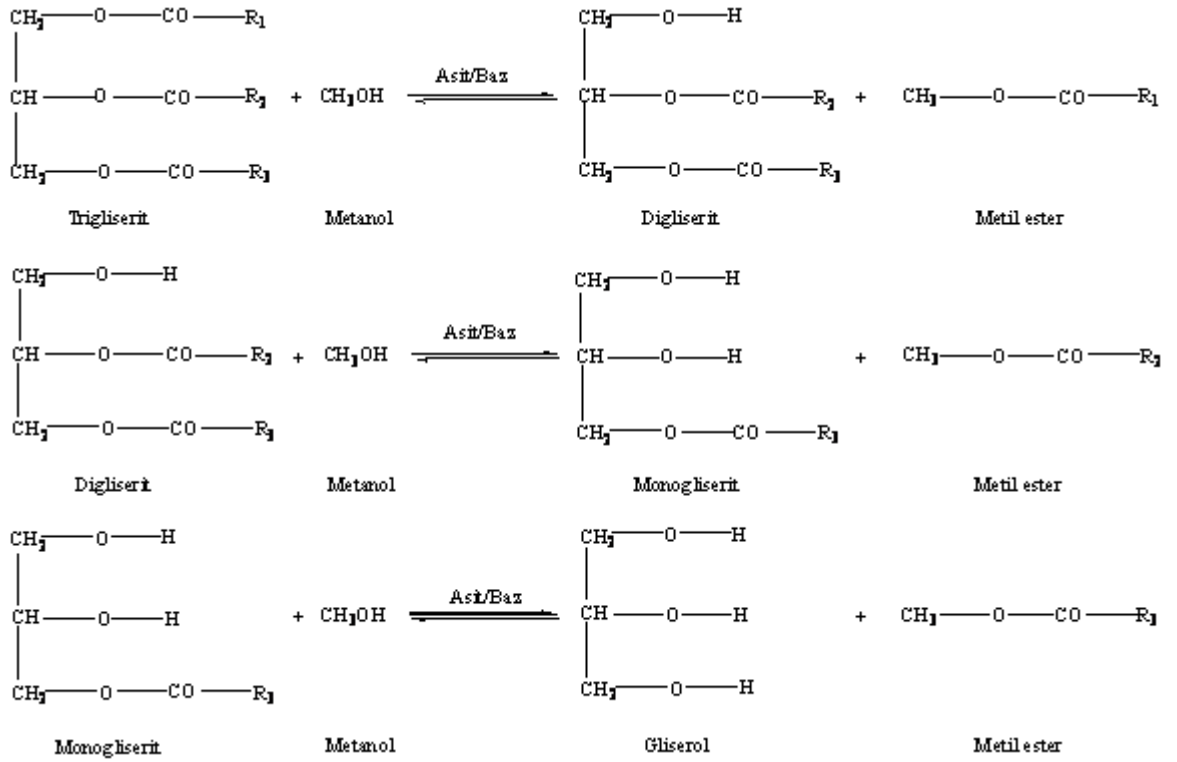
Alkali katalizör olarak sodyum hidroksitin, potasyum hidroksitin, sodyum metoksitin, potasyum metoksitin, sodyum etoksitin, potasyum etoksitin, sodyum ve potasyum karbonatın (Formo, 1954), asit katalizör olarak sülfürik ve sülfonik asitlerin, biyolojik katalizör olarak lipazın kullanımı yaygındır. Bu katalizörlerin arasında alkali katalizli transesterifikasyonun reaksiyon hızı, asit katalizli transesterifikasyondan çok daha hızlıdır (Formo, 1954; Sharma et al, 2008).

Transesterifikasyon tersinir üç reaksiyon basamağından oluşmaktadır;

- 1) Trigliseritlerin digliseritlere dönüşümü,
- 2) Digliseritlerin monogliseritlere dönüşümü,
- 3) Monogliseritlerin yağ asidi esterlerine ve gliserole dönüşümü,

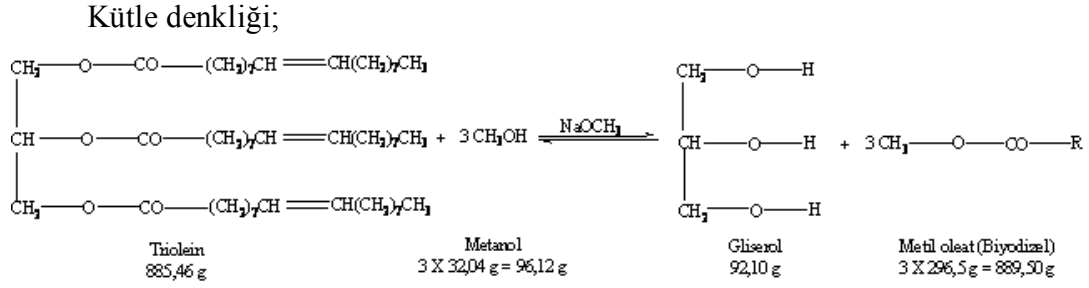
Bir molekül trigliseritten, her basamakta bir molekül ester oluşması nedeniyle üç molekül ester elde edilir (Maa and Hannab, 1999). Şekil 4.1’de transesterifikasyonun basamakları gösterilmiştir. İlk olarak bu reaksiyonun tanımı Duffy tarafından 1852’de yapılmıştır. 1898’de Henriques, potasyum hidroksit katalizörlüğünde bitkisel yağ ve metanol reaksiyonunda hemen hemen tam ürün dönüşümünü başarmıştır. 1930 ve 1940’larda transesterifikasyon, sabun sanayinde sıklıkla kullanılmıştır (Mittelbach and Remschmidt, 2004).

Brandshaw, patentinde kontrollü gliserol ve su konsantrasyonuna sahip yüksek kalitede sabun üretimi için transesterifikasyonu kullanmış ve yaptığı çalışmada günümüzde alkali katalizli biyodizel üretim yönteminden bahsetmiştir. Bu çalışmada, kostik soda katalizörlüğüyle metanol ve hindistan cevizi yağının transesterifikasyonu, transesterifikasyon sonrasında asetik asitle nötralizasyonu ve gliserolün çöktürülmesi ve saf su ile yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. Biyodizeldeki su içeriğinin elimine edilmesi için distilasyon işlemini yapılmıştır (Formo, 1954; Brandshaw and Meuly, 1941).



Şekil 4.1. Trigliseritin metanol ile transesterifikasyon reaksiyon basamakları

Sharma ve ark. ve diğer araştırmacıların yaptıkları çalışmada bahsi geçen dört metod (direkt veya karışım, mikroemisyon, piroliz) arasında kullanım yaygınlığı, düşük vizkoziteden dolayı transesterifikasyonun en uygun proses olduğunu belirtmişlerdir (Lang et al, 2001; Dorado et al, 2002; Sharma et al, 2008). Tarım makinaları üreticisi firma olan John Deere'nin vermiş olduğu beyanata göre "Preslenerek elde edilen ham yağların herhangi bir konsantrasyonda yakıt olarak kullanımı uygun değildir. John Deere motorlarında bu yağlar kısmi yanmadan dolayı oluşan kalıntılar nedeniyle yanma çemberinde ve enjeksiyonda arızalar meydana gelmektedir." John Deere, bitkisel ham yağların ve biyodizelin arasında yakıt olarak kullanılması hususunda önemli bir farkın olduğunu belirtmiştir. Biyodizelin yakıt olarak John Deere motorlarında kullanılabileceği ifade edilmiştir (Gerpen et al, 2004, Gerpen et al, 2007).



Şekil 4.2. Trioleinin transesterifikasyonunun kütle denkliği

Trioleininin molekül ağırlığı=

$$\begin{array}{rcl}
 57 \times 12,011 & = & 684,63 \\
 104 \times 1,00797 & = & 104,83 \\
 6 \times 16,000 & = & 96,00 \\
 \hline
 \text{Toplam} & = & 885,46 \text{ g/mol}
 \end{array}$$

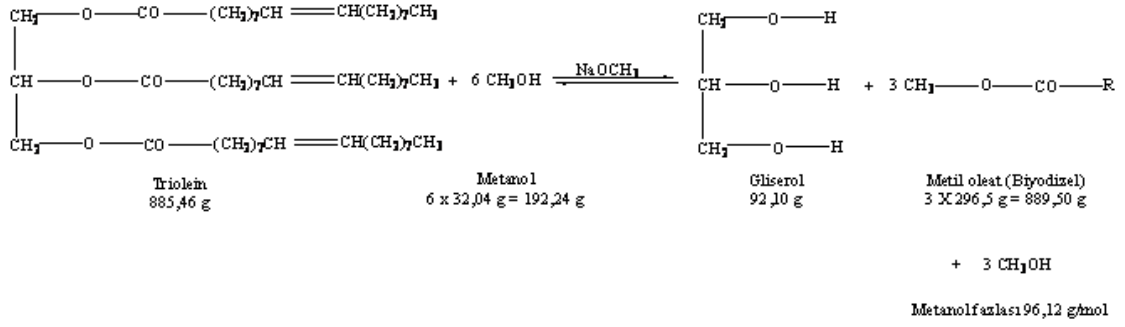
Karbon atomunun mol ağırlığı = 12,011 g/mol

Hidrojen atomunun mol ağırlığı = 1,00797 g/mol

Oksijen atomunun mol ağırlığı = 16,000 g/mol

Şekil 4.2’de görüldüğü gibi 1 mol, 885,46 g trioleinin metanolle transesterifikasyonu için 3 mol, 96,12 g metanol gerekmektedir. Bu reaksiyondan 3 mol, 889,50 g metil oleat ve 1 mol, 92,10 g gliserol oluşmaktadır.

Reaksiyon geri dönüşümlü reaksiyon olması nedeniyle gerçekte reaksiyon bu kütleler üzerinden gerçekleşmez. Le Chatelier prensibine göre reaksiyonu ürünler tarafına yönlendirebilmek için %60-100 metanol fazlası ilave etmek gerekir. Metanolün %100 fazlası alınarak gerçekleştirilen transesterifikasyonun kütle denkliği Şekil 4.3’de gösterilmiştir.

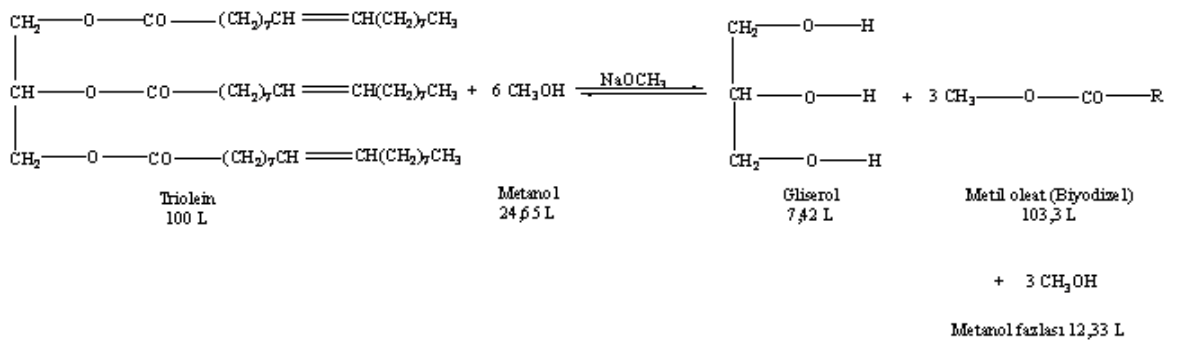


Şekil 4.3. Trioleinin metanol fazlası ile gerçekleşen transesterifikasyon reaksiyonu

Reaksiyonlarda genellikle %1 NaOH (kullanılan trigliseritin ağırlıkça %1) veya benzer katalizörler kullanılır. Kütle denkliği hacimsel olarak dönüştürülebilir. Çizelge 4.3'te reaksiyon bileşenlerinin yoğunlukları, Şekil 4.4'te ise hacimsel olarak reaksiyonun denkliği gösterilmiştir.

Çizelge 4.3. Trioleinin transesterifikasyonunda reaksiyona girenlerin ve ürünlerin yoğunluğu (Weast, 1970)

Bileşen	Yoğunluk (g/cm ³)
Triolein	0,8988
Metanol	0,7914
Metil oleat	0,8739
Gliserol	1,2613



Şekil 4.4. Trioleinin transesterifikasyonunda hacimsel olarak reaksiyonun denkliği

Yağ asidi alkil esterlerinin üretiminde çeşitli bitkisel ve hayvansal yağlar kullanılmaktadır. Yağ asidi alkil esterlerinin üretiminde kullanılan bitkisel ve hayvansal yağların karbon miktarlarının dağılımı Çizelge 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.4. Çeşitli yağların bileşen kompozisyonu (Atkins and Carey, 1970)

Yağ	Karbon Miktarları							
	14:0	16:0	18:0	18:1	18:2	18:3	20:0	22:1
Soya yağı		6-10	2-5	20-30	50-60	5-11		
Mısır yağı	1-2	8-12	2-5	19-49	34-62	eser		
Yer fıstığı yağı		8-9	2-3	50-65	20-30			
Zeytin yağı		9-10	2-3	73-84	10-12	eser		
Pamuk yağı	0-2	20-25	1-2	23-35	40-50	eser		
Yüksek linoleik aspir yağı		5,9	1,5	8,8	83,8			
Yüksek oleik aspir yağı		4,8	1,4	74,1	19,7			
Yüksek oleik kanola yağı		4,3	1,3	59,9	21,1	13,2		
Yüksek eruiik kanola yağı		3,0	0,8	13,1	14,1	9,7	7,4	50,7
Tereyağı	7-10	24-26	10-13	28-31	1-2,5	0,2-0,5		
Donyağı	3-6	24-32	20-25	37-43	2-3			
Keten yağı		4-7	2-4	25-40	35-40	25-60		
Kuyruk yağı	2.43	23,24	12,96	44,32	6,97	0,67		
		16:1=3.79						

4.3.1. Transesterifikasyona Etki eden Parametreler

Transesterifikasyona, alkol, katalizör, sıcaklık, basınç, zaman, serbest yağ asidi, karıştırma hızı ve yağdaki su içeriği etki etmektedir (Sharma et al, 2008). Standartlara uygun yüksek kalitede biyodizel üretebilmek için her bir parametre önem arz etmektedir.

4.3.1.1. Sıcaklık ve Basınç

Transesterifikasyon oda şartlarında gerçekleşebilmektedir. Ancak reaksiyon verimi ve süresi açısından genellikle alkolün kaynama noktasına yakın sıcaklıklar (metanol için 60-70°C) tercih edilir. Rafinasyon veya önesterifikasyon ile serbest yağ asitlerinin giderilmesi gerekir. Gami ve asidi giderilmiş yağların bu şartlarda transesterifikasyonu gerçekleştirilir (Srivastava and Prasad, 2000). Yüksek basınç altında (9000 kPa) ve yüksek sıcaklıkta (240°C) yağların ön muamelesi gerekmeksizin transesterifikasyonu yapılmaktadır. Bu şartlar altında esterifikasyon ve transesterifikasyon eş zamanlı olmaktadır (Hui, 1996). Feuge ve Gros'un yapmış oldukları çalışmada fıstık yağının alkali kataliz ile etanolizinde ve Filliers ve ark. kanola yağının etanolizinde maksimum ester oluşumunun atmosferik şartlarda, 60-80°C olduğunu tespit etmiştir (Feuge and Gros, 1949; Fillieres et al, 1995). Freedmann ve arkadaşları tarafından rafine soya yağının metanolle (6:1 alkol/yag molar oranı) %1 NaOH kullanılarak üç farklı sıcaklıktaki transesterifikasyonu çalışılmıştır. 60, 45, 32°C'de 6 dakikada ester verimlerinin sırasıyla %94, %87, %64 olduğu bulunmuştur. 1 saat sonra ester formasyonunda 60 ve 45°C'de belirgin bir artış görülürken (%96), 32°C'deki transesterifikasyon veriminin %90 civarında olduğu gözlemlenmiştir (Freedman et al, 1984). Yapılan çalışmalar, belli sınırlar çerçevesinde sıcaklığın reaksiyon hızına doğrusal oranda etkisinin olduğunu açıkça göstermektedir. Ancak bu sınırlar dışında artan sıcaklığın, atmosferik şartlarda reaksiyon hızına etkisinin negatif olduğu tespit edilmiştir.

4.3.1.2. Alkol Türü ve Miktarı

Üç farklı alkol (metanol, etanol, bütanol) kullanılarak 0,5% sodyum metoksit (NaOCH_3) varlığında, 1 saatlik reaksiyon süresinde %96–98 ester içerikli ürün elde edilmiştir (Freedman et al, 1986). Farklı alkol kullanımı reaksiyon kinetiğine küçük farklılıklarla yansısı da sonuçtaki ester verimine çok fazla etkisinin olmadığı bulunmuştur (Dmytryshyn et al, 2004). Ester verimine akseden bir diğer önemli değişkende, alkol/yag molar oranıdır. Stokiyometrik olarak transesterifikasyon reaksiyonu için 3 mol alkol, 1 mol yağ gerekmektedir. Reaksiyon ürünü olarak 3 mol yağ asidi alkil esteri ve 1 mol gliserol oluşur. Reaksiyon tersinir olduğundan

reaksiyonu ürünler yönüne yönlendirmek için ortama alkol fazlasının eklenmesi veya ürünlerden birinin ortamdan çekilmesi gerekmektedir. Uygun olan ve genellikle tercih edilen yöntem, alkolün %100 fazlasının reaksiyon ortamına eklenmesidir. Endüstriyel proseslerde %98'den fazla ester verimi elde etmek için 6:1 alkol/yağ molar oranı kullanılmaktadır (Srivastava and Prasad, 2000). Krisnangkura ve Simamaharnnop'un yapmış olduğu çalışmada, palmiye yağının, metanolle NaOCH_3 katalizörlüğünde ve toluen ikincil çözücü (cosolvent) varlığındaki transesterifikasyonunda metanol/palmiye yağı molar oranının artması ile transesterifikasyon veriminin arttığını gözlemlemiştir (Krisnangkura and Simamaharnnop, 1992). Bradshaw ve Meuly tarafından 3,3:1 - 5,25:1 metanol/yağ molar oran aralığında çalışılmış ve 4,8:1 metanol/yağ molar oranında %97-98 verim elde edilmiştir. 1,75:1 metanol/yağ molar oranında ise gliserolün gravimetrik ayrılmasının gliserol fazlası nedeniyle zor olduğu tespit edilmiş bu durumda proses işletme maliyetine yansdığı belirtilmiştir (Bradshaw and Meuly, 1944).

4.3.1.3. Karıştırma Hızı

Transesterifikasyonda başlangıçta reaksiyona girenler (yağ/metanol), birbirine karışmayan iki sıvı fazı şeklinde bulunmaktadır. Reaksiyon bu aşamada difüzyon kontrollü olup, fazlar arasında difüzyon oldukça yavaştır. Karıştırmanın en fazla etkin olduğu aşama bu basamaktır. Alkil ester formu oluşmaya başladıktan sonra, alkil ester yüzey aktif madde olarak davranmaya başlar ve bu sayede sistem tek faza döner. Transesterifikasyon kinetiğinde karıştırma etkisinin anlaşılması proses tasarımı ve ölçek büyütme de oldukça önemlidir (Srivastava and Prasad, 2000). Vicente ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada ayçiçeği yağı, metanolle (6:1 molar oran) %1 KOH katalizörlüğünde reaksiyona sokulmuştur. Transesterifikasyonun 1. dakikasında 25 ve 65°C'de sıcaklıklarında 300, 600 ve 700 rpm'de ester dönüşümleri incelenmiş ve 600 ve 700 rpm'e göre 300 rpm'de düşük dönüşüm gözlemlenmiştir. 600-700 rpm arasında ise ester dönüşümünde herhangi bir değişim belirlenmemiştir. 300-600 rpm arasında ester dönüşüm farkının kütle transfer hızından kaynaklandığı tespit edilmiştir. 65°C'deki reaksiyon hızı ise 25°C'dekinden daha yüksek olduğu ifade edilmiştir. Bunun nedeninin ise 65°C'deki

metanolün yağdaki çözünürlüğü, 25°C'deki metanolün yağdaki çözünürlüğünden daha fazla olduğu belirtilmiştir (Vicente et al, 2005).

Reaksiyonda kütle transfer direncini minimize etmek için Behzadi ve Farid tarafından yeni bir sürekli reaktör geliştirilmiştir. Bu proste, atomize edilmiş NaOCH_3 metanol çözeltisi ile atomize edilmiş yağ reaksiyona sokulmuştur. %94-96 dönüşüm oranlı proste, operasyon şartları 5–7 g NaOCH_3 / L metanol, metanol akış hızı 17,2 L/saat, yağ akış hızı 10 L/saat olduğu ifade edilmiştir (Behzadi and Farid, 2009).

4.3.1.4. Katalizör

Potasyum hidroksit, sodyum hidroksit, sodyum metoksit, potasyum metoksit, sodyum etoksit, potasyum etoksit, sodyum ve potasyum karbonat alkali katalizör olarak (Formo, 1954), sülfürik ve sülfonik asitler asit katalizör olarak, lipaz biyolojik katalizör olarak kullanılmaktadır. Bu katalizörlerden bazik katalizörler özellikle sodyum hidroksit ve potasyum hidroksit diğerlerine nazaran daha yaygın kullanılmaktadır.

Bazik katalizörlerin reaksiyon hızına etkisi üzerine pek çok çalışma yapılmıştır. Bazı çalışmalarda ise NaOCH_3 'in katalitik aktivitesi ile diğer katalizörlerin katalitik aktivitesi karşılaştırılmıştır (Freedman et al, 1984; Leung and Guo, 2006; Vicente et al, 2004). Ancak bu yayınlara dayandırılarak, katalizör performansı yönünden net bir sonuç çıkarılamamaktadır. Çünkü bazı çalışmalarda hidroksitlerin performansının metoksitlerden daha yüksek olduğu belirtilirken, bazı yayınlarda ise bunun tam aksi belirtilmektedir. Ma ve arkadaşları, NaOH ve NaOCH_3 katalitik aktivitesinin kıyaslanması için yapmış oldukları çalışmada, sığır don yağının transesterifikasyonunda maksimum ester konsantrasyonu NaOH için %0,3 ve bu ester konsantrasyonuna eşdeğer reaksiyon ortamında NaOCH_3 için %0,5 olduğunu tespit etmiştir (Maa and Hannab, 1999). Encinar ve González'in kullanılmış yağ ile yapmış olduğu bir transesterifikasyon çalışmasında, 12:1 etanol yağ molar oranında, 60°C reaksiyon sıcaklığında, %1 konsantrasyonunda KOH , NaOH , KOCH_3 ve

NaOCH_3 birbiriyle kıyaslanmış ve en yüksek katalitik aktiviteyi %75 ester içeriği ile KOH'in gösterdiğini tespit edilmiştir (Encinar and González, 2007).

Bazı çalışmalarda ise bu verilerin tam tersi sonuçlar elde edilmiştir (Freedman et al, 1984; Leung and Guo, 2006). Bu çalışmalarda alkali metal alkoksitlerin etkili transesterifikasyon katalizörleri olduğu belirtilmektedir (Markley, 1961; Formo, 1954, Srivastava and Prasad, 2000). Freedmann ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada 3:1 metanol soya yağı oranlı reaksiyon karışımında %0,5 NaOCH_3 katalizörlüğündeki reaksiyonun, %1 NaOH katalizörlüğündeki reaksiyondan daha verimli olduğu tespit edilmiştir. 6:1 metanol soya yağı oranlı reaksiyon karışımında %0,5 NaOCH_3 katalizörlüğündeki reaksiyonun veriminin, %1 NaOH katalizörlüğündeki reaksiyon verimine eşit olduğu tespit edilmiştir (Freedman et al, 1984). Bunun yanında Hartman'ın yaptığı çalışmada 3:1 metanol soya yağı oranlı reaksiyon karışımında %0,5 NaOCH_3 katalizörlüğündeki reaksiyonun, %1 NaOH katalizörlüğündeki reaksiyondan daha verimli olduğu tespit edilmiştir. 6:1 metanol hindistan cevizi yağı oranlı reaksiyon karışımında %0,5 NaOCH_3 katalizörlüğündeki 2 saatlik reaksiyonun %99,41 veriminin, % 0,5 NaOH katalizörlüğündeki 4 saatlik %98,02 reaksiyon veriminden yüksek olduğu gösterilmiştir (Hartman, 1956). Kullanılmış yağ ile metanol 7,5:1 metanol yağ oranındaki, sıcaklığındaki 70°C ayrı ayrı karışımına katalizör olarak %1,1 NaOH, %1,5 KOH, %1,3 NaOCH_3 eklenmiştir. Ürün verimi bu reaksiyon şartlarında sırasıyla %85,3, %86, %89 olarak bulunmuştur (Leung and Guo, 2006).

4.3.1.5. Su

Yağ içindeki serbest su içeriği %0,1 oranında olsa dahi ester dönüşümünü belirgin olarak etkilediğini ve bunun nedeninin suyun sabun oluşumundan kaynaklandığını rapor edilmiştir (Canakci and Gerpen, 2001). Srivasta ve Verma reaksiyona başlamadan önce yağdan nemin giderilmesi için yağın 110°C'de 1 saat evaporasyona tabi tutulması gerektiğini belirtmiştir (Srivastava and Verma, 2008).

4.3.2. Yağ Asidi Metil Esterlerinin Önemi ve Kullanım Alanları

Fosil yakıtı alternatif olabilecek pek çok yenilenebilir enerji kaynaklarından biri de yağ asidi metil esteridir (Biyodizel). Biyodizel, kullanılmış veya rafine hayvansal ve bitkisel yağlarla (soya yağı, kanola, ayçiçeği yağı, aspir, kızarma yağı, tavuk yağı, hayvan iç yağı ve alg yağı) (Bouaid et al, 2005; Canakci and Gerpen, 2001; Cochran and Cox, 1992; Coteron et al, 1997) kısa zincirli alkollerin transesterifikasyon reaksiyonu sonucunda elde edilen ester kökenli yakıtlara verilen genel addır (Alcantara et al, 2000).

Fosil yakıtlar özellikle kömür, petrol ve doğal gaz, endüstride birincil derecede öneme sahip yakıtlardır. Ancak fosil yakıtları sınırlı, yenilenemez, çevreyi kirlletici ve canlılar için toksik özelliktedir. Tüm dünyada fosil yakıtlarının tüketim hızı geçmiş birkaç on yılda gerçekleşen tüketim hızı ile eşdeğer ölçüde devam ettiği takdirde dünya petrol rezervleri öngörüye göre 2040'larda tükenecektir (Koc, 2009).

Biyodizel saf olarak veya her oranda petrol kökenli motorin ile karıştırılarak yakıt olarak kullanılabilir. Saf biyodizel ve motorin-biyodizel karışımları dizel motorda herhangi bir modifikasyona gerek kalmadan veya küçük değişiklikler yapılarak kullanılabilir.

Biyodizel enerji kaynağı olarak önemli bir sektör oluşturma aşamasında çok hızlı bir potansiyel kazanmaktadır. Bunun nedenleri; dizel yakıt yerine doğrudan kullanılabilmesi, motorine yakın bir yakıt verimi olması, hayvansal ve bitkisel yağlardan elde edilebilir olması, enerji tarımı için işgücü ve ekonomik sektör oluşturma, çevreci olması şeklinde sıralanabilir.

Biyodizel, tarımsal bitkilerden elde edilmesi nedeniyle, biyolojik karbon döngüsü içinde, fotosentez ile CO₂'i dönüştürüp karbon döngüsünü hızlandırdığı için sera etkisini artırıcı yönde etki göstermez. Yani biyodizel CO₂ emisyonları için doğal bir yutak olarak düşünülebilir. Ayrıca biyodizel kullanımı ile CO, SO₂ emisyonlarının, partikül madde (PM) ve yanmamış hidrokarbonların (HC) daha az salındığı kanıtlanmıştır (Bouaid et al, 2005; Encinar et al, 2007).

Hava kirliliği ve küresel ısınma sebepleri dikkate alındığında sadece Amerika'da fosil yakıtı kullanımı nedeniyle araç motorlarından her yıl 22 gigaton CO_2 ve 1,5 milyon tondan daha fazla SO_2 atmosfere salınmaktadır. Çevresel sıkıntılar ve enerji ihtiyacı nedeniyle fosil yakıtlar yerine, yenilenebilir ve temiz enerji kaynaklarına ihtiyaç vardır. Biyodizel ozon tabakasına olan olumsuz etkileri dizel yakıtı nazaran %50 oranında daha azdır. Asit yağmurlarına neden olan kükürt bileşenleri biyodizel yakıtlarda yok denecek kadar azdır. Biyodizelin yanması sonucu ortaya çıkan CO (zehirli gaz) oranı, dizel yakıtların yanması sonucu oluşan CO oranından %50 daha azdır. CO_2 %20, HC %30, PM %40 ve is emisyonu (duman opaklığı) %50 azalmaktadır. NO_x emisyonu ise %15 kadar artmaktadır (Schmidt and Gerpen, 1996; Marshall, 1993).

Biyodizelin emisyon açısından dezavantajı ise biyodizel-petrol dizeli karışımının veya yalnız biyodizelin araç motorlarında yanması sonucu NO_x emisyonunun artış göstermesidir. Örneğin %80 petrol dizeli ile %20 biyodizel karışımının NO_x emisyonu, petrol dizelinin NO_x emisyonuna göre %2-11 artış gösterir.

Yağ asidi metil esterleri, petrol kaynaklı dizele alternatif bir yakıt olmasının yanı sıra pek çok yararlı kimyasallara ve çeşitli sentezler için hammaddelere dönüştürülebilir. Metil esterlerden üretilen yağ alkoller, alkanolamidler, iyonik olmayan yüzey aktif madde, emülgatör, inceltici ve plastikleştirici ajanı çeşitli kullanım alanlarına sahiptirler. C_{16} - C_{18} karbon sayılı metil esterler ilaç ve kozmetikte katkı maddesi olarak, C_6 - C_{12} karbon sayılı metil esterler ise yağlayıcı madde ve plastikleştirici ajanı olarak kullanılmaktadır (Demirkol, 2005).

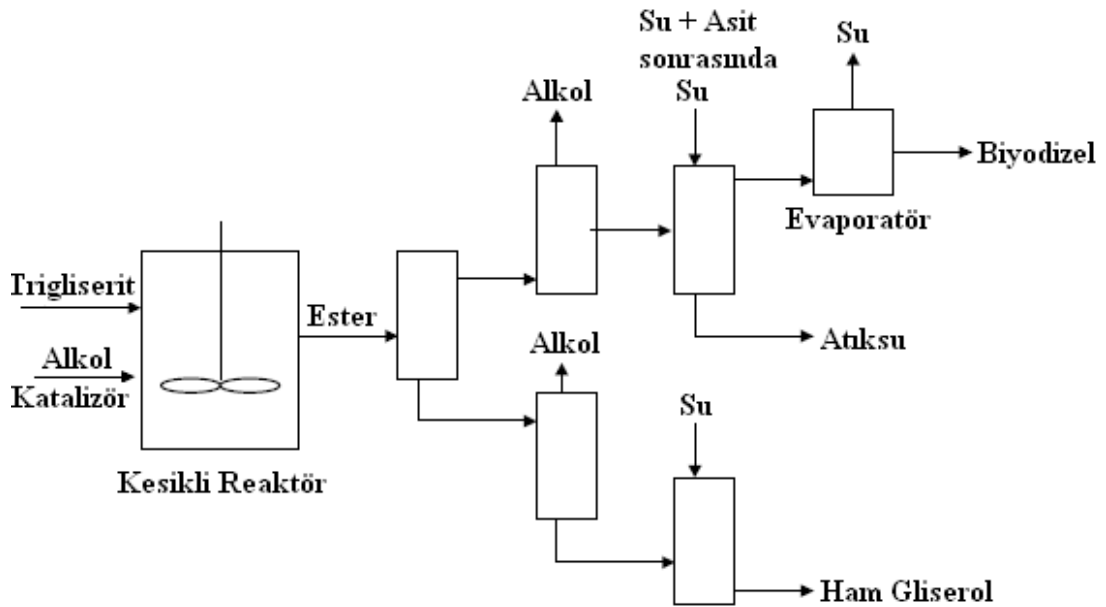
Günümüzde yenilenebilir enerji kaynakları konusunda en önemli araştırma alanlarından birisi de petrol bazlı dizel yakıtlara alternatif olan hayvansal ve bitkisel yağlardan elde edilen yağ asidi metil esterlerinin yüksek performanslı üretimi için katalizör geliştirme, hammadde kaynağı araştırması, proses geliştirme, ekipman tasarımı ve yağ elde edilen bitkilerin yağ üretim kapasitesinin artırılması için bitki genetiği çalışmalarıdır (Karaosmanoğlu, 2002).

4.3.3. Biyodizel Üretimi

Biyodizel, kolza (kanola), ayçiçek, soya, aspir gibi yağlı tohum bitkilerinden elde edilen yağların veya hayvansal yağların bir katalizör eşliğinde kısa zincirli bir alkol ile (metanol veya etanol) reaksiyonuna sonucunda açığa çıkan ve yakıt olarak kullanılan bir üründür. Mevcut biyodizel üretim prosesleri temelde bu tekniğe dayanmaktadır. Ancak elde edilen ürün olan biyodizel, belli standartları sağlamak zorundadır.

4.3.3.1. Biyodizelin Mevcut Yöntemlerle Üretimi

Biyodizel üretimi kesikli veya sürekli prosesle gerçekleştirilebilir. Kesikli proses küçük üretim tesisler (500-10.000 ton/yıl) için sürekli prosese nazaran daha uygundur. Büyük tesislerde (30.000 ton/yıl ve üzeri) sürekli proses kesikli prosese kıyasla daha ekonomiktir. Ama sürekli proses kesikliye oranla daha karmaşık olup, sistemde düzenleyici basamakların bulunması gerekir (Gutsche, 1997). Mevcut yöntemlerle genel olarak kesikli proste biyodizel üretim yöntemi akım şeması Şekil 4.5'te gösterildiği gibidir.

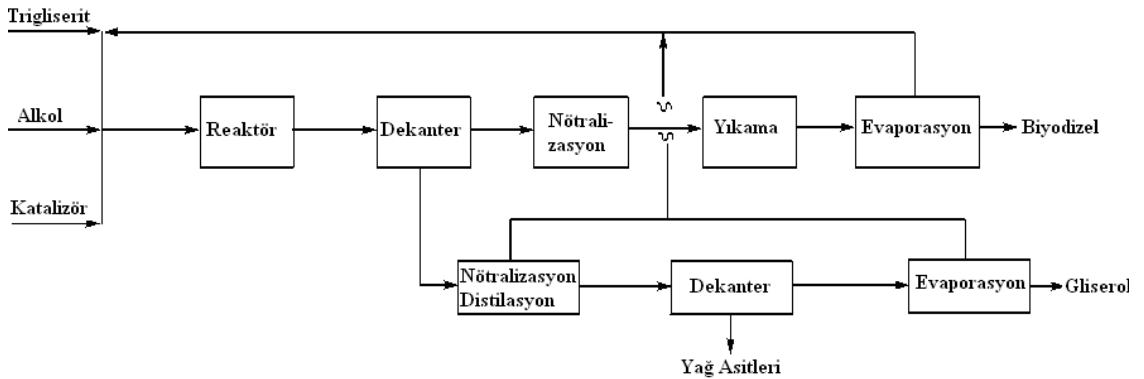


Şekil 4.5. Biyodizelin kesikli prosesle üretim yönteminin akım şeması

Mevcut proseslerde proses ister kesikli ister sürekli olsun, takip edilen işlem basamakları birbirinin aynıdır. Bu işlem basamakları;

- 1) Transesterifikasyon
- 2) Gliserin çöktürme basamağı
- 3) Nötralizasyon (Alkali veya asidik katalizörün nötrleştirilmesi)
- 4) Saflaştırma (Nötralizasyon sonrası alkali tuzun, reaksiyona girmemiş mono- ve di-gliserit, atık gliserinin biyodizelden arıtılması)
- 5) Evaporasyon (Alkol fazlasının biyodizelden ayrıştırılması)
- 6) Atık gliserinden alkolün evaporasyonu
- 7) Atık gliserinin su ile yıkanarak reaksiyona girmemiş yağdan ayrıştırılması

Sürekli proseste biyodizel genel üretim yöntemi akım şeması Şekil 4.6'da gösterildiği gibidir.

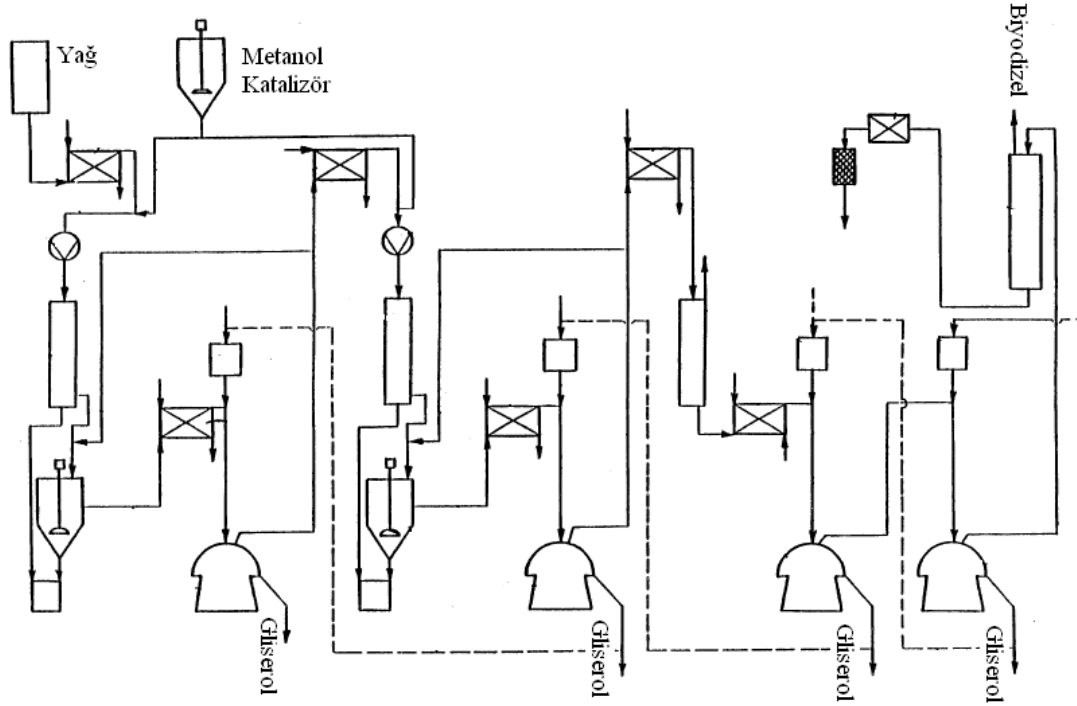


Şekil 4.6. Biyodizelin sürekli prosesle üretim yönteminin akım şeması

Yağların transesterifikasyonu 1800'lerin ortasından beridir kullanılmaktadır. Bu yöntem ilk zamanlarda sabun yapımı için gliserinin ayrılması için kullanılmıştır. Bu prosesin yan ürünleri ise metil ve etil esterlerdir. Transesterifikasyonun temel prosesi bir katalizör varlığında hayvansal veya bitkisel yağların bir alkol ile reaksiyonu sonucu, gliserol ve alkol esterlerinin oluşmasıdır. Biyodizel üretiminde kullanılan teknolojilerde genellikle homojen katalizör kullanılır. Ancak kullanılan bu katalizörler istenmeyen yan reaksiyonlara sebep olur.

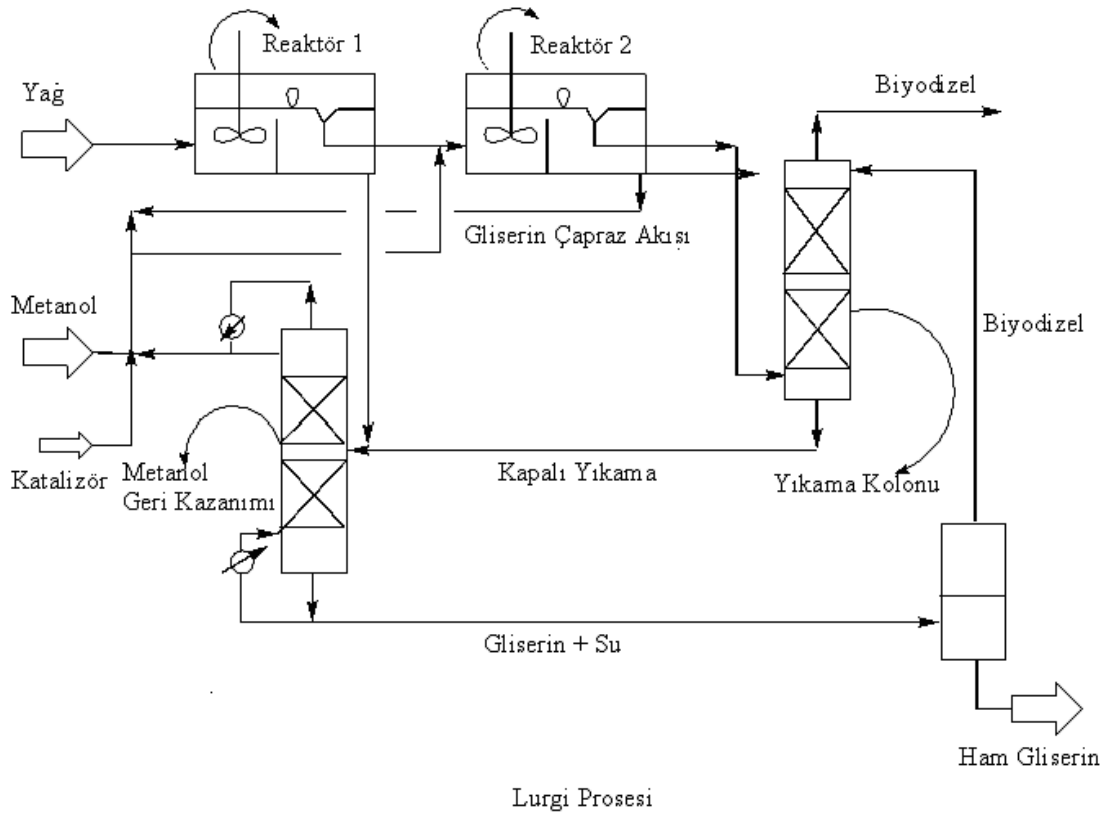
Biyodizel üretiminde kesikli proseste reaksiyon süresi yaygın olarak 1-8 saattir. Ayırma süresi 8-16 saattir. Böylece bir galon biyodizel üretim süresi aşağı yukarı 24 saattir. Bazı araştırmacılar yavaş reaksiyonun süresini azaltmıştır. Mevcut bir çok biyodizel üretim prosesleri vardır. Bunlardan ticari olarak en önemlileri CD, Lurgi ve Henkel prosesleridir.

5,354,878 no'lu Amerikan Patenti'nde Connemann ve arkadaşları, icat etmiş oldukları CD prosesinde rafinasyon ve degumming işlemine tabi tutulmuş yağ kullanmıştır. Kısa zincirli alkollerle yağın katalitik transesterifikasyon (alkali kataliz) reaksiyonunu 100 °C'nin üzerinde bir sıcaklıkta, basınç ortamında birbirine seri bağlı 3 adet kolon reaktörde gerçekleştirilmiştir. Bu proseste yağ, alkol ve katalizörün ilk kolon reaktör akış hızı, gliserolün reaksiyon karışımından ayrılma hızından düşüktür. Buradan bir kısım gliserolü giderilmiş reaksiyon karışımı ikinci kolon reaktöre alınmaktadır. Bu aşamada da büyük ölçüde gliserol ayrılması gerçekleştirilmiştir. Ardından reaksiyon karışımı üçüncü reaktöre geçirilmiştir. Burada bir miktar alkol ve katalizör ilavesi sonucunda transesterifikasyon tamamlanmıştır. Reaksiyon karışımı, metanol , gliserol, sabun ve katalizör giderimi için sulu tampon çözelti ekstraksiyon kolonuna girer. Ekstraksiyon kolonundan çıkan biyodizel saf su ile yıkanır ve faz ayırma işlemine tabi tutulur. Son olarak biyodizel bünyesinde bulunan az miktardaki su buharlaştırılır (Şekil 4.7) (Connemann et al, 1994).



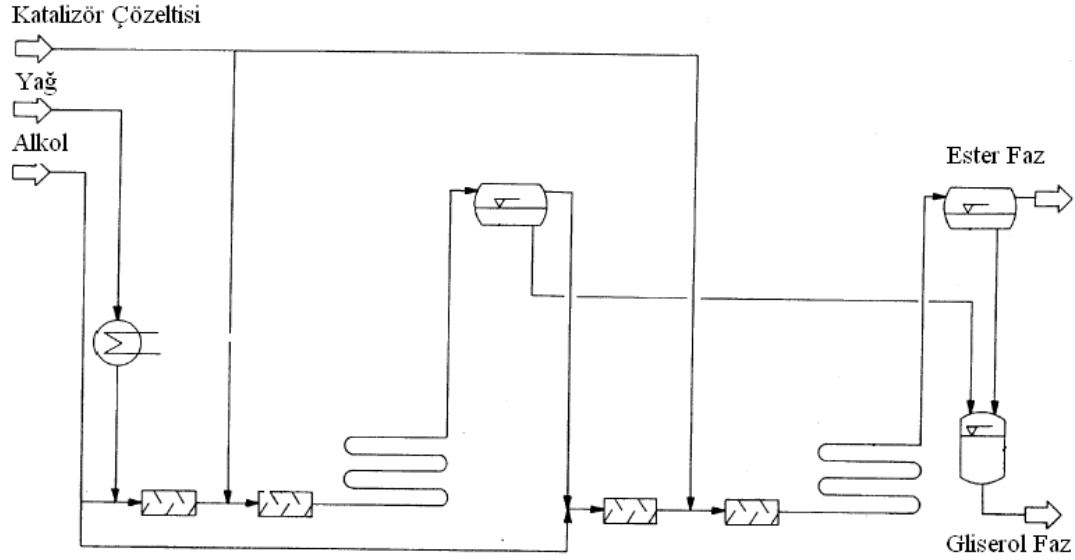
Şekil 4.7. CD prosesinin akım diyagramı

Lurgi prosesinde transesterifikasyon atmosfer basıncı altında, 60°C sıcaklıkta gerçekleşmektedir. Bu proses için ham madde olarak degumming işlemine tabi tutulmuş ve asidi giderilmiş yağlar gerekmektedir. Rafine olmuş bitkisel yağ ve metanol, katalizör varlığında iki basamaklı karıştırıcı-dekanterli reaktörde reaksiyona girmektedir. İkinci karıştırıcı-dekanter reaktörün tabanından alınan gliserolbünyesinde metanol ve katalizör bulundurması nedeniyle geri besleme ile birinci karıştırıcı-dekanter reaktöre aktarılır. Birinci karıştırıcı-dekanter reaktör tabanındaki gliserolfazındaki metanol ise distilasyon işlemiyle geri kazanılır. İkinci karıştırıcı-dekanter reaktörden çıkan biyodizel saf su ile yıkanarak safsızlıklardan arındırılır (Srivastava and Prasad, 2000). Son basamakta ise metil ester distilasyon ile saflaştırılmaktadır (Şekil 4.8).



Şekil 4.8. Lurgi Prosesinin akım diyagramı

Henkel prosesinde rafine olmamış yağlardan 9000 kPa basınç ve 240°C’de biyodizel üretilmektedir. Aşırı miktarda metanol, katalizör ve rafine olmamış yağ 240°C’ye ısıtılıp, reaktöre aktarılmaktadır. Ardından reaksiyon fazlası metil alkol ortamdan uzaklaştırılıp, geri kazanılmaktadır. Reaktörden karışım separatöre alınıp, gliserolün %90’ı ortamdan çekilmekte ve sonrasında metil ester nötralize edilip, saf su ile yıkanıp, saflaştırma için distilasyon kolonuna aktarılmaktadır (Şekil 4.9) (Assman et al, 1996).



Şekil 4.9. Henkel Prosesinin akım diyagramı

Bahsi geçen tüm proseslerde, transesterifikasyon reaksiyonu, homojen alkali katalizör varlığında gerçekleşmekte olup, sürecin işleyişi sırasında gerçekleşen her bir basamak çeşitli dezavantajlar taşımaktadır. Alkali katalizli transesterifikasyonun dezavantajlarından biri gliserinin çöktürülmesi basamağıdır. Hem yağ asidi alkil esterleri hem de gliserolmetanolde çözünmektedir. Reaksiyon sonrası reaksiyon ortamında bulunan alkol fazlasının yüzey aktif madde davranışı sergilemesi sonucu gliserinin çöktürülmesi oldukça uzun süreler almaktadır.

Alkali katalizli transesterifikasyonun bir diğer dezavantajı bazik olan reaksiyon ortamının inorganik asit ilavesi ile nötralize edilmesidir. Bu reaksiyon için sürekli proseslerde ilave ekipman gerekirken, kesikli proseslerde ise ilave proses süresi gerekmektedir.

Alkali katalizli transesterifikasyonun bir diğer dezavantajı reaksiyon ürününden reaksiyon sonucunda oluşan mono- ve digliseritlerin, gliserinin, inorganik tuzun ve sabunun giderilmesi için saf su ile yıkama işlemidir. Bu proseste saf su kaybı oldukça yüksek olup, atık suyun arıtılması için arıtma sistemine ihtiyaç vardır.

4.3.3.2. Biyodizel Standartları

Biyodizel üretimi yapan ülkeler farklı standartlar kullanmasına rağmen Türkiye’de üretilen biyodizel TS EN 14214 standardına uygun olmalıdır. Resmi Gazete: 05.01.2006 / 26045’de TS EN14214 ve TS EN142143 standartları ülkemizde geçerli olacak biyodizel standartları olarak kabul edilmiş ve 01.06.2006 tarihinden itibaren bu standartlar yürürlüğe girmiştir. Ancak 21.11.2009 tarihinde bu standart yürürlükten kaldırılarak, yerine Resmi Gazete: 21.11.2009/Sayı: 27413’te “Yağ asidi metil esterleri (YAME/BİYODİZEL) standartları ve test metodları” adı altında yasa yayınlanmıştır. (TS EN 14214, 2009). Yağ asidi metil esterleri (YAME/BİYODİZEL) standartları ve test metodları Çizelge 4.5’te gösterilmiştir.

Çizelge 4.5. Yağ asidi metil esterleri (YAME/BİYODİZEL) standartları ve test metodları (TS EN 14214, 2009)

Özellik	Birim	En Az	En Çok	Test Metodu
Ester İçeriği	%	96,5		EN 14103
Yoğunluk (15 ⁰ C’de)	kg/m ³	860	900	EN ISO 3675 EN/ISO 12185
Viskozite (40 ⁰ C’de)	mm ² /s	3,5	5,0	EN ISO 3104
Alevlenme Noktası	°C	101	-	ISO / CD 3679
Kükürt içeriği	mg/kg	-	10	
Karbon Atığı	%		0,3	EN ISO 10370
Setan Sayısı		51,0		EN ISO 5165
Sülfat Kül İçeriği	%	-	0,02	ISO 3987
Su İçeriği	mg/kg	-	500	EN ISO 12937
Bakır Korozyon (50 ⁰ C, 3 Saat)		Sınıf 1	Sınıf 1	EN ISO 2160
Oksidasyon Stabilitesi, 110 ⁰ C	saat	6		EN 14112
Asit değeri	mg KOH/g		0,5	EN 14104
İyot Değeri	%		120	EN 14111
Linolenik asit metil esteri	%		12	EN 14103
Çoklu doymamış metil esterleri	%		1	
Metanol içeriği	%		0,2	EN 14110
Monoglisericid içeriği	%		0,8	EN 14105
Diglisericid içeriği	%		0,2	EN 14105
Triglisericid içeriği	%		0,2	EN 14105
Serbest Gliserol	%		0,02	EN 14105/ EN 14106
Toplam Gliserol	%		0,25	EN 14105
Alkali Metal (Na, K)	mg/kg		5	EN14108/ EN14109
Fosfor İçeriği	mg/kg		4	EN 14107

Avrupa Birliğinde 08.05.2003 tarihinde yayınlanan 2003/30/EC sayılı “The Promotion Of The Use Of Biofuels Or Other Renewable Fuels For Transport” direktif ile biyodizel biyoyakıt olarak kabul edilmiş ve kullanılması zorunlu hale

getirilmiştir. Biyoyakıtların kullanım oranı 2005 için %2, 2010 yılı için %5,75 olarak belirlenmiştir (Directive 2003/30/EC of The European Parliament and of The Council of 8 May 2003 on the promotion of the use of biofuels or other renewable fuels for transport 17.03.2003).

Yine Avrupa Birliği ülkeleri 2003/96/EC “Restructuring The Community Framework For The Taxation of Energy Products And Electricity” direktifi ile biyoyakıtlara ve biyoyakıtların akaryakıtlara karıştırılmasından sonra “ÖTV” muafiyeti getirmektedir (2003/96/EC “Restructuring the community framework for the taxation of energy products and electricity). Çizelge 4.6’da AB biyoyakıt kullanım hedefleri görülmektedir.

Çizelge 4.6. AB’de biyoyakıt kullanım hedefleri

	2005	2010	2015	2020	2020 için Yeni Öneri
Biyoyakıtlar	2%	5,75 %	7 %	8 %	15%
Doğal Gaz		2 %	5 %	10 %	10%
LPG					5%
Hidrojen		-	2 %	5 %	Az %
Toplam	2 %	7,75 %	14 %	23 %	> 30 %

1997 yılında Avusturya, Fransa, Almanya, İtalya, İrlanda, Norveç, İsveç, Polonya, Slovakya ve Çek Cumhuriyeti biyodizelde vergi indirimine geçmiştir.

Avusturya biyodizel üretim teknolojisinde kanola ve kızartma atık yağı kullanmaktadır. Bu ülke, biyodizel uygulamasında Avrupa Birliği’nde öncü ülkelerden biridir. B100 kullanılması durumunda %95'lere varan vergi indirimleri yapılmaktadır.

Fransa’nın 1980’li yılların ortalarından itibaren yakıt üretim endüstrisi için kolza yeni bir şans olarak görülmüş ve değerlendirilmiştir. 1991’den 1995’e kadar yürütülen gelişim programlarında biyodizelin üretimi, dağıtımı ve kullanımı konularına ağırlık verilmiştir.

Fransa’da Renault, Peugeot-PSA, Citroen, Yağlı Tohumlar Üreticileri Birliği, Elf, Total, Tarım ve Endüstri Bakanlığı, ADEME (Çevre ve Enerji Enstitüsü-Ajansı) Ulusal Taşıma Şirketleri biyodizel çalışmalarına devam etmektedir. Diezel yakıtta %5 biyodizel ilavesi yapılmaktadır. Şehirlerarası otobüsler, biyodizel vergi indirimi desteği ile sefer yapmaktadır.

İtalya’daki biyodizel uygulamaları, Fransa’dakine benzemekte ve otobüslerde vergi indirimi yapılmaktadır. İtalya’da biyodizel ayrıca kalorifer yakıtı ve yağlama katkısı olarak da kullanılmaktadır.

Belçika’da 1992 yılında DE SMET firması konuyla ilgili çalışmalara başlamış daha sonra bir petrol firması olan FINA tarafından FINAGREEN markası ile motorda yanma konusunda 5 test çalışması yapılmıştır (TOTAL firması ile). Yine SISAS firması metil ester üretimi ve kalitesi ile ilgili çalışmalara devam etmektedir.

Çek Cumhuriyeti’nde ilk biyodizel yayını Prag Tarımsal Araştırmalar Enstitüsü (VUZH) tarafından yayınlanmıştır. 1992-1996 yılları arasında toplam kapasitesi 63500 t YAME/yıl üretimi olan 16 çalışma desteklenmiştir. Biyodizel kalitesi ile ilgili CSN 65 6508 “Motor Yakıtı- Diesel Araçlar için %30 kolza metil esteri teknik gereksinimler ve test yöntemleri” Çek Standardı Ağustos 1998’de düzenlenmiştir (Czech standard CSN 65 6507 Biofuel for diesel engines, rape oil methyl esters-technical demands). EN 14214 standardına uyumlu olarak CSN EN 14214 standardı Yağ Asidi Metil Esteri (YAME) için uygun görülmüştür.

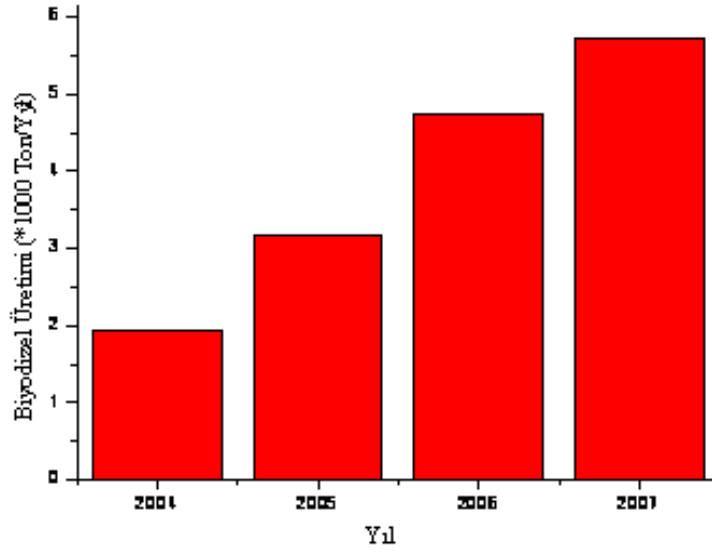
Danimarka 1990’ların başında HT-Bus firması Kopenhag’da biyodizelle test sürüşlerine başlamıştır. Kolza biyodizeli çalışmaların ana temasını oluşturmaktadır. Danimarka Dördüncü Enerji Planı (Energi 21) kapsamında 1996 yılından 2030 yılına kadar sera gazı emisyonlarının %50 azaltılmasında biyodizel önemli bir paya sahip gözükmektedir.

Almanya’da endüstri ölçeğinde ilk biyodizel tesisi Connemann yağ fabrikası tarafından gerçekleştirilmiştir. Ardından Volkswagen, Audi, Seat gibi otomobil üreticilerinin seri olarak ürettikleri dizel motorlu araçlarda, Biyodizel (B100)

kullanımını serbest bırakması ve Çevre Bakanlığı tarafından uygulamaya konulan emisyon sınırı değişikliği ve kurşunlu benzinin piyasadan kaldırılması ile Almanya’da önemli bir gelişme kaydedilmiştir. 1998’de 80.000 ton olan biyodizel üretimi 2006’ ya gelindiğinde 3,4 milyon tona, 2007’de ise 3,7 milyon tona çıkmıştır. Bundan dolayı Almanya Avrupa’nın en büyük biyodizel üreticisi durumuna gelmiştir. Almanya’da toplam 15.800 diesel yakıt istasyonunun yanında 1900 biyodizel satış noktası bulunmaktadır (her 100 istasyondan 12’si biyodizel satış noktası). Almanya’ da Biyoyakıtlar Kota Yasası’yla 01.01.2007’den itibaren motorin ve benzine biyoyakıtlar harmanlama zorunluluğu getirilmiştir. Bu kanun ile birlikte Enerji vergisi kanununda ve Federal Çevre ve Hava Koruma Kanunlarında değişiklikler yapılmıştır. Vergi muafiyeti için temel şart biyodizelin standartlara (EN 14214-EN 14213) uygun olmasıdır.

2005 yılı verilerine göre Avrupa’da biyodizel üretimi 3.184.000 tondur. Avrupa 2006 yılı biyodizel üretimi 4.753.000 ton, 2007 yılı 5.713.000 ton (Şekil 4.10), 2008 yılı biyodizel üretimi kapasitesi ise 16.000.000 ton kadardır (Çizelge 4.7). 2007 yılında Avrupa’da biyodizel üretimi 2006 yılı üretimine göre %16,8 oranında artmıştır. Avrupa’nın bu konudaki en aktif ülkeleri özellikle Almanya, İtalya ve Fransa’dır (DPT, 2007).

Kanada ise laboratuvar şartlarında ve pilot tesislerde biyodizel üretimini sürdürmektedir (DPT, 2007).



Şekil 4.10. Avrupa’da biyodizel üretim kapasitesi (Garofalo, 2009)

Çizelge 4.7. 2007 yılı Avrupa’da biyodizel üretiminin ülkelere göre dağılımı (Garofalo, 2009)

Ülke	* 1000 Ton
Almanya	2890
Fransa	872
İtalya	363
Avusturya	267
Portekiz	175
İspanya	168
Belçika	166
İngiltere	150
Yunanistan	100
Hollanda	85
Danimarka	85
Polonya	80
İsveç	63
İsviçre	61
Slovakya	46
Finlandiya	39
Romanya	36
Letonya	26
Slovenya	11
Bulgaristan	9
Litvanya	9
Macaristan	7
İrlanda	3
Kıbrıs	1
Malta	1
Estonya	0
Lüksemburg	0
Toplam	5713

Çizelge 4.8'de Avrupa'da 2020 yılına kadar biyoyakıt kullanım oranı ve biyoyakıt piyasası verileri verilmektedir.

Çizelge 4.8. Avrupa'da biyoyakıt piyasası verileri

		2005	2010	2015	2020
Biyoyakıt oranı	(%)	2.0	5.75	7	15 *
Toplam ulaştırma yakıt piyasası	(MTEP)	293	317	343	371
Biyoyakıt piyasası	(MTEP)	6	18	24	56
Enerji eşdeğeri	(PJ)	250	760	1000	2330
Biyoyakıt oranı	(%)	2.0	5.75	7	15 *

* 2020 yılı için hedef değer AB Alternatif yakıtlar kontakt grup tarafından teklif edildi.

Ülkemiz açısından ele alındığında, biyodizel ilk defa 4.12.2003 tarihinde çıkartılan 5015 sayılı Petrol Piyasası Kanununda yer almıştır. Bu yasanın 4. maddesinin (h) fıkrasında biyodizel akaryakıt olarak tanımlanmıştır. Ayrıca 9. madde de biyodizelin sanayi tesislerinde üretilebileceği ifade edilmiştir. AB müzakere dönemi içinde olduğumuz şu günlerde biyodizel kullanımı için gerekli yasal alt yapı ve standartlar düzenlenmekte olup, önümüzdeki yıllarda kullanılması zorunlu olacağı öngörülmektedir.

5. KİMYASAL ÇÖKTÜRME: YUMAKLAŞMA

Çevre teknolojilerinde, atıksuyun yumaklaştırılmasındaki amaç, atıksudaki kirliliğin yığın, yumak formuna kavuşturulmasıdır. BOİ ve askıda olan katıların gideriminin artırılması, belirli endüstriyel atıkları içeren atıksuyun şartlandırılması ve aktif çamur prosesini takip eden ikincil çöktürme havuzunun performansını arttırmak için yumaklaştırma prosesi kullanılır (Tchobanoglous and Burton, 1991). Sıvılarda dağılan iki tip koloidal partikül vardır. Bunlar, suyu seven, su ile az moleküler etkileşmelerde bulunan (hidrofilik) partiküller ve suyu sevmeyen, su ile çok moleküler etkileşmede bulunmayan (hidrofobik) partiküllerdir. Bazı hidrofobik tanecikler suyu adsorplayabilir ancak bu etkileşme hidrofilik tanecikler kadar güçlü değildir.

Yüzey yükü kolloidlerin kararlılığında oldukça önemli bir faktördür. Bu faktör atıksuyun ve koloidin kimyasal kompozisyonuna bağlıdır. Bu kararlılık baskın ise yüklü kolloidler daha büyük taneciklerle birleşerek büyük kütleler oluşturur, (flokülasyon) çökecektir (Tchobanoglous and Burton, 1991).

Yüzey yükleri adsorpsiyonla, iyonizasyonla veya izomorf yer değiştirmelerle oluşabilir. Örneğin suda dağılmış yağ damlacıkları, gaz kabarcıkları veya diğer inert maddeler, anyon adsorpsiyonuyla (genellikle hidroksi anyonlarıyla) negatif yüklenirler (Shaw, 1966).

Kolloid veya tanecik yüzeyi yüklü olduğu zaman karşı yüklü iyonların ilgisini çeker. Bu durumda bu iyonlar, kolloid veya tanecik yüzeyine atak ederler. Aralarında elektrostatik ve van der Waals kuvvetlerinin etkisiyle taneciklerle iyonlar arasında fiziksel etkileşmeler oluşur (Stumm and Morgan, 1980). Bu etkileşmelerle yüklü kolloid bir iyon bulutu ile birlikte olur. Bu iyon bulutu bir potansiyele sahiptir. Bu potansiyele zeta potansiyel denir. Suda askıda bu kolloidler ve tanecikler büyüyerek ağırlaşır ve çökerler.

Elektriksel çift tabakanın ilk modeli 1879 yılında Helmholtz tarafından geliştirildi. Helmholtz elektriksel çift tabakayı iyonların yüzeyde tek tabaka halinde

adsorplanabileceğini fiziksel bir modele dayandırarak matematiksel olarak açıkladı ve modelini basit bir kondensatöre benzetti. Daha sonra Gouy-Champan elektriksel çift tabakanın tanecik yüzeyine dengeleyici (counter, zıt yüklü) iyonların adsorpsiyonundan dolayı potansiyelin üstel olarak azalacağını ifade etti (Bugün geçerli olarak kullanılan klasik çift tabaka modeli Gouy-Champan-Stern modelidir). Kolloidal taneciklerin yüzeyindeki yük, tanecik yüzeyindeki asidik veya bazik grupların ayrışmasını ya da çözeltiden yüklü bir grubun adsorpsiyonunu içeren çok farklı mekanizmaların bir sonucu olarak ortaya çıkabilir. Taneciğin yükü, çözeltideki zıt yüklü iyonların eşdeğer miktarlarıyla dengelenir. Bu zıt yüklü iyonlar, difüz iyon bulutundaki taneciklerin çevresinde toplanırlar. Tanecik yüzeyinin zıt yüklü iyonların difüz tabakası ile kaplanması sonucu meydana gelen tabakaya elektriksel çift tabaka adı verilir. Elektriksel çift tabaka, bir yüzeyin yakınındaki elektriksel potansiyel değişimini açıklar ve çözelti ile temasta olan kolloidal tanecikler ve diğer taneciklerin davranışı hakkında birçok bilgi verir. Katı madde kırılıp suya konulduğu zaman su içinde başka iyonlar bulunmasa bile, katı maddeden suya geçen H^+ ve OH^- iyonları nedeni ile katı madde yüzeyi pozitif veya negatif işaretli bir elektrik yükü kazanır ve bunu çevreleyen su, çeşitli iyonları içeren bir çözelti durumunu alır. Bu durumda Coulomb kanununa göre, mineral yüzeyi ile zıt işaretli iyonlar mineral yüzeyi tarafından çekilirler. Böylece çözelti içindeki iyonların bazılarının konsantrasyonu katı yüzey civarında artarken, bazılarının ki azalır. Yüzeyle zıt işaretli iyonlar, yüzey yakınında toplanarak, yüzey elektrik yükünü dengelemeye çalışacaklardır. Yüzey yakınında, yani katı-sıvı ara yüzeyinde toplanan bu iyonlara dengeleyici iyonlar (counter ions) adı verilir. Dengeleyici iyonların, yüzey civarında artan konsantrasyonları, yüzeyden uzaklaştıkça azalarak, çözeltinin normal konsantrasyonuna erişerek değişir. Dengeleyici iyonların yüzeye toplanması ile mineral yüzey potansiyeli (Ψ_0) yüzeyden uzaklaştıkça azalır. Kimyasal dengeye erişildiğinde, katı yüzeyindeki elektrik yükü difüz tabakadaki iyonların meydana getirdiği elektrik yükü ile dengelenmiş olacaktır. Yani mineral yüzeyi potansiyeli (Ψ_0) sıfıra inecektir.

Stern modeline göre, dengeleyici iyonlar mineral yüzeyine kendi boyutları ve hidrasyon kütlelerinin mücadele edeceği kadar yaklaşır. Yüzeye komşu dengeleyici iyonların yük merkezi boyunca geçen düzlem Stern düzlemi olarak tanımlanır.

Stern düzlemi, katı yüzeyine hemen hemen bir molekül kalınlığı mesafede olduğu düşünülen hayali bir düzlemdir. Burada bulunan dengeleyici iyonlar yüzey potansiyelini doğrusal olarak azaltırlar.

Stern tabakasına komşu olan tabaka, dengeleyici iyonların difüz tabakası olup buna yaygın olarak Gouy tabakası denir. Gouy tabakasında potansiyel azalışı doğrusal değildir. Daha uzun mesafede azalarak sıfıra düşer; yani iyon konsantrasyonu yüzeyden uzaklaştıkça azalarak, çözeltinin normal konsantrasyonuna erişir.

Çoğu zaman iyonlar kolloidal tanecik yüzeyine elektrostatik çekim kuvvetleriyle adsorplanırlar. Bu ilk adsorpsiyon tabakası üzerinde bir yüzey yükünün ya da yüzey potansiyelinin oluşmasını sağlar. Oluşan bu yüzey yükü, birbirine yaklaşan iki tanecik arasında bir itme kuvvetinin oluşmasına ve Counter iyonların kolloidal tanecik tarafından çekilmesine neden olabilir. Böylece kolloidal tanecikten belli bir uzaklıkta bulunan yüzey yükünü etkin bir şekilde dengeleyen yüklü bir yüzey etrafındaki iyon bulutu, çözeltinin iç kısımlarına doğru genişler.

Kolloidal tanecik etrafındaki bu elektriksel çift tabakanın ya da iyon bulutunun kalınlığı,

- 1) Adsorplanan iyonun çözelti konsantrasyonuna bağlı olan yüzey yükünün büyüklüğüne ,
- 2) Çözeltideki elektrolit konsantrasyonuna ,
- 3) Değerliğine,

bağlı olarak değişebilir.

İyonların konsantrasyonunun çok yüksek olması çok fazla pozitif iyonun kolloidi nötralleştirmek için mevcut olacağı anlamına gelir. Bunu sonucunda daha ince bir çift tabaka elde edilir. Yani konsantrasyon arttıkça, dengeleyici iyonlar çok daha yoğun olarak yüzey civarında bulunurlar ve elektriksel çift tabakanın kalınlığı azalır.

İyon konsantrasyonunun azalması (örneğin seyreltme ile) pozitif iyonların sayısını azaltır ve daha kalın bir çift tabaka elde edilir. Ayrıca dengeleyici iyonların değeri de çift tabaka kalınlığını etkileyecektir. Örneğin Al^{+3} iyonlarının eşdeğer konsantrasyonu kolloid yükünü nötralize eden Na^{+} iyonlarından çok daha fazla etkin olacaktır ve daha ince bir çift tabaka ile sonuçlanacaktır. İyonların konsantrasyonundaki veya değeriindeki artış sonucu gözlenen bu olaylar çift tabaka sıkışması olarak da tanımlanır.

Elektriksel çift tabakadaki zıt yüklü iyonlar, potansiyel belirleyici iyonların kemisorpsiyonundan sonra mineral yüzeyine gelip tutunan bütün iyonlar olabilir. Eğer zıt yüklü iyonlar sadece elektrostatik çekim ile adsorplanırsa bunların çözeltideki kaynağı indefferent elektrolitler olarak adlandırılır.

Eğer zıt yüklü iyonlar mineral yüzeyine karşı özel bir ilgiye sahip ise, fakat kemisorplanamıyorlarsa, bunlar özgül olarak adsorplanmış iyonlar olarak adlandırılır. Spesifik olarak adsorplanmış iyonlar yüzeyde kuvvetli bir şekilde adsorplanırlar. Çünkü, kovalent bağ oluşumu ve solvasyon etkileri gibi olaylar meydana gelir. Yüzey yükünün sıfır olduğu şartlar özel bir öneme sahiptir. Yüzey yükünün sıfır olduğu noktada potansiyel belirleyici iyonların aktifliği, mineralin sıfır yük noktası olarak adlandırılır. Eğer H^{+} ve OH^{-} iyonları potansiyel belirleyici iyonlar ise sıfır yük noktası, pH' ya göre ifade edilir. Sıfır yük noktası değeri altındaki pH' larda katının yüzeyi pozitif işaretli bunun üzerindeki pH' larda ise yüzey negatif işaretlidir.

5.1. Zeta Potansiyeli ve Önemi

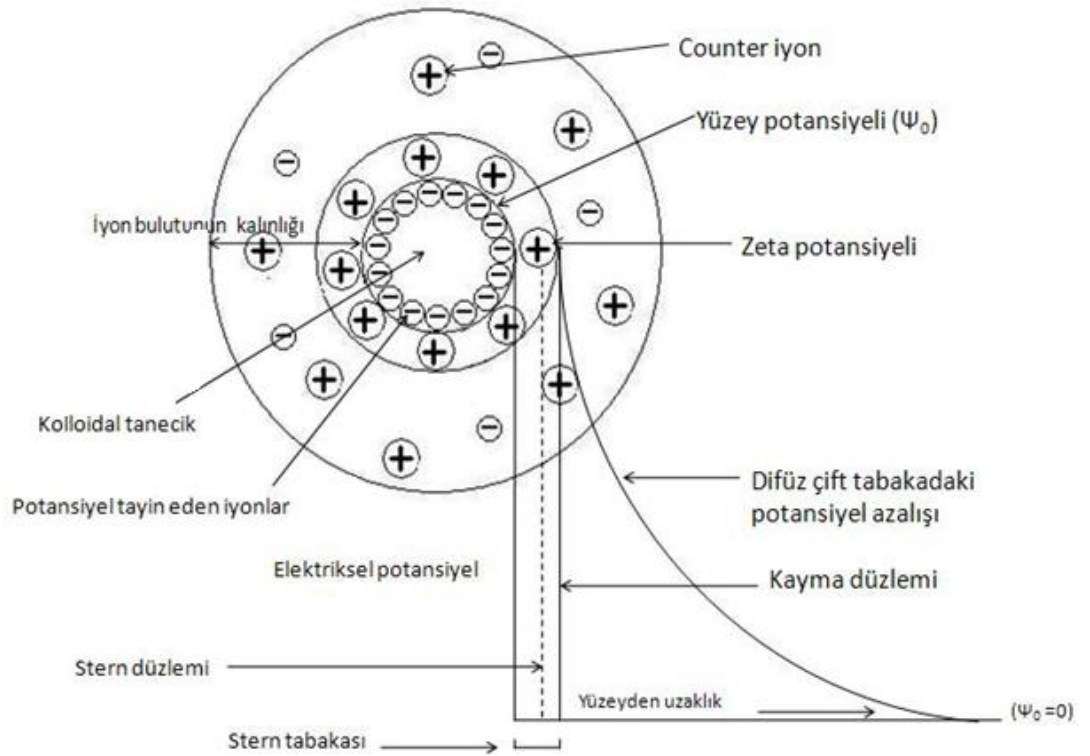
Negatif yüklü bir tanecik ve onun çevresindeki pozitif yüklü iyon atmosferi difüz tabakaya karşı bir elektriksel potansiyel üretir. Bu potansiyel yüzeyde en yüksektir ve yüzeyden uzaklaştıkça devamlı olarak azalarak difüz tabakanın dışında sıfıra yaklaşır. Yüzeyden uzaklaşıldıkça zeta potansiyeli Stern tabakasında doğrusal ve daha sonra difüz tabakada üstel olarak sıfıra yaklaşır. Katı yüzeyindeki yüzey potansiyeli ölçülmemesine rağmen, yüzey ve çözelti arasındaki potansiyel farkı yani zeta potansiyelini belirlemek mümkündür. Katı yüzeyinin ölçülebilen potansiyel ya

da zeta potansiyeli ya da elektrokinetik potansiyel olarak adlandırılır. Zeta potansiyeli daima yüzey potansiyelinden küçüktür.

5.2. İzoelektrik Nokta

Zeta potansiyeli yüzey yük yoğunluğu ve çift tabaka kalınlığı ile ilgilidir. Gerçekte yüzey yük yoğunluğu potansiyel belirleyici iyonların konsantrasyonuna bağlıdır. Birçok sistemde H^+ iyonu potansiyel belirleyici iyon olduğu için zeta potansiyeli pH'a bağlıdır.

Zeta potansiyeli düşük pH değerleri için pozitif ve yüksek pH değerleri için negatiftir. Zeta potansiyelinin sıfır olduğu pH, kolloidal taneciğin izoelektrik noktası olarak adlandırılır ve bu noktanın elektrolit konsantrasyonundan bağımsız olması, sistemdeki elektrolitin, kimyasal veya elektrik kuvveti olmayan elektrolit olduğunu gösterir. Partikül üzerinde ve çevresindeki iyonik yük dağılımı Şekil 5.1'de gösterilmiştir.



Şekil 5.1. Partikül üzerinde ve çevresindeki iyonik yük dağılımı

Bu çökme işlemini hızlandırmak ve daha verimli hale getirmek için genellikle atıksuya metal iyon tuzları veya polielektrolit polimerler ilave edilir.

Flokülasyon, katı-sıvı ayrışması ile ilgili bir proses olup, münferit partiküllerin, birbirine daha çok gevşek bağlı aglomera haline sokulması ve böylece bir sıvıda süspansiyon durumundaki katı partiküllerin efektif ebadının artırılması demektir.

Birçok flokülasyon çeşitleri, duruma göre katı tanecikleri çökme veya yüzme durumuna getirirler. Flokülasyonda başarının en önemli şartı, birbirini iten elektrik yüklerinin zararsız hale getirilmesi veya bertaraf edilmesidir.

Taneciklerin bir araya getirilmesi üç ayrı mekanizmayla yapılabilmektedir. Bunlar;

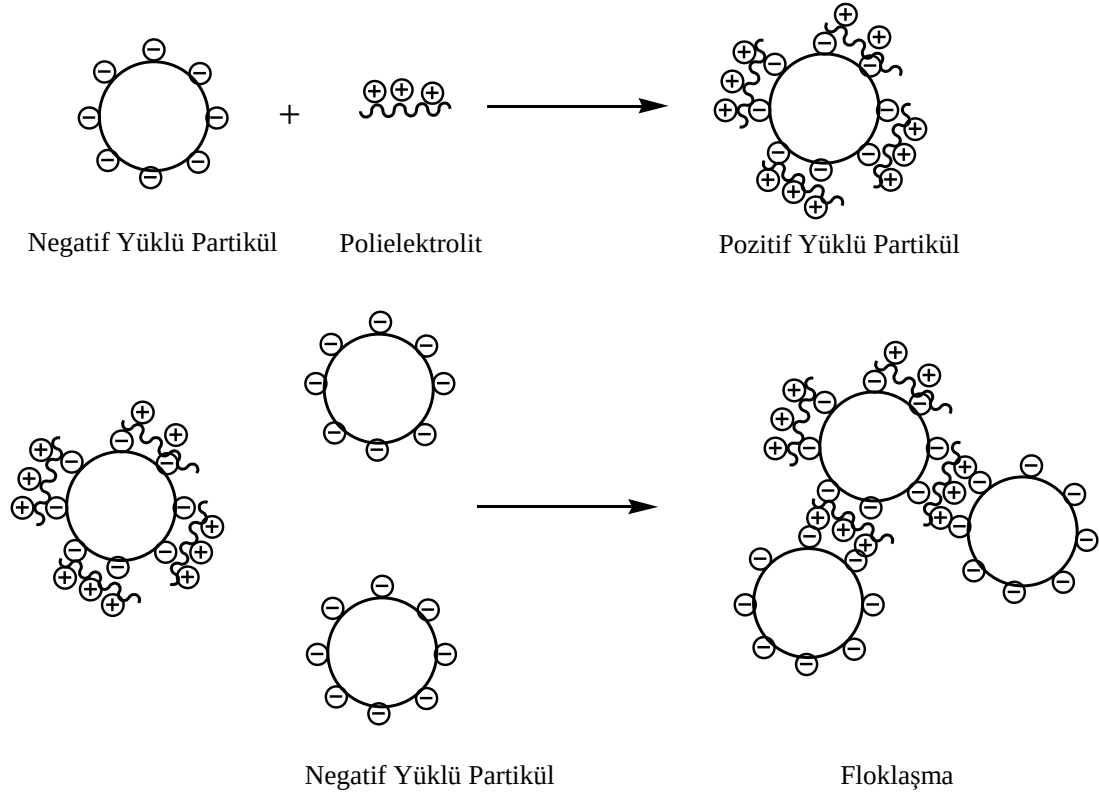
- 1) Taneciklerin polielektrolitler kullanılarak zeta potansiyellerinin düşürülmesi ve Van der Waals çekim kuvvetleriyle taneciklerin bir araya getirilmesinin sağlanması,
- 2) Tanecik yüzeyinde, yüzeye zıt kısımların oluşturulması ve bu kısımların diğer bir taneciği çekmesi ile taneciklerin bir araya getirilmesinin sağlanması,
- 3) Taneciklerin polimer köprüleriyle bir araya getirilmesinin sağlanmasıdır.

Bazı organik polimerlerin molekül zincirlerinin suda iyonlaşmasıyla elde edilen polielektrolitlerde, zincir üzerinde aşırı derecede pozitif veya negatif yük bulunur. Süspansiyondaki taneciklerle zıt yüklü polielektrolitler süspansiyona ilave edildiklerinde taneciklerin zeta potansiyelleri düşer ve tıpkı koagülasyonda olduğu gibi Van der Waals çekim kuvvetleriyle tanecikler bir araya gelir ve süspansiyonun kararlılığı bozulur. Bu tip flokülasyonun koagülasyondan farkı inorganik elektrolitlerin yerine organik polielektrolitlerin kullanılmasıdır.

Polielektrolitler tanecik yüzeyine elektrostatik çekim kuvvetiyle adsorbe olabildiği gibi yüzeye kimyasal olarakta adsorblanabilirler ve aynı şekilde taneciklerin zeta potansiyellerinin düşmesine neden olarak flokülasyonu sağlarlar.

Tanecik yüzeyinde, yüzeye zıt yüklü kısımların oluşturulması ve bu kısımların diğer bir taneciği çekmesi ancak tanecik yüzeyinin negatif, polimer molekül zincirinin ise pozitif yüklü olduğu ve zincirin her 4 veya 5 karbon atomuna 1 pozitif yük düştüğü zaman yani zincirde yük yoğunluğu fazla olduğunda gerçekleşir.

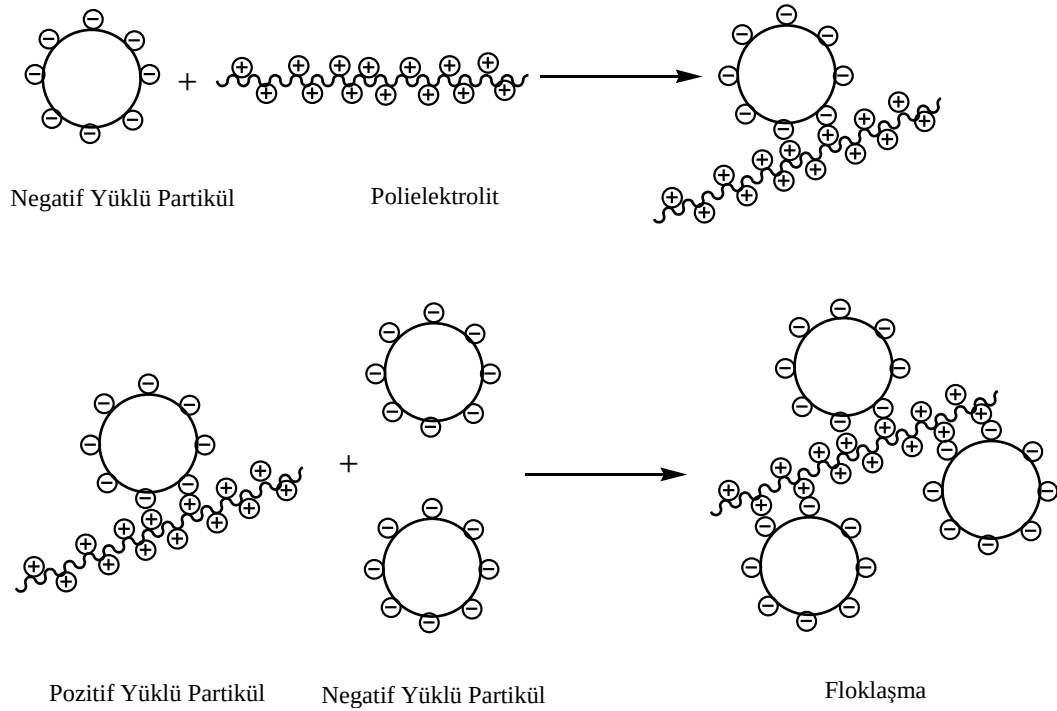
Bu zincirler önce elektrostatik olarak tanecik yüzeyine adsorblanırlar. Eğer zincirin yük yoğunluğu çok yüksekse, zincir adsorbe olduğu kısmın negatif yükünü nötralize edecek ve zincir hala nötralize edilmemiş katyonik yüklerin fazlalığını taşıyacaktır. Bu tip polimer adsorbsiyonu tanecik yüzeyinde pozitif yüklü kısımların oluşumuna neden olur. Tanecik yüzeyinde oluşan bu pozitif kısımlar diğer taneciklerin negatif yüklü kısımlarını elektrostatik olarak çeker ve floklar oluşur. Şekil 5.2’de bu flokülasyon basamakları gösterilmiştir.



Şekil 5.2. Tanecik yüzeyinde, yüzeyle zıt yüklü kısımların oluşturulması ve flokülasyon

Bu mekanizmayla çalışan en yaygın polimer tipi poliaminlerdir. Bunlar nispeten düşük moleküler ağırlıktadırlar. Bu yolla oluşan floklar küçüktürler ve yavaş çökerler.

Taneciklerin polimer köprüleriyle bağlanması Şekil 5.3'te gösterilmiştir. Bu yöntemde flokülasyon işleminin iki safhada olduğu sanılmaktadır. Birinci safhada polimer zincirinin bir ucu süspansiyondaki bir taneciğe adsorblanırken, diğer uç süspansiyonda kalır. Kullanılan polimer zincirinin uzunluğu zincirin önemli kısmının taneciğe yapışmadan kalmasını sağlayacak ölçüde olmalıdır. İkinci safhada zincirin diğer ucu başka taneciğe adsorblanır ve floklar oluşur.



Şekil 5.3. Polimer köprülerinin oluşması ve flokülasyon

Taneciklerin polimer köprüleriyle bağlanması için polimerin taneciklerle zıt yük taşıması gerekmez ancak polimerin çok yüksek molekül ağırlığına sahip olmaları gerekir. Bu tip sentetik polimerlerin çoğu akrilamit ve onun monomer türevlerine dayanır. Bunlar akrilamit-kuaterner aminoalkilakrilat ko-polimerler (katyonik), poli akrilamit, polietilen glikoller (iyonik olmayan) ve akrilamit-akrilik asit ko-polimerler (anyonik) dir. Bu polimerlerin tanecik yüzeyine adsorbsiyonu tanecik ile polimer zıt yüklü ise elektrostatik olurken, iyonik olmayan polimerlerde adsorbsiyon hidrojen bağlarıyla oluşmaktadır. Yine anyonik flokülantlar negatif yüklü tanecik yüzeylerine hidrojen bağlarıyla veya kimyasal olarak adsorblanabilmektedir. Kireç ilave edilen pülplerde anyonik polimer adsorbsiyonu katyonik bağlanmayla da oluşabilmektedir. Bu durumda iki değerlikli kalsiyum katyonları negatif yüklü tanecik yüzeyiyle akrilamit-akrilik asit ko-polimerlerinin negatif yüklü karboksil grupları arasında elektrostatik bir köprü oluşturur.

İyonik olmayan akrilamitler ve anyonik akrilamitler çok yüksek molekül ağırlıklarında ($5-15 \times 10^6$) üretilibildiklerinden ve dolayısıyla büyük, hızlı çöken, oldukça kompakt flokların oluşumuna neden olmaktadır. Katyonik akrilamitler ise

molekül ağırlıkları daha düşük ($2-6 \times 10^6$) ve pahalı olduklarından nadiren kullanılırlar.

5.3. Flokülasyon ve Seçimli Flokülasyon

Yeni polimer gruplarının tasarımı ve geliştirilmesi, flokülasyon mekanizmalarının daha iyi anlaşılması ve kontrol parametrelerinin daha iyi uygulanması ile hem teorik hem de uygulamalı flokülasyon alanında önemli gelişmeler olmuştur (Somasundaran et al, 1996). Yaklaşık 30 yıldan beri inorganik elektrolitler doğal polimerler ve yüksek molekül ağırlıklı sentetik polimerler atık suların arıtılmasında, asitli maden sularında, kağıt, tekstil ve şeker gibi endüstrilerin atıklarının temizlenmesinde kullanılmaktadır. Yapılan araştırmalar mineral yüzeyi ve polimer yapısındaki fonksiyonel grupların adsorbsiyonda güdücü rol oynadığını ve polimerlerin yapısal tasarımı ile belirli bir endüstriye uygun flokülünların eldesinin mümkün olacağını göstermektedir. Flokülasyon sistemine bağlı olarak bir flokülünün verimliliği polimer miktarı, katı yüzeyine adsorbsiyon yoğunluğu, polimerin molekül ağırlığı, tane boyutu, şekli ve gözenekliliği, çözeltinin iyonik kuvveti, tanelerin elektrokinetik potansiyeli ve taneler arasındaki elektrostatik etkileşimler ve daha önemlisi katı-sıvı ara yüzeyindeki polimerin biçimi (konformasyonu) gibi parametrelere bağlıdır. Polimerik reaktifler katı tane içeren süspansiyonların flokülasyon/dispersiyon davranışını önemli ölçüde etkiler.

Sodyum poliakrilatın kalsitin kolloidal dispersiyonu üzerindeki duraylı etkisi viskozite, iyon konsantrasyonu ve zeta potansiyel ölçümleri ile incelenmiştir. Düşük polimer konsantrasyonlarında viskozitedeki keskin düşüş ve bu konsantrasyondan sonra viskozitelerin sabit kalması süspansiyonun duraylı olduğunun delilidir (Rogan et al, 1994). Kağıt pülpi içeren bir başka çalışmada farklı yük yoğunluklu lineer katyonik poliakrilamidlerin polielektrolit kompleksler oluşturduğu ve bunun da kolloidal tanelerin flokülasyonunda rol oynadığı belirlenmiştir. Polielektrolitler komplekslerin katyonik polielektrolitlerin yük yoğunluğuna bağlı olduğu saptanmıştır (Nylund et al, 1995). DNA içeren bir başka ilginç uygulamada artı yüklü mikroküresel lateks ile eksi yüklü tek-dönümlü 3-mer'den 1400 mer'e kadar değişen zincir uzunluktaki DNA'lar incelenmiştir. Koagülasyon kinetiğinin optimum

polimer dozajında difüzyonla sınırlı olduğu bulunmuştur. Bu araştırmacılar, tane yüzeyi ve polimer sırtındaki yüklü grupların göreceli boşluğuna, söz konusu polimerin doğal esnekliğine ve boyutuna ve polimer-tane etkileşimlerinin tipine bağlı olan bir mekanizma önermişlerdir (Walker and Grant, 1996).

Yakın zamanlarda flokülasyon ve seçimli flokülasyon proseslerinin tahminini yapan matematiksel modeller de geliştirilmiştir (Hogg, 1994). Tane-tane ve tane-polimer etkileşimlerini açıklayan pek çok mekanizma önerilmiştir. Kimyasal faktörlerin yanısıra flokülasyon/dispersiyon olayında hidrodinamik faktörlerin seçimli flokülasyondan önce reaktiflerin dağılması ve mekanik karıştırma esnasında reaktiflerin iyi karışması ve flokülasyondan sonra da salkım oluşumu ve büyümesini sağlamada önemli rol oynadıkları bulunmuştur.

5.3.1. Polimer Adsorbsiyonu ve Yüzey Kaplama

Polimer moleküllerinin taneler üzerine seçimli adsorblanması aşağıdaki faktörlere bağlıdır; (i) Süspansiyondaki elemanların kimyasal kompozisyonunun ayarlanması, (ii) İstenen minerallerin yüzeylerindeki metal iyonları ile kompleks veya tuz oluşturacak aktif fonksiyonel grupların polimere bağlanması, (iii) Polimer adsorbsiyonunu mineral yüzeyinde önleyecek sodyum silikat gibi bastırıcıların veya istenen mineral yüzeyine polimer adsorbsiyonunu sağlayacak canlandırıcıların kullanılmasıdır (Somasundaran, 1979).

Katı yüzeylerine polimer adsorbsiyonu; polimerin moleküler ağırlığı ve (dizilimi) konfigürasyonu, fonksiyonel grupların dağılımı gibi katının özelliklerine ve iyonik kuvvet, sıcaklık ve solvent kuvveti gibi çözeltinin özelliklerine bağlıdır. İşte adsorbsiyonun bu bağımlılığını etkin kullanarak seçimli adsorbsiyon elde etmek mümkündür (Somasundaran, 1979). Taneler arası agregasyonun oluşması için taneler arası itici kuvvetlerin, zıt yöndeki çekici kuvvetlerden büyük olmaması gerekir. Buna göre agregasyonun oluşması için çözelti özelliklerinin ayarlanması ile itici elektrostatik kuvvetler minimize edilebilir. Benzer şekilde itici kuvvetlerin en üst düzeye çıkarılması ile de dispersiyon sağlanabilir.

Mineral yüzeylerine polimer adsorbsiyonundan sorumlu olan çeşitli kuvvetlerden başlıcaları; elektrostatik, hidrojen ve kovalent bağlardan meydana gelir (Sresty and Raja, 1978). Çözelti kimyası, süspansiyonun reolojisi ve polimerin özellikleri etkileşimlerin tipini belirler. Çoğunlukla sistemin adsorbsiyon/flokülasyon davranışını kontrol eden mekanizmaların bir kaçı etkin olabilmektedir. Tane yüzeyinde polimer adsorbsiyonu flokülasyon sistemlerinde, özellikle seyreltik çözeltilerde, sıkça karşılaşılan tersinir davranışlı karmaşık bir olaydır. Genellikle çözeltide kalan polimerin denge konsantrasyonunun ilk konsantrasyona göre çok küçük olması tane yüzeylerine polimerin kuvvetli adsorbsiyonunun bir göstergesidir. Flokülasyon sistemlerinde bağ karakterleri fiziksel ve kimyasal etkileşmeler üzerine kuruludur.

5.3.1.1. Elektrostatik Bağ

Polimerin yük yoğunluğunun göreceli olarak yüksek ve mineral tanesinin yükünün aksi işarette olduğu sistemlerde özellikle görülen bir bağ türüdür. Düşük polimer konsantrasyonlarında bile katı tanelerin yüzey potansiyeli, adsorblanan aksi işaretli yüklenmesi bile mümkün olmaktadır. Tanelerin zeta potansiyelinin sıfıra yakın fakat artı veya eksi olması ve elektrostatik kuvvetlerin yüksek olmadığı hallerde taneler arası köprüler vasıtasıyla etkin flokülasyon oluşumu mümkündür. Polimerler, ara yüzey potansiyeli çok yüksek değilse, benzer yüklü taneleri bile salkımlaştırabilirler. Bu şartlarda elektrostatik itici kuvvetlerin tanelerin köprü yapması için gerekli olan mesafenin dışında tutulmaları için yeterli güçleri yoktur.

5.3.1.2. Hidrojen Bağı

Taneler üzerindeki yüzey oksijen grupları noniyonik polimerlerle hidrojen bağı yaparak flokülasyona yardımcı olurlar. Bu adsorbsiyon mekanizması elektriksel çift tabaka itme kuvvetlerinin çok kuvvetli olmadığı durumlarda mümkündür.

5.3.1.3. Kovalent Bağ

Polimerin etkileşim yapan aktif grupları ile tane yüzeyindeki mevcut metal iyonları arasında oluşan kuvvetli kovalent bağ en yaygın flokülasyon mekanizmasıdır. Poliakrilamid ile kaolen yüzeyindeki Ca^{2+} iyonlar ile polimer arasında oluşan tuz tipi bileşimlerin oluşumundan kaynaklandığı bilinmektedir (Michaels and Morelos, 1955).

Tane yüzeylerinin yeterince kaplanması polimer köprülerinin kurulmasına ve ardından aşamalı olarak ince tanelerin üç boyutlu oluşumlar sergilediği ve daha sonra tam kaplama ile birlikte kararlı hale geldikleri bildirilmektedir (LaMer ve Smelie, 1962). Bu araştırmacılar, tane yüzeyinin %50 kaplandığı optimum bir polimer adsorbsiyon tabakasının varlığını ve buna karşı gelen konsantrasyonda maksimum flokülasyon oluştuğunu buldular. Bunun üzerine tane yüzeylerinin tam olarak kaplanması olarak bilinen sterik kararlılık kavramı ortaya atıldı. Polimer zincirlerinin taneler arasına nüfuzundan elde edilen Gibbs serbest enerjisi negatif ise duyarlılığın bozulacağı mantığı öne sürülmüştür (Napper, 1970). Polimer zincirlerinin nüfuzundan kaynaklanan etkileşimler sonucu serbest enerjideki entropi ve entalpi değişimi; polimer solvent ve inorganik elektrolitler arasındaki etkileşimlerle ortaya çıkan çeşitli faktörlere bağlıdır (Napper, 1970). Bu durumlarda, polimer moleküllerinin çözeltiye geçmesinden kaynaklanan entropi artışı polimer zincirlerinin nüfuzundan doğan entropi kaybını geçerse flokülasyon mümkün olmaktadır. Bu şartlarda, Gibbs serbest enerjisindeki değişim esas olarak solvent moleküllerinin çözeltiye geçmesi ve polimer zincirlerinin hareketindeki rastgeleliğin azalması ve polimer zincirinin etrafındaki su moleküllerinin kaybindan kaynaklanan entalpi azalmasıyla tayin edilmektedir. Bu yüzden flokülasyonun olabilmesi için solvent moleküllerinin çözeltiye geçmesinden kaynaklanan entropi artışının polimer zincirinin nüfuzundan kaynaklanan entropi kaybını ve su molekülleri kaybı entropisinin artışını aşması gerekmektedir.

5.3.2. Fiziko-Kimyasal Şartlar

Çözelti içerisinde seçimli agregasyondan sorumlu olan fiziko-kimyasal şartlar;

- Tanelerin çarpışması ve çarpışma hızını denetleyen kuvvetler,
- Çarpışmalar esnasında yapışma (adezyon) ihtimalini denetleyen itici ve çekici kuvvetler,
- Su içindeki çözünmüş mineral ve diğer iyonların her bir mineralin yüzey özelliklerine etkisidir.

5.3.2.1. Çarpışmalar

Çarpışmalar genellikle tane boyutu, sıcaklık, viskozite gibi parametrelerin tayin ettiği termal hareketlerden kaynaklanır. Kontrollü karıştırma hem çarpışmanın hem de adezyonun hızını iyileştirir. Bu tip dış kuvvetlerle desteklenen flokülasyon ortokinetik flokülasyon olarak adlandırılır. Değişik tane boyutları arasındaki çarpışma hızlarını hesaplamak mümkündür (Levich, 1962).

5.3.2.2. Adhezyon

Tanelerin çarpışması ve yapışmasını belirleyen etkileşimler aşağıda sunulmaktadır.

- London Van der Waals çekici kuvvetleri, V_A
- İtici ve çekici kuvvetleri denetleyen çift tabaka kuvvetleri, V_{cl}
- Çift tabakanın örtüşmesinden kaynaklanan sterik kuvvetler, V_S

Bu kuvvetler, adsorblanan tabakaların solventle temasına bağlı olarak itici veya çekici olabilir. Bu üç etkileşimin kombinasyonu olan V_T bir çarpışmanın başarılı olup, adhezyonla sonuçlanma ihtimalini belirler. DLVO (Derjaguin and Landau, 1941; Verwey and Overbeek, 1948) ve HFF (Hogg et al, 1966) teorileri London Van der Waals çekme enerjisi ve elektriksel çift tabaka enerjisini içeren bir toplam enerji (V_T) ifadesiyle tanımlanır. Bu ifade uzun ve kısa mesafelerde çekici kuvvetlerin etkin olduğunu gösterir. Polimer flokülasyonunda ise polimer tabakası adsorblanan iki tane arasında ve yine polimer kaplı ve çıplak iki tane arasındaki etkileşimlerde belirleyici rol oynar. Özellikle polimerik flokülasyonda önemli olan diğer bir parametre de adsorblanmış polimer tabaka ortamının solvent kuvvetine bağlı olarak pozitif veya

negatif olabilen V_s 'nin tabiatı ve büyüklüğüdür. Polimer kollarının farklı taneler üzerine nüfuzu, solvent kuvveti ihmal edilebilir ise olumludur ve flokülasyona yardımcı olur.

5.3.2.3. Adsorbsiyon Kinetiği

Adsorblanma hızı polimerin molekül ağırlığı, yapısı molekül dizilimi, konsantrasyonu, çözeltinin karıştırma hızı, sıcaklığı, iyonik kuvveti ve pH'dan etkilenmektedir. Adsorbsiyon hızı karıştırma hızının ve polimer dozajının artmasıyla artar (Stromberg and Kline, 1961a; Stromberg ve Kline, 1961b). Tane yüzeylerine polimer moleküllerin adsorbsiyon kinetiği bu moleküllerin yüzeylere olan difüzyon hızı ile yönetilmektedir. Adsorbsiyon kinetiği ve adsorbsiyonun büyüklüğü tanelerin gözenekliliğine bağlıdır. Gözenekli tanelerde, adsorbsiyonun büyüklüğü çözelti şartlarına ve dolayısıyla adsorbsiyon davranışını ciddi ölçüde etkiler. Çözelti kimyası ve sıcaklığı, polimerin molekül ağırlığı, biçimi, dozajı ve özellikleri adsorbsiyonu ve difüzyonu denetleyen önemli parametrelerdir. Ancak polimerin molekül ağırlığındaki artış bazı durumlarda adsorbsiyonda artışa ve diğer bazı durumlarda da azalışa neden olmaktadır (Sato and Ruch, 1980). Polimer moleküllerin mobilitesi ve askıdaki ortamın çözücü kuvveti sıcaklığa bağlı olup katı yüzeyindeki adsorbsiyon davranışını etkiler. Genellikle askıdaki ortam polimer için zayıf bir çözücü ise adsorbsiyonun hızı daha büyüktür. Polimerin biçimi çözücünün tabiatını ve bu da polimer moleküllerinin tanelerle çarpışma şansını belirler. Tane morfolojisi ve katının yüzey kimyasal özelliklerinin de adsorbsiyon kinetiğine ve büyüklüğüne etkisi vardır (Sato and Ruch, 1980).

Polimer adsorbsiyonu ve flokülasyonu polimer moleküllerinin askıdaki tanelerle taşınması ve ardından polimer zincirinin ilk yapışması ve daha sonra nihai dizilimi verecek şekilde tekrar düzenlenmesi gibi birkaç aşamadan oluşmaktadır (Akers, 1972). Adsorblanmış polimer tanelerinin çarpışması daha sonra dağılabilen salkımların oluşmasıyla sonuçlanır. Adsorbsiyon ve flokülasyon aşamalarıyla difüzyon veya sistemdeki akışkanın hareketiyle güdümlü şeklinde algılanmaktadır. Yük yoğunluğu ve moleküler kitlenin silis pülünün flokülasyon kinetiğine etkisi araştırılmış ve polimer adsorbsiyon hızının düşük yük yoğunlukları ve polimer

molekül ağırlıklarında tane çarpışma hızının yavaş olduğu bulunmuştur (Lee and Gregory, 1991)

Adsorbsiyon hızındaki farklılıklar veya hızı kontrol eden diğer aşamalar proses şartlarının değişmesinden kaynaklanmaktadır. Örneğin; hematit-kuvars-Separan AP-30 sistemindeki kıvam süresi hematit için 60 sn'de maksimum flokülasyona ulaşırken aynı durum kuvars için yaklaşık 600 sn'de gerçekleşmiştir (Sresty and Raja, 1978).

5.3.3. Yeni Gelişmeler

Çok ince tanelerin flokülasyonunda Weissenborn ve ark.(1995) Diffuse Reflectance Infrared Fourier Spectroscopy (DRIFT) tekniğini kullanarak hematit yüzeyine nişasta ve türevleri olan amiloz ve amilopektinin'in adsorbsiyon mekanizmasını incelemiştir. Bu yazarlar hematit yüzeyine adsorblanan elemanların tabiatını ve adsorblanma derecesini araştırmıştır. Buğday nişastas ve amilopektinin yüzeye hidrojen bağı ile değil de bir yüzey kompleksi oluşumu ile bağlandığı bulunmuştur. İnfrared ve zeta potansiyel delilleri ile birlikte adsorbsiyon ve termogravimetrik verileri de kullanarak daha yüksek metal adsorbsiyon öğelerinden dolayı, nişastanın hematit yüzeyine tercihli bir adsorbsiyon mekanizması önerilmiştir. Ayrıca flokülasyonun da klasik köprüleme mekanizmasıyla oluştuğunu öne sürmüşlerdir (Weissenborn et al, 1995).

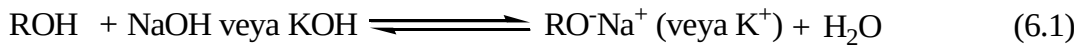
Başka ilginç bir çalışma katyonik ile uyarlanmış poliakrilamitler kullanarak negatif yüklü polistiren lateks tanelerinin adsorbsiyonu ve flokülasyonu üzerine yapılmıştır (Eriksson et al, 1993). Bu çalışmada şartlar öylesine seçilmiş ki adsorblanan polimer daha yeterli flokülasyon oluşumu sağlanmadan denge konumuna ulaşmaktadır. Çok düşük yük yoğunluklu polimerlerin lateks yüzeyinde düğümler ve kuyruklar oluşturdukları ve bunların da lateks tanelerini köprülemeyle salkımlaştırdıkları bulunmuştur. Fakat daha yüksek yük yoğunluklu polimerlerin düz konumda yüzeye yapıştıkları ve yük nötralizasyonu ile salkımlaşmanın olduğu gösterilmiştir. Bu araştırmacılar, salkımlaşmanın taneler üzerindeki pozitif ve negatif yük merkezleri arasındaki uzun mesafeli çekme kuvvetlerinden de

kaynaklanabileceğini belirtmişlerdir. Yüksek yüklü polimerin maksimum adsorbsiyonu durumunda lateks tanelerinin pozitif yük sergilediği bulunmuştur. Bu da lateks üzerindeki yükler arasındaki mesafenin polimer üzerindeki pozitif yükler arasındaki ortalama mesafeden daha büyük olmasına bağlanmıştır. Bunun olabilmesi için polimerin iyonize lateks grupları üzerine iyonik bağı polimer üzerindeki fazladan pozitif yüklerin aynı anda lateks yüzeyine yapışması ile mümkündür.

Adsorblanan polimer moleküllerinin biçimi ve konumu polimer flokülasyonunda da önemli rol oynar. Ancak polimer biçiminin yerinde ve güvenilir tekniklerle denetlenememesi ve polielektrolitlerin karmaşık adsorbsiyon mekanizmalarından dolayı konformasyonun rolü tam olarak anlaşılamamıştır. Flourescence and Electron Spin Resonance Spectroscopy yöntemi adsorblanmış polimer ve sürfaktan tabakalarının konformasyonu, mikro yapısı ve konumu hakkında bilgi verebilecek güçlü yöntemlerdir (Chander and Somasundaran, 1987). pH değişimi denetlenerek daha iyi flokülasyon elde etmenin bir diğer yolu bir kuvvetlice yapışan, diğeri ise köprü bağı kuran bir polimer kombinezonu ile mümkündür. İki veya daha fazla polimer kombinezonu flokülasyon ve dispersiyon olaylarında sinerjik etki yapmaktadır. Polistirensülfonat (PSS) ve katyonik poliakrilamidin (PAM) ardışık ilavesi ile alümina süspansiyonlarının flokülasyonlarının tek bir polimere göre daha mükemmel olduğu tespit edilmiştir. Katyonik polimer tek başına hiçbir salkımlaşma üretmezken, PSS'nin sıra dışı bir etkisi vardır. Katyonik PAM tek başına kullanıldığında elektrostatik itmeden dolayı alümina yüzeyine adsorblanamadığı adsorbsiyon çalışmalarından bulunmuştur. Ancak PSS ve PAM kombinezonu ile alümina üzerine adsorbsiyonun büyük ölçüde arttığı görülmüştür. Bu iki polimerin katı/sıvı arayüzeyinde oluşturdukları kompleks ile açıklanmaktadır. İki yönlü polimerlerle elde edilen mükemmel flokülasyon ancak PSS'nin pozitif yüklü alümina yüzeyi ile elektrostatik etkileşimi ile açıklanabilmiştir. Anyonik polimer önce çapa şeklinde yüzeye tutunarak uzun zincirli katyonik polimerin adsorbsiyonunu ve köprülerin atılmasını sağlayarak mükemmel flokülasyona neden olmuştur.

6. BİYODİZEL ÜRETİMİNDE KULLANILAN KATALİZÖRLER

Yağ asidi metil esterlerinin eldesinde kullanılan katalizörler homojen ve heterojen katalizör olarak adlandırılır. Homojen katalizör olarak tanımlanan katalizörler, reaksiyonda akseptör ajan olan alkollerde çözünebilen ve onların alkoksitlerini oluşturan NaOH ve KOH gibi alkali katalizörlerdir. Bu katalizörlerden özellikle NaOH; CD prosesi, Henkel Prosesi, Lurgi Prosesi ve BIOX Prosesi gibi pek çok homojen katalizli proseslerde kullanılmaktadır. Ayrıca US 6,489,496, US 6,965,043, US 6,174,501 gibi pek çok patentte yağ asidi metil esterlerinin üretilmesinde NaOH katalizörünün kullanımı ile ilgili çalışmalar yer almaktadır. Homojen katalizörler alkollerle reaksiyona girdiklerinde asit-baz tepkimesi gerçekleşir. Zayıf asit olan kısa zincirli alkollerle, kuvvetli baz olan NaOH ve KOH geri dönüşümlü reaksiyona girerek alkol tuzlarını yani alkali alkoksitlerini oluştururlar (Eşitlik 6.1). Bu reaksiyonda yan ürün sudur. Alkali katalizli reaksiyonların dezavantajlarından biri yan ürün olan suyun ortamdaki varlığıdır. Bu çift yönlü reaksiyon, yağ asidi alkil esterlerinin oluşumda da devam etmektedir (Barnhorst et al., 2002; Kenneally et al, 2005;

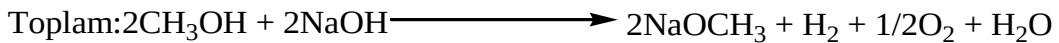
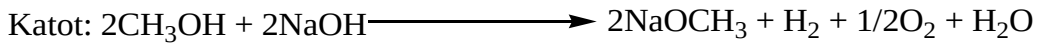
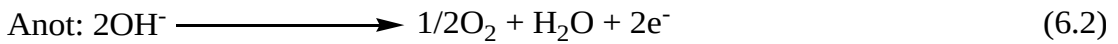


Suyun varlığı, yağ asidi metil esterlerinin oluşumunda sabunlaşma reaksiyonunu tetikler. Bu durum yağ asidi alkil esterlerinin üretiminde reaksiyon verimini düşürür. Transesterifikasyon sonrasında sabunun yağ asidi metil esterlerinden uzaklaştırılması; gliserinin çöktürülmesi, asit nötralizasyonu ve çok basamaklı saf su ile yıkama prosesleri ile yapılır. Tüm bu süreçler yağ asidi alkil esterlerinin üretiminde oldukça zor ve maliyetlidir. Ayrıca kirlenen saf suyun arıtılması da prosese ilave bir proses ve maliyet getirmektedir.

Sabunlaşma reaksiyonunun minimize edilmesi için genellikle metal alkoksit kullanılır. 4,895,989 no'lu Amerikan Patenti'nde pervaporasyon prosesi ile sodyum alkoksit üretimini gerçekleştirmiştir (Sanders et al., 1990). Bu çalışmada, alkali

metal hidroksitlerle 1-6 karbonlu alkoller 1:2-1:10 oranında, 80-110°C’de karıştırarak metal alkoksitleri elde etmişlerdir. Reaksiyon sonucu oluşan su ise polivinil alkolden oluşan membran yardımıyla pervaporasyon işlemi yapılarak giderilmiştir. Bu işlem 80-110°C’de buharlaşan alkol su karışımı 120°C’e ısıtılıp, pervaporasyon membranına iletilmiştir. Membranda geçemeyen alkol kondense edilip, tekrar geri besleme ile reaksiyon sistemine gönderilmektedir. Su ise pervaporasyon membranından geçerek sistemi terk ettiği belirtilmiştir. Bu prosesin dezavantajları, pervaporasyondan dolayı endüstriye uygulama zorluğu, pervaporasyon membranında geçirgenlik ve tıkanma sorunu, pervaporasyon işlemindeki ısı maliyetidir.

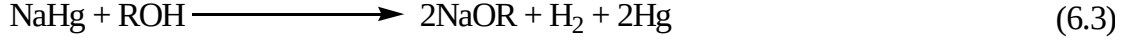
2005/0177008 A1 no’lu Amerikan Patenti’nde metal alkolat çözeltisi elektrolitik bir prosesle elde edilmiştir. Bu çalışmaya göre metanol içindeki sodyum metoksit, metanol ve sodyum hidroksit kullanılarak üretilmiş olup, anodik çözelti hücresinde sodyum hidroksit çözeltisi, katodik hücrede ise metanol bulunmaktadır. İki hücre akım etkisi altında sodyum geçirgenliğine seçici NaSICON yapıda seramik membran ile ayrılmıştır. Anod ve katotta olan reaksiyonlar Eşitlik 6.2’de gösterilmiştir (Balagopal and Malhotra, 2005).



Seramik membrana uygulanan akım yoğunluğu 100mA/cm² olarak belirtilmiştir. Bu sistemde ağırlıkça %25-28 çözelti elde edildiği gösterilmiştir. Bu prosesin dezavantajları seramik membran geçirgenliği ve membranlardaki tıkanmalar, elektrolizde harcanan enerjinin maliyeti, elektroliz sonucu oluşan suyun üründen uzaklaştırılması, reaksiyon sonucu oluşan hidrojenin yanıcı ve patlayıcı madde olmasıdır.

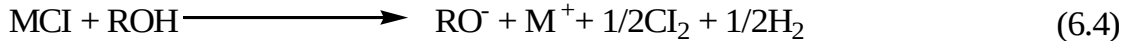
5,262,133 no’lu Amerikan Patenti’nde Na-Hg amalgamdan cıvanında geri kazanıldığı ve amalgamdan sodyum alkolatların üretildiği bir proses geliştirilmiştir.

Bu prosese göre 1-4 karbonlu alkollerle amalgam tungsten karbit, yüksek karbon içerikli demir, iridyum, rutenyum ve karışımlarından, sodyum metilatı cıvadan ayırarak elde ettiklerini göstermektedirler. Prosesin reaksiyonu Eşitlik 6.3'te gösterilmiştir (Adams et al. 1993).



Bu prosesin dezavantajı Hg kullanımı, cıvanın reaksiyon ortamından ayırma maliyeti, elektrolizde harcanan enerji maliyet ve cıvanın oluşturduğu çevre sorunlarıdır, reaksiyon sonucu oluşan hidrojenin yanıcı ve patlayıcı madde olmasıdır.

5,425,856 no'lu Amerikan Patenti'nde toprak alkali alkolatların eldesini sodyum ve potasyum tuzlarının alkollerle elektrokimyasal reaksiyon sonucu oluştuğunu gösterilmiştir (Buckholtz et al, 1995).



M, sodyum veya potasyum, ROH, metanol, etanol, propanol ve bütanol, DC ise doğru akım olarak belirtilmiştir (Eşitlik 6.4). Bu proseste sodyum metilat katot ve anot yarı hücreleri arasında bulunan bir ayırıcıya sahip modifiye Hybinette hücresi vasıtasıyla elde edildiği belirtilmiştir. Katot yarı hücresinde metanol ve sodyum klorür çözeltisi bulunduğu, anot yarı hücresinde ise metanol bulunduğu ve bu sisteme doğru akım uygulandığında sodyum alkoksitin elde edildiği gösterilmiştir. Elde edilen sodyum alkoksit sistemden sürekli olarak çekilirken, sodyum klorürde sisteme sürekli olarak beslenmektedir. Reaksiyon yaklaşık 130°C'de, 30 kPa'da gerçekleşmekte olduğu ifade edilmiştir. Bu prosesin dezavantajları elektrolizde harcanan enerjinin maliyeti, reaksiyon sonucu oluşan hidrojenin yanıcı ve patlayıcı madde olması, elektroliz işlemini gerçekleştirmek için gerekli olan ısı maliyetidir.

Oldukça maliyetli bir üretim tekniği olan metal alkoksitlerin yağ asidi alkil esterlerinin üretimindeki en büyük dezavantajı ise transesterifikasyon reaksiyonu esnasında ortamdaki suyun varlığında sabunlaşma reaksiyonu vermeleridir. Metal alkoksitler yağdaki su varlığında, transesterifikasyon reaksiyonu yerine metal hidroksitlere hidroliz olup, sabunlaşma reaksiyonunu tercih etmektedir. Homojen

alkali katalizörün meydana getirdiği nötralizasyon ve saf su ile yıkama, yıkama sonrası yağ asidi alkol esterlerinde bulunan suyun distilasyonu, atık suyun arıtılması gibi ilave prosesler ve ekipmanlar ve bu proseslere bağlı ilave maliyetler gerekmektedir.

Yağ asidi alkil esterlerinin üretiminde kullanılan bir diğer katalizöre dayalı proseste heterojen katalizli prosestir. Katalizörler, süper asit ve baz özellikli organik polimer bileşikler, inorganik bileşikler, impregnasyonla modifiye edilmiş inorganik bileşikler olduğu gibi biyolojik katalizör olarak immobilize lipaz enzimi olmaktadır.

6-26 karbonlu bitkisel ve hayvansal yağlarla 1-5 karbonlu kısa zincirli alkollerle çinko oksit, çinko oksit ve alüminyum oksit ve çinko oksit ve çinko alüminatlardan oluşan bir katı katalizör varlığında transesterifikasyon gerçekleştirilmiştir. Katı katalizörün formülü Eşitlik 6.5'te sunulmuştur.



x ve y katsayıları 0-2 aralığındadır. Esterleşme reaksiyonu bir veya daha fazla basamakta olmaktadır. 235°C'de, 50 bar basınçta x:0,66 ve y:1,81, kanola yağı/metanol (v/v) oranı 2 iken gerçekleşen reaksiyonda reaksiyon verimi % 97'dir. Reaksiyon ürünleri monoglisarit: %1,6, diglisarit: %1,2 ve triglisarit: %0,08'dir. Prosesin dezavantajları reaksiyon sıcaklığı ve basıncının yüksek olması nedeniyle maliyet ve reaksiyon veriminin düşük olması, transesterifikasyon sırasında reaksiyon ortamına salınan katı katalizör tanecik ve/veya iyonların nötralizasyonudur. Ayrıca ürün içeriği EN 14214 standartını sağlamamaktadır (Stern et al, 1999).

7. YANIT YÜZEY METODOLOJİSİ

Deney tasarım yöntemleri, bilimsel araştırmalarda ve endüstride birçok farklı amaçla kullanılırlar. Deney tasarımında temel amaç, yanıt bağımlı değişkenine etkisi olabileceği düşünülen bağımsız değişken faktörlerinin dikkate alınması ve böylelikle gerçek-tahmin hatasının minimuma indirilmesidir. İlgilenilen bağımlı değişken üzerine etkisi olduğu düşünülen faktörlerin etkisinin istatistiksel olarak anlamlılığı ortaya koymaya çalışılır.

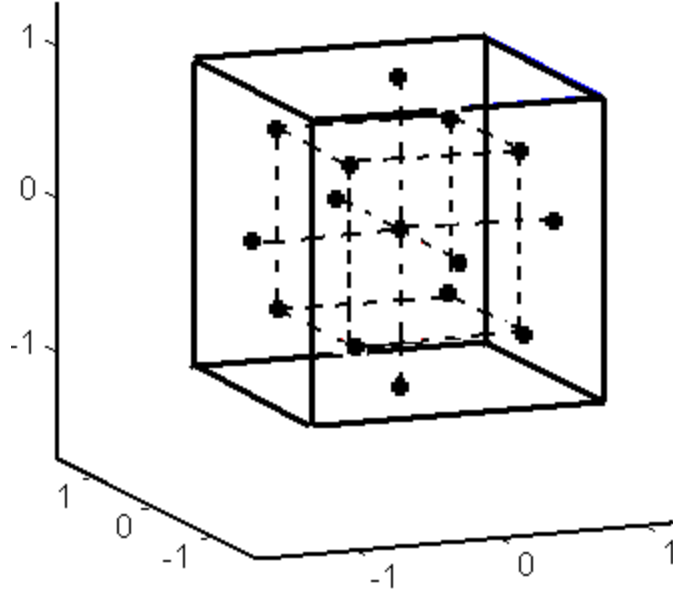
Optimizasyon, prosesin belirlenen hedefler (yanıtlar) doğrultusunda, bağımsız değişkenlerin birbirleriyle olan etkileşimleri ve bu bağımsız değişkenlerin yanıtı olan etkilerinin belirlenip, bu sınır değer değişkenler çerçevesinde maksimum sonuca varma işlemidir. Herhangi bir optimizasyon prosedürü, genellikle hedef fonksiyonu adı verilen önceden tanımlanmış kriterleri maksimize veya minimize etmek için bağımsız değişkenleri adı verilen belirli koşulların değiştirilmesini içerir.

Optimizasyon proses tasarımlarını verimli hale getirmek (üretimi ve kaliteyi iyileştirmek ve maliyeti minimize etmek) için kullanılmaktadır. İstatistiksel bilgisayar yazılımlarının gelişmesiyle son yirmi yılda optimizasyon teori ve tekniklerinde çok fazla ilerleme kaydedilmiştir. (Berthouex and Brown, 2002; Box and Draper, 2007).

Yanıt Yüzey Metodolojisi (YYM), istenilen yanıt için değişkenlerin optimum şartlarını seçmeyi, değişkenler arası etkileşmeyi tespit etmeyi, model denklemin oluşturulmasını ve faktörlerin ölçülmesini sağlamaktadır. YYM, faktöriyel tasarımı ve regresyon analizini içermektedir. Myers ve Montgomery, yanıt yüzey yöntemini, proseslerin geliştirilmesi ve optimizasyonu için gerekli istatistiksel ve matematiksel tekniklerin birlikte kullanıldığı bir yöntem olarak tanımlamıştır (Montgomery and Myers, 2002). YYM, proses değişkenlerinin deneysel uzayını araştırmak için deneysel stratejileri, sistemin yanıtı ve üzerinde etkili olan bağımsız değişkenler arasındaki ilişkiyi belirlemek için kullanılan empirik modelleme tekniklerini ve proses değişkenlerinin sistemin yanıtında arzu edilen etkiyi gösterdiği seviyelerinin

bulunması için kullanılan optimizasyon tekniklerini içermektedir. Genel olarak YYM 3 aşamadan (eleme denemeleri, bölge araştırması ve işlemin veya ürünün optimizasyonu) oluşmaktadır. Eleme denemeleri, daha az sayıda ve daha verimli esas deneme yapılmasına olanak sağlamaktadır. İkinci aşama olan bölge araştırmasında amaç, eleme denemeleri ile belirlenen bağımsız değişkenlerin sistemin yanıtında oluşturdukları değerlerin, optimum noktaya yakın sonuçlar verip vermediğini belirlemektir. YYM'nin üçüncü aşaması, işlem optimum noktaya yaklaşıldığında başlar. Gerçek yanıt fonksiyonu optimum nokta etrafında önemli bir yakınsaklık göstermektedir. Bu yakınsaklığın tahminlenmesinde lineer olmayan modeller, genellikle ikinci dereceden polinomiyal modeller, üssel modeller veya eksponensiyel modeller kullanılır. Uygun bir model elde edildikten sonra, bu model optimum noktaların araştırılmasında kullanılır (Montgomery and Myers, 2002; Kul, 2004). YYM'i kullanılırken, öncelikle ölçülmek istenen yanıt üzerine en fazla etki ettiği düşünülen değişkenler yani faktörler seçilir. Daha sonra bu değişkenlerin ölçülecekleri değer aralıkları yapılan ön denemeler ve literatür araştırması ile belirlenir. Bundan sonra yapılması gereken uygun model denklemin seçilmesidir. Model denklem, ölçülen yanıtı incelenen proses değişkenlerinin bir fonksiyonu olarak ifade eder. Bu model denklemler birinci veya ikinci dereceden olabilir. Model denklemin belirlenmesinin ardından uygun deney tasarımı (deney deseni) tespit edilir. Bunlar arasında en önemlileri, merkezci bileşik (Central Composite), Box-Behnken, tam faktöriyel, kısmi faktöriyel, rastgele, Latin kareler, Taguchi, Plackett-Burmann deney tasarımlarıdır. Bu tasarımlar sayesinde optimizasyon için yürütülmesi gerekli deneylerin koşulları ve deney sayıları belirlenmiş olur. Merkezci bileşik deney tasarımı, küp noktalar (cube points), yıldız noktalar (star points) ve merkez noktaları (center points) olmak üzere üç tip deneysel noktayı kapsamaktadır. Küp noktaları için kodlanan bağımsız değişken değerleri ± 1 'dir. Merkezci bileşik deney tasarımında ikinci nokta grubu olan yıldız noktalarının, $(\pm\alpha, 0, 0, \dots, 0)$, $(0, \pm\alpha, 0, \dots, 0)$, $(0, 0, \dots, 0, \pm\alpha)$ koordinatları vardır. Üçüncü grup noktalar ise merkez noktaları ise koordinatları daima $(0, \dots, 0)$ olan ve tasarım merkezinde yerleşen noktalardır (Montgomery and Myers, 2002; Berthouex and Brown, 2002; Box and Draper, 2007; Dean and Voss, 1999).

Yüzey merkezci deney tasarımı (Face Centered Design) $\alpha = 1$ 'dir. Tasarım merkezi ise $(0, 0, 0)$ koordinatlarına sahip merkez noktasıdır. Bu deney tasarımı, yıldız noktalar küpün yüzlerinin tam ortasında yer almaktadır. Şekil 7.1'de üç faktörlü bir sistem için merkezci bileşik deney tasarımı görülmektedir.



Şekil 7.1. Üç faktörlü bir sistem için merkezci bileşik deney tasarımı

Deney tasarımı ve sonrasında yapılan optimizasyon çalışması ile

- Ürün kalitesini artırılır,
- İşletme ve üretim maliyetleri düşürülür,
- Yeni ürün ve süreçlerin tasarım/geliştirme süreci azaltılır,
- Etkili ürün ve süreçler belirlenir,
- Değişken miktarı azaltılabilir,
- Yanıt üzerinde etkili olan faktörleri en doğru şekilde belirlenir.

Tasarım seçeneklerinin değerlendirilmesi ve parça ve sistem toleranslarının belirlenir. İleri doğrusal olmayan veri aracı olarak yanıt yüzey metodu gıda bilimde, çevre teknolojisinde, biyokimya mühendisliğinde ticari nitelikte az da olsa kullanılmaktadır. Son yıllarda optimizasyon şartlarının belirlenmesi için YYM kullanılarak bir çok istatistiksel deney tasarımı yapılmıştır. Optimizasyon çalışmalarında birçok katalizör ve diğer değişkenler için YYM kullanılmıştır.

Geçen yüzyılın son çeyreğiyle birlikte, YYM birçok proses ve teknolojik alanda kendisine kullanım alanı bulmasıyla birlikte, çevre teknolojisi alanında geniş çapta uygulama alanı bulmuştur. YYM sayesinde, basit empirik modeller kullanarak sistem modellenenilmekte, sistemin yanıtını etkileyen çok sayıda değişken bir arada ve eşzamanlı olarak incelenebilmekte ve prosesin işlem parametrelerindeki değişime verdiği yanıt en az sayıda deneme yapılarak en iyi şekilde tanımlanabilmektedir. Çok farklı kirleticinin bertaraf ve giderim proseslerinde başarıyla uygulanabilmesi ve çok fazla yanıt dikkate alınarak optimum noktanın belirlenmesine olanak sağlaması, arıtma ve bertaraf proseslerinde YYM'nin diğer optimizasyon yöntemleri arasından öne çıkmasına sebep olan en önemli nedenler arasındadır. Yanıt yüzey metodolojisi ile bir seferde birden çok değişkenin yanıt üzerine olan etkisi denenebilmekte, özel deney tasarımları kullanılarak, optimizasyon için gerekli deney sayısı azaltılabilmektedir. Kısacası, YYM yanıtının en iyi değerini bulmak için oluşturmuş bir teknikler bütünüdür. Bununla birlikte yanıt yüzey yönteminin en önemli dezavantajı deneysel verilerin ikinci dereceden polinomiyal bir modele uygunluğunun gözlemlenmesidir. Ayrıca modelden tahminlenen değerlerin deneysel doğrulaması mutlaka yapılmalıdır (Montgomery and Myers, 2002; Berthouex and Brown, 2002; Box and Draper, 2007; Dean and Voss, 1999).

YYM çalışmalarının temeli sayılabilecek deney tasarımları tarım alanında 1920-1940'lı yıllar arasında yapılmıştır. Daha sonra birinci sanayi döneminde bu teknikler, ilk olarak Box ve Wilson tarafından 1951 yılında ortaya konulmuş ve ilk olarak kimya endüstrisinde kullanılmaya başlanmıştır. 1957 yılında Box ile Hunter ortak çalışmaları ile bunları geliştirmiştir. İkinci sanayi döneminde 1975-1990'lı yıllar arasında ürün-süreç optimizasyon çalışmaları hız kazanmıştır. Bu tekniklerin tümü deneyin tasarımını ve elde edilen deneysel verilerin analizini kapsamaktadır (Montgomery and Myers, 2002; Dean and Voss, 1999).

Birçok YYM probleminde, yanıt ve bağımsız değişken arasındaki fonksiyonun matematiksel formu genellikle bilinmediğinden tahmin edilmesi gerekmektedir. Sistemin yanıt fonksiyonu, bağımsız değişken değişimlerine bağlı olarak bir lineer model fonksiyon veya ikinci derece model fonksiyon olabilir. Birinci dereceden

polinomiyal modeller gerçek yanıt yüzeyinde tahminlerde genellikle yetersiz kalmaktadır. İkinci dereceden polinomiyal modellerin yanıt yüzey yönteminde yaygın olarak kullanımının pek çok nedeni vardır. Esnekliği nedeni ile çok çeşitli fonksiyonel formlar alabildiğinden gerçek yanıt fonksiyonun tahminleninde kolaylık sağlamakta, katsayı değerleri karmaşık hesaplamalar olmadan en küçük kareler yöntemi kullanılarak tahmin edilebilmekte ve optimum nokta matematiksel olarak kolayca belirlenebilmektedir. Yanıtların temsilinde, kübik veya daha yüksek dereceli polinomiyal modellerin de çok sık olmasa da kullanıldıkları fakat güçlüklerin olduğu rapor edilmiştir (Montgomery and Myers, 2002; Kul, 2004; Harman, 2000).

Yanıt yüzey yöntemi uygulaması için üretilmiş çoğu paket program ikinci dereceden polinomiyal modeli kullanmaktadır (Eşitlik 7.1). İkinci dereceden polinomiyal bir modelin sadece bir tane bölgesel minimum veya bölgesel maksimum noktası olduğu için optimizasyon çalışmasında ikinci dereceden polinomiyal bir model kullanımı kolay bir yaklaşımdır. Eğer yanıt fonksiyonu, ikinci dereceden bir modele uygun değilse, yanıtın veya bağımsız değişkenlerde değişiklikler yapılarak veya bağımsız değişkenlerin aralıkları uygun bir şekilde değiştirilerek yanıtın eğiminin bu model ile açıklanması sağlanmalıdır (Eşitlik 7.2). Üssel modeller de polinomiyal modellere benzeyen empirik modellerdir ve polinomiyal modellerin bazı dezavantajlarını elimine ederler.

Bu modellerin katsayıları da en küçük kareler yöntemi kullanılarak tahmin edilebilmektedir. Ancak bir dezavantaj olarak üssel modeller de polinomiyal modeller gibi veri grubu dışı tahmin edilemezler. Bağımsız değişkenlerle yapılan deneyler sonucu, cevapların tahmini temeline dayanan YYM'nin kullanımıyla birçok deney yapılarak elde edilecek olan optimum koşullara daha çabuk ve az maliyetle ulaşılabilir.

$$y_i = \beta_0 + \sum_{i=1}^m \beta_i X_i^{\eta_i} \quad (7.1)$$

$$y_i = \beta_0 + \sum_{i=1}^m \beta_i (X_i - X_{0,i})^{\eta_i} \quad (7.2)$$

Üs X_i 'nin negatif olması ters terimleri oluşturur ve bu durum yanıtta pik ile temsil edilir. Üstel model kullanılarak tahminlenen yanıtların bazı durumlarda değiştirilmesi deneysel verilerin temsilini iyileştirdiği rapor edilmiştir. Yanıtların tahminlenmesinde kullanılan üstel eşitlikler aşağıda gösterilmiştir (Eşitlik 7.3). Pek çok model tek bağımsız değişken içermektedir. Birden fazla bağımsız değişken içeren üstel modeller yanıtta logaritma dönüşümü yapıldıktan sonra kullanılabilir (Eşitlik 7.4) (Montgomery and Myers, 2002; Berthouex and Brown, 2002; Dean and Voss, 1999).

$$y = \beta_0(1 - e^{(-\beta_1 x_1)}) \quad (7.3)$$

$$\log \left[\frac{y_0 - y_i}{y_i} \right] = \beta_0 + \sum_{i=1}^m \beta_i x_i \quad (7.4)$$

7.1. Model Parametrelerin Tahminlenmesi

Çok yaygın olarak kullanılan lineer regresyon analizi, bağımlı değişken ile bir veya daha fazla bağımsız değişken arasındaki ilişkiyi fonksiyonel olarak inceleyen istatistiksel bir tekniktir. Polinomiyal modeller gibi lineer olan herhangi bir model, oluşturduğu yanıt yüzeyin şekli ne olursa olsun lineer regresyon modelidir. Çoklu lineer regresyon modelinde, regresyon katsayıları en küçük kareler yöntemi kullanılarak tahmin edilmektedir. En küçük kareler yönteminin uygulandığı, yanıt yüzeyin tahminlenmesinde kullanılan ikinci dereceden polinomiyal denklem Eşitlik 7.5'deki gibidir. En küçük kareler yöntemi uygulanırken; seçilen modelin matematiksel formunun uygun olduğu, dolayısıyla gerçek ortalama yanıtı temsil edebildiği, denemelerde rastgele hatanın (ε) birbirinden bağımsız normal dağılışı gösterdiği, ayrıca beklenen değerinin ($E(\varepsilon)=0$), ve varyansının (σ^2) sabit ($Var(\varepsilon)=\sigma^2$), ($\varepsilon \sim N(0, \sigma^2)$) olduğu varsayılmıştır. Rastgele hatanın (ε_i) normal dağılıma sahip olması katsayılar ve regresyon modelinin önemliliği üzerinde yapılan hipotez testlerinin geçerliliği açısından önemlidir. Rastgele hatanın (ε_i) birbirinden bağımsız ve varyansının sabit olması ise en iyi yansız (unbiased) tahminleyicilerinin elde edilmesini sağlamaktadır (Berthouex and Brown, 2002 ; Dean and Voss, 1999).

$$y_i = \beta_0 + \sum_{1 \leq j \leq m} \beta_j x_j + \sum_{1 \leq j \leq k \leq m} \beta_k x_j x_k + \varepsilon_i \quad (i = 1, 2, 3, \dots, n) \quad (7.5)$$

Burada, n gözlem sayısını, m bağımsız değişken sayısını, y_i bağımlı değişkenin i 'inci gözlem değerini, x_{ij} i 'inci gözlemin j 'inci bağımsız değişkenini, β 'lar tahminlenecek model katsayılarını, ε_i ise i 'nci gözlemdeki rastgele hatayı ifade etmektedir.

7.1.1. Model Uygunluğunun Test Edilmesi

Regresyon modeli tahminlendikten sonra bu denklemin ilişkiyi ne derece açıkladığının ve bu denklemi kullanarak yapılacak tahminlerin ne derece hassas olacağının araştırılması gerekmektedir. Yapılan varsayımlardan biri olan, seçilen modelin matematiksel formunun uygun olduğu, dolayısıyla gerçek ortalama yanıtı temsil edebildiği de test edilmelidir. Bu amaçla, varyasyon katsayısının (C.V) hesaplanması, regresyon analizine hipotez testlerinin uygulanması, hipotez testlerinin regresyon katsayılarına bireysel olarak uygulanması, regresyon katsayısının (R^2) ve düzeltilmiş regresyon katsayısının hesaplanması (R^2_{adj}), tahminlenmiş kalıntı hata kareler toplamının (PRESS) hesaplanması, yeterli tahminleme (adequate precision) değerinin hesaplanması, model uygunsuzluğunun test edilmesi (lack of fit testi) ve kalıntı analizi gibi farklı test yöntemleri uygulanmaktadır (Montgomery and Myers, 2002 ; Box and Draper, 2007).

7.1.2. Model Uygunsuzluğu Testi

Yanıt yüzey yönteminde, tasarım yapılmış denemelerden alınan veriler, regresyon modeline uygunluğu gözlemlenir. Elde edilen bu model gerçek yanıt fonksiyonuna sadece bir yaklaşım olduğu için tahmin edilen değerler ile deneysel veriler arasındaki fark (kalıntı), sadece saf deneysel hatayı değil modelin matematiksel formunun uygunsuzluğundan kaynaklanan hatayı da içermektedir. Modelin matematiksel formunun uygunsuzluğundan kaynaklanan hataya, model uygunsuzluğu (Lack of fit) denmektedir. İdeal olarak, istatistiksel açıdan modelin matematiksel

formunun uygunsuzluğunun (lack of fit) önemsiz ve regresyon modeli için önemli olması gerekmektedir (Montgomery and Myers, 2002; Box and Draper, 2007).

7.2. Optimizasyon

Proseslerin optimizasyonu, genellikle sistemin performansını veya ürünün kalite kriterlerini belirleyen çok sayıda yanıtla eş zamanlı olarak çalışır. Bu yanıtların bazılarının maksimum seviyede tutulması, bazılarının minimum seviyede tutulması, bazılarının da kabul edilebilir değerler veya hedef değer alması istenir. Birçok durumda, yanıtlar birbirleri ile rekabet halindedir. Diğer bir ifadeyle bir yanıtın geliştirilmesi diğer bir yanıt üzerinde olumsuz bir etki oluşturabilir. Bu yüzden, optimizasyon çalışmalarında sistemi karakterize eden tüm yanıtların hep birlikte ele alınması gerekmektedir. Ancak bu durumda, optimizasyon oldukça karmaşık bir hal almaktadır. Bu problemi çözmek için farklı yaklaşımlar öne sürülmüştür. Tek yanıtlı optimizasyon problemlerinin çözümü durağan noktaların hesaplanması ile yapılabilir. Durağan noktaların hesaplanması 2 yolla yapılır.

- Model içinde yer alan bağımsız değişkenlerin her biri için kısmi türevler alınarak sıfıra eşitlenir ve denklem sistemi çözülür. Her bağımsız değişken için elde edilen değerler modelde yerlerine konarak durağan noktalar için yanıt hesaplanır.
- Matris yardımı ile de durağan noktaların hesaplanması yapılabilmektedir. Modelin matris gösterimi aşağıdaki eşitlikteki gibidir (Eşitlik 7.6).

$$Y = b_0 + x'b + x'B_x \quad (7.6)$$

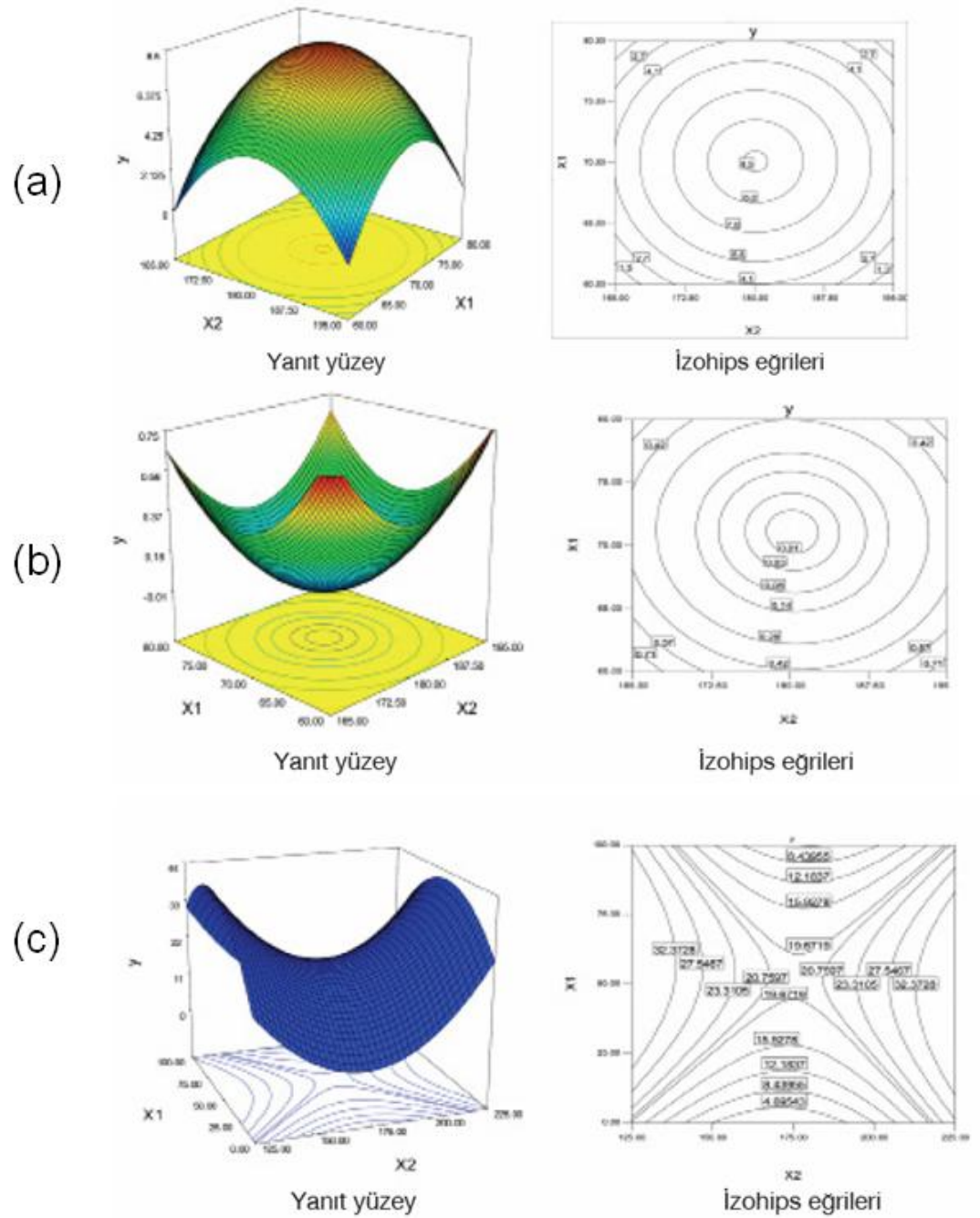
Burada b_0 model sabitini, b doğrusal ve B ise ikinci dereceden model katsayılarının tahmin edilebilirliği göstermektedir. Ayrıca $x_I = (x_1, \dots, x_m)'$ dir. B_x , x k boyutlu simetrik matristir. Durağan noktalar aşağıdaki eşitlikten elde edilmektedir (Eşitlik 7.7).

$$x = \frac{1}{2} B^{-1} b \quad (7.7)$$

Çok yanıtli optimizasyon problemlerinin çözümünde: lineer olmayan programlama yaklaşımı, yanıtların eş yükselti eğrileri çizilerek üst üste yerleştirilmesi (superimposing) ve istenilen hedefe ulaşma (desirability) fonksiyonu yaklaşımı gibi yaklaşımlar kullanılmaktadır.

Lineer olmayan programlama yaklaşımında çok yanıtli sistemlerin optimizasyonunda temel amaç olan, tüm yanıtlar arasında en iyi dengenin sağlanması karşılanamamaktadır.

Yanıtların eş yükselti eğrilerinin çizilerek üst üste yerleştirilmesi, çok yanıtli optimizasyon problemlerinin çözümünde kullanılan diğer bir yaklaşımdır. Her bir eş yükselti eğrisi için bir bağımsız değişken merkezdeyken, diğer iki değişkenin sonsuz sayıdaki kombinasyonlarını vermektedir. Katsayılara bağlı olarak eş yükselti eğrilerinin dairesel, eliptik ya da eyer şeklinde (saddle point) olması; maksimum nokta, minimum nokta (eyer noktası), durgun tepe ya da yükselen/azalan tepe koşullarını verebilmektedir. Maksimum nokta, minimum nokta ve eyer noktası için yanıt yüzey grafikleri ve eş yükselti eğrileri sırasıyla Şekil 7.2’de gösterilmiştir. Yanıt yüzeyinin dairesel olması, değişkenler arasındaki etkileşimin ihmal edilebilir olduğunu, elips ya da eyer şeklindeki yüzeyler iç etkileşimin önemli olduğunu göstermektedir. En küçük elips ya da dairesel şekil ile sınırlandırılmış yüzey öngörülen en yüksek veya en düşük yanıtı belirtmektedir. Ancak bu yaklaşım çok sayıda bağımlı ve bağımsız değişkenin (dört veya daha fazla) bir arada incelendiği durumlar için kullanışlılığını kaybetmektedir. Ayrıca, yanıtların çok farklı ölçeğe sahip olması aynı grafik üzerinde gösterilmelerini de zorlaştırmaktadır (Berthouex and Brown, 2002; Montgomery and Myers, 2002; Box and Draper, 2007).



Şekil 7.2. (a) Maksimum nokta için yanıt yüzey grafiği ve izohips eğrileri (b) Minimum nokta için yanıt yüzey grafiği ve eş yükselti eğrileri (c) Eyer noktası için yanıt yüzey grafiği ve izohips eğrileri

7.3. İstenilen Hedefe Ulaşma Fonksiyonu Yaklaşımı

İstenilen hedefe ulaşma fonksiyonun ilkesi, tüm yanıtların, boyutsuz istenilen hedefe ulaşma ölçeğini içeren “istenilen hedefe ulaşma fonksiyonu” olarak tanımlanan tek bir fonksiyon altında toplanmasını ve bu fonksiyonun arzu edilen sonuçları verecek şekilde maksimize edilmesini içermektedir. Farklı ölçeğe sahip yanıtların birlikte incelenebilmesi, yanıtların tek bir fonksiyona kolayca dönüştürülebilmesi ve kalitatif ve kantitatif yanıtların kullanılabilmesi bu yöntemin önemli avantajları arasındadır. İstenilen hedefe ulaşma fonksiyonu, tüm yanıtların bir araya getirildiği, 0 ile 1 arasında değişen tek bir yanıt indeksidir ve bu değerin 1’e yaklaşması araştırmacının belirlediği kriterlerin sağlandığını belirtmektedir. İstenilen hedefe ulaşma fonksiyonu $d_i(y_i)$ ’ler her bir yanıt (y_i) için ayrı ayrı hesaplanır ve daha sonra bu bireysel fonksiyonların geometrik ortalaması alınarak tek bir toplu istenilen hedefe ulaşma fonksiyonu D oluşturulur. Optimizasyon çalışmasında her bir yanıt için seçilen kritere (maksimum, minimum, hedef değer atanması veya belli bir aralıkta olması) bağlı olarak farklı istenilen hedefe ulaşma fonksiyonları kullanılmaktadır (Eşitlik 7.8) (Berthouex and Brown, 2002 ; Montgomery and Myers, 2002 ; Box and Draper, 2007).

$$d_i(y_i) = \left\{ \begin{array}{ll} 0 & y_i(x) < L_i \\ \left(\frac{y_i(x) - L_i}{T_i - L_i} \right)^s & L_i \leq y_i(x) \leq T_i \\ \left(\frac{y_i(x) - U_i}{T_i - U_i} \right)^t & T_i \leq y_i(x) \leq U_i \\ 0 & y_i(x) > U_i \end{array} \right\} \quad (7.8)$$

Burada, T_i , hedef değeri, L_i ve U_i sırasıyla alt ve üst sınırları belirtmektedir. s ve t ise hedef değere ulaşmanın ne kadar önemli olduğunu ve bu yanıtın ürünün toplam arzu edilebilirliğindeki rolünü belirleyen ağırlık sabitleridir.

Her bir yanıt için hedefe ulaşma fonksiyonları tanımlandıktan sonra geometrik ortalamaları alınarak hepsi için tek bir toplu istenilen hedefe ulaşma fonksiyonu D elde edilir. Ağırlık katsayılarına ilave olarak her bir yanıtın optimizasyondaki önemliliğini belirten 1'den 5'e kadar önemlilik derecesi (v_i) de verilebilmektedir (Eşitlik 7.9). Son toplu cazibe fonksiyonu i adet yanıt için,

$$D = (d_1^{v_1} x d_2^{v_2} x d_3^{v_3} \wedge x d_n^{v_n})^{1/\sum v_i} = \left(\prod_{i=1}^n d_i^{v_i} \right)^{1/\sum v_i} \quad (7.9)$$

olarak elde edilir. Daha sonra toplu istenilen hedefe ulaşma fonksiyonunu maksimize eden x değişken seviyesi kombinasyonu bulunur.

8. BİYODİZELİN YANMASI

Biyodizel, içten yanmalı motorlar için uygun bir yakıttır. Yanma için bazı motorlarda küçük modifikasyonlar gerekirken, bazı motorlarda modifikasyon gerekmemektedir. Biyodizelin yanması sonucu oluşan gazlardan NO_x hariç diğer gazların petrol dizeline oranla daha düşük emisyonlarda olduğu bilinmektedir.

8.1. İçten Yanmalı Motorlarda Biyodizelin Yanması

Motorları yakıtların yanması sonucu açığa çıkan ısı enerjisini mekanik enerjiye dönüştürürler. Motorlar, enerjiyi dönüştürme yöntemine göre iki grupta toplanır (Safgönül ve ark., 1999).

- Yanma olayı, doğrudan motorun içinde oluşturuluyor ve yanma ürünleri aynı zamanda iş yapan gazlar olarak kullanılıyorsa buna içten yanmalı motor denilmektedir. Bu gruptaki motorlarda, ısı enerjisi, öteleme veya dönme hareketi yapan piston ile (dizel ve benzin motoru), lüle ile (jet ve roket motoru) mekanik enerjiye dönüştürür
- Yanma olayı, motorun dışındaoğurtuluyor ve iş gazlarına enerji iletimi ayrıca bir ısı değıştirici ile yapılyorsa bunlara dıştan yanmalı motor denilmektedir. Bu gruba buhar makinası, buhar türbini, Stirling motoru da dahil olmaktadır.

İçten yanmalı pistonlu motorların kullanımı, son yıllarda çok yaygınlaştığından hava kirliliğı, gürültü ve petrol rezervlerinin azalması gibi sorunlar ortaya çıkmıştır. Hava kirliliğinin ve gürültünün etkilerini azaltıcı yönde önlemler almak amacıyla motorlar üzerinde değışiklikler yapılmaktadır. Ayrıca pistonlu motorlar yerine elektrikli motoru, gaz türbini, Stirling motoru gibi alternatif motorlar düşünölmektedir.

Yakıt rezervlerinin tükenmesi sorununa çözüm olarak yakıt tüketiminin azaltılmasına yönelik araştırmaların yanında bu yakıtların yerini alacak petrol

kökenli olamayan alternatif yakıtların bulunmasına yönelik araştırmalar yapılmaktadır.

Tüm bu sorunlara karşın, pistonlu motorların uygulanabilirlik ve verimlilik açısından bir alternatifi olmadığından, 2000 yılından sonra da yerlerini koruyacağı kabul edilmektedir (Safgönül ve ark., 1999).

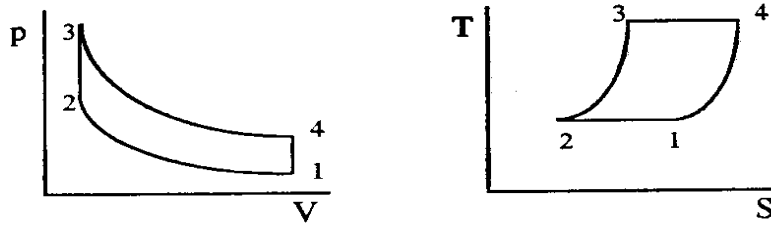
Pistonlu motorlarda üç tip ideal çevrim vardır. Bunlar, sabit hacimde çevrim, sabit basınçta ısı giriqli çevrim ve ikisinin birleşmesinden oluşan karma çevrimdir.

8.2. Sabit Basınçta Isı Giriqli İdeal Çevrim

Bu çevrim gerek 4-zamanlı (emme, sıkıştırma, yanma, egzoz) gerekse 2-zamanlı dizel motorların (emme-sıkıştırma, yanma-egzoz) ideal çevrimidir. Isı, çevrime sabit basınçta girer ve işin elde edilmesinden sonra çevrimden sabit hacimde çıkar.

Dizel çevrim;

- Gaz sıkıştırıldığında, sıcaklığı yükselir, dizel motor bu özelliği kullanarak yakıtı ateşler. Hava, dizel motorunun silindiri içine çekilir ve bir piston tarafından, kıvılcım ateşlemeli (benzinli) motorlardakinden çok daha yüksek (25 katı bulabilir) bir oranda sıkıştırılır. Hava sıcaklığı 500-700°C'a ulaşır. Piston hareketinin en tepe noktasında, dizel yakıt yüksek basınçla atomizer memeden geçerek yanma odasının içine püskürtülür, burada sıcak ve yüksek basınçlı hava ile karışır. Bu karışım hızla tutuşur ve yanar. Hızlı sıcaklık artışı ile yanma odası içindeki gaz genleşir, artan basınç, pistonu aşağı doğru hareket ettirir. Biyel (piston) kolu, krank mili çıkışına dönme gücü olarak iletilir. Motorun süpürmesinde, egzoz gazını silindirin dışına atma ve taze hava çekme işlemi, kapakçıklar (valf) veya giriş ve çıkış kanalları aracılığıyla yapılır.



Şekil 8.1. Sabit basınçta ısı girişi ideal çevrimi

Şekil 8.1’de,

1-2 adyabatik sıkışma, 2-3 sabit basınçta ısı girişi,

3-4 adyabatik genleşme, 4-1 sabit hacimde ısı çıkışıdır.

8.3. Dizel Motorlarda Yanma

İçten yanmalı motorların geliştirilmesi 18. yüzyıl sonlarında başlamıştır. Yüz yıl içinde hızlı bir ilerleme kaydetmiştir. 1892 yılında Rudolf Diesel patent almıştır. Esas orijinal çalışması olan yakıt olarak kömür tozu kullanılması ile bir şey elde edememiştir. Bunun sonucu olarak dizel motorlarda sıvı yakıt kullanımının gerekli olduğunu görmüştür. İlave mekanik tasarımlar ile 1895 yılında sıvı yakıt kullanımına yönelik patent almıştır. İlk ticari dizel motorları düşük devirlerde büyük motorlardır. Bu motorlar trenlerde, gemilerde ve güç üretim tesislerinde kullanılmıştır. 1930’lu yıllarda dizel motorları otobüslerde de kullanılmaya başlanmıştır. 1970’li yıllarda ise binek araçlarda görülmeye başlamıştır. Özellikle Avrupa’da otomotiv dizel motoru yaygın şekilde kullanılmaktadır. Günümüzde dizel motorları ulaşırmada, imalatla, güç üretiminde vb. yaygın şekilde kullanılmaktadır. Dizel motor çeşitleri küçük ve yüksek hızlı (indirekt püskürtme) ve düşük hızlı (direkt püskürtme) olmak üzere kendi içinde ayrılır.

- Dizel motorları fakir karışım şartlarında çalışmaktadır.
- Emme havasında benzinli motorlarda olduğu gibi gaz keleşi yoktur. Güç değişimi, silindirlere püskürtülen yakıt miktarı ile (yakıt/hava oranı) ayarlanır. Bu nedenle dizel motorları benzinli motorlara göre yakıt olarak daha verimlidir.
- Dizel motorları öncelikle havayı emer sıkıştırır. Yanma (tutuşma) sıkışan havaya yakıtın püskürtülmesi ile başlar.

- Dizel motorlarda tutuşma için yüksek sıcaklara ihtiyaç vardır. Bu yüksek sıcaklıklar havanın piston tarafından sıkıştırılması ile sağlandığından bu motorlara aynı zamanda “Sıkıştırma-Tutuşma” motorlar adı verilir.

Yanma olayı, havadaki oksijen ile hidrokarbon yakıtların termo-kimyasal reaksiyonudur. Tam yanma gerçekleştiği zaman CO_2 ve H_2O oluşmaktadır. Yanma reaksiyonu sonucu emisyon gazları ile birlikte ısı açığa çıkmaktadır. Yanma olayının gerçekleşebilmesi için reaksiyona giren bileşenlerin gaz fazına geçmesi gerekmektedir. Bu nedenle reaksiyon gerçekleşmeden önce yakıt gaz fazında olmalıdır. Dizel motorlarda yakıt gaz fazına geçtikten sonra ortamdaki O_2 ile birleşip yanma olayı gerçekleşmeye başlar. Tam yanma olduğunda reaksiyona giren tüm bileşenler ürünlere dönüşüp ısının tamamı ortaya çıkmaktadır. Fakat bunun için yakıtın tamamı gaz fazına geçmeli, O_2 ile uygun şekilde karışım (stokiyometrik karışım) ve tutuşma sağlamalıdır.

Dizel motorlarında emme stroku esnasında silindirler içine sadece hava emilmektedir. Silindirler içine emilen hava daha sonra sıkıştırılır ve Üst Ölü Nokta (ÜÖN) ya yakın bölgelerde yakıt püskürtülerek tutuşma başlar. Motor gücü her çevrimde püskürtülen yakıt miktarı ile sağlanır. Emilen hava her çevrim boyunca sabittir. Yanma olayının zamanlanması yakıt enjeksiyon prosesi ile sağlanır. Püskürtülmenin başlanması püskürtülen yakıt miktarını belirler. Püskürtme basınçları silindir içi basınçları yenmek için yüksektir. Ancak önemli olan püskürtme esnasında yakıt damlacıkların atomizasyonudur. Yakıt damlacık çapları homojenizasyon ve kolay buharlaşabilmesi için küçük olmalıdır. Yakıt damlacıkları hava ile karışım için yanma odası etrafında dağılmaktadır. Sıkıştırma stroku sonlarına doğru havanın sıcaklığı yaklaşık $400-600^\circ\text{C}$ 'ye kadar yükselmektedir. Bununla birlikte püskürtülmenin başlaması ve yanma olayının başlaması için bir süre geçmektedir. Bu süreye tutuşma gecikmesi adı verilmektedir. Tutuşma gecikmesi silindir içi basınçların kontrollü ve düzgün bir şekilde olması için kısa olmalıdır. Gecikme süresi arttığı zaman silindirler içine daha fazla yakıt püskürtüler ve yüksek miktarda yakıt bir anda tutuşmaya başlar. Bu nedenle bir anda yüksek basınç ve sıcaklıklar elde edilmektedir. Bu olaya dizel vuruntusu adı verilmektedir. Bu olay kontrolsüz yanmaya neden olmaktadır. Tutuşma başladığı zaman yanma püskürtülen yakıt

miktarı ile kontrol edilir. Ancak yanma hızı öyle ayarlanmalıdır ki, püskürtülen tüm yakıt egzost stroku başlamadan yanmalıdır.

Dizel motorlarında yanmanın tutuşma gecikmesinden sonraki aşamasında benzin motorlarında olduğu gibi yanmış bölgeden yanan bölgeye enerji ve kütle iletimi sonucunda yanmanın belli bir yön ve hızda gerçekleşmesi söz konusu değildir. Dizel motorunda yanma olayını etkileyen ve yanmayı devam ettiren, yanma bölgesindeki sıcaklık, basınç, karışım oranı ve oksijen miktarını belirleyen yerel koşullardır. Ancak yanmanın gelişimi yerel koşullara bağlı olmakla birlikte komşu bölgelerden olan ısı ve kütle iletimi ve yanma odasındaki hava hareketleri de bu gelişime etkin olmaktadır. Pistonun ÜÖN'ya ve yakın bir konumunda yanma odasına sıvı halde püskürtülen yakıt demetini oluşturan damlacıklar ısınır ve buharlaşmaya başlar. Havanın karşı basıncı tarafından frenlenen demette damlacıklar yavaşlar ve küçük damlacıklar demetin dış kısmına doğru yönelir. Tutuşma için gerekli hava-yakıt oranı sağlandığında ilk yanma burada başlar.

Dizel motorlarındaki yanma olayı dört faza ayrılarak incelenebilir.

- Tutuşma gecikmesi
- Kontrolsüz yanma
- Difüzyon kontrollü yanma
- Art yanma

Burada püskürtme başlangıcı (1) noktasından, tutuşma başlangıcı (2) noktasına kadarki süre tutuşma gecikmesi olarak tanımlanır. Tutuşma gecikmesi sonunda kontrolsüz yanma başlar ve genellikle maksimum basıncın olduğu (3) noktasına kadar devam eder. Daha sonraki yanma fazı difüzyon kontrollü yanma olup bu fazın maksimum yanma odası sıcaklığına ulaşınca kadar (4 noktası) devam ettiği kabul edilir. Genişlemenin ilerlemesi sonucu sıcaklığın düşmeye başlaması ile birlikte art yanma fazı başlar (Şekil 8.1).

Yanma odasında değişik oranlarda hava/yakıt karışımları bulunmaktadır. Burada hava hareketleri (türbülans) çok önemlidir. Hava hareketleri püskürtülen

yakıtın yanma etrafında dağılmasını sağlamaktadır. Silindir içi hava/yakıt oranı her zaman fakirdir. Çünkü alınan hava miktarı sabit olduğundan tam yükte istenilen havanın sağlanması gerekmektedir. Dizel motorlarında Direkt Püskürtme (DI) ve İndirekt Püskürtme (IDI) olarak 2 farklı püskürtme çeşidi vardır. İndirekt püskürtmede yakıt öncelikle silindir kafasında bulunan küçük bir ön yanma odasına püskürtülür. Tutuşma ön karışım odasına gider ve ara bir kanal (boğaz) ile esas yanma odasına gider. Küçük hızlı motorlar genellikle bu tarz püskürtme sistemini kullanmaktadır. Bununla birlikte bu tarz püskürtme ile ara boğaz sayesinde yüksek türbülanslara ulaşılır bu da ısı transferinin artmasına neden olur. Bu nedenle daha yüksek sıkıştırma oranları kullanılır.

Direkt enjeksiyonlu püskürtme modelinde yakıt direkt olarak silindir içine ana yanma odasına püskürtülür. Karışım pistonun hareketi ile sağlanan hava hareketleri ile sağlanır. Daha büyük ağır ticari araçlar bu tarz püskürtme modelini kullanır.

Dizel motorlarda oluşan emisyonlar yanma esnasında açığa çıkmaktadır. Ancak açığa çıkan yan ürünlerin yanmanın diğer basamaklarında ara reaksiyona girdi olması arzu edilir. Bu nedenle emisyon seviyelerinin azaltmanın yolu optimum yanma olayının sağlanması ile elde edilir. Yanma olayında en kritik parametresi alev cephesindeki ve oksidasyon sırasındaki yakıt/hava oranının ayarlanabilmesidir.

8.3.1. Tutuşma Gecikmesi

Yanma odasına ilk yakıt püskürtülmeye başlandığı andan itibaren damlacıklara ayrılma, buharlaşma, ufak moleküllere parçalanma ve kimyasal reaksiyonlar da başlamaktadır. Ancak kimyasal reaksiyonların başlaması ile görülebilir alevin ortaya çıkışı arasında belli bir süre geçmektedir. Püskürtme başlangıcından alevin görülmesine ve P-V diyagramında basıncın ani olarak artmasına kadar geçen bu süreye tutuşma gecikmesi (TG) denilmektedir. TG sırasında yakıt damlalarına ayrılır, buharlaşır ve hava ile karışır. Bu olaylar fiziksel gecikmeyi oluşturur. Ayrıca kimyasal reaksiyonların çok yavaş olması nedeniyle de kimyasal gecikme olur Bu iki gecikme çakışan bir şekilde birlikte oluşmaktadır. Böylece 1-3 ms kadar süren toplam TG meydana gelir.

TG süresi büyük olduğunda püskürtmenin devam ettiği bu zaman içerisinde yanma odasına giren ve buharlaşan yakıt miktarı artar. Bu yakıt daha sonra kontrolsüz olarak yandığında ani bir basınç yükselmesi oluşur. Motorun bu şekilde sert çalışması dizel vuruntusu olarak adlandırılır. Tutuşma gecikmesi süresine etki eden parametreler;

- Ortam sıcaklığı
- Ortam basıncı
- Motorun dönme sayısı
- Emme havası sıcaklığı ve basıncı
- Motorun yük durumu
- Oksijen konsantrasyonu
- Sıkıştırma oranı
- Püskürtme kalitesi
- Motorun soğutma koşulları
- Yakıt faktörleri : Tutuşma gecikmesini etkileyen en nemli parametre yakıtın setan sayısıdır . Setan sayısı arttıkça TG azalmaktadır. Ancak setan sayısının çok yükselmesi durumunda da bazı sorunlar çıkmaktadır. Bu durumda yakıt enjektörden çıkar çıkmaz kısa bir mesafede tutuşma ve enjektörün uç kısmında koklaşan yakıt enjektör memesinin tıkanmasına neden olmaktadır. Bu bakımdan motorun dönme sayısına bağlı olarak setan sayısı 25-65 sınırları arasındadır.

8.3.2. Kontrolsüz Yanma

Tutuşma gecikmesinden sonra yanma olayı başlamaktadır. Püskürtülen yakıt demetinin dış kısmında buharlaşma ve hava ile karışma daha iyi bir şekilde gerçekleşmektedir. Bu nedenle yanma genellikle bu kısımda başlamaktadır. Ancak dizel motorlarında yanma tutuşmanın oluşabileceği yerel koşulların sağlandığı çeşitli merkezlerden başlayabilir.

Kontrolsüz yanma fazında TG sırasında birikmiş olan yakıt ani basınç yükselmesine neden olmaktadır. Basınç artık hızı fazla ise silindir, piston, piston

pernosu gibi elemanların birbirlerine çarpması sonucu sert bir ses (dizel vuruntusu) meydana gelir. Bu nedenle TG süresinin azaltılması gerekmektedir.

8.3.3. Difüzyon Kontrollü Yanma

Dizel yanmasının ana yanmayı oluşturan üçüncü fazı difüzyon kontrollü yanmadır. TG sırasında yanma odasında biriken yakıtın ani olarak yanmasından sonra kontrollü yanma aşamasına seçilir. Bu fazda yanma hızı buharlaşma hızı ve yakıt buharının hava ile karışma hızı ile belirlenmektedir. Yakıt demetinin kalitesi (ortalama damlacık çapı) hava hareketleri ve hava fazlalık katsayısının yerel olarak birden büyük değere sahip olması bu faz için önemlidir. Difüzyon yanmasında yanma hızı önceden karışmış yakıt hava karışımlarında ilerleyen alev cephesinden farklı olarak tanımlanır. Dizel yanma odasında uygun koşullar salandığında yakıtın buharlaşması ve tutuşması birden fazla noktada gerçekleşmektedir. Bu nedenle yanma hızını oda içinde açığa çıkan toplam ısı miktarının değişimi olarak tanımlamak gereklidir. Yanma odasında ısının açığa çıkış hızı buharlaşma hızı, difüzyon ve kimyasal reaksiyonlarla belirlenmektedir.

8.3.4. Art Yanma

Yanma süresince maksimum sıcaklığa ulaşıldıktan sonra art yanma fazı başlar. Art yanmada yanma hızı gene difüzyon hızı ve karışım oluşum hızı ile belirlenmektedir. Ayrıca çok zengin karışımlarda eksik yanmış yanma ürünleri de art yanma sırasında yanar.

8.3.5. Yakıt Demetinin Oluşması

Yanma odasına yüksek basınç ile püskürtlen yakıtın damlacıklara ayrılır. Oluşan damlacıkların çapları ne kadar küçük ve bu damlacıkların yanma odasındaki dağılımı ne kadar homojen olursa yakıtın fiziksel hazırlanması ve yanması o kadar hızlı ve tam olur. Yakıtın püskürtülmesi ile oluşan yakıt demeti damlacık çapı, demetin şekli, derinli ve açısı, damlacıkların dağılımı ve buharlaşması gibi özellikler tanımlar. Bunların oluş şeklini ise birçok fiziksel ve yapısal etkenler belirler. Bu

olaydaki önemli fiziksel etkenler yakıtın vizkozitesi, ortamın karşı basıncı, püskürtme basıncı, hava hareketleri gibi özelliklerdir. Yapısal etkenler ise enjektör memesi boyutları ve şekli, yanma odası şekli gibi motor yapısıyla ilgili özelliklerdir.

Sıvıların düşük çıkış hızlarında parçalanması, çıkış deliğinin tam dairesel olması ve delik iç yüzeyindeki pürüzlülük gibi etkenlerin doğurduğu başlangıç tedirginliklerinin sıvı jeti üzerinde yarattığı eksenel doğrultudaki dalgalanmalar ile açıklanabilir. Ayrıca ortamdaki havanın karşı koyma direnci de parçalanmaya neden olmaktadır. Sıvı sütunu başlangıçta liflere ayrılmakta ve bunlar daha sonra damlacıklara dönüşmektedir. Parçalanma sıvı jeti veya sıvı lifleri üzerindeki basınç dağılımı sonucunda daha da artmaktadır. Tepelerdeki alçak basınca karşın, çukurlardaki yüksek basınç damlaların oluşmasını kolaylaştırmaktadır. Böylece yakıtın parçalanması;

- Sıvının havaya göre bağıl hızı arttıkça,
- Havanın yoğunluğu arttıkça
- Püskürtme delik çapı küçüldükçe,
- Sıvının vizkozitesi azaldıkça
- Püskürtme deliğinden uzaklaştıkça (hava direncinin etkisi ile) artmaktadır.

Yanmanın iyi olabilmesi ve tutuşmanın kolay sağlanabilmesi için damlacık çaplarının küçük olması gerekmektedir. Böylece hava ile temas eden yüzey artacaktır. Yakıt 5-10 μm çapındaki damlacıklar şeklinde parçalandığında yüzey alanı tek bir damla şeklinde ele aldığımızdaki yüzey alanından yaklaşık 500 kere daha büyük olacaktır. Ancak çok düşük damlacıkların düşük ataletleri nedeniyle yanma odasındaki nüfuz derinlikleri az olacağından yakıtın yanma odasının her tarafına dağılıp yanma odasındaki havanın tümünün kullanılabilmesi için daha büyük çaptaki damlacıklara da ihtiyaç vardır.

8.3.6. Damlacık Çaplarının Belirlenmesi

Püskürtülen yakıt demetinde çeşitli çap gruplarında bulunan damlacık sayısı bir dağılım eğrisi ile ifade edilebilir. Yakıt demetini karakterize edebilmek için dağılım

eğrisi yerine tek bir ortalama ϕ değeri de kullanılabilir. Demetin hangi tip ortalama ϕ ile temsil edilmesinin daha uygun olacağı ϕ boyutuyla ilgilidir. Örneğin sıvı yakıt damlacıklarının buharlaşmasında kütlenin azalması ϕ la lineer orantılı olduğundan demetin lineer ortalama ϕ ile temsil edilmesi uygundur. Damlacık ortalama ϕ yapısal etkenlere, çalışma koşullarına ve yakıtın fiziksel özelliklerine bağlıdır. Bunlar arasında önemli olanlar;

- Enjektör delik ϕ ı,
- Püskürtme basıncı
- Karşı basınçtır.

Dizel yakıt demetlerinde damlacık ϕ dağılımının ölçümü çeşitli deneysel yöntemler ile gerçekleştirilmektedir. Bu konuda yapılan ilk çalışmalarda enjektör önüne belirli bir uzaklığa yerleştirilen isle kaplı cam levha üzerine toplanan damlacıklar mikroskopla incelenerek ϕ dağılımı belirlenmiştir. Ayrıca elektronik ve radyografik yöntemler ve damlacıkların ataletlerinden yararlanılan çarpma ve lokal debi yöntemleri mevcuttur.

Demetin yapısını etkilemeden damlacık ϕ dağılımının hassas olarak belirlenmesi ancak optik yöntemler ile mümkün olmaktadır. Lazer anemetreleri kullanılarak damlacık ϕ ları çeşitli yöntemler ile hassas bir şekilde belirlenebilir. Bu yöntemlerden birisi de, damlacıkların kırınımın yarattığı ışık enerjisi dağılımının ölçümü ile ϕ dağılımının belirlenmesidir. Bu yöntemde bir lazer ışık huzmesi içinde hareket eden damlacığın neden olduğu kırınım bir ekran üzerine düşürülmektedir. Belli ϕ taki damlacıkların oluşturduğu kırınım açıları aynı olduğundan bu ϕ grubuna ait damlacıklardan ekran düzleminde belli bir bölgeye ışık gönderilmektedir. Böylece her bölgedeki ışık enerjisi ayrı ayrı ölçülerek demetin belli bir kesitindeki ϕ dağılımı belirlenecektir (Safgönül ve ark., 1999).

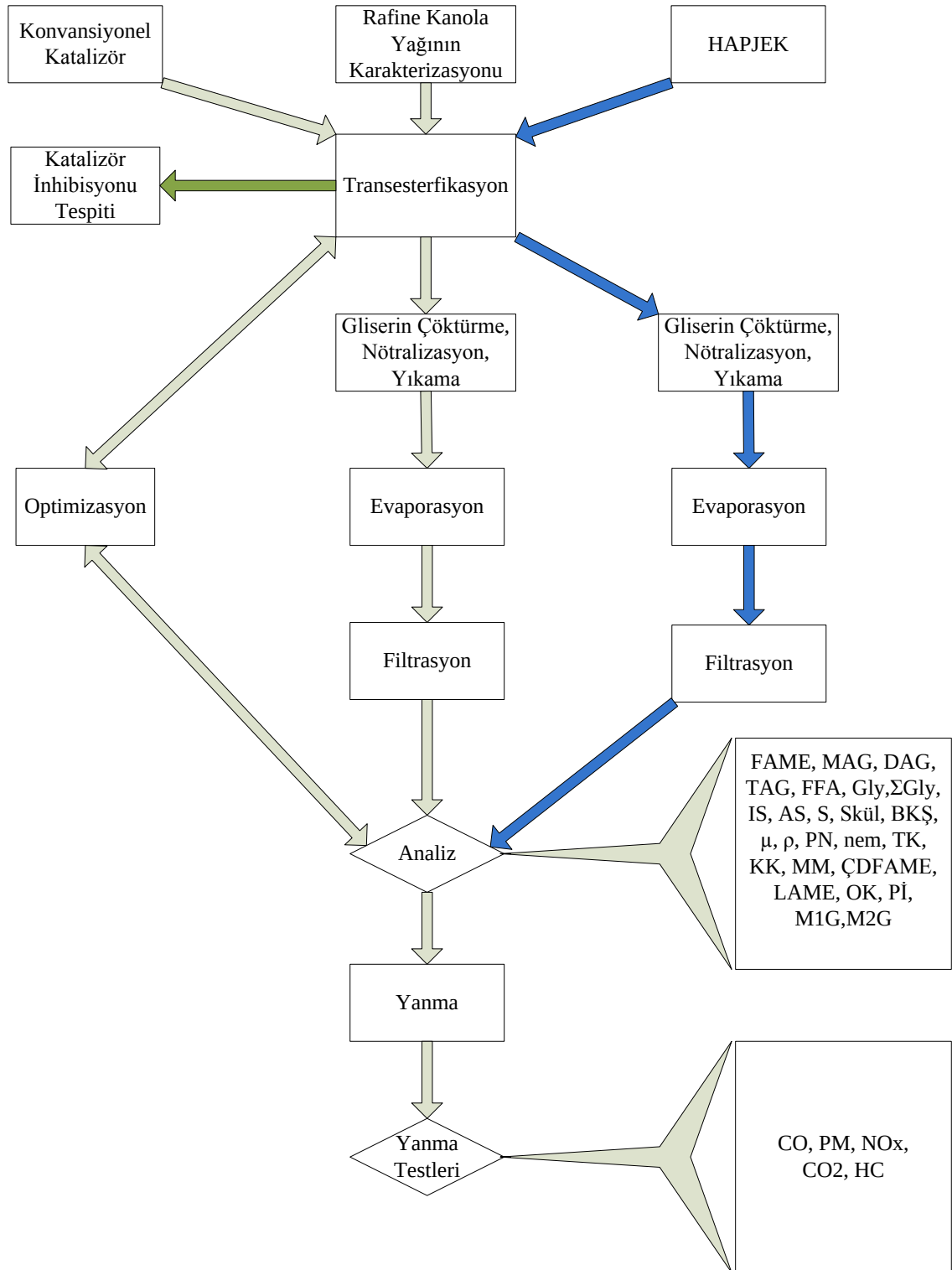
9. MATERİYAL METOT

Bu tez çalışmasında, fiziksel ve kimyasal özellikleri belirlenmiş olan rafine kanola yağının, metanol ile mevcut ve geliştirilen kimyasal katalizör varlığında alkoliz reaksiyonu en etkin metodlar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen biyodizelin, yanma performansı çalışmaları yapılmıştır.

Deneysel çalışma, aşağıda belirtilen 3 ana aşama ve alt aşamalarda yürütülmüştür.

- 1) Rafine yağın karakterizasyonu,
- 2) En uygun metodla biyodizel üretimi
 - a) Transesterfikasyon-Optimizasyon
 - i) Belirlenen kimyasal katalizör varlığında yağ-metanol alkoliz reaksiyonu için en uygun koşulların belirlenmesi,
 - ii) Belirlenen kimyasal katalizör varlığında yağ-metanol alkoliz reaksiyonu için en uygun koşulların belirlenmesi,
 - iii) Yağ-metanol alkoliz reaksiyonu üzerinde etkin olan katalizör miktarı, karıştırma hızı ve sıcaklık parametrelerinin Yanıt Yüzey Metodolojisi kullanılarak optimizasyonu,
 - b) Yeni Bir Biyodizel Üretim Prosesi Geliştirme
 - i) HAPJEK katalizörünü üretimi,
 - ii) Görsel prosesleri kullanılarak biyodizel üretimi
 - c) Gliserin Çöktürme, nötralizasyon, yıkama
 - d) Evaporasyon
 - e) Filtrasyon
- 3) Katalizör inhibisyonu
- 4) Üretilen biyodizelin motor testleri

Tez çalışmalarında yapılan çalışmalar bir blok şema halinde Şekil 9.1’de sunulmuştur.



Şekil 9.1. Tezde yapılan çalışmaların blok şeması

9.1. Kullanılan Yağlar ve Karakterizasyonları

Bu çalışmada kullanılan rafine kanola yağı Yonca Gıda San. Tic. A.Ş.'den temin edilmiştir.

9.1.1. Sabunlaşma Sayısı Deneyi

56 g KOH 2 L'lik balon jöjeye konur, üzerine 1L %95'lik etil alkol (Merck KGaA, Germany) eklenir. Geri soğutucu altında, su banyosunda 60 dak. kaynatılır. Çözelti sonra distile edilir ve alkol yoğunlaştırılarak, toplanır. Distile edilmiş 150 mL alkolün içinde 4,2 gr. KOH (Merck KGaA, Germany) çözülür. 4-5 g rafine kanola yağı (Yonca Gıda San.Tic.A.Ş., Manisa, Türkiye) numunesi hassas olarak 250 mL'lik bir erleninde tartılır. Üzerine pipetle 50 mL etil alkol KOH karışımı ilave edilir. Örneğe uygulanan işlemler köre de uygulanarak örnekle aynı zamanda kör analizi sürdürülür. Çözelti balona alınıp, yavaş yavaş sürekli kaynatılarak örneğin sabunlaşması sağlanır. Normal olarak bu işlem 1 saat sürer. Buhar sirkülasyonunun kondenserin tepesine yükselmemesine dikkat edilir. Erlen ve kondenser soğuduktan sonra kondenserin iç kısmı çok az miktar saf su ile yıkanır. Daha sonra erlene yaklaşık 1 mL fenolftalein indikatörü (Merck KGaA, Germany) konur ve pembe renk kaybolana kadar 0,5 N HCl çözeltisi (Merck KGaA, Germany) ile titre edilir.

Ham ve rafine kanola yağı sabunlaşma sayısı deneyleri sonuçları Çizelge 9.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 9.1. Ham ve rafine kanola yağı için sabunlaşma sayısı deneylerinin sonuçları

Yağ	Yağ Miktarı (g)	Kör Titrasyonu (mL)	Numune Titrasyonu (mL)	Fark (g)	Sabunlaşma Sayısı (mg katalizör/g yağ)
Rafine kanola yağı	4,3630	37,55	7,90	29,65	190,24
Ham kanola yağı	4,433	38,15	9,68	28,47	180,13

Rafine kanola yağının fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 9.2’de, ham kanola yağının fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 9.3’te gösterilmiştir.

Çizelge 9.2. Rafine kanola yağının fiziksel ve kimyasal özellikleri

Özellikler	Değer
Asit değeri (mg KOH/g)	0.2
Sabunlaşma değeri (mg KOH/g)	190,24
Teorik iyot değeri	104 g I/ 100 g yağ
Yağ asidi bileşimi (% Ağırlık)	
C _{12:0}	2.33
C _{14:0}	3.04
C _{15:0}	3.60
C _{16:0}	4.39
C _{18:0}	6.96
C _{18:1}	7.93
C _{18:2}	8.38
C _{20:0}	9.68
C _{18:3}	9.87
C _{22:0}	17.21
C _{22:1}	17.68
C _{24:1}	22.91
Yağın ortalama molekül ağırlığı (kg/kmol)	882,76
Yağın Yoğunluğu (g/ml)	0,9213
Fosfor (mg/kg)	1

Çizelge 9.3. Ham kanola yağının fiziksel ve kimyasal özellikleri

Özellikler	Değer
Asit değeri (mg KOH/g)	3,14
Sabunlaşma değeri (mg KOH/g)	180,13
Teorik iyot değeri	109 g I/ 100 g
Yağın ortalama molekül ağırlığı (kg/kmol)	880,78
Yağın Yoğunluğu (g/ml)	0,9199
Fosfor (mg/kg)	122

9.2. En Uygun Metotla Biyodizel Üretimi

EKÖK direktifi göz önüne alınarak, minimum enerji tüketimi, minimum atık oluşumu ve çevre dostu teknoloji oluşturmak amacıyla aşağıdaki çalışmalar yapılmıştır.

9.2.1. Transesterifikasyon-Optimizasyon

9.2.1.1. Materyal

Bu çalışmada kullanılan rafine kanola yağı Yonca Gıda San. Tic. A.Ş.'den temin edilmiştir. Katalizör olarak kullanılan NaOCH_3 (BASF The Chemical Company, Hannover, Germany) ürünü olup analitik saflıktadır. Nötralizasyon asidi olarak analitik saflıkta %98'lik sülfürik asit (Merck KGaA, Germany) kullanılmıştır. Kısa zincirli alkol olarak analitik saflıkta CH_3OH (Merck KGaA, Germany) ile transesterifikasyon ve optimizasyon çalışmaları yapılmıştır.

Transesterifikasyonda kullanılan, reaktör ve metanol buharlaştırma ve filtrasyon sistemi;

- Reaktör
- Rotary evaporatör
- Filtre

9.2.1.2. Transesterifikasyon Şartları

Reaksiyonlarda, CH_3OH /Yağ oranı (96,5 ml CH_3OH /380 ml Yağ, 76,360g CH_3OH /350,094g Yağ, 6 mol CH_3OH /1 mol Yağ) ve reaksiyon süresi (90 dak.) sabit tutulmuştur.

380 ml özellikleri Çizelge 9.2’de belirtilmiş olan rafine kanola yağı Çizelge 10.5’deki deney deseni göz önüne alınarak, gereken sıcaklığa kadar Şekil 9.3 ve 9.4’te gösterilmiş olan reaktörde ısıtılır. Motor deviri Çizelge 10.5’deki deney deseni göz önüne alınarak gereken devire ayarlanır. Ardından 96,5 ml metanolde Çizelge 10.5’deki deney deseni göz önüne alınarak gereken katalizör miktarı (%g NaOCH_3 /g Yağ) çözülerek, yağa ilave edilir. Reaksiyon 90 dakika sürdürülür sonrasında karıştırma işlemi durdurulur.

Bu şartlar altında reaksiyon sonunda yaklaşık 1 ml’lik örnekler alınır. Alınan numuneler, transesterifikasyon reaksiyonunu durdurmak ve kromatografik analize hazırlamak için Mittelbach ve Trathnigg tarafından tarif edilen prosedüre göre işlem tabi tutulmuştur (Mittelbach et al., 1990). Bu prosedüre göre 0,5 ml HCl çözeltisi numune ile karıştırılmış ve santrifüj edilmiştir. Ardından 1 ml diklormetan ile ekstrakte edilen organik faz alınarak susuz Na_2SO_4 kullanılarak kurutulur. Daha sonra numunelerin bileşimleri gaz kromatograf cihazları (ester içeriği analizi için Agilent 6890N, FID dedektörlü, Split-Splitlex Enjektörlü, Wax kolonlu gaz kromatogram, mono-di-TAG ve gliserol analizi için Agilent 6890N, FID dedektörlü, Coolon-coloumn enjektörlü, DB5TH kolonlu) kullanılmıştır. Ester içeriği analizi EN 14103 analiz metodu ile mono-di-tıraçil gliserol ve gliserol analizi EN 14105 analiz metodu ile yapılmıştır. Bu koşullar altında çalışılarak reaksiyon ürünlerinin yağ asidi metil esterleri (YAME), triaçilgliserol (TAG), diaçilgliserol (DAG), monoaçilgliserol (MAG) ve serbest yağ asidi (FFA) miktarları ağırlık yüzdesi olarak belirlenmiştir.

Yağ asidi metil esterleri içeriği Eşitlik 9.1'deki gibi hesaplanır.

$$\% \text{ YAME içeriği} = \frac{\text{YAME miktarı (g)}}{\text{Ürün miktarı (g)}} \times 100 \quad (9.1)$$

$$\% \text{ TAG içeriği} = \frac{\text{TAG miktarı (g)}}{\text{Ürün miktarı (g)}} \times 100 \quad (9.2)$$

$$\% \text{ DAG içeriği} = \frac{\text{DAG miktarı (g)}}{\text{Ürün miktarı (g)}} \times 100 \quad (9.3)$$

$$\% \text{ MAG içeriği} = \frac{\text{MAG miktarı (g)}}{\text{Ürün miktarı (g)}} \times 100 \quad (9.4)$$

Yanıt Yüzey Metodolojisi basamakları aşağıdaki şekilde uygulanmıştır.

- Ölçülmek istenen yanıt üzerine en fazla etki ettiği düşünülen değişkenler yani faktörlerin belirlenmesi,
- Bu değişkenlerin ölçülecekleri değer aralıkları yapılan ön denemeler yapılması. Bu basamakta yapılan deneyler “Değer Aralıklarının Ön Denemelerle Belirlenmesi” alt başlığı altında incelenmiştir.
- Ön denemeler sonucunda elde edilen değerlerin kodlanması ve deney deseninin oluşturulması,
- Deney deseni sınır şartlarında deneylerin yapılması,
- Denklemlerin bilgisayar destekli optimizasyon programı ile çözülmesi ve sonuçların matematiksel olarak ifade edilmesidir.

Değer Aralıklarının Ön Denemelerle Belirlenmesi

- **Katalizör Miktarındaki Değişimin Metoliz Reaksiyona Etkisi**

Bağımsız değişken olan katalizör miktarında %0,25 NaOCH₃/Yağ (%m/m), %0,5 NaOCH₃/Yağ (%m/m), %0,75 NaOCH₃/Yağ (%m/m), %1 NaOCH₃/Yağ (%m/m), %1,5 NaOCH₃/Yağ (%m/m) değişime karşı

metanol/yağ mol oranı 6:1’de, sıcaklık 55 °C’de, reaksiyon süresi 90 dakikada ve karıştırma hızı 600 rpm’de sabit tutulmuştur.

- **Karıştırma Hızındaki Değişimin Metoliz Reaksiyonuna Etkisi**

Bağımsız değişken olan karıştırma hızındaki 150, 300, 450, 600 ve 750 rpm değişime karşı metanol/yağ mol oranı 6:1’de, reaksiyon süresi 90 dakika da, sıcaklık 55 °C’de ve katalizör miktarı %1’de NaOCH₃/Yağ (%m/m) sabit tutulmuştur.

- **Sıcaklık Değişiminin Metoliz Reaksiyonuna Etkisi**

Yapılan ön denemeler 35°C, 45°C, 50°C, 55°C, 60°C ve 65°C sıcaklık şartlarında yapılmıştır. Katalizör miktarı %1’de NaOCH₃/Yağ (%m/m) oranında, karıştırma hızı 600 rpm’de, reaksiyon süresi 90 dakika da ve metanol/yağ mol oranı 6:1 oranında sabit tutulmuştur.

9.2.1.3. Deneysel Tasarım

Rafine kanola yağının metil alkol ile katalizör olarak CH₃ONa’in varlığında alkoliz reaksiyonu üzerinde üç bağımsız değişken (faktör), katalizör/yağ ağırlık oranı, karıştırma hızı ve sıcaklığın etkisinin incelenmesi ve optimum koşulların belirlenmesi amacıyla deneysel tasarımdan yararlanılmış, bu amaçla Yanıt Yüzey Metodolojisi kullanılmıştır. Bağımsız değişkenler için değer aralığı belirlemek amacıyla daha önce yapılan deneylerin sonuçları da kullanılarak bir dizi ön deneme yapılmıştır. **Deneylerde genellikle 90 dakikadan sonra ürün içerisindeki metil ester miktarı birbirine oldukça yakındır. Bu yüzden deneysel tasarımda reaksiyon süresi 90 dakika olarak seçilmiştir.**

9.2.1.4. Optimizasyon

İstatistiksel analizlerde STATISTICA 8.0 (StatSoft, Inc.) paket programlarından yararlanılarak bağımsız değişkenlere karşılık bağımlı değişkenler

yani yanıtlar için “Varyans Analizi” yapılmıştır. 3 değişken, 3 seviye yüzey merkezci deney tasarımında elde edilen yanıtların değerlendirilmesinde aşağıda verilen 2. dereceden polinom eşitliği kullanılmıştır (Eşitlik 9.5).

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^3 \beta_i x_i + \sum_{i=1}^3 \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{j=i+1}^3 \sum_{i=1}^3 \beta_{ij} x_i x_j \quad (9.5)$$

Bu denklemde; β_0 , ortalama etki, β_i , β_{ii} , β_{ij} ise sırasıyla değişkenlerin lineer, kuadratik ve etkileşimleri için belirlenen katsayılarıdır. x_i ve x_j bağımsız değişkenlerdir (T, k ve r). Bağımsız değişkenlerle bağımlı değişkenler arasındaki ilişkiye bağlı olarak lineer ve kuadratik modellerde etkilerinin tahminleri ve katsayıları alınmıştır.

Bağımlı değişken veya yanıt olarak yağ asidi metil ester içeriği (YAME) yağ asidi metil esterleri (YAME), triaçilgliserol (TAG), diaçilgliserol (DAG), monoaçilgliserol (MAG) alınmıştır. Bu yanıtlara karşılık 3 adet ikinci derece polinomal denklem elde edilmiştir. Elde edilen bu denklemler standartlarda karşılık gelen değerlere eşitlenip, çözülmüş ve tek bir denklemde toplanmıştır.

9.2.2. Biyodizelin Susuz Nötralizasyonu ve Susuz Yıkama

9.2.2.1. Flokülasyon Prosesi Uygulayarak Biyodizelin Saflaştırılması

Bu çalışmada analitik saflıkta polietilen glikol 200 (Polyscience Inc, Eppelheim, Germany) kullanılmıştır.

Deneyler kısa zincirli alkol olarak metanolün kullanıldığı, yağ özelliklerinin Çizelge 9.2.’de tanımlanmış rafine kanola yağı ile Bölüm 9.2.2.5 elde edilen optimum deney şartlarında yapılan reaksiyon 90 dakikalık süre sonunda sürenin etkisini gözlemlemek için 150 dakika daha sürdürülmüştür. Reaksiyon tamamlandıktan sonra reaksiyon ortamında karıştırma işlemi devam ederken, 10µL PEG 300 ilave edilip, karıştırma işlemi 1 dakika daha devam ettirilip ardından durdurulmuştur. Gliserin çöktürme işlemi 10 dakikada tamamlanmıştır. Bu işlem

basamağından sonra gliserol fazı reaktörün tabanından alınmaktadır. Üstteki faz YAME fazı olup, metanol evaporasyonu için döner evaporatöre aktarılır.

9.2.2.2. Metanol Evaporasyonu

80°C, 600 mbar vakum altında 1 saat süreyle metanol evaporasyonu gerçekleştirilir. Metil esterinde bulunan jel faz santrifüj edilerek ayrıldı.

Döner evaporatörde devir hızı 150 devir/dak, sıcaklık ise 80 °C'ye sabitlenmiştir. Döner evaporatörde vakum değeri ise 600 mbar'dır. 80°C, 600 mbar vakum altında 1 saat süreyle metanol evaporasyonu gerçekleştirilir. Negatif basınç TÜBİTAK MAM merkezi vakum hattından sağlanmıştır. Buharlaşan CH₃OH'ün yoğunlaştırılması evaporatörde bulunan ısı değiştirici ile yapılmaktadır. Isı değiştirici soğutma suyu, şebeke suyu (yaklaşık yaz ortalaması 20 °C) ile sağlanmaktadır.

9.2.2.3. Filtrasyon

Metanol YAME'den döner evaporatörle uzaklaştırıldıktan sonra YAME fazında oluşan safsızlık (PEG 300 + Gly + MAG + DAG + TAG) filtrasyonla bertaraf edilmektedir. Filtrasyon işlemi adi filtre kağıdı ve bir huni kullanılarak oldukça kolay bir şekilde sağlanmaktadır.

9.2.3. Yeni Bir Biyodizel Üretim Prosesi Geliştirme

Tez çalışmasında transesterifikasyon süresinin uzun olması, yağdaki su içeriğinin sabunlaşma reaksiyonuna neden olması, araştırmaları yeni bir proses ve katalizör arayışına yönlendirmiştir.

9.2.3.1. Homojen Alkali Polimerik Jel Katalizör Üretimi

Bu yönlenme neticesinde; reaktör konfigürasyonunda herhangi bir değişiklik olmadan, yağ asidi alkil esterlerinin üretimindeki transesterifikasyon basamağının kısa sürede gerçekleşmesini (yaklaşık 30 dk.) ve gliserol çöktürme basamağının

oldukça kısa sürede (yaklaşık 10 dk.) gerçekleşmesini sağlayan, sodyum metoksit katalizörü varlığında gerçekleştirilen transesterifikasyon sürecinde oluşan sabunlaşmayı çok daha düşük düzeylere indiren (130 mg NaOH/ g kanola yağı) yeni bir homojen katalizör (Homojen alkali polimerik jel katalizör (HAPJEK) kullanılmış ve bu katalizörün üretimi yapılmıştır. Ayrıca HAPJEK sayesinde, klasik yöntemlerde yağ asidi alkil esterlerinin üretiminde transesterifikasyon sonucunda ürünün saf eldesi için gerekli olan nötralizasyon ve yıkama proseslerine gerek duyulmamaktadır. HAPJEK vasıtasıyla herhangi bir rafinasyon işlemine gerek kalmadan ham bitkisel veya hayvansal yağdan ve herhangi bir filtrasyon işlemine gerek kalmadan atık bitkisel veya hayvansal yağdan yağ asidi alkil esterler üretilmektedir. Bunların yanında homojen alkali polimerik jel katalizör (HAPJEK), oldukça düşük maliyetli bir üründür.

Homojen alkali polimerik jel katalizör, oldukça kolay ve basit bir teknikle üretilmektedir. Üretim prosedürü; 96,5 ml metanolle NaOH (%1g NaOH/g Yağ) ayrı veya birlikte polielektrolit jelle (PEG 300) (10 µl) karıştırılması şeklindedir.

Sabunlaşma Sayısı Deneyi

56 g KOH 2 L'lik balon jöjeye konur, üzerine 1L %95'lik etil alkol (Merck KGaA, Germany) eklenir. Geri soğutucu altında, su banyosunda 60 dak. kaynatılır. Çözelti sonra distile edilir ve alkol yoğunlaştırılarak, toplanır. Distile edilmiş 150 mL alkolün içinde 4,2 gr. KOH (Merck KGaA, Germany) çözülür. 4-5 g rafine kanola yağı (Yonca Gıda San.Tic.A.Ş., Manisa, Türkiye) numunesi hassas olarak 250 mL'lik bir erleninde tartılır. Üzerine pipetle 50 mL etil alkol KOH karışımı ilave edilir. Örneğe uygulanan işlemler köre de uygulanarak örnekle aynı zamanda kör analizi sürdürülür. Çözelti balona alınıp, yavaş yavaş sürekli kaynatılarak örneğin sabunlaşması sağlanır. Normal olarak bu işlem 1 saat sürer. Buhar sirkülasyonunun kondenserin tepesine yükselmemesine dikkat edilir. Erlen ve kondenser soğuduktan sonra kondenserin iç kısmı çok az miktar saf su ile yıkanır. Daha sonra erlene yaklaşık 1 mL fenolftalein indikatörü (Merck KGaA, Germany) konur ve pembe renk kaybolana kadar 0,5 N HCl çözeltisi (Merck KGaA, Germany) ile titre edilir.

56 g KOH 2 L'lik balon jojeye konur, üzerine 1L %95'lik etil alkol eklenir. Geri soğutucu altında su banyosunda 60 dakika kaynatılır. Çözelti sonra distile edilir ve alkol yoğunlaştırularak, toplanır. Distile edilmiş 150 ml alkolün içinde 3 g NaOH çözülür. 4-5 g yağ numunesi hassas olarak 250 mL'lik bir erlende tartılır. Pipetle 50 mL etil alkol NaOH karışımı ilave edilir. Örneğe uygulanan işlemler köre de uygulanarak örnekle aynı zamanda kör analizi sürdürülür. Çözelti balona alınıp, yavaş yavaş sürekli kaynatılarak örneğin sabunlaşması sağlanır. Normal olarak bu işlem 1 saat sürer. Buhar sirkülasyonunun kondenserin tepesine yükselmemesine dikkat edilir. Erlen ve kondenser soğutulduktan sonra kondenserin iç kısmı çok az miktar saf su ile yıkanır. Ardından erlene yaklaşık 1 mL fenolftalein indikatörü konur ve pembe renk kaybolana kadar 0,5 N HCl ile titre edilir.

56 g KOH 2 L'lik balon jojeye konur, üzerine 1L %95'lik etil alkol eklenir. Geri soğutucu altında su banyosunda 60 dakika kaynatılır. Çözelti sonra distile edilir ve alkol yoğunlaştırularak, toplanır. Distile edilmiş 150 mL alkolün içinde 4,05 g NaOCH₃ (BASF The Chemical Company, Hannover, Germany) çözündürülür. 4-5 g yağ numunesi hassas olarak 250 ml lik bir erlende tartılır. Pipetle 50 mL etil alkol NaOCH₃ karışımı ilave edilir. Örneğe uygulanan işlemler köre de uygulanarak örnekle aynı zamanda kör analizi sürdürülür. Çözelti balona alınıp, soğutucuya bağlanır, yavaş yavaş sürekli kaynatılarak, örneğin sabunlaşması sağlanır. Normal olarak bu işlem 1 saat sürer. Buhar sirkülasyonunun kondenserin tepesine yükselmemesine dikkat edilir. Erlen ve kondenser soğuduktan sonra kondenserin iç kısmı çok az miktar distile su ile yıkanır. Daha sonra erlene yaklaşık 1 mL fenolftalein indikatörü konur ve pembe renk kaybolana kadar 0,5 N HCl ile titre edilir.

56 g KOH 2 L'lik balon jojeye konur, üzerine 1L %95'lik etil alkol eklenir. Geri soğutucu altında su banyosunda 60 dakika kaynatılır. Çözelti sonra distile edilir ve alkol yoğunlaştırularak, toplanır. Distile edilmiş 150 ml alkolün içinde 3 g NaOH ve 10 µL polietilen glikol 200 (PEG 300) (Merck KGaA, Germany) (HAPJEK) çözülür. 4-5 g yağ numunesi hassas olarak 250 mL'lik bir erlende tartılır. Pipetle 50 mL etil alkol NaOH karışımı ilave edilir. Örneğe uygulanan işlemler köre de uygulanarak örnekle aynı zamanda kör analizi sürdürülür. Çözelti balona alınıp,

yavaş yavaş sürekli kaynatılarak örneğin sabunlaşması sağlanır. Normal olarak bu işlem 1 saat sürer. Buhar sirkülasyonunun kondenserin tepesine yükselmemesine dikkat edilir. Erlen ve kondenser soğutulduktan sonra kondenserin iç kısmı çok az miktar saf su ile yıkanır. Ardından erlene yaklaşık 1 mL fenolftalein indikatörü konur ve pembe renk kaybolana kadar 0,5 N HCl ile titre edilir.

9.2.3.2. Görsel Prosesi Kullanılarak Biyodizel Üretimi

380 ml özellikleri Çizelge 9.2’de verilmiş olan Çizelge 9.2’de belirtilmiş olan rafine kanola yağı 55 °C’ye kadar Şekil 9.3. ve 9.4’te gösterilmiş olan reaktörde ısıtılır. Motor deviri 600 rpm çıkarılır. Ardından üretim prosedürü; 96,5 ml metanolle 3,5 g NaOH (%1g NaOH/g Yağ) birlikte polielektrolit jelle (PEG 300) (10 µl) karıştırılması şeklinde olan HAPJEK, yağa ilave edilir. 30 dakika sonrasında karıştırma işlemi durdurulur. 10 dakika beklenildikten sonra çöken gliserol fazı (koyu kahverengi faz) reaktör tabanından alınır. Döner evaporatörde 150 devir/dak devir hızında, 80 °C sıcaklıkta, 600 mbar vakum altında biyodizel fazı metanol evaporasyonuna tabi tutulur. Buharlaşan CH₃OH’ün yoğunlaştırılması evaporatörde bulunan ısı değiştirici ile yapılır. Isı değiştirici soğutma suyu, şebeke suyu (yaklaşık yaz ortalaması 20 °C) ile sağlanmaktadır. 1 saatlik evaporasyon süresinin ardından biyodizel, kaba filtre kağıdı kullanılarak filtrasyon işlemine tabi tutulur. Elde edilen biyodizelin analizi Çizelge 10.28’de verilmiştir.

380 ml özellikleri Çizelge 9.3’te verilmiş olan ham kanola yağı 55 °C’ye kadar Şekil 9.3. ve 9.4’te gösterilmiş olan reaktörde ısıtılır. Motor deviri 600 rpm çıkarılır. Ardından üretim prosedürü; 96,5 ml metanolle 3,5 g NaOH (%1g NaOH/g Yağ) birlikte polielektrolit jelle (PEG 300) (10 µl) karıştırılması şeklinde olan HAPJEK, yağa ilave edilir. 30 dakika sonrasında karıştırma işlemi durdurulur. 10 dakika beklenildikten sonra çöken gliserolfazı (koyu kahverengi faz) reaktör tabanından alınır. Döner evaporatörde 150 devir/dak devir hızında, 80 °C sıcaklıkta, 600 mbar vakum altında biyodizel fazı metanol evaporasyonuna tabi tutulur. Buharlaşan CH₃OH’ün yoğunlaştırılması evaporatörde bulunan ısı değiştirici ile yapılır. Isı değiştirici soğutma suyu, şebeke suyu (yaklaşık yaz ortalaması 20 °C) ile sağlanmaktadır. 1 saatlik evaporasyon süresinin ardından biyodizel, kaba filtre kağıdı

kullanılarak filtrasyon işlemine tabi tutulur. Elde edilen biyodizelin analizi Çizelge 10.29’da verilmiştir.

9.3. Katalizör İnhibisyonu

Bu çalışmada, transesterifikasyonda gliserinin oluşumu esnasında gerçekleşen yan bir reaksiyon ürünü olan mono, di, tri-sodyum gliserit oluşumu belirlenmiştir.

DeneySEL çalışma aşağıda belirtilen üç aşamada yürütülmüştür.

- 1) Mono, di, tri-sodyum gliserit oluşum reaksiyonunun belirlenmesi,
- 2) Belirlenen kimyasal reaksiyonunun doğruluğunun ispatlanması,
- 3) Elde edilen sodyum gliserit değerlendirilmesidir.

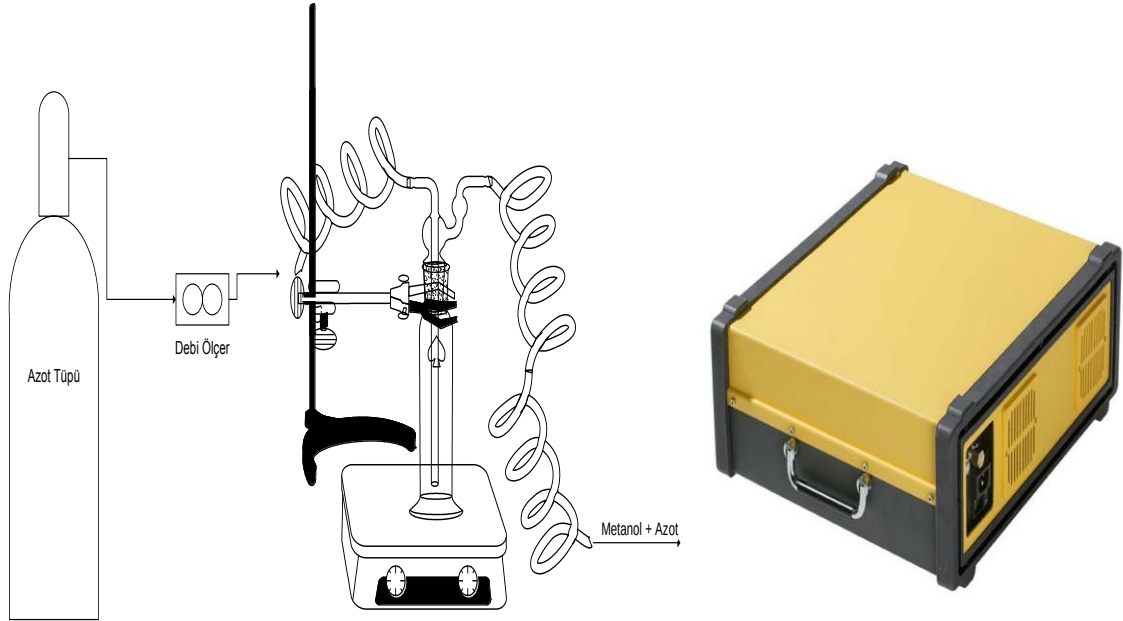
9.3.1. Önerilen Mono, Di, Tri-Sodyum Gliserit Oluşum Reaksiyonu

Bu çalışmada analitik saflıkta gliserol (Merck KGaA, Germany), analitik saflıkta CH_3OH (BASF, Hannover, Germany) ve yüksek saflıkta azot gazı (HABAŞ Sınai ve Tıbbi Gazlar Endüstrisi A.Ş., İstanbul, Türkiye) kullanılmıştır.

9.3.2. İyon Değişim Reaksiyonu Şartları

Sodyum metoksite gliserolle nötralizasyon reaksiyonunda, sodyum gliserit oluşumu Boru Cam ürünü olan gaz yıkama şişesinde gerçekleşmiştir. Reaksiyonun ısı kontrolü, (Heidolph Laborota 4000-efficient, Cole Palmer Instrument Company, USA) su banyosuyla yapılmıştır. Sistemin gaz ısı kontrolü Testo 925 (Omni Instruments, USA) dijital termometre ile basınç kontrolü Digital/Analogue Vacuum Gauge DVR 2 (Vacuumbrand GmbH & Co. KG, Germany) dijital manometre ile sağlanmıştır. Sistemin akış kontrolü ise debimetre (Cole Parmer Instrument Company, USA) ile sağlanmıştır. Reaksiyon sonucu ürün olan metanolün ise kalitatif ve kantitatif analizi Gasmet™ Technologies ürünü olan GASMET 4000 marka

portatif gaz FTIR'ı ile, kalitatif analizi GS-MS ile yapılmıştır. Deney düzeneği Şekil 9.2'de gösterilmiştir.



Şekil 9.2. Sodyum metoksitin gliserolle nötralizasyon reaksiyonunda, sodyum gliserit oluşumu için deney düzeneği

Sodyum metoksitin gliserolle nötralizasyon reaksiyonunda, 100 mL'lik bir behere 9,6 g gliserol, 13,75 g sodyum metoksit ilave edilmiş ve sodyum metoksit çözünene kadar yaklaşık 1 saat boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma tamamlandıktan sonra bu çözelti bir gaz yıkama şişesine aktarılmış ve çözelti Şekil 9.2'de görüldüğü gibi 10 ml/dak azot ile yıkamaya tabi tutulmuştur. Gaz yıkama şişesinden çıkan azot gazı doğrudan portatif FTIR cihazına bağlanmış ve 240 dakika boyunca analiz edilmiştir. Bu analiz işlemi ayrıca GC-MS cihazı ile de doğrulanmıştır.

9.4. Elde Edilen Biyodizelin Motor Testleri

B100, B20 ve B5 karışımlarının, araç testleri için CH_3ONa katalizörlüğünde optimum şartlarda ve HAPJEK katalizör kullanılarak biyodizel üretimi gerçekleştirilmiştir.

Biyodizelin araç performansına ve emisyonlarına etkilerinin belirlenmesi amacıyla BURSA TOFAŞ Türk Otomobil A.Ş.'de şasi dinamometrede araç performans ve emisyon testleri gerçekleştirilmiştir.

Araç testleri için **FIAT DOBLO 1.9 JTD PANAROMA 105 HP** tipi araç kullanılmıştır.

Araç testleri için kullanılan biyodizel Enerji Enstitüsünde kurulmuş olan Biyodizel laboratuvarında üretilmiştir. Testlerde kullanılan yakıtlar;

- Motorin No.2, yoğunluğu 0,8449 g/ml, kükürt %0,5 (%m/m), setan sayısı 54,5, parlama noktası 86,
- B5 (%5 Biyodizel, %95 Motorin), yoğunluğu 0,8477 g/ml,
- B20 (%20 Biyodizel, %80 Motorin), yoğunluğu 0,8530 g/ml,
- B100 (%100 Biyodizel), yoğunluğu 0,8826 g/ml'dir.

Araçta güç, ivmelenme, yakıt sarfıyatı ve emisyon değerlerinin belirlenebilmesi için 4 farklı yakıt numunesi için aşağıda belirtilen testler gerçekleştirilmiştir. Testler tüm yakıtlar ile aynı şartlarda, aynı araçta tekrarlanarak, birbirleri ile kıyaslanabilir sonuçlar elde edilmiştir.

Güç Testi: 4. viteste gaz keleşeğı tam açık durumda iken, aracın ulaşabildiğı maksimum hızdan motorun yaklaşık relanti devrine yakın bir devire düştüğü hız aralığına kadar oluşan tekerlek gücü (kW) ve tekerlek kuvveti (N) ölçülmüştür.

İvmelenme Testi: 4. viteste gaz keleşeğı tam açık durumda iken alt hızdan üst hıza ulaşma zamanı (sn) ölçülmüştür. Test hızları, 40–100, 60–100, 80–120 km/saat'tir.

Sıcak Yakıt Sarfıyat Testleri: Araç motoru çalışma sıcaklığında iken, 90, 120 km/sa sabit hızda kullanılarak yakıt sarfıyat değerleri (lt/100 km) tesbit edilmiştir.

Emisyon Testi: 70/220 EEC - 98/69 EC – 80/1268 EEC-1999/100 EC standardına göre ölçülmüştür. CO₂, HC, CO, NO_x ve PM emisyon değerlerine (g/km) bakılmıştır.

Yakıt Sarfıyatı Testi: Emisyon değerlerine göre yakıt sarfıyatı (lt/km) ölçülmüştür.

9.5. Ekipman, Enstrümantasyon, İşletim ve Analiz Prosedürü

Aşağıda belirtilen tüm analizler için DAR/DAP'dan (Deutscher Akkreditierungs Rat, Almanya) ISO/IEC 17025:2005 standardına göre uluslararası akreditasyon belgesi alınmıştır.

Transesterifikasyon sonrası kullanılan, biyodizelin kalite kontrolünde kullanılan analiz cihazları;

- Gaz kromatografi cihazları (YAME, MAG, DAG, TAG, Gli, TG)
- Otomatik Titratörler (İyot sayısı, asit sayısı)
- İyon kromatografi cihazı (P, Ca, Mg tayini)
- Oksidasyon kararlılığı cihazı
- Parlama Noktası cihazı
- Alevli Absorpsiyon Spektrometresi (Na, K)
- Setan sayısı ölçüm cihazı
- Karbon kalıntısı ölçüm cihazı
- Su tayin cihazı
- Viskozimetre
- Yoğunluk ölçer

Biyodizelin yanma testlerinde kullanılan analiz ve örnekleme cihazları;

- Yanma gazları (CO, CO₂, NO_x) ölçüm cihazı
- Toplam hidrokarbon (HC) ölçüm cihazı

- Partikül madde (PM) ölçüm cihazı

9.5.1. Transesterifikasyonda Kullanılan Sistemler

9.5.1.1. Kesikli Reaktör Düzenegi

Transesterifikasyon ve optimizasyon çalışmalarının yapıldığı reaktör konfigürasyonun resmi Şekil 8.2’de, şekli ise Şekil 8.3’te gösterilmiştir. Reaktör (Gebr. Rettberg GmbH, Göttingen, Germany), ceketli, 500 mL hacime sahip olup, cam malzemeden imal edilmiştir. Karıştırma işlemi, devir kontrollü motor (Yellowline OST Basic, Dublin Ireland) ve dört kanatlı pedal tipi karıştırıcı ile yapılmaktadır. İstenen reaksiyon hızında ve ulaşılması gereken verime ulaşmak için reaktörde karıştırma yapmak zorunlu bir işlemdir.

Akışkanların karıştırma için karakteristikler (Coker, 2001) ;

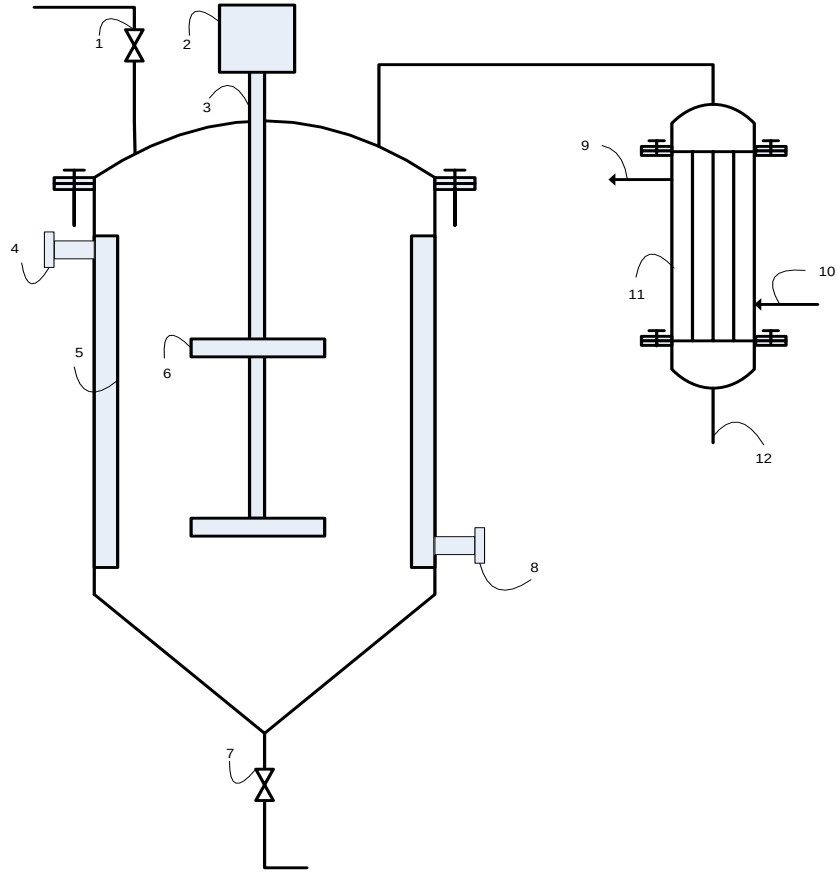
- 1) Birbirine karışan veya karışmayan iki sıvının karıştırılması,
- 2) Katıların sıvılarda çözülmesi,
- 3) Sıvılarda, gazların mikrokabarcık olarak dağılması (Örneğin, aktif çamur ve mikro organizma fermentasyonu için gerekli olan su ortamında oksijenin dağılması),
- 4) Akışkan ile ceket arasındaki ısı transferinin artırılması,
- 5) Sıvılarda katıların süspansiyonu,
- 6) Çözünmeyen bir sıvının diğer bir sıvı içinde dağıtılmasıdır (Örneğin bazı heterojen reaksiyonlar veya sıvı-sıvı ekstraksiyonlar).

Biyodizel üretiminde kullanılan reaksiyon çeşidi, transesterifikasyondur. Bu reaksiyonun uygun verimde gerçekleşmesi için karıştırma işlemi gerekmektedir. Yukarıdaki karıştırma karakteristiklerden 1, 4 ve 6, transesterifikasyon için gerekli olan karakteristiklerdir. Reaksiyon metanol (CH_3OH) (Merck KGaA, Darmstadt, Germany) ve rafine kanola yağı arasında gerçekleşmektedir. CH_3OH ’ün, yağdaki çözünürlüğü 60°C ’da yaklaşık %10 olup, oldukça düşük bir değerdedir (Ma et al., 1998). Bu nedenle reaksiyonun ile ilk basamağı kütle transferi kontrollüdür. Bu

aşamada karışma karakteristiği 1 ve 6'ya uygundur. YAME sentezlenmeye başladıktan sonra ise YAME bir yüzey aktif gibi davranmanır. Bu durumda ise karışım sistemini iki fazdan (Yağ/ CH_3OH) tek faza (Yağ+YAME+ CH_3OH) geçer. Ayrıca reaksiyonun istenen hızda, verimde ve sürede gerçekleşmesi için belirli bir sıcaklıkta gerçekleşmesi gerekmektedir. Bunun için reaktör ceketinden karışma belirli bir hızda ısı transferi yapılmalıdır (Karıştırma karakteristiği 4).



Şekil 9.3. Biyodizel üretiminde kullanılan reaktörün resmi



Şekil 9.4. Transesterifikasyon, gliserol çöktürme, nötralizasyon ve yıkamanın yapıldığı ceketli, ısı kontrollü, 500 mL hacimli, mekanik karıştırıcılı cam reaktör ve geri soğutucu ekipman

Şekil 9.4’te gösterilen ekipmanlar,

1. Rafine kanola yağı ve metanol-katalizör çözeltisinin reaktöre şarj edildiği vana,
2. Motor (50-1900 rpm)
3. Şaft (Çap: 8 mm)
4. Isıtma suyu ceket çıkışı
5. Reaktör gövdesi
6. Karıştırıcı
7. Deşarj vanası

8. Isıtma suyu ceket girişi
9. Geri soğutucu soğutma suyu çıkışı
10. Geri soğutucu soğutma suyu girişi
11. Geri soğutucu
12. Geri soğutucu çıkışı

Çizelge 9.4’te, reaktör sistemi ve standart bir karıştırma için geometrik oranlar gösterilmiştir (Coker, 2001).

B=Kanat sayısı, 4

D= Karıştırıcı çapı, 30 mm

H=Sıvı yüksekliği, 75,6 mm

D_T =Reaktör çapı, 80 mm

E=Reaktör tabanından pervanenin yüksekliği, 30 mm

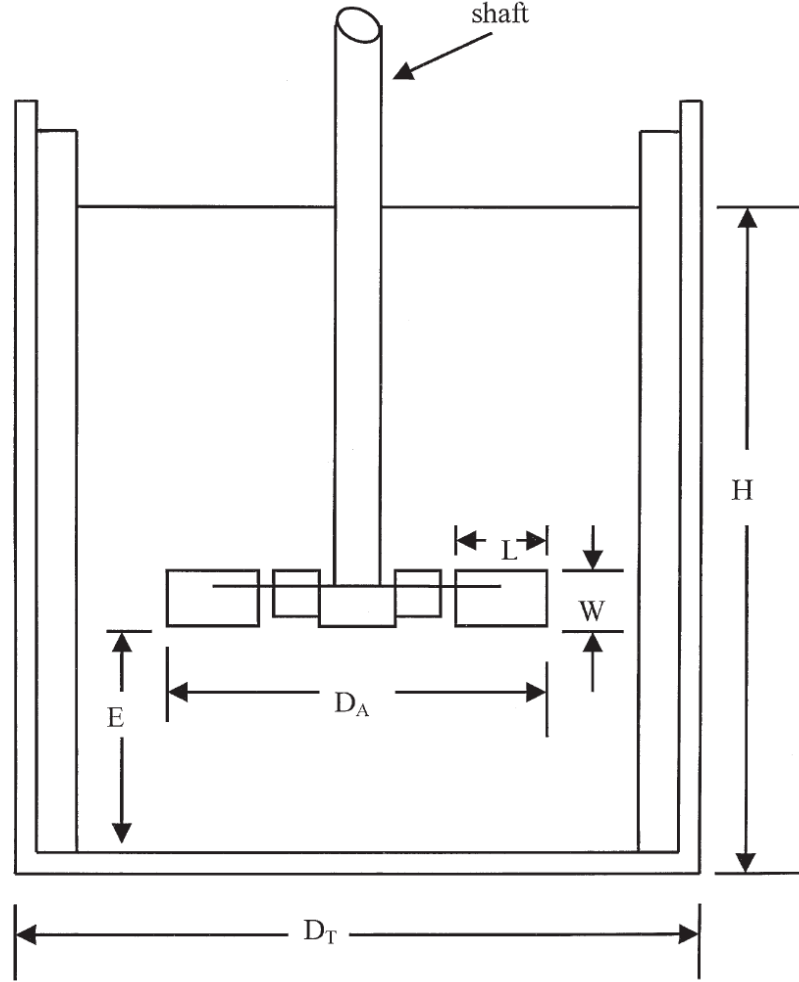
L= Karıştırıcı bıçak uzunluğu, 7,5 mm

W= Karıştırıcı bıçak genişliği, 6 mm

Çizelge 9.4. Standart bir karıştırma için reaktör elemanlarının geometrik oranları

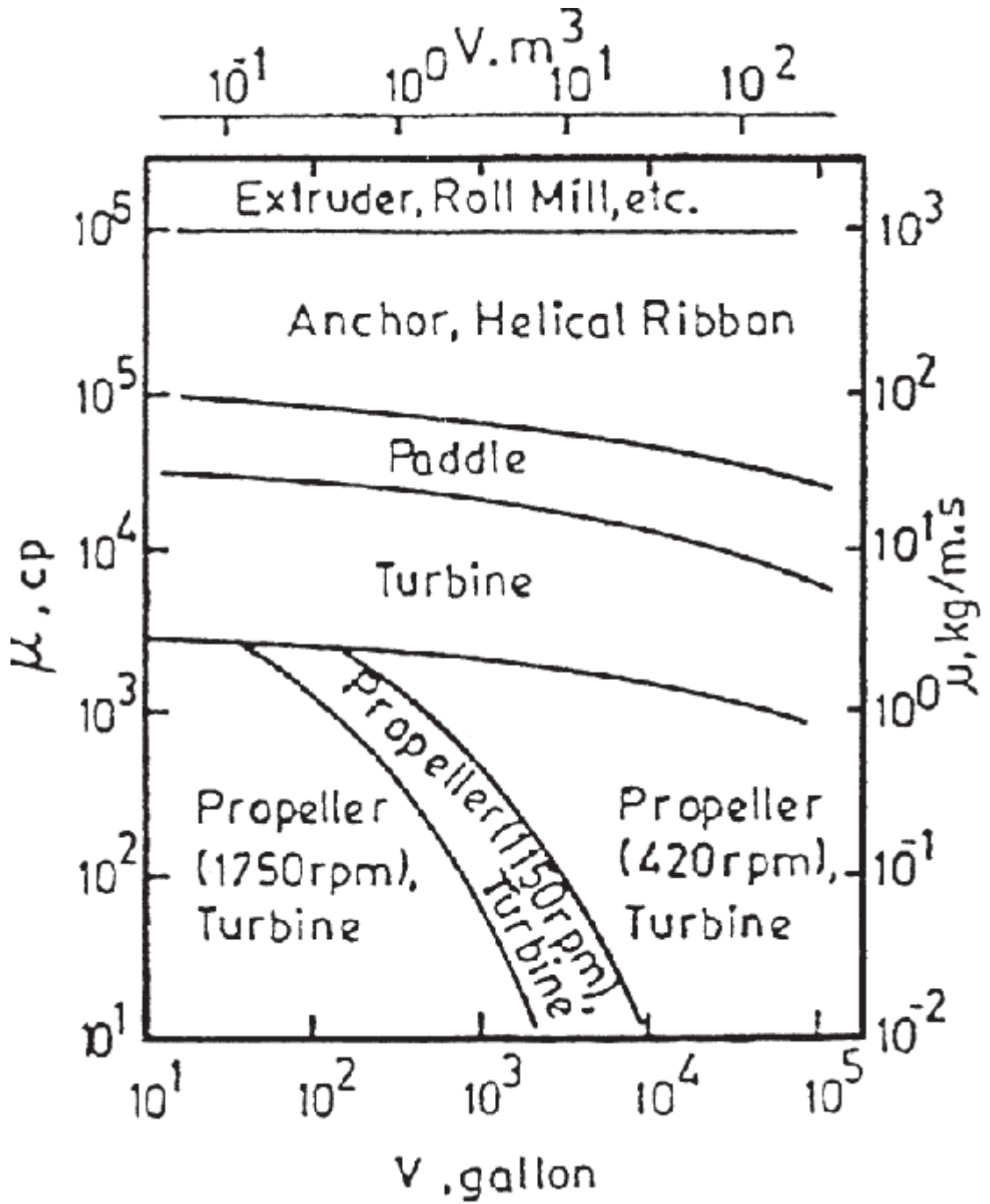
$\frac{D_A}{D_T} = \frac{1}{3}$	$\frac{H}{D_T} = 1$	$\frac{L}{D_A} = \frac{1}{4}$
$\frac{E}{D_A} = 1$	$\frac{W}{D_A} = \frac{1}{5}$	

Şekil 9.5’te transesterfikasyonda kullanılan reaktör konfigürasyonu gösterilmiştir.



Şekil 9.5. Reaktör konfigürasyonu

Karıştırıcı tipinin, pedal tipi karıştırıcı olmasına kanola yağının sahip olduğu vizkozite değeri, 57.000 cP, nedeniyle karar verilmiştir. Şekil 9.6'da akışkan vizkozitesine bağlı karıştırıcı tipleri verilmiştir (Coker, 2001).



Şekil 9.6. Akışkan vizkozitesine bağlı karıştırıcı tipleri (Coker, 2001)

Isıtma işlemi sirkülatörlü, termal kontrollü su banyosu (Julabo MC 12, JULABO Labortechnik GmbH, Germany) ile yapılmıştır (Şekil 9.3). Isıtma suyu olarak saf su kullanılmıştır. Su banyosundan sıcak suyun reaktörün ceketine transferi silikon hortumlarla yapılmıştır. Emniyet için yapılan geri soğutma işlemi, geri soğutucu (Boru Cam) ile gerçekleştirilmiştir. Geri soğutucu için soğutma suyu olarak şebeke suyu kullanılmıştır.

9.5.1.2. Metanol Evaporatörü

Transesterifikasyon, gliserol çöktürme (nötralizasyon ve yıkama işlemleri gliserol çöktürme ile aynı anda gerçekleşmekte) işleminin ardından YAME reaktörden alınıp, evaporasyona tabi tutulmaktadır. Bu işlem için döner evaporator (Heidolph Rotating Evaporator, Laborgerätebörse Handelsgesellschaft für Analysensysteme mbH, Burladingen, Germany) kullanılmıştır. Döner evaporatörde devir hızı 150 devir/dak, sıcaklık ise 80°C sabitlenmiştir. Döner evaporatörde vakum değeri ise 600 mbar'dır. Negatif basınç TÜBİTAK MAM merkezi vakum hattından sağlanmıştır. Buharlaşan CH_3OH 'ün yoğunlaştırılması evaporatörde bulunan ısı değiştirici ile yapılmaktadır. Isı değiştirici soğutma suyu, şebeke suyu (yaklaşık yaz ortalaması 20°C) ile sağlanmaktadır. Şekil 9.7'de methanol evaporasyonunda kullanılan döner evaporatör gösterilmiştir.



Şekil 9.7. Methanol evaporasyonunda kullanılan döner evaporator

9.5.1.3. Filtre

Metanol YAME'den döner evaporatörle uzaklaştırıldıktan sonra YAME fazında oluşan safsızlık (PEG 300 + Gly + MAG + DAG + TAG) filtrasyonla bertaraf edilmektedir. Filtrasyon işlemi adi filtre kağıdı ve bir huni kullanılarak

oldukça kolay bir şekilde sağlanmaktadır. Filtrasyon işlemi Şekil 9.8’de gösterilmiştir.



Şekil 9.8. Filtrasyon işlemi

9.5.2. Transesterifikasyon Sonrası, Biyodizelin Kalite Kontrolünde Kullanılan Analiz Cihazları

Transesterifikasyon sonrası, biyodizelin kalite kontrolünde, GC/FID, asit ve iyot sayısı tayin cihazı, oksidasyon kararlılığı cihazı, parlama noktası tayini cihazı, potasyum tayin cihazı, kalsiyum ve magnezyum tayin cihazı, portatif FTIR cihazı, yanma gazları ölçüm cihazı gibi analiz cihazları kullanılmıştır.

9.5.2.1. Metil Ester İçeriği için Analiz Cihazları

Biyodizeldeki YAME içeriği analizi (TS EN 14103) için Agilent 6890N (HP 6890 Series II Gas Chromatograph), FID dedektörlü, Split-Splitlex Enjektörlü, HP-INNOWax kolonlu (çapraz bağlı PEG mazemeden imal edilmiş, 30 m uzunluğunda, 0,5 μ m film kalınlığında ve 0,32 mm iç çapa sahip, helium taşıyıcı gazlı) gaz kromatogram ve 3365/IIGCCChemStation yazılım kullanılmıştır. Şekil 9.9’da biyodizeldeki YAME içeriği analizi için kullanılan gaz kromatografi cihazı gösterilmiştir.



Şekil 9.9. Gaz kromatografi cihazı

YAME içeriği analiz yönteminde (TS EN 14103), numune içinde bulunan yağ asidi metil esterleri oranı, iç standart olarak metil heptadekanoat kullanılarak gaz kromatografisi ile belirlenir.

Analiz yöntemiyle, YAME numunesinin ester içeriği %90'dan (%m/m) büyük, linolenik asit içeriği %1 (%m/m) ile %15 (%m/m) aralığında olduğu ortaya konulur. Bu yöntem C_{14} ve C_{24} aralığındaki metil esterleri içeren YAME numuneleri için uygundur.

Analizde kullanılan reaktifler;

- Heptan (Merck KGaA, Darmstadt, Germany)
- Metil heptadekanoat, en az 99% saflıkta (Merck KGaA, Darmstadt, Germany)
- Metil heptadekanoat, 10 mg/ml çözelti halindedir. Yaklaşık olarak 500 mg metil heptadekanoat 50 mL'lik balon jodede tartılır. Hacim çizgisine kadar heptan ile doldurularak 50 mL'ye tamamlanır.

Numune hazırlama;

- Yaklaşık olarak 250 mg numune 10 ml'lik şişenin içinde tartılır, daha sonra üzerine bir pipet kullanılarak 5 ml, 10 mg/ml'lik metil heptadekanoat çözeltisi eklenir. Homojenliği sağlamak için iyice çalkalanmalıdır.

Kromatografik Analiz;

- Enjeksiyon miktarı, fırın sıcaklığı, taşıyıcı gaz basıncı ve split akış hızı gibi kromatografi koşulları, lignoserik (C₂₄) ve nervonik (C_{24:1}) asitleri metil esterlerinin pikleri doğru olarak görülebilecek şekilde ayarlanmalıdır.
- İntegrasyon, metil miristat (C₁₄) pikinden C_{24:1}'deki metil ester pikine kadar en küçükler de dâhil tüm pikleri değerlendirmeye alınarak yapılır.

Ester İçeriğinin Belirlenmesi;

- Ester içeriği C, yüzde ağırlık oranı olarak ifade edilir ve aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanır:

$$C = \frac{(\sum A) - A_{EI}}{A_{EI}} \times \frac{C_{EI} \times V_{EI}}{m} \times 100\% \quad (9.5)$$

NOT 1: Bitkisel yağlarda, ilgili alanlara dayanarak yapılan hesaplamaları sonuçlarının kütle olarak %'yi gösterdiği düşünülür.

NOT 2: Eğer iki ölçümün ortalaması %100,8'den büyükse, bu sonuçlar değerlendirmeye alınmaz. Deney koşulları doğrulanmalı ve bu yöntem kullanılarak internal standardın saflığı, ticari veya hazırlanmış bir karışımın ester içeriği belirlenerek doğrulanmalıdır.

Linolenik Asit Metil Ester İçeriğinin Belirlenmesi;

- Linolenic asit ester içeriği L, yüzde ağırlık oranı olarak ifade edilir ve aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanır.

$$L = \frac{A_L}{(\sum A) - A_{EI}} \times 100\% \quad (9.6)$$

9.5.2.2. Triaçilgliserol, Diaçilgliserol, Monoaçilgliserol ve Serbest Yağ Asidi ve Gliserol İçeriği için Analiz Cihazları

Biyodizelin içindeki Triaçilgliserol (TAG), diaçilgliserol (DAG), monoaçilgliserol (MAG) ve serbest yağ asidi (FFA) ve gliserol (Gli) içeriklerinin analizleri için Agilent 6890N, FID dedektörlü, Coolon-coloumn enjektörlü, DB5TH kapiler kolonlu (10 m uzunluğunda, 0,1 µm film kalınlığında, 0,32 mm iç çapında, hidrojen taşıyıcı gazlı) gaz kromatogram kullanılmıştır.

Analiz yöntemi (TS EN 14105 – 2007), kolza tohumu, ayçiçeği ve soya yağından elde edilen yağ asidi metil esteri için uygundur. Yöntem, gliserol ve gliseritlerin piridin ve N-methyl-N-trimethylsilyltrifluoroacetamide, (MSTFA) varlığında türevlendirilmesi esasına dayanır. Kalibrasyon işleminden sonra iç standartlar yardımıyla miktar analizi yapılır. Kantitatif hesaplamalar için 1, 2, 4-bütanetriol and 1, 2, 3-trikaproilgliserol iç standart olarak kullanılmaktadır.

Kullanılan reaktifler;

- Bütün reaktifler analitik saflıkta olmalıdır.
- N-metil-N-trimetilsililtrifloroasetamide, (MSTFA) (Merck KGaA, Darmstadt, Germany)
- n-Heptan (Merck KGaA, Darmstadt, Germany)
- 1,2,4- Butantriol (İç Standard 1) (Fluka AG, Chemische Fabrik, St.Gallen, Switzerland)

- 1,2,3- Trikaproilgliserol (tricaprin) (İç standart 2) (Fluka AG, Chemische Fabrik, St.Gallen, Switzerland)
- Referans maddeler: gliserol, 1-monooleoilgliserol (monoolein), 1,3-dioleoilgliserol (diolein), 1,2,3-trioleoilgliserol (triolein) (Fluka AG, Chemische Fabrik, St.Gallen, Switzerland)
- İç standart 1 stok çözeltisi, 1mg/ml: 50 mg 1,2,4-Butantriol 50 ml’lik balon jojeye tartılır. 50 ml’ye piridin ile tamamlanır.
- İç standart 2 stok çözeltisi, 8mg/ml: 80 mg 1,2,3-Tricaproylglycerol 10 ml’lik balon jojeye tartılır. 10ml’ye piridin ile tamamlanır.
- Gliserol (Merck KGaA, Darmstadt, Germany) Stok çözeltisi, 0,5mg/ml: 50 mg gliserol 10 ml’lik balon jojeye tartılır. 10mL’ye piridin ile tamamlanır. Bu çözeltiden 1 ml alınır, 10 ml’ye piridin ile tamamlanır.
- Gliserit çözeltileri (5mg/ml): Her bir referans gliserit çözeltisinden, mono-, di- ve triolein, 50 mg 10 ml’lik balon jojeye tartılır. 10 ml’ye piridin ile tamamlanır.

Numune hazırlama;

- 10 ml’lik bir balona 100 mg numune tartılıp, 80 µl iç standart1, 100 µl iç standart2 ve 100 µl MSTFA eklenir. İyice çalkalanır. Daha sonra 8 ml heptan eklenerek seyreltilir. İyice çalkalanır. 15 dakika bekletilir.

Serbest Gliserol yüzdesinin hesaplanması;

$$G = (a_g (A_g / A_{ei1}) + b_g) \times (M_{ei1} / m) \times 100 \quad (9.7)$$

Gliserit yüzdelерinin hesaplanması;

$$M = (a_m (\Sigma A_{mi} / A_{ei2}) + b_m) \times (M_{ei2} / m) \times 100 \quad (9.8)$$

$$D = (a_d (\Sigma A_{di} / A_{ei2}) + b_d) \times (M_{ei2} / m) \times 100 \quad (9.9)$$

$$T = (a_t (\Sigma A_{ti} / A_{ei2}) + b_t) \times (M_{ei2} / m) \times 100 \quad (9.10)$$

Toplam Gliserol yüzdesinin hesaplanması;

Numunedeki toplam gliserol (serbest ve bağlı) yüzdesi (% m/m) şu ifade ile hesaplanır:

$$GT = G + 0,255M + 0,146D + 0,103T \quad (9.11)$$

Tüm sonuçlar %0,01'e en yakın şekilde yüzde (%m/m) olarak ifade edilir.

9.5.2.3. Metanol Tayini Cihazı

Biyodizelin içindeki metanol içeriği alev iyonizasyon dedektörlü (FID) gaz kromatografisi cihazı ile belirlenir. Metanol analiz yöntemi (TS EN 14110-2007) 0.01% (%m/m) - 0.5% (%m/m) metanol konsantrasyon aralığı içinde uygulanabilir. Daha düşük kaynama noktasına sahip bileşenleri içeren YAME numunelerine uygulanamaz.

Numunenin ağzı hava geçirmeyecek şekilde iyice kapatılmış küçük bir şişe içinde 80°C'ye ısıtılarak içindeki metanolün gaz fazına geçmesi esasına dayanır. Dengeye gelindiğinde, gaz fazının belli bir miktarı metanolün alev iyonizasyon dedektörü (FID) ile belirlendiği bir gaz kromatografisine enjekte edilir. Normal olarak metanol piki kromatogramdaki tek piktir.

Metanol miktarı bir dış kalibrasyona göre hesaplanır. Ayrıca, ısıtmadan önce numuneye iç standart eklenip bir iç standart kalibrasyon faktörü kullanılarak yapılan hesaplama ile de metanol miktarı bulunabilir.

Reaktifler;

Başka şekilde belirtilmedikçe sadece bilinen analitik derecede kimyasallar kullanılmalıdır.

- Metanol, bilinen saflıkta (%99.5 minimum) (Merck KGaA, Darmstadt, Germany)
- Referans YAME, %0.001 (%m/m)'den daha az metanol içeren (international laboratory proficiency sample)
- Taşıyıcı gaz, azot, helyum ve hidrojen, bilinen saflıkta (%99 minimum) (HABAŞ, Türkiye)

Metanolün belirlenmesi;

Bu yöntem genellikle; çok sayıda numune analiz edildiğinde ve headspace kullanıldığı zamanlarda tercih edilir. Her bir kalibrasyon çözeltisinden 2 ml headspace şişelerine aktarılır. Şişelerin ağzı hemen kapatılmalıdır. Şişeler headspace numune bölmelerine yerleştirilir ve tedarikçi firmanın talimatları doğrultusunda analize başlanır.

Metanol içerikleri bağımlı değişken ve pik alanlarını bağımsız değişken olarak kullanılarak lineer regresyon ile kalibrasyon fonksiyonu hesaplanır. Eğrinin eğimi, d ve y noktasının kestiği yere, kullanılarak aşağıdaki eşitlik ile regresyon fonksiyonu dönüştürülür.

$$C_m = a + b \times S_m \quad (9.12)$$

Head Space ünitesinde ön hazırlığa tabi tutulan numuneler gaz kromatografi cihazında belirlenen metotta analiz yapılır. Numunenin ağzı hava geçirmeyecek şekilde iyice kapatılmış küçük bir şişe içinde 80°C'ye ısıtılarak içindeki metanolün gaz fazına geçmesi esasına dayanır. Dengeye gelindiğinde, gaz fazının belli bir miktarı metanolün alev iyonizasyon dedektörü (FID) ile belirlendiği bir gaz kromatografına otomatik olarak enjekte edilir. Analiz yapılır.

Hesaplama;

Kalibrasyon sonunda çizilen grafikten faydalanılarak cihaz numunedeki metanol içeriğini hesaplar.

9.5.2.4. Asit ve İyot Tayini Cihazı

Yağ asidi metil ester ürünlerinde asit ve iyot değerlerinin tayininde Metrohm 794 Basic Titrino (Metrohm Ltd, Switzerland) otomatik titratörün kullanılmıştır. Titratörde manyetik karıştırıcı, yüzey aktif madde titrasyonu için titrasyon standı ve potasyum florür titrasyonu için titrasyon standı bulunmaktadır. Şekil 9.10'da asit ve iyot tayin cihazı gösterilmiştir.



Şekil 9.10. Asit ve iyot tayin cihazı

Analiz yönteminde, YAME numunesi, bir çözücü karışımında çözülür, daha sonra Wijs reaktifi eklenir. Belirli bir zaman sonunda karışıma potasyum iyodid ve su eklenir. Serbest iyot standardize edilmiş bir sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre edilir.

Kullanılan reaktifler;

- Potasyum İyodür (KI) (Merck KGaA, Darmstadt, Germany), 100 g/l su çözeltisi, iyot ve iyodat içermeyen çözücü, eşit hacimlerde sikloheksan ve glacial asetik asit karıştırılarak hazırlanır.
- Wijs reaktifi, 0.1 mol/l ICl (Merck KGaA, Darmstadt, Germany)

- Sodyum Tiyosülfat, hazır titrisol kullanılır (Merck KGaA, Darmstadt, Germany). Suda standart volumetrik çözelti, $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ (Merck KGaA, Darmstadt, Germany) = 0.1 mol/l, çözelti kullanımından en çok 7 gün önce standardize edilmiş olmalıdır. Daha eski çözeltiler kullanılmamalıdır.

NOT: Sodyum Tiyosülfat çözeltisinin standardizasyonu şu şekilde yapılır: 110°C’de sabit tartıma getirilmiş Potasyum Dikromattan ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) (Merck KGaA, Darmstadt, Germany) 0,1 mg hassasiyetle 0,16-0,22 g aralığında bir tartım alınır. 500 ml’lik bir balonda 25 ml saf suda çözülür. 5 ml konsantre HCl (sp.gr. 1,19) ve 20 ml KI çözeltisi eklenerek çalkalanır ve 5 dakika bekletilir. 5 dakika sonunda 100 ml saf su eklenerek Sodyum Tiyosülfat çözeltisi ile açık sarı bir renk elde edilene kadar titre edilir, daha sonra 1-2 ml nişasta çözeltisi eklenir ve mavi renk kaybolana kadar titrasyona devam edilir. Sodyum Tiyosülfat çözeltisinin normalitesi aşağıdaki şekilde hesaplanır.

$$N = \frac{A \times 20,39}{S} \quad (9.13)$$

- Yaklaşık 0.13-0.15 g biyodizel numunesi 0.001 g hassasiyetle tartılarak 500 ml’lik erlene alınır. Numune 20 ml çözücü içerisinde çözülür. 25 ml Wijs reaktifi eklenir cam kapak kapatıldıktan sonra dikkatlice karıştırılır ve karanlık bir yerde 1 saat bekletilir.
- Sadece 20 ml eşit hacimlerde sikloheksan ve glasiyel asetik asit içeren çözücü ve 25 ml Wijs çözeltisi kullanılarak bir şahit hazırlanır ve aynı şekilde karanlıkta 1 saat bekletilir.
- 1 saatlik reaksiyon süresinin sonunda 20 ml potasyum iyodür çözeltisi ve 150 ml saf su eklenir.
- Erlenin içine bir mıknatıs atılarak otomatik titratörün karıştırma ünitesine yerleştirilir. Otomatik titratöre bağlı olan elektrod ve çözelti damlatılan uç erlenin tabanına değmeyecek şekilde erlene yerleştirilir, karıştırıcı açılır ve titrasyon işlemi başlatılır. Dönüm noktasını cihaz kendisi belirler ve titrasyon otomatik olarak durur. Sonuçlar bilgisayar ekranından takip edilir.

- Yukarıdaki işlemler biyodizel numunesi ilave edilmemiş şahit numunesi için de uygulanır.

Otomatik titratör ile titrasyon yağıldığı zaman iyot sayısının hesaplanması için gerekli olan formül titratörde kayıtlı olduğu için bilgisayar ekranında direkt olarak sonuç okunabilir.

Hesaplama;

İyot sayısı hesabının manuel olarak yapılacağı durumlar için iyot değeri aşağıdaki eşitlikten hesaplanır.

$$\frac{12.69 \times c \times (V_1 - V_2)}{m} \quad (9.14)$$

Sonuçlar en yakın g iyot/100 g şeklinde verilir.

9.5.2.5. Oksidasyon Kararlılığı Cihazı

Oksidasyon kararlılığının tespiti için Rancimat 743 Oksidasyon Kararlılığı Tayin Cihazı (Metrohm AG, İsviçre) kullanılmıştır. Oksidasyon Kararlılığı Tayin Cihazı Şekil 9.11’de gösterilmiştir.



Şekil 9.11. Oksidasyon kararlılığı cihazı

Yağ asidi metil esteri numunesi, 110°C'deki oksidasyon kararlılığının ölçüldüğü bir yöntemdir. Belirlenmiş sıcaklığa getirilmiş numuneden temiz hava geçirilir. Oksidasyon işlemi boyunca tüm uçucu maddeler hava ile birlikte serbest kalır. Hava ile taşınan uçucu bileşenler, içinde iletkenliği ölçmek için bir elektrot bulunan ve demineralize veya destile su içeren bir kaba gelir. Elektrot ölçme ve kaydetme işlemi yapan bir cihaza bağlıdır. İletkenlik hızlı bir şekilde artmaya başladığı zaman cihaz oksidasyon periyodunun sonucunu gösterir. Artıştaki bu hızlanma, oksidasyon işlemi boyunca meydana gelen ve suda absorblanan uçucu karboksilik asitlerin ayrılmasından kaynaklanır.

Hesaplama;

Analiz bittikten sonra sonuçlar cihaz tarafından otomatik olarak hesaplanır. Sonuçlar cihaza bağlı bilgisayar ekranından okunabilir veya yazıcıdan çıktısı alınabilir. Sonuçlar “saat” cinsinden ifade edilir.

9.5.2.6. Parlama Noktası Tayini Cihazı

STANHOPE-SETA (Stanhope-Seta, London, UK) marka parlama noktası tayin cihazı ile parlama noktası (TS EN ISO 3679-2006) tespit edilmektedir.

Yağ asidi metil ester numunesi, kapağı kapatılmış bir numune kabı içerisine alınarak, yavaş ve sabit bir ısıtma hızı ile tahmin edilen parlama noktası sıcaklığına kadar ısıtılır. Belirli bir süre sonra küçük bir alev, açıklıktan numune kabı içerisine yöneltilir. Parlama noktası, deney alevinin tatbik edilmesiyle numune üzerindeki buharın tutuştuğu en düşük sıcaklıktır.

Analizde reaktif kullanılmamaktadır.

STANHOPE-SETA marka parlama noktası tayin cihazında deney sonucu cihazın göstergesinden okunur, hesaplama yapılmaz.

Deney, STANHOPE-SETA marka Parlama Noktası Tayin Cihazı Kullanım Kılavuzlarında tanımlanan şekilde yapılır.

9.5.2.7. Sodyum Tayini Cihazı

Atomik absorpsiyon spektrometresi: Bir elementin çizgi spektrumunu yayan bir ışık kaynağı (çukur-katot lamba), numuneyi buharlaştıran bir cihaz (genellikle alev), absorpsiyon çizgisini izole eden bir monokromatör veya filtre ve ayarlanabilir slit ve fotoelektrik dedektörden oluşmaktadır.

- Yanma başlığı: Sprey hücresi ve büyük damlaları uzaklaştıran yoğunlaştırma hücresine girişi vardır. Genellikle tek yarıklı bir başlığa sahiptir, hava-asetilen ve azotoksit-asetilen gaz karışımları için ayrı başlıklar kullanılır.
- Bilgisayar: Cihaz absorpsiyon sinyallerini integre edebilecek, kalibrasyon eğrilerini oluşturabilecek özel programa sahip olmalıdır.

- Lambalar: Çukur katot lambalar kullanılır ve her bir element için ayrı lamba kullanılması tavsiye edilir. Çoklu-element çukur katot lambalarda mevcuttur ancak tekli lambalara göre hassasiyetleri düşüktür.
- Basınç düşürücü vanalar: yanıcı ve yakıcı gazların basınçlarının düşürülmesi için kullanılır, her bir gaz için ayrı olmalıdır.
- Havalandırma: yanma olayı sonucu oluşan buharları ve dumanı uzaklaştırmak amacı ile başlığın 15-30 cm kadar üzerine bir menfez yerleştirilir. Bu sayede laboratuvar personeli toksik buharlardan, cihaz korozif buharlardan korunmuş olur ve alevin kararlılığı sağlanır. Hava akışını düzenlemek amacıyla da menfezden sonra bir fan gereklidir. Bu fanın ebatları cihazın üreticisi tarafından belirtilen hava akış hızını sağlayacak şekilde seçilmelidir.

Numune hazırlama;

- 2g biodizel numunesi, 50 ml'lik balon jojeyle tartılır, hacmine ksilen (Merck KGaA, Darmstadt, Germany) ile tamamlanır. Her numune için iki adet tartım alınmalıdır.

Sodyumun Belirlenmesi;

Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi Kullanım Kılavuzuna göre cihaz çalıştırılır ve analiz gerçekleştirilir.

Dalga boyu 589 nm'ye ve yarık genişliği 0,5 nm'ye ayarlanır. Farklı cihaz ayarlarında en uygun değeri elde etmek için 0,3mg/l kalibrasyon çözeltisi cihaza beslenir.

Hava-asetilen gaz karışımı, çözeltinin besleme hızı, yakma başlığının konumu değişkenleri ayarlanarak en yüksek sinyal ayarlanır. Cihazın sıfır absorbans değerinin ayarlanması amacıyla, propilen şişe içersindeki ksilen cihaza beslenir.

Tanık ve kalibrasyon çözeltileri cihaza beslenir ve her bir çözelti için üçer ölçme yapılır. Her bir çözelti için yapılan üç ölçmenin aritmetik ortalaması hesaplanır. Elde edilen değerler kullanılarak kalibrasyon grafiği çizilir.

Analiz numunesi cihaza beslenir ve analiz yapılır.

Numune ölçümlerinin kalibrasyon çözeltilerinden (0,1mg/l, 0,2mg/l, 0,3mg/l) elde edilen ölçümlerin geçtiği durumda, en yüksek sodyum muhtevası 1 mg/l olacak şekilde daha yüksek derişimde sodyum muhtevalı standartlar hazırlanır.

Hesaplama;

Numune içindeki potasyum konsantrasyonu (c) cihazdan mg/l olarak alınır. mg/kg cinsinden (C) bulabilmek için aşağıdaki formül kullanılmalıdır.

$$C = c \times \frac{V}{m} \quad (9.15)$$

Sonuçlar, mg/kg cinsinden, 0,1 mg/kg yaklaşımla verilir.

9.5.2.8. Potasyum Tayin Cihazı

Analiz (TS EN 14109- 2007) Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile yapılır.

Bitkisel yağdan alınan metil ester numunesi ksilen ve stabilizatör ile seyreltilir. Numunenin potasyum muhtevası, 766,5 nm dalga boyuna ayarlanmış alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile doğrudan tayin edilir. Kullanılacak olan kalibrasyon çözeltileri ksilen ve stabilizatör bir organometalik sodyum tuzunun çözünmesi ile hazırlanır.

Bu standart potasyum içeriği 0,5 mg/kg'a eşit ya da daha fazla olan yağ asidi esterlerinde potasyum muhtevasının tayinini atomik absorpsiyon spektrometri yöntemini kapsar.

Kullanılan reaktifler;

- Hava: Temiz ve kuru hava elde edebilmek için hava, yağ, su ve diğer yabancı bileşenleri uzaklaştırabilen bir filtreden geçirilmelidir. Bu amaç için bir kompresör veya bu işlemlerden geçirilerek tüplere doldurulmuş hava kullanılabilir.
- Ksilen (Merck KGaA, Darmstadt, Germany)
- Stabilizer: Ticari olarak mevcut (Merck KGaA, Darmstadt, Germany)
- Stabilizer çözeltisi (100g/l): 20g stabilizer 200ml'lik polipropilen balon jojeyle tartılır, hacmine ksilen ile tamamlanır. Çözelti, polipropilen şişede saklanmalıdır.
- Potasyum(Merck KGaA, Darmstadt, Germany);Yağda çözünmüş, kullanıma hazır organometlik potasyum çözeltisi.
- Potasyum çözeltisi (500 mg/l): 2,5g potasyum 25 ml'lik balon jojeyle tartılır ve hacmine ksilen ile tamamlanır. Çözelti, 1 ay süreyle kararlı kalır.
- Potasyum çözeltisi (5 mg/l): Potasyum çözeltisinden (500 mg/l) 0,50 ml alınarak 50ml'lik balon jojede ksilen ile hacmine tamamlanır. Çözelti her gün hazırlanmalıdır.
- 5 g biodizel numunesi, 50 ml'lik balon jojeyle tartılır, hacmine ksilen ile tamamlanır. Polipropilen pipet kullanılarak 5 ml 100g/l stabilizer çözeltisi eklenir. Her numune için iki adet tartım alınmalıdır.

Potasyumun belirlenmesi;

Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi Kullanım Kılavuzuna göre cihaz çalıştırılır ve analiz gerçekleştirilir.

Dalga boyu 766nm'ye ve yarık genişliği 1 nm'ye ayarlanır.

Farklı cihaz ayarlarında en uygun değeri elde etmek için 0,3mg/L kalibrasyon çözeltisi cihaza beslenir.

Hava-asetilen gaz karışımı, çözeltinin besleme hızı, yakma başlığının konumu değişkenleri ayarlanarak en yüksek sinyal ayarlanır. Cihazın sıfır absorbans değerinin ayarlanması amacıyla, propilen şişe içersindeki ksilen cihaza beslenir.

Şahit ve kalibrasyon çözeltileri cihaza beslenir ve her bir çözelti için üçer ölçme yapılır.

Her bir çözelti için yapılan üç ölçmenin aritmetik ortalaması hesaplanır. Elde edilen değerler kullanılarak kalibrasyon grafiği çizilir.

Analiz numunesi cihaza beslenir ve analiz yapılır.

Numune ölçümlerinin kalibrasyon çözeltilerinden elde edilen ölçümlerin geçtiği durumda, en yüksek sodyum muhtevası 2 mg/l olacak şekilde daha yüksek derişimde sodyum muhtevalı standartlar hazırlanır.

Hesaplama;

Numune içindeki potasyum konsantrasyonu (c) cihazdan mg/l olarak alınır. mg/kg cinsinden (C) bulabilmek için aşağıdaki formül kullanılmalıdır.

$$C = c \times \frac{V}{m} \quad (9.16)$$

Sonuçlar, mg/kg cinsinden, 0,1 mg/kg yaklaşımla verilir.

9.5.2.9. Fosfor Tayini Cihazı

PERKIN ELMER Optima DV2100 (PerkinElmer Life and Analytical Sciences, USA) marka ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry)

spektrometresi cihazında, biyodizelde fosfor (P) miktarının tayini (TS EN 14107-2007 Hayvansal ve bitkisel yağ türevleri - Yağ asidi metil esterleri (YAME) - Fosfor muhtevası tayini - İndüktif olarak eşleşmiş plazmalı (ICP) emisyon spektrometri yöntemi (TS EN 14107-2007) yapılmıştır.

Kullanılan reaktifler;

- Saflığı en az %99.5 olan Ksilen (Merck KGaA, Darmstadt, Germany)
- Fosfor Organik Standartı (Merck KGaA, Darmstadt, Germany): Conostan S-21 900 ppm'lik Multielement yağ standartı
- Stabilizer (Merck KGaA, Darmstadt, Germany)
- Base Oil 75 (Merck KGaA, Darmstadt, Germany)
- Kalite kontrol numunesi olarak Conostan S-21 10 ppm'lik Multielement yağ standartı sertifikalı referans numunesi (CRM) olarak kullanılır.
- Fosfor Stok Çözeltisi (100 mg/kg): 4.5 g 900 ppm'lik Conostan S-21 900 ppm'lik
- Multielement yağ standartı yaklaşık 0.001 hassasiyetle tartılır ve üzerine yaklaşık 0.3 g stabilizer ilave edilir. Yaklaşık 40 g ksilen ile seyreltilen çözelti homojen hale getirildikten sonra 50 ml'lik balon jojede saklanır. Stok çözeltinin konsantrasyonu tartılan kimyasal miktarlarına göre hassas olarak hesaplanır. Alınacak bu miktarlara göre fosfor stok çözeltisi yaklaşık 100 ppm'dir. Bu fosfor stok çözeltisi stabilizer kullanıldığı takdirde 1 ay boyunca saklanabilir.
- Şahit Çözelti: 100 ml'lik beher içerisine 5 g Base oil 75 tartılır, üzerine 37 g ksilen tartılır. Beher'in üzeri alüminyum folyo ile kapatılır. Karışımı homojen hale getirebilmek için magnetik karıştırıcıda yaklaşık 5 dakika karıştırılır. Karışım 50 ml'lik kapaklı polipropilen numune kaplarında saklanır.
- Kalibrasyon Standart Çözeltisi (1 ppm) : 100 ml'lik beher içerisine 5 g Base oil 75 tartılır, üzerine 100 ppm'lik fosfor standart çözeltisinden yaklaşık 0.42 g tartılır ve bu karışıma 37 g ksilen ilave edilir. Beher'in üzeri alüminyum folyo ile kapatılır. Karışımı homojen hale getirebilmek için magnetik karıştırıcıda yaklaşık 5 dakika karıştırılır. Karışım 50 ml'lik kapaklı polipropilen numune kaplarında saklanır.

- Kalibrasyon Standart Çözeltisi (5 ppm) : 100 ml'lik beher içerisine 5 g. Base oil 75 tartılır, üzerine 100 ppm'lik fosfor standart çözeltisinden yaklaşık 2.1 g tartılır ve bu karışıma 37 g ksilen ilave edilir. Beher'in üzeri alüminyum folyo ile kapatılır. Karışımı homojen hale getirebilmek için magnetik karıştırıcıda yaklaşık 5 dakika karıştırılır. Karışım 50 ml'lik kapaklı polipropilen numune kaplarında saklanır.
- Kalibrasyon Standart Çözeltisi (10 ppm) : 100 ml'lik beher içerisine 5 g Base oil 75 tartılır, üzerine 100 ppm'lik fosfor standart çözeltisinden yaklaşık 4.2 g tartılır ve bu karışıma 37 g ksilen ilave edilir. Beher'in üzeri alüminyum folyo ile kapatılır. Karışımı homojen hale getirebilmek için magnetik karıştırıcıda yaklaşık 5 dakika karıştırılır. Karışım 50 ml'lik kapaklı polipropilen numune kaplarında saklanır.

Numuneden yaklaşık 2,5 g tartılır ve yaklaşık 21,65 g (25 ml) ksilen ile karıştırılarak homojen hale getirilir. Blanck, 1ppm, 5 ppm ve 10 ppm konsantrasyonlarında hazırlanan kalibrasyon standart çözeltileri ile kalibrasyon eğrisi çizilir. Kalite kontrol numunesi olarak Conostan S-21 10 ppm'lik Multielement yağ standartı sertifikalı referans numunesi (CRM) olarak kullanılır. Kalite kontrol numunesi 1/10 oranında ksilenle seyreltilerek okutulur. Sertifikalı referans numunesi belirlenen sınırlar içinde doğru okutulmuşsa ardından bir numune için 3 okuma yapılır. Bu okumaların ortalama değeri alınır ve analiz sonuçları mg/kg olarak verilir. Biyodizelde limit fosfor miktarı en fazla 10 mg/kg olmalıdır.

Fosforun belirlenmesi;

Cihaz açıldıktan ve şartlandırıldıktan sonra fosfor analizi için belli konsantrasyonlarda günlük kalibrasyon standartları hazırlanır. Kalibrasyon eğrisi çizdirilir.

ICP-OES (Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry) Kullanım Kılavuzunda belirtildiği gibi cihaz açılır. Şartlandırılır. ICP-OES cihazının yazılım programı olan WinLab32 programının açılışı, deneyin yapılışı ve cihazın kapatılması ile ilgili tüm bilgiler detaylandırılmıştır.

Hesaplama;

Fosfor metodunda hesaplama %m/m cinsinden yapılır.

$$C = c_p \times \frac{P}{m} \quad (9.17)$$

9.5.2.10. Kalsiyum ve Magnezyum Tayin Cihazı

PERKIN ELMER Optima DV2100 marka ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry) spektrometresi cihazıyla, biyodizelde kalsiyum (Ca), magnezyum (Mg) ve sodyum (Na), potasyum (K), miktarının tayini (TS EN 14538-2007) yapılmıştır.

Kullanılan reaktifler;

- Kaynama derecesi 150°C ile 350°C arasında olan kerosen (Merck KGaA, Darmstadt, Germany)
- Element Standart Çözeltisi: Conostan S-21 900 ppm'lik Multielement yağ standardı
- Parafin Oil (Merck KGaA, Darmstadt, Germany)düşük viskoziteli olmalıdır.
- Saflığı en az %99.996 olan Argon gazı (HABAŞ, İstanbul, Türkiye)
- Kalite kontrol numunesi olarak Conostan S-21 10 ppm'lik Multielement yağ standardı sertifikalı referans numunesi (CRM) olarak kullanılır.
- Blank Çözelti: 100 ml'lik beher içerisine 15 g parafin oil tartılır, üzerine 35 g kerosen tartılır. Beher'in üzeri alüminyum folyo ile kapatılır. Karışımı homojen hale getirebilmek için magnetik karıştırıcıda yaklaşık 5 dakika karıştırılır. Karışım 50 ml'lik kapaklı polipropilen numune kaplarında saklanır.
- Kalibrasyon Standart Çözeltisi (1 ppm) : 100 ml'lik beher içerisine S-21 900 ppm'lik multielement yağ standardından yaklaşık olarak 0.055 g tartılır, üzerine 15 g parafin oil tartılır ve 35 g kerosen ilave edilir. Beherin üzeri alüminyum folyo ile kapatılır. Karışımı homojen hale getirebilmek için

magnetik karıştırıcıda yaklaşık 5 dakika karıştırılır. Karışım 50 ml'lik kapaklı polipropilen numune kaplarında saklanır.

- Kalibrasyon Standart Çözeltisi (5 ppm) : 100 ml'lik beher içerisine S-21 900 ppm'lik multielement yağ standardından yaklaşık olarak 0,27 g tartılır, üzerine 15 g parafin oil tartılır ve 35 g kerosen ilave edilir. Beher'in üzeri alüminyum folyo ile kapatılır. Karışımı homojen hale getirebilmek için magnetik karıştırıcıda yaklaşık 5 dakika karıştırılır. Karışım 50 ml'lik kapaklı polipropilen numune kaplarında saklanır.
- Kalibrasyon Standart Çözeltisi (10 ppm) : 100 ml'lik beher içerisine S-21 900 ppm'lik Multielement yağ standardından yaklaşık olarak 0,55 g tartılır, üzerine 15 g parafin oil tartılır ve 35 g kerosen ilave edilir. Beher'in üzeri alüminyum folyo ile kapatılır. Karışımı homojen hale getirebilmek için magnetik karıştırıcıda yaklaşık 5 dakika karıştırılır. Karışım 50 ml'lik kapaklı polipropilen numune kaplarında saklanır.

Numune hazırlama;

Öncelikle numunenin homojen olabilmesi için hızlıca çalkalamak gerekir. Numune PP beher içerisine yaklaşık 10 g tartılır ve 10 g kerosen ile toplam çözelti ağırlığı 20 grama tamamlanır. Çözelti karıştırılarak homojen hale getirilir. Şahit, 1 ppm, 5 ppm ve 10 ppm konsantrasyonlarında hazırlanan kalibrasyon standart çözeltileri ile kalibrasyon eğrisi çizilir. Kalite kontrol numunesi olarak Conostan S-21 10 ppm'lik multielement yağ standardı sertifikalı referans numunesi (CRM) olarak kullanılır. Kalite kontrol numunesi 1/10 oranında kerosen ile seyreltilerek okutulur. Sertifikalı referans numunesi belirlenen sınırlar içinde doğru okutulmuşsa ardından bir numune için 3 okuma yapılır. Bu okumaların ortalama değeri alınır ve analiz sonuçları sodyum ve potasyum için ortama değerlerinin toplamı olarak mg/kg birimi verilir. Biyodizelde sodyum, potasyum miktarı analizi bu metoda bağlı kalınarak kalsiyum, magnezyum analizinden ayrı olarak yapılır. Sodyum ve potasyum miktarı toplamda en fazla 5 mg/kg olmalıdır. Kalsiyum ve magnezyum miktarı toplamda en fazla 5 mg/kg olmalıdır.

Deneyin yapılışı;

ICP-OES (Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry) Kullanım Kılavuzu'nda belirtildiği gibi cihaz açılır. Şartlandırılır. Cihaz açıldıktan ve şartlandırıldıktan sonra sodyum, potasyum ve kalsiyum, magnezyum analizleri için belirlenmiş konsantrasyonlarda günlük kalibrasyon standartları hazırlanır. Kalibrasyon eğrisi çizdirilir. ICP-OES cihazının yazılım programı olan WinLab32 programının açılışı, deneyin yapılışı ve cihazın kapatılması ile ilgili tüm bilgiler detaylandırılmıştır.

Hesaplama;

Kalsiyum, magnezyum ve sodyum, potasyum miktarları ICP-OES spektrometresinin yazılım programına operatör tarafından numune tartımlarının girilmesi ile otomatik olarak hesaplatılır. Sodyum, potasyum ve kalsiyum, magnezyumun toplam değerleri ayrı ayrı her bir elementin okumalarının aritmetik ortalaması olarak verilir. Bu elementlerden birinin değeri metottaki kapsam dışına çıkmışsa (<1 mg/kg) bu değer aritmetik ortalamaya katılmaz.

9.5.2.11. Gaz Fazındaki Metanolün Analiz Cihazı

Gaz fazındaki metanolün FTIR yöntemiyle konsantrasyonunu ölçmek amacıyla kullanılan cihaz GASMET DX-4000 FT-IR Gaz Analyser (Gasmel, Finland) analiz cihazıdır.

Cihazın infrared kaynağından interferometrede değişmiş geniş bantlı ışıma oluşturulur. Interferometre, aslında infrared kaynağı tarafından yayımlanan ışımanın tersi olan bir optik Fourier transform gerçekleştirir. Değişmiş olan infrared kaynağı, örnek gazın absorbe ettiği ışığın belli dalgaboyunda örnek hücresinden geçer. Dedektör geçen infrared ışığını algılar. Sinyal A/D çevirici tarafından dijital hale getirilir. Dijital sinyal işlemcisi, elde edilen spektrum ve dijital hale gelmiş olan interferogram üzerinde bir matematiksel Fourier dönüştürücü gerçekleştirir.

İnterferogramdan spektrumu sayısal hale getirmek için Hızlı Fourier Dönüştürücü kullanılır. İletilen spektrum, örnek spektrumunun referans spektruma oranı olarak hesaplanır. Absorbans spektrumu, iletilen spektrumdan hesaplanır. GASMET'in kullandığı Calcmet yazılımı vasıtasıyla, absorbans spektrumundan örnek gazdaki bileşiklerin konsantrasyonları hesaplanır.

Cihaz numuneyi otomatik olarak çekmekte ve analizini ppm cinsinden yapmaktadır.

Cihaz 2 ppm'e kadar ölçüm yapabilmektedir. Şekil 9.12'de GASMET DX-4000 FT-IR Gaz Analyser cihazı gösterilmiştir.



Şekil 9.12. GASMET DX-4000 FT-IR Gaz Analyser cihazı

9.5.3. Biyodizelin Yanma Testlerinde Kullanılan Analiz ve Örnekleme Cihazları

Yanma sonrası yanma gazları, HC ve PM analizinde öncelikle hesaplamaları yapabilmek için egzoz gazının hızı, sıcaklığı ve basıncı tam olarak tespit edilmelidir.

Hız;

Egzozda gaz hızı L pitot tüpü kullanılarak belirlenmektedir. Pitot tüp başında ileri bakan tek bir delikle Toplam Basıncı ve bir halkanın kenarındaki deliklerle Statik Basıncı ölçmek için gelişmiş bir elipsoidal burun özelliği gösterir. Her iki giriş tüpün kuyruk kısmında basınç kontrollü çıkışlara dayanacak şekilde derişik tüpleriyle bireysel olarak birleşirler. Tüpün arka kısmı egzoz duvarına doğru girişı kolaylaştırmak için yuvarlanmış ve egzozu doğru giriş için bir yön işaretleyici sağlanmıştır.

Tüp paslanmaz çelikten imal edildiğinden, güvenli bir şekilde 680°C'ye kadar ve kısa süreler için 800°C'ye kadar kullanılabilir. 2.3 mm ve 4 mm çaplı tüpler hariç diğerleri gümüş kaplamalı bağlantılara sahiptir. Bunlar yalnız 550°C için uygundur. 4 mm, 8 mm ve 9.5 mm çaplı pitot tüpleri 276°C'ye kadar kullanılır.

Bir egzoz sisteminde havanın akışını saptamak için pitot tüpü ile birlikte “ Traverse” diye adlandırılan parça gereklidir. Eğer mümkünse egzoz kesiti en az 6 farklı egzoz çapında ya da sistemde akış yönünde farklı genişliklerde seçilmelidir. Egzoz duvarının uygun noktalarındaki delikler pitot tüpünün rahatça girebileceği ve değişik pozisyonlara hareket edebileceği şekilde olmalıdır.

Pitot tüpü hız basıncını ölçmek için hassas bir manometreye bağlanır.

Yalnızca toplam veya statik basıncı ölçmek için, pitot tüpünün kuyruğu manometrenin bir ucuna bağlanır, manometrenin diğer ucu atmosfere açılır.

İki manometre ile bir test akımı kullanıldığı zaman, pitot tüpünden ve ikinci manometreden statik basınç hattına bir T bağlantısı koyulduğunda, bacadaki statik basınç ve hız basıncı aynı zamanda görülebilir.

Pitot tüpünün baş kısmının egzoz duvarına paralel olduğuna dikkat edilmelidir. Bu, pitot tüpünün kuyruğundaki yön pointer ile kontrol edilebilir.

Eğer pitot tüpünün başı akış duvarlarına paralel olursa geçerli sonuçlar alınabilir. Girdap ya da ters akış beklenmesi muhtemelse, bu pitot tüpünü maksimum hız basıncı bulana kadar birkaç pozisyonda döndürmek mümkündür.

Pitot tüpü kombinasyonunda, esnek bağlantı tüpü ve ayarlanabilir manometre bir Air Flow Test Set içinde, her noktada 10 ve 20 saniye beklenmesi genellikle iyi bir sonuç için yeterlidir. Okumalar arasında çok geniş aralıklı hız değişimleri varsa, manometre ortalama bir pozisyonda daha uzun kalabilir.

Test kesitindeki baca alanı dikkatle ölçülür ve hacim debisi, ortalama hız ile ölçülen egzoz kesit alanının çarpımıyla hesaplanır.

$$V = 1,291 \sqrt{(1000/B)} \times (T/289) \times (10000/10000 + P_s) \times P_v \quad (9.18)$$

Eşitlik 9.18’de

P_v = Hız Basıncı, Pa $(10000/10000+P_s)$ ifadesi bacadaki statik basınç için bir düzeltmedir ve normalde P_s , 2500 Pa’dan küçük ise ihmal edilebilir.

Ortalama hız hesaplanırken, hızların karekökünün ortalaması alınmalıdır. Bununla birlikte pratikte, okumaların çoğu +25 %’den büyük sapmalar yapmazsa, hızların ortalamasının karekökünü almak çok büyük hata vermeyebilir.

Sıcaklık;

Egzoz yanma gazı sıcaklık ölçümü Testo 925 sıcaklık ölçer cihazla (Omni Instruments, USA) yapılmıştır.

Basınç;

Egzozda basınç Vacuubrand basınç ölçer cihazla (VACUUBRAND GMBH, Germany) yapılmıştır.

9.5.3.1. Yanma Gazları Tayin Cihazı

Yanma gazları HORIBA PG-250 (HORIBA, Ltd., Japan) gaz analiz cihazı ile yapılmıştır.

HORIBA PG-250 içten yanmalı motorlar, duman bacalarından yayılan kirliliklerin gözlenmesi, örnek gazlarının denetlenmesi amacıyla gazların konsantrasyonunun ölçülmesinde kullanılır.

(CO; EPA Method 10, CO₂; EPA Method 3A, NO_x; EPA Method 7E) konsantrasyonunu ölçmek için kullanılan bir cihazdır.

O₂ analizörün ölçüm prensibi (Galvanik Hücre metodu);

Anot olarak Altın metali, katod olarak metalik olmayan Kurşun ve elektrolit olarak da Potasyum hidroksit (KOH) veya Potasyum klorür (KCl) kullanılmaktadır. Elektrodla uygun bir rezistansın bağlanmasıyla gaz, geçirgen membrandan geçer ve oksijen dahil aşağıda elektrokimyasal reaksiyonda görüldüğü anot tarafından indirgenir. Elektrokimyasal reaksiyon tarafından elektrik akımı oluşturularak ölçüm yapılır ve oksijen konsantrasyonu belirlenir.

NO analizörünün ölçüm prensibi (Kemilüminesans metodu);

Örnek gazı ozon (O₃) ile karşılaştığında, örnek gazı içindeki azot monoksit (NO) içeriği ozon ile reaksiyona girer ve yükseltgenerek azot monoksit (NO₂)e dönüşür. Oluşan NO₂ uyarılmış konuma geçer. Uyarılmış konumdan normal (temel) konuma geçerken enerji verir. Bu olay kemilüminesans olarak adlandırılır.

Bu reaksiyon çok hızlıdır ve yalnızca diğer gazlar tarafından etkilenmeyen mevcut NO iştirak eder. Eğer NO konsantrasyonu düşük ise konsantrasyona bağlı olarak elde edilen enerji de düşük olacaktır. Bu reaksiyon kullanılarak elde edilen NO konsantrasyonu kemilüminesans metod (CLD) olarak bilinir.

CO ve SO₂ analizörün ölçüm prensibi (Non-dispersiyon metodu);

HORIBA infrared gaz analizörleri içten yanmalı motorlar, duman bacalarından yayılan kirliliklerin gözlenmesi, örnek gazlarının denetlenmesi amacıyla ölçülmesinde kullanılır. PG-200 serileri, bir örnek gazındaki bileşik konsantrasyonunun ölçülmesi için non-dispersif infrared analizleme metodu kullanır. Bir infrared analizör, ölçülen bileşenin değişen konsantrasyonunu devamlı olarak ölçmek için ölçülen bileşik tarafından absorbe edilen infrared miktarının tespit edilmesi üzerine kuruludur.

CO₂ analizörün prensibi (Non-dispersiyon metodu);

Karbondioksit (CO₂) analizörü iki piroelektrik element sensörü kullanır. Birincisi; ana sensör olup CO₂'nin absorpsiyonunu ölçer, diğeri; referans sensör olup algılanan ışık miktarı ile CO₂'in absorpsiyonunu ayırmak için bir dalgaboyu kullanır. İnfrared ışınları örnek analizöründen geçip CO₂ tarafından absorbe edilirken ana sensörden gelen sinyal miktarı düşer. Böylece, CO₂ sinyali ana sensörün sinyali ve referans sensörün sinyali arasındaki farklılığın hesaplanmasıyla elde edilir. Hatta referans sinyal tarafından CO₂ sinyalinin bölünmesiyle, analizör kirliliğinden ışık miktarındaki dalgalanmalar doğrulandıktan sonra, sinyal CO₂ konsantrasyonuna dönüştürülür.

Ölçüm hassasiyeti;

Tablo 9.4'te yanma gazları ölçüm cihazının ölçüm aralığı verilmiştir.

Tablo 9.4. Yanma gazları ölçüm cihazının ölçüm aralığı

Bileşen	Ölçüm Aralığı
CO	0 – 5000 ppm
SO ₂	0 – 1000 ppm
NO	0 – 5000 ppm
O ₂	0 – 21(%v/v)
CO ₂	0 – 20 (%v/v)

Hesaplama;

Analiz edilen değer ppm veya % cinsinden okunmaktadır. Bu değer önce mg/Nm^3 değerine çevrilir. Ardında Nm^3 cinsinde gaz debisi ile çarpılır saatlik kütleli debi hesaplanır.

Şekil 9.13'te yanma gazları analiz cihazı gösterilmiştir.



Şekil 9.13. Yanma gazları analiz cihazı

9.5.3.2. Toplam Hidrokarbon Analiz Cihazı

Toplam organik karbon analizinde Toplam Organik Karbon Cihazı Thermo FID PT (Thermo Fisher Scientific Inc., USA) kullanılmıştır.

Cihazın ölçüm prensibi; hidrojen alevi içinde yanan organik maddelerin oluşturduğu negatif iyonlar, bir hortumdan (nozzle) geçerken negatif voltajla

sürülmüş bir elektrod vasıtasıyla ölçülürler. Mevcut ölçülen değer, direkt olarak örnekteki organik karbon içeriğine oranlanmaktadır. Alev odası içerisinde temiz hava ve saf hidrojen ile oluşturulan alev üzerine ölçümlenecek örnek sürekli olarak beslenmelidir. Yanma prosesinin akış ve basınç şartları sürekli ve uzun süreli karalı olmalıdır. İzin verilen değişen basınç değeri 800 -1600 mbar aralığındadır. Isıtılmış örnek pompası yerine alev odasının arkasında ısıtılmamış ejektör pompası kullanılmıştır. Bu özel tasarım, örneğin yoğunlaşmasını ve örneğin direkt olarak basınç ve akış sensörleriyle temasını önler. Ek olarak, çok az miktardaki hacimler de bile analizör cevap verir. Ölçüm esnasında örneğin cihaza 120-200°C aralığında gelmesi ısıtılmalı bir hatla sağlanmalıdır.

Kullanım amacı;

Cihaz; farklı endüstriyel uygulamalar ile çevre ölçüm sistemleri için kullanılır (EPA Method 25A). Bu amaçla, atık fırınlarındaki duman/egzoz gazları veya petrol ve kimya endüstrisi, çevresel hava analizleri ile proses kontrolleri bu cihazla sağlanmaktadır.

Ölçüm aralığı;

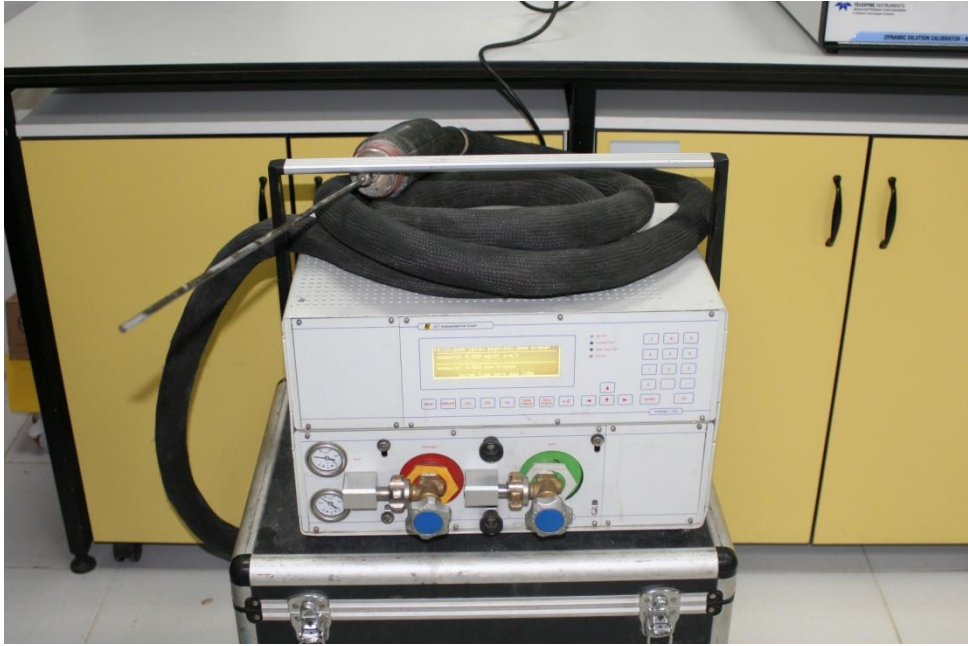
0-500.000 mg HC/m³

Kaynak emisyonlarındaki başlıca alkanlar, alkenler ve aromatik hidrokarbonlardan oluşan buharların toplam organik konsantrasyonunun örneklenmesi ve analiz yöntemini açıklar. Konsantrasyon, propan veya organik karbon cinsinden ifade edilebilir.

Şekil 9.14'te toplam organik karbon cihazı gösterilmiştir.

Hesaplama;

Cihazın ekranında görülen sonuç mg/Nm³ hidrokarbon değeridir.



Şekil 9.14. Toplam organik karbon cihazı

9.5.3.3. Partikül Madde Analiz Cihazı

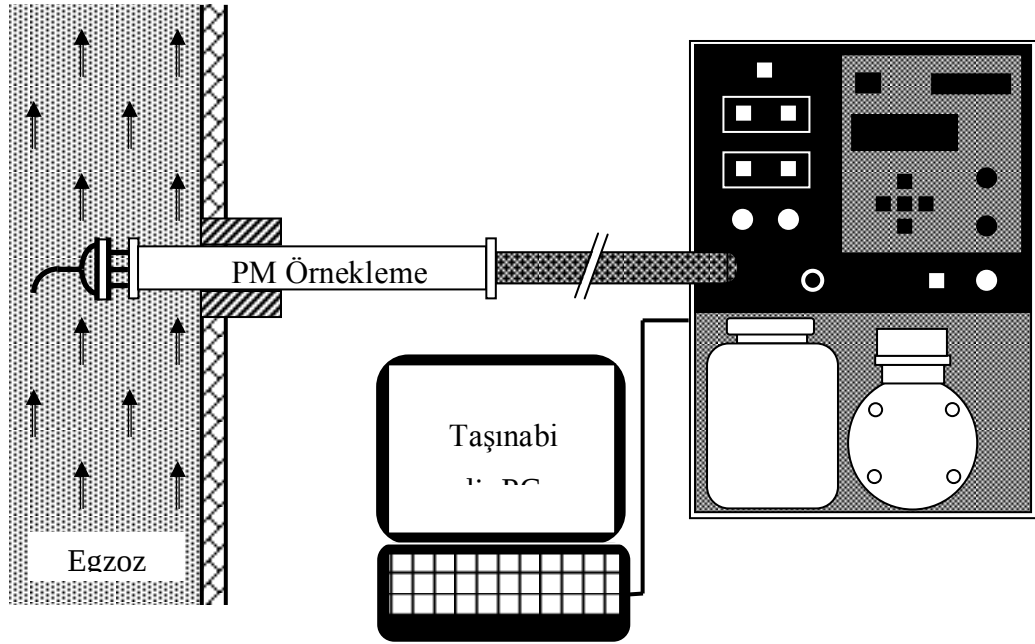
Partikül Madde (PM) Analiz Cihazı olarak GRAVIMAT SHC 502 (SICK Maihak GmbH, Germany) kullanılmıştır. Örnek alma lülesine izokinetik (kanal içindeki gaz hızı ile eşdeğer hızda) şartlarda çekilen gazın içerisindeki tozların filtre üzerinde toplanarak tayini esasına dayanır (EPA Metod 17) . PM 10 ve altındaki toz konsantrasyonu için patikül madde aralığı belirlenmiştir.

Filtre hazırlama;

Organik bağlayıcı içermeyen fiber glas filtreler kullanılır. Filtreler numaralandırıldıktan sonra 105°C de etüvde 2 saat süreyle kurutulup hava şartlarından (toz ve nem) etkilenmeyecek şekilde kapalı cam kaplarda (desikatörde) yaklaşık 2 saat bekletildikten sonra hassas terazide tartılıp ağırlıkları kaydedilir ve örnekleme için hazır hale getirilir.

Ölçümün Yapılışı;

PM ölçüm cihazı, cihaz kullanma talimatında belirtilen şekilde cihaz yan elemanları ile birlikte ölçüme hazır hale getirilir. Şekil 9.15'te şematik olarak görülen GRAVIMAT SHC 502 toz örnekleme sistemi, toz örnekleme probu, toz örnekleme ana ünitesi ve taşınabilir bilgisayar olmak üzere üç ana bileşenden oluşmaktadır. Şekil 9.16'da ise PM örnekleme cihazının resmi gösterilmiştir.



Şekil 9.15. GRAVIMAT SHC 502 ile PM örnekleme sisteminin şematik görünüşü



Şekil 9.16. PM örnekleme cihazı

Örneği tutmak için aşağıdaki malzemelere gerek vardır.

1. Filtre kağıtları ve kapları
2. Desikatör
3. Etüv

Numune alma yeri;

Gaz akış hattı üzerinde bulunan fan, vana, klape, dirsek, kesit değişimi, başka bir akımla birleşme veya ayrılma yerleri akımda düzensizlikler oluştururlar. Bu gibi gaz akımının düzenini bozan noktalardan tercihen 4 eksoz çapı (veya eşdeğer çap) uzaktan numune alınmalıdır.

Eşdeğer çapın hesaplanması (daire ve dikdörtgen kesitlerde)

$$De = \frac{2LW}{(L + W)} \quad (9.19)$$

Numunenin Alınması;

Örneklemenin yapılacağı en uygun bölge, örneklemenin yapılacağı eksenlerin sayısı ve yerleri, eksenler üzerindeki nokta sayıları ve örnekleme zamanı belirlenir. Toz örnekleme cihazının tüm bağlantıları cihaz kullanma kılavuzunda belirtildiği şekilde yapılır.

Örnekleme filtresi seçimi aşağıdaki şekilde yapılır:

0.1 – 200 mg/m³, 0,1 mg/m³ Düşük konsantrasyonda toz kollektörleri ile

50 – 50000 mg/m³, Yüksek konsantrasyonda toz kollektörleri ile

Ölçüm yapılacak toplam eksen sayısı, her eksenindeki nokta sayısı, her bir ölçüm noktasında yapılacak ölçümün süresi sisteme bağlı bilgisayara girilir. Cihaz probu örneklemenin yapılacağı noktaya bağlanarak örnekleme işlemine başlanır. Her bir ölçüm noktası için örnekleme işlemi tamamlandıktan sonra bilgisayara sistemin yoğunlaştırucusunda toplanan su miktarı (ayrıca ölçülür) girilerek ölçüm sonuçları ve hesaplanan değerler alınabilir. Ölçüm sonunda filtre kağıdı daha sonra tartılmak üzere probdan sökülerek uygun saklama kaplarına konur ve bir desikatörde saklanır.

Proba yeni filtre kağıdı takılır. Yukarıdaki işlemlere, tüm ölçüm noktaları için örnekleme tamamlanıncaya kadar devam edilir.

Filtrelerin Tartılması;

Probdan söküldükten sonra uygun saklama kapları ile bir desikatörde saklanan filtreler 105°C’de 2 saat süreyle etüvde kurutulduktan sonra tekrar 2 saat desikatörde bekletilip hassas terazide tekrar tartılır.

Hesaplama;

Tartım sonuçları kullanılarak, gazın içerdiği toz derişimi aşağıdaki formül yardımıyla mg/m³ cinsinden hesaplanır.

$$\text{Toz konsantrasyonu (mg / m}^3\text{)} = \frac{A - B}{V} \quad (\text{Kuru bazda}) \quad (9.20)$$

10. BULGULAR ve TARTIŞMALAR

10.1. Sodyum Metoksit Katalizörlüğünde Rafine Yağdan Yağ Asidi Metil Esteri Eldesinde Transesterifikasyon Şartlarının Optimizasyonu

10.1.1. Rafine Kanola Yağının Sodyum Metoksit ile Metoliz Reaksiyonu

Deneyler kısa zincirli alkol olarak metanolün kullanıldığı, yağ özelliklerinin Çizelge 9.2’de tanımlanmış rafine kanola yağı ile 90 dakikalık periyotlarda yapılmıştır. Reaksiyonlarda, CH_3OH /Yağ oranı (96,5 ml CH_3OH /380 ml Yağ, 76,360 g CH_3OH /350,094 g Yağ, 6 mol CH_3OH /1 mol Yağ) sabit tutulmuştur.

Yanıt Yüzey Metodolojisi basamakları aşağıdaki şekilde uygulanmıştır.

- Ölçülmek istenen yanıt üzerine en fazla etki ettiği düşünülen değişkenler yani faktörlerin belirlenmesi,
- Bu değişkenlerin ölçülecekleri değer aralıkları yapılan ön denemeler yapılması: Bu basamakta yapılan deneyler “Değer Aralıklarının Ön Denemelerle Belirlenmesi” alt başlığı altında incelenmiştir.
- Ön denemeler sonucunda elde edilen değerlerin kodlanması ve deney deseninin oluşturulması,
- Deney deseni sınır şartlarında deneylerin yapılması,
- Sonuçlarının bilgisayar destekli optimizasyon programı ile çözülmesi ve matematiksel olarak ifade edilmesidir.

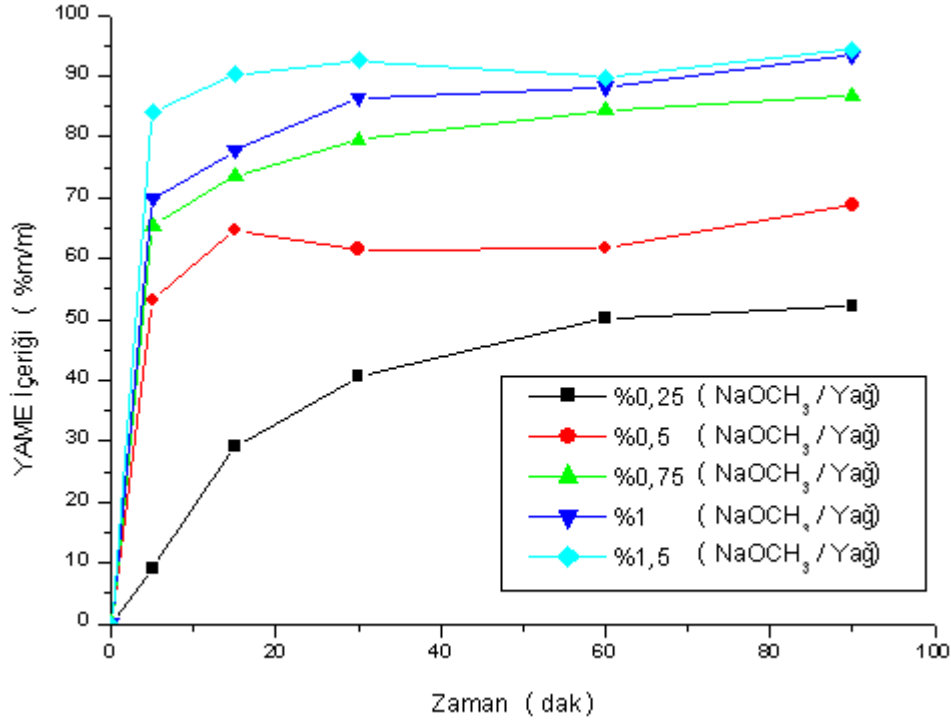
10.1.2. Değer Aralıklarının Ön Denemelerle Belirlenmesi

- Katalizör Miktarındaki Değişimin Metoliz Reaksiyona Etkisi**

Bağımsız değişken olan katalizör miktarında %0,25 NaOCH₃/Yağ (%m/m), %0,5 NaOCH₃/Yağ (%m/m), %0,75 NaOCH₃/Yağ (%m/m), %1 NaOCH₃/Yağ (%m/m), %1,5 NaOCH₃/Yağ (%m/m) değişime karşı metanol/yağ mol oranı 6:1'de, sıcaklık 55°C'de, reaksiyon süresi 90 dakikada ve karıştırma hızı 600 rpm'de sabit tutulmuştur. Katalizör miktarı arttıkça metil ester içeriğinde artma gözlemlenmiştir. Elde edilen değerler, Çizelge 10.1'de verilmiş ve Şekil 10.1'de grafiğe dökülmüştür.

Çizelge 10.1. % NaOCH₃/Yağ (%m/m) değişimine karşı YAME içeriğinin zamana göre değişimi (metanol/yağ mol oranı: 6:1, sıcaklık: 55°C, reaksiyon süresi: 90 dakika ve karıştırma hızı: 600 rpm)

	%0,25	%0,5	%0,75	%1	%1,5
Zaman	NaOCH ₃	NaOCH ₃	NaOCH ₃	NaOCH ₃	NaOCH ₃
	/Yağ	/Yağ	/Yağ	/Yağ	/Yağ
0	0	0	0	0	0
5	8,99	53,2	65,35	69,96	84,1
15	29,08	64,6	73,57	77,81	90,3
30	40,57	61,5	79,5	86,41	92,5
60	50,18	61,8	84,42	88,2	89,75
90	52,13	68,8	86,69	93,4	94,4



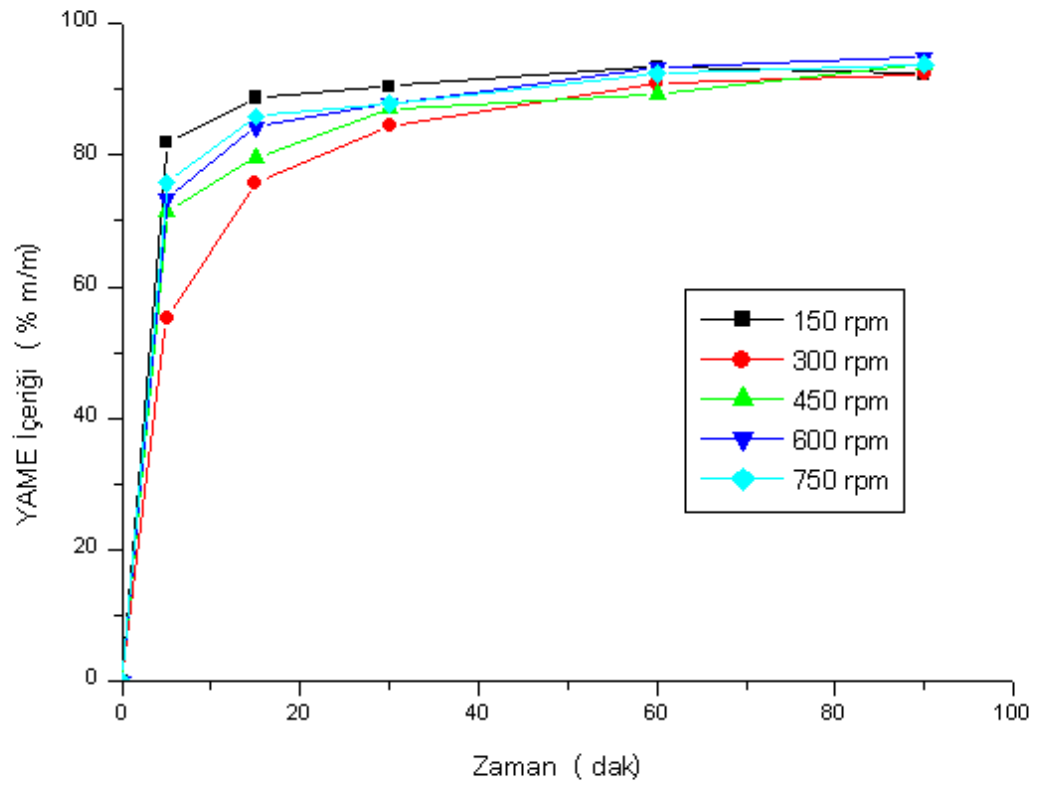
Şekil 10.1. % NaOCH₃/Yağ (%m/m) değişimine karşı YAME içeriğinin zamana göre değişimi (metanol/yağ mol oranı: 6:1, sıcaklık: 55°C, reaksiyon süresi: 90 dakika ve karıştırma hızı: 600 rpm)

- Karıştırma Hızındaki Değişimin Metoliz Reaksiyonuna Etkisi**

Bağımsız değişken olan karıştırma hızındaki 150, 300, 450, 600 ve 750 rpm değişime karşı metanol/yağ mol oranı 6:1’de, reaksiyon süresi 90 dakikada, sıcaklık 55°C’de ve katalizör miktarı %1’de NaOCH₃/Yağ (%m/m) sabit tutulmuştur. Karıştırma hızı arttıkça YAME içeriğinde artma gözlemlenmiştir. Fakat 600 rpm’den sonra ise YAME içeriğinde azalmanın olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen değerler Çizelge 10.2’de ve Şekil 10.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 10.2. Metanol/yağ mol oranı; 6:1, sıcaklık; 55°C, reaksiyon süresi; 90 dakika ve katalizör miktarı; %1 NaOCH₃/Yağ (%m/m) şartlarında, karıştırma hızındaki değişime karşı ürün YAME içeriğinin değişimi

Zaman	150 rpm	300 rpm	450 rpm	600 rpm	750 rpm
0	0	0	0	0	0
5	81,9	55,1	71,4	73,5	75,8
15	88,7	75,7	79,6	84,3	85,8
30	90,5	84,5	87	87,9	87,9
60	93,4	90,9	89,3	93,3	92,4
90	92,3	92,3	93,8	94,9	93,8



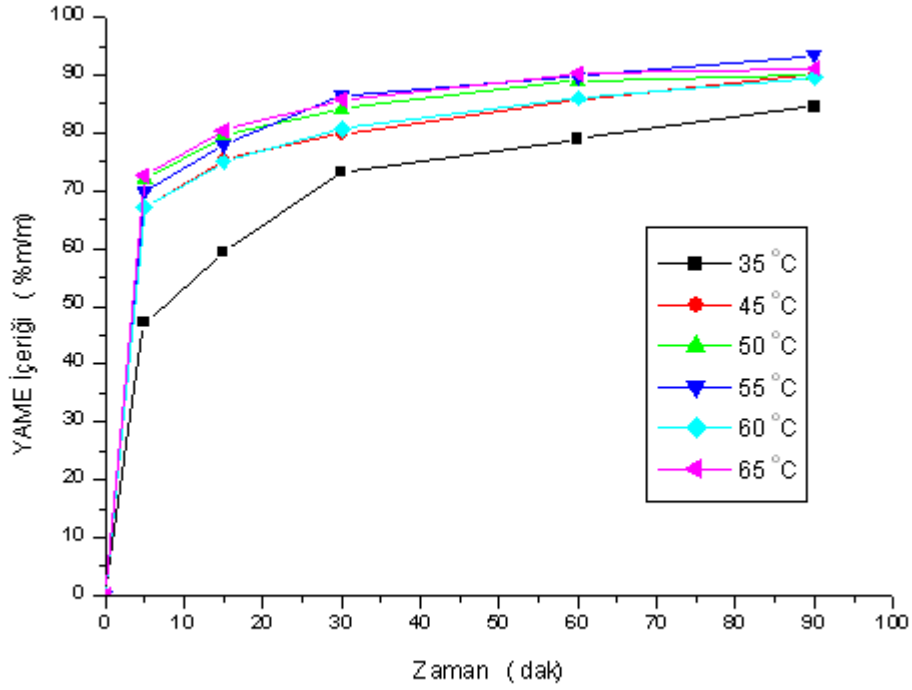
Şekil 10.2. Metanol/yağ mol oranı; 6:1, sıcaklık; 55°C, reaksiyon süresi; 90 dakika ve katalizör miktarı; %1 NaOCH₃/Yağ (%m/m) şartlarında, karıştırma hızındaki değişime karşı ürün YAME içeriğinin değişimi

- **Sıcaklık Değişiminin Metoliz Reaksiyonuna Etkisi**

Yapılan sıcaklık değişiminin gözlemlenmesi için ön denemeler, 35°C, 45°C, 50°C, 55°C, 60°C ve 65°C sıcaklık şartlarında yapılmıştır. Katalizör miktarı % 1 NaOCH₃/Yağ (%m/m) oranında, karıştırma hızı 600 rpm’de, reaksiyon süresi 90 dakikada ve metanol/yağ mol oranı 6:1 oranında sabit tutulmuştur. Sıcaklık arttıkça YAME içeriğinde artma gözlemlenmiş ve bu artış 55°C’de maksimum değerini ulaşmıştır. 60 ve 65°C’de ise YAME içeriği birbirine çok yakın değerdedir. Elde edilen değerler Çizelge 10.3’te ve Çizelge 10.3 gösterilmiştir.

Çizelge 10.3. Katalizör miktarı; %1 NaOCH₃/Yağ (%m/m), karıştırma hızı; 600 rpm, reaksiyon süresi; 90 dakika ve metanol/yağ mol oranı; 6:1 şartlarında, sıcaklık değişimine karşı YAME içeriğinin zamana göre değişimi

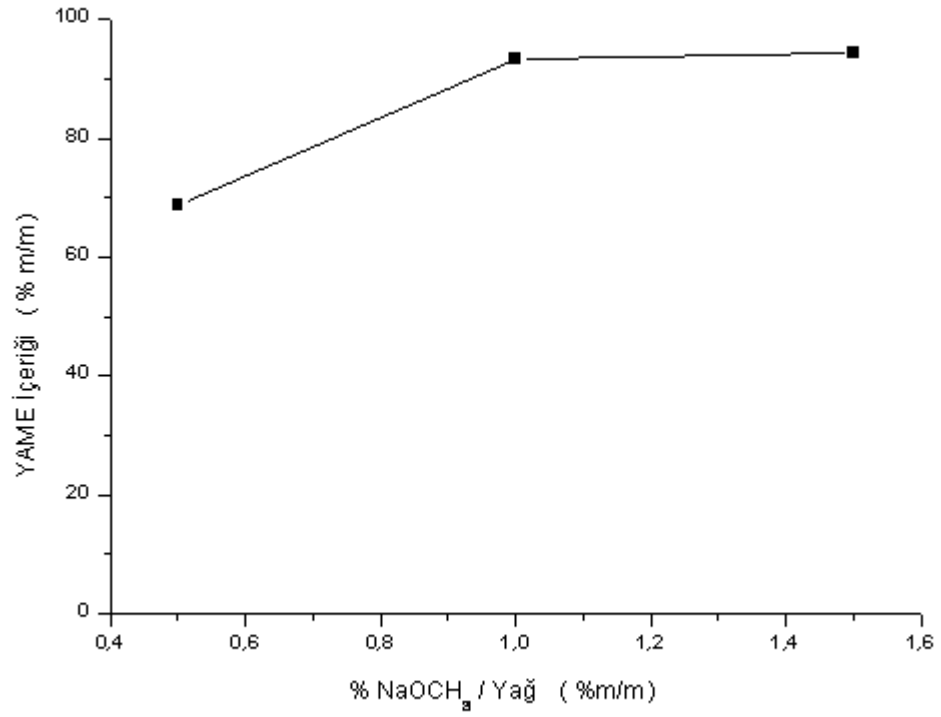
Zaman	35°C	45°C	50°C	55°C	60°C	65°C
0	0	0	0	0	0	0
5	47,2	67,1	72	69,96	72,6	67,1
15	59,3	75,4	79,5	77,81	80,4	75
30	73,2	79,8	84,2	86,41	85,7	80,6
60	78,9	85,8	89	89,75	90,2	86
90	84,5	90	90	93,4	91,2	89,6



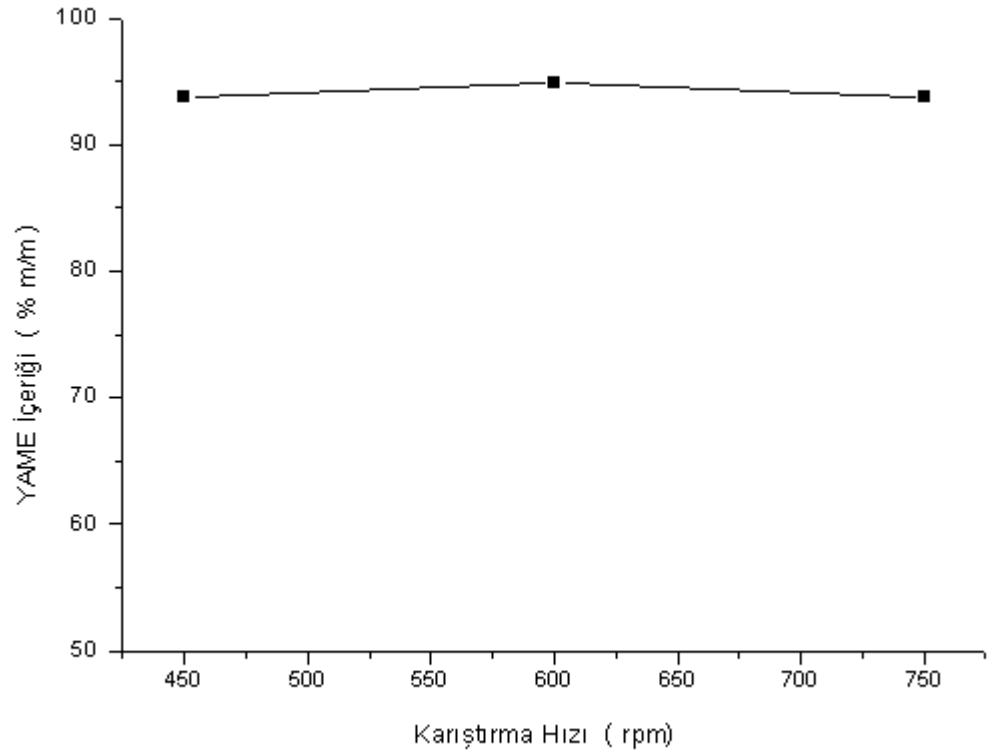
Şekil 10.3. Sıcaklık değişimine karşı ürün bileşimindeki bileşiminin zamana göre değişimi (NaOCH₃/Yağ (%m/m); %1, karıştırma hızı; 600 rpm, reaksiyon süresi; 90 dakika ve metanol/yağ mol oranı; 6:1)

10.1.3. Deneysel Tasarım

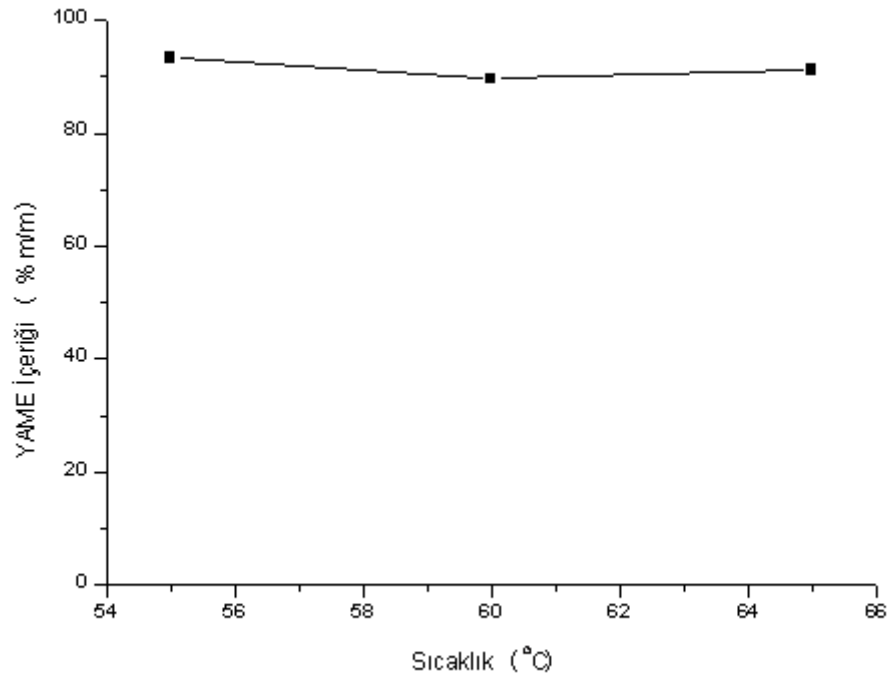
Rafine kanola yağının metanol ile NaOCH₃'in katalizör varlığında alkoliz reaksiyonuna, üç bağımsız değişken faktör, NaOCH₃/yağ ağırlık oranı, karıştırma hızı ve sıcaklığın etkisinin incelenmesi ve optimum koşulların belirlenmesi amacıyla deneysel tasarımdan yararlanılmış, bu amaçla Yanıt Yüzey Metodolojisi kullanılmıştır. Bağımsız değişkenler için değer aralığı belirlemek amacıyla daha önce yapılan deneylerin sonuçları da kullanılarak bir dizi ön deneme yapılmıştır. Bu ön denemeler ile elde edilen grafikler Şekil 10.4, 10.5 ve 10.6'da verilmiştir. **Yaptığımız deneylerden genellikle 90 dakikadan sonra ürün içerisindeki YAME içeriği birbirine oldukça yakındır. Bu yüzden deneysel tasarımda reaksiyon süresi 90 dakika olarak seçilmiştir.**



Şekil 10.4. % NaOCH₃/Yağ (%m/m) değişimine karşı YAME içeriğinin zamana göre değişimi (metanol/yağ mol oranı; 6:1, sıcaklık; 55°C, reaksiyon süresi; 90 dakika ve karıştırma hızı; 600 rpm)



Şekil 10.5. Karıştırma hızındaki değişime karşı YAME içeriğinin zamana göre değişimi (metanol/yağ mol oranı; 6:1, sıcaklık; 55°C, reaksiyon süresi; 90 dakika ve % NaOCH₃/Yağ (%m/m); %1)



Şekil 10.6. Sıcaklık değişimine karşı YAME içeriğinin zamana göre değişimi (%NaOCH₃/Yağ (%m/m); %1, karıştırma hızı; 600 rpm, reaksiyon süresi; 90 dakika ve metanol/yağ mol oranı ; 6:1)

Bu yapılan ön deneme sonuçlarından faydalanılarak reaksiyona etki eden bağımsız değişkenlerin değer aralıkları belirlenmiştir. Çizelge 10.4'te yüzey merkezli deney tasarımında çalışılan 3 faktör (sıcaklık, katalizör/yağ ağırlık oranı, karıştırma hızı) ve kodlanan 3 değişken seviyesi (-1, 0, +1) görülmektedir.

Şekil 10.4. Yüzey merkezli deney tasarımında kullanılan bağımsız değişkenler için kodlanan seviyeler ve bu kodlara karşılık gelen değerler

Bağımsız Değişkenler	Kodlar	Değişken Seviyeleri		
		-1	0	+1
Katalizör miktarı (%)	x_1	0,5	1	1,5
Sıcaklık (°C)	x_2	55	60	65
Karıştırma hızı (rpm)	x_3	450	600	750

Yüzey merkezci deney tasarımı ile belirlenen 3 değişkenli ve 3 seviyeli deney deseninin noktaları (kodları ve değerleri ile) Çizelge 10.5'te verilmiştir. Merkez noktasında iki tekrar yapılmıştır.

Çizelge 10.5. Yüzey merkezci deney tasarımı ve değişime karşı elde edilen yanıt değerleri

Sayı	Katalizör miktarı		Sıcaklık		Karıştırma Hızı		Yanıt
	(%m/m)		(°C)		(rpm)		YAME
	x_1		x_2		x_2		(%m/m)
	Kod	Değer	Kod	Değer	Kod	Değer	Değer
1	-1	0,5	-1	55	-1	450	78,23
2	-1	0,5	+1	65	-1	450	82,92
3	-1	0,5	-1	55	+1	750	77,72
4	-1	0,5	+1	65	+1	750	81,81
5	+1	1,5	-1	55	-1	450	97,71
6	+1	1,5	+1	65	-1	450	82,46
7	+1	1,5	-1	55	+1	750	95,58
8	+1	1,5	+1	65	+1	750	93,78
9	-1	0,5	0	60	0	600	83,12
10	+1	1,5	0	60	0	600	94,77
11	0	1	0	60	-1	450	89,17
12	0	1	0	60	+1	750	86,00
13	0	1	-1	55	0	600	89,00
14	0	1	+1	65	0	600	93,36
15	0	1	0	60	0	600	93,20
16	0	1	0	60	0	600	93,18
17	0	1	0	60	0	600	93,24

10.1.4. Farklı Reaksiyon Koşullarında Rafine Kanola Yağı-Metanol Alkoliz Reaksiyonunun İstatistiksel Açıdan Değerlendirilmesi

İstatistiksel analizlerde STATISTICA 8.0 (StatSoft, Inc.) paket programlarından yararlanılarak bağımsız değişkenlere karşılık bağımlı değişken yani yanıt için “Varyans Analizi” yapılmıştır. 3 değişken, 3 seviye yüzey merkezci deney tasarımında elde edilen yanıtların değerlendirilmesinde aşağıda verilen 2. dereceden polinom eşitliği kullanılmıştır (Eşitlik 9.5).

Bu denklemde; β_0 , ortalama etki, β_i , β_{ii} , β_{ij} ise sırasıyla değişkenlerin lineer, kuadratik ve etkileşimleri için belirlenen katsayılarıdır. x_i ve x_j de bağımsız değişkenlerdir. Bağımsız değişkenlerle bağımlı değişken arasındaki ilişkiye bağlı olarak lineer ve kuadratik modellerde etkilerinin tahminleri ve katsayıları alınmıştır. Bu değerler Çizelge 10.6.’da ve varyans analizi sonuçları ise Çizelge 10.7’de verilmiştir.

Çizelge 10.6. YAME optimizasyonu için bağımsız değişkenler ile bağımlı değişkenler arasındaki ilişkiye bağlı olarak lineer ve kuadratik modellerde etkilerin tahminleri ve katsayıları

Faktör	Etki	Standart hata	t değeri	p değeri	Katsayı
Sabit	92,6475	0,722700	128,1964	0,000000	92,64755
Katalizör Miktarı (1L)	16,1255	1,068183	15,0962	0,000001	8,06277
Katalizör Miktarı (1Q)	-6,5792	2,063666	-3,1881	0,015317	-3,28961
Sıcaklık (2L)	3,2444	1,068183	3,0374	0,018917	1,62222
Sıcaklık (2Q)	-2,1085	2,063666	-1,0217	0,340927	-1,05423
Karıştırma Hızı (3L)	-3,1451	1,068183	-2,9444	0,021579	-1,57256
Karıştırma Hızı (3Q)	-9,2931	2,063666	-4,5032	0,002788	-4,64657
1L * 2L	-11,4890	1,194265	-9,6201	0,000028	-5,74450
1L * 3L	7,7360	1,194265	6,4776	0,000341	3,86800
2L * 3L	8,2460	1,194265	6,9047	0,000230	4,12300

L : Lineer, Q : Kuadratik

Oluşturulan ve 2. dereceden bir polinom olan model denklem Eşitlik 10.1 aşağıda gösterilmiştir. Bu denklemde bağımsız değişkenler (x_i) için kullanılan semboller, “ x_1 ”, “ x_2 ” ve “ x_3 ”dir. “ x_1 ” katalizör miktarını, “ x_2 ” sıcaklığı ve “ x_3 ” ise karıştırma hızını ifade etmektedir.

$$\begin{aligned}
 \% \text{ YAME İçeriği } (\% \text{ m/m}) = & 92,6475 + 8,063x_1 - 3,28961x_1^2 \\
 & + 1,62222x_2 - 1,05423x_2^2 - 1,5725x_3 \\
 & - 4,64657x_3^2 - 5,7445x_1x_2 + 3,868x_1x_3 \\
 & + 4,123x_2x_3
 \end{aligned} \tag{10.1}$$

Çizelge 10.7. YAME optimizasyonu için varyans analizi sonuçları

Faktör		Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler Ortalaması	F değeri	p değeri
Katalizör	Miktarı	650,082	1	650,0823	227,8962	0,000001 ^a
(1L)						
Katalizör	Miktarı	28,994	1	28,9935	10,1641	0,015317 ^b
(1Q)						
Sıcaklık (2L)		26,316	1	26,3161	9,2255	0,018917 ^a
Sıcaklık (2Q)		2,978	1	2,9777	1,0439	0,340927 ^b
Karıştırma	Hızı	24,729	1	24,7294	8,6693	0,021579 ^a
(3L)						
Karıştırma	Hızı	57,847	1	57,8466	20,2790	0,002788 ^b
(3Q)						
1L * 2L		263,994	1	263,9939	92,5471	0,000028 ^a
1L * 3L		119,692	1	119,6916	41,9597	0,000341 ^a
2L * 3L		135,993	1	135,9933	47,6745	0,000230 ^a
Hata		19,968	7	2,8525		
Toplam SS		1478,986	16			

^a: p<0,01 lineer düzeyinde anlamlı^b: p<0,05 kuadratik düzeyinde anlamlı

L : Lineer

Q : Kuadratik

Varyans analizinin sonuçları incelendiğinde, sıcaklığın lineer etkisi $p>0,01$ düzeyinde, yine sıcaklığın kuadratik etkisinin $p>0,05$ düzeyindedir. Bunun anlamı ise sıcaklığın etkisi diğer parametrelere göre daha azdır. Katalizör miktarının lineer etkisi de $p<0,01$ düzeyinde istatistiksel olarak önemli bulunmuştur. Karıştırma hızının lineer etkisinin $p>0,01$ düzeyinde buna karşılık kuadratik etkisinin ise $p<0,05$ anlamlı olduğu belirlenmiştir. Tüm bunlara karşılık katalizör miktarı ve sıcaklığın birlikte etkisi (x_1x_2), katalizör miktarı ve karıştırma hızının birlikte etkisi (x_1x_3), sıcaklık ve karıştırma hızı (x_2x_3) birlikte etkisi istatistiksel açıdan anlamlıdır.

Literatürdeki mevcut çalışmalar, reaksiyonun başlangıcında (yaklaşık ilk 10 dakikalık süreç) kütle transfer kontrollüdür. Reaksiyon bu aşamada, birbirine

karişmayan iki sıvının kariştırılması, bir sıvının diğeri bir sıvı içinde dağıtılması, heterojen katalizör reaksiyonu şeklinde akış karakteristiklerine sahiptir (Coker, 2001; Vicente et al., 2005). Bu süre içinde ise Çizelge 10.9'da görüldüğü gibi reaksiyonun yaklaşık % 80'i tamamlanmaktadır. Bu nedenle reaksiyonda kariştırma hızı oldukça etkindir. Ayrıca bu reaksiyonun başlangıçta kütle tranferinin etkin olması ve başlangıçta katalizörün heterojen katalizör reaksiyonu tabiatında olması katalizörde verime etkin diğeri parametre yapmaktadır (Vicente et al., 2005).

Oluşturulan Yanıt yüzey modelinde, sıcaklık, katalizör/yağ ağırlık oranı ve kariştırma hızı olmak üzere 3 farklı bağımsız değışken için gözlenen minimum ve maksimum değışerler ile optimum değışerler Çizelge 10.8'de görülmektedir.

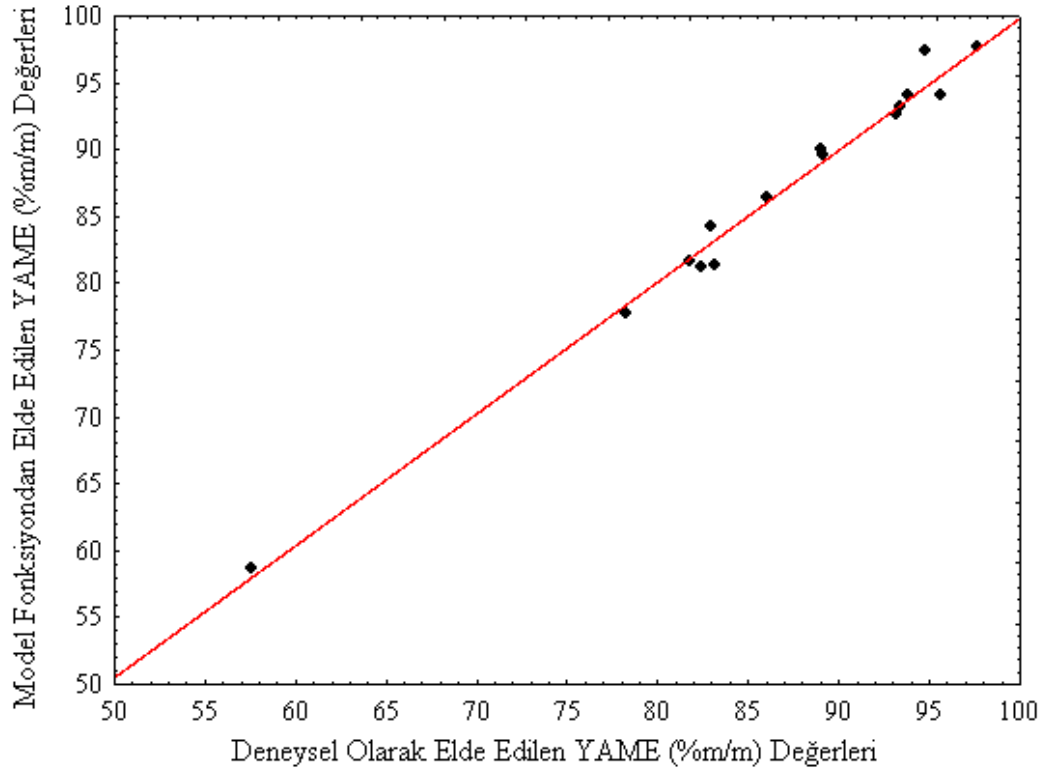
Çizelge 10.8. YAME optimizasyonu için bağımsız değışkenlerin minimum, maksimum ve optimum değışerleri

Faktör	Gözlenen minimum değışer	Optimum değışer	Gözlenen maksimum değışer
Katalizör miktarı (%)	0,5	1,06	1,5
Sıcaklık (°C)	55	68,51	65
Kariştırma hızı (rpm)	450	695	750

*: Optimizasyon model denkleminin analizi sonucu elde edilen optimum sıcaklık değışeri (68,51°C) sınır şart değışer aralığını (55-65°C) aşmıştır. Üst sınır değışerlerden %5,4'lük bir sapma gözlemlenmiştir. Gerçekte bu değışerin 68,51°C yerine 65°C olma olasılığı daha yüksektir.

Daha önce elde edilmiş olan model denklemden yararlanarak, gözlenen değışerlere karşılık tahmin edilen değışerler arasındaki ilişki Şekil 11.7'de verilmiştir.

Faktörlerin model denklemden yerine konması ile elde edilen YAME içeriğıyle (tahmin edilen değışer), deney sonucunda elde edilen veriler (gözlenen değışerler) arasındaki ilişki büyük oranda lineerlik göstermektedir. Grafikten de görüldüğü gibi korelasyon katsayısının 0,99 olması da bu durumu doğrulamaktadır. Literatürde 2. Seviyeden 2 faktörlü (katalizör miktarı ve sıcaklık) optimizasyon çalışmasında korelasyon katsayısının 0,9 olduğı bulunmuştur (Vicente et al.1998). Bu durumu oluşturulan modelin reaksiyon parametreleri arasındaki gerçeri ilişkileri gösterdiğini ortaya koymaktadır.

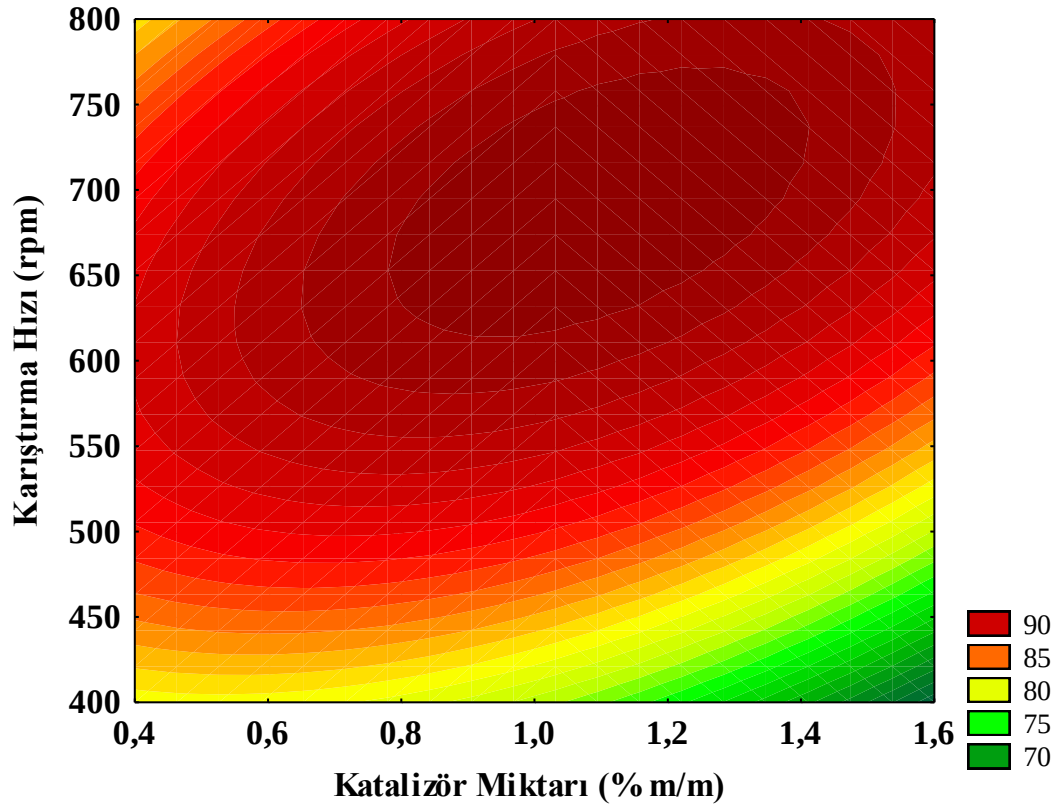


Şekil 10.7. Deneyisel olarak elde edilen YAME (%m/m) değerlerine karşılık model fonksiyondan elde edilen YAME (%m/m) değerleri arasındaki ilişki

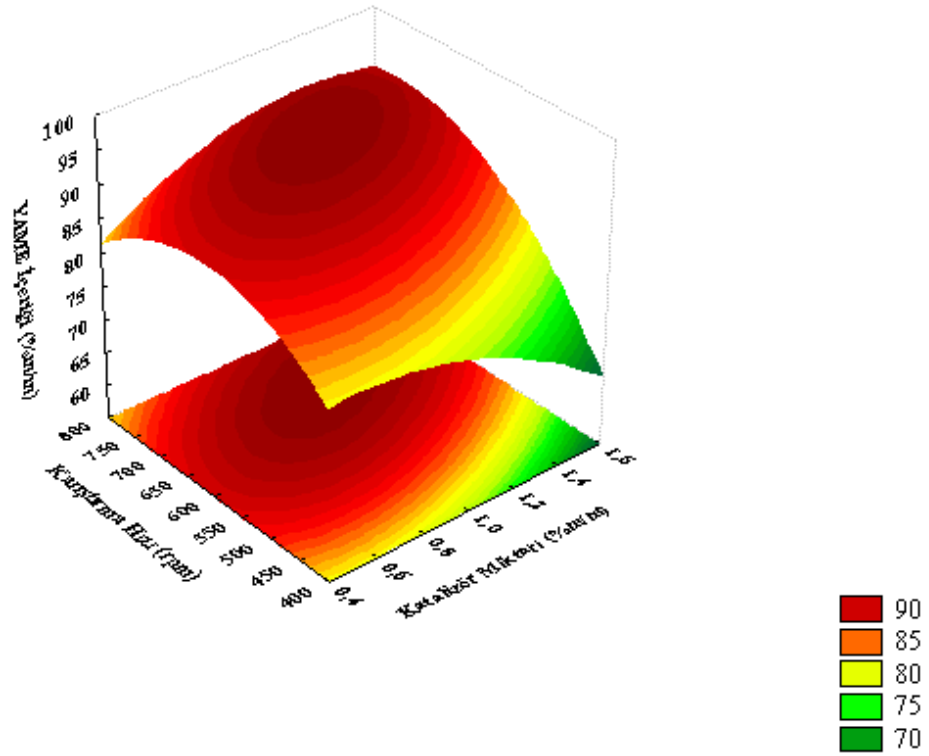
10.1.5. YAME'nin Yanıt Yüzey ve İzdüşüm Grafiklerinin Yorumlanması

Rafine kanola yağının metanol ile alkoliz reaksiyonu sonucu elde edilen YAME içeriğinin katalizör miktarı ve karıştırma hızına göre değişimini gösteren izdüşüm (Contour Plot) ve yanıt yüzey grafikleri (Response Surface) Şekil 10.8a ve 10.8.b'de görülmektedir. İzdüşüm grafiklerinde, denemeler neticesinde elde edilen yanıt değerlerine ait eğriler bir düzlem üzerinde gösterilir. Bu düzleme ait koordinatlar ise bağımsız değişkenlerin seviyelerini göstermektedir. Her bir izdüşüm eğrisi, bağımsız değişkenlere ait seviyelerin bir birleşimi olarak ifade edilen bir düzlemle yüzey arasındaki yüksekliği temsil eden özel bir değere sahiptir. YAME içeriğinin katalizör miktarı ve karıştırma hızına göre değişimini açıklayan grafiklerden literatürde maksimum yanıt (maximum response) olarak tanımlanan izdüşüm grafiği elde edilmiştir (Montgomery and Myers, 2002).

Şekil 10.8a incelendiğinde katalizör miktarı ve karıştırma hızının merkezden uzaklaştıkça azaldığı görülmektedir. Bu grafikten anlaşılabileceği üzere metil ester dönüşümünün en yüksek olacağı katalizör miktarı aralığı ağırlıkça %0,8-1,4 ve karıştırma hızı aralığının 620-770 rpm olduğu aralıktır. Yalnız katalizör miktarının yüksek, karıştırma hızının düşük olduğu reaksiyonlarda ise YAME içeriğinde azalma olduğu gözlemlenmektedir.

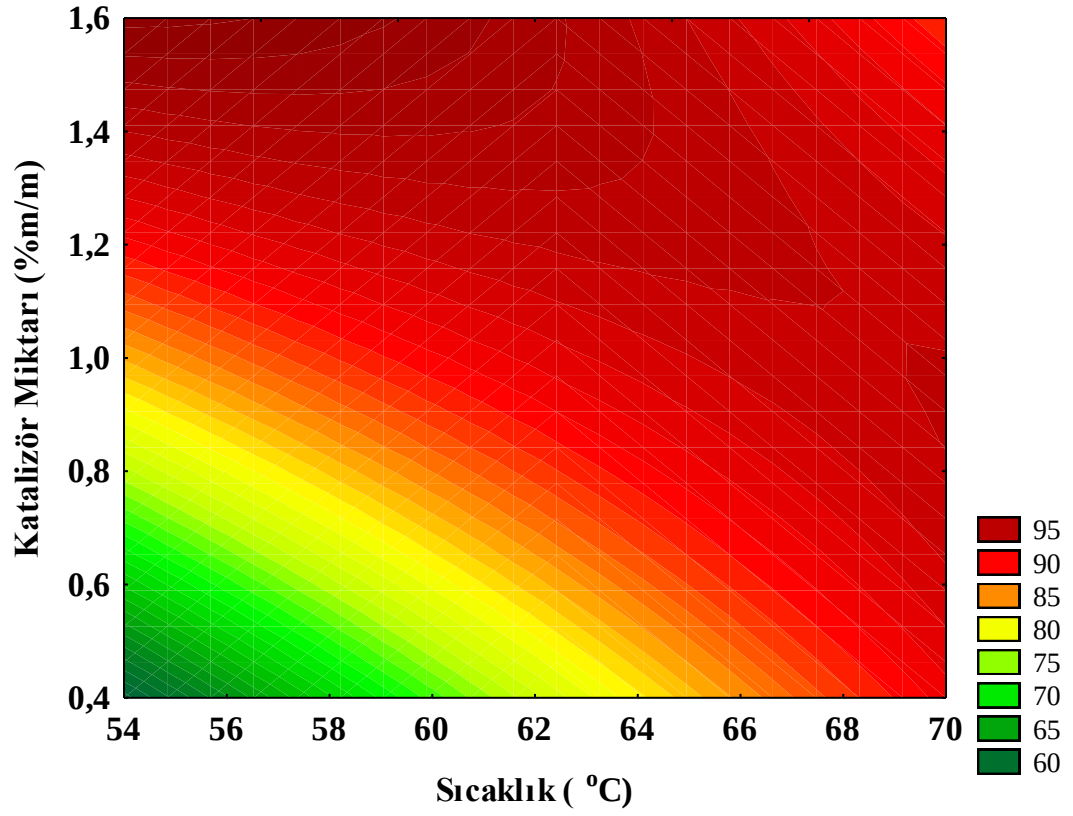


Şekil 10.8a. Rafine kanola yağı-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün YAME içeriğinin (%m/m) karıştırma hızı ve katalizör miktarı ile değişimini gösteren izdüşüm grafiği

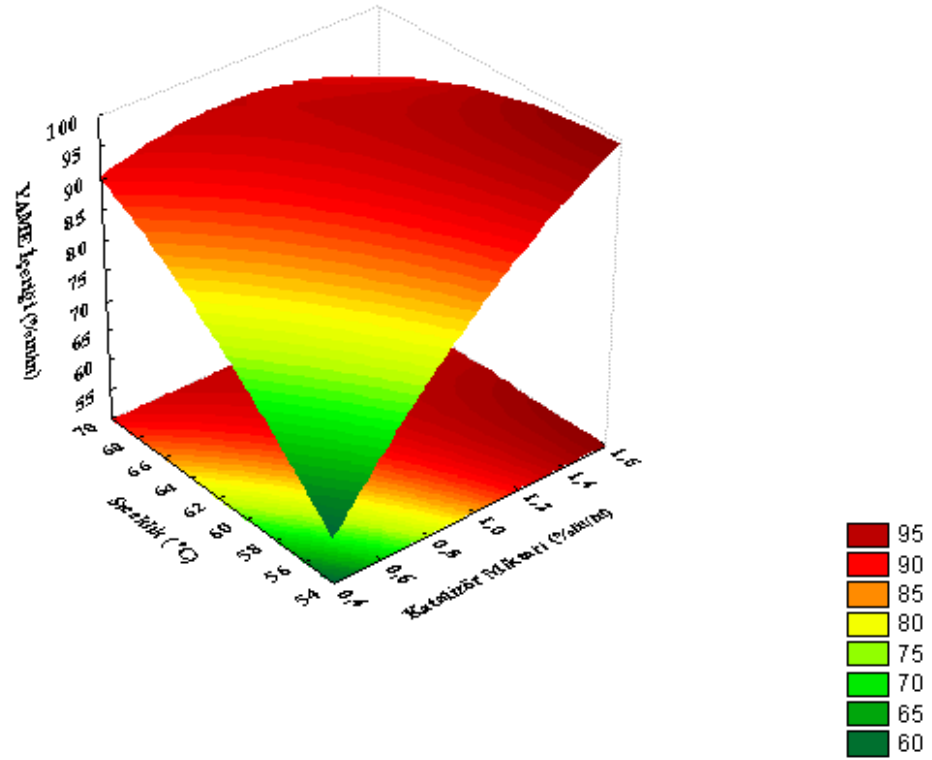


Şekil 10.8b. Rafine kanola yağı- metanol alkoliz reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün YAME içeriğinin (%m/m) katalizör miktarı ve karıştırma hızı ile değişimini gösteren yanıt yüzey grafiği

Metil ester içeriğinin sıcaklık ve katalizör miktarına göre değişimini gösteren yanıt yüzey ve izdüşüm grafikleri Şekil 10.9a ve 10.9b’de görülmektedir. Şekillerde görüleceği üzere katalizör miktarının reaksiyona etkisi sıcaklık parametresine göre çok daha fazladır. Düşük katalizör konsantrasyonlarında ve düşük sıcaklık değerinde YAME içeriği düşük iken düşük sıcaklıkta yüksek katalizör miktarında metil ester içeriği artmaktadır. Metil ester içeriği ile sıcaklık ve katalizör etkileşimleri sonucunda literatürde “sırt noktası” (saddle) olarak tanımlanan izdüşüm grafiği elde edilmiştir (Montgomery and Myers, 2002). İzdüşüm grafiğinden görüldüğü gibi katalizör/yağ oranı %1 ve üzerinde iken metil ester dönüşüm yüzdesi sıcaklıktan bağımsız olarak yüksek değerlere ulaşmıştır.

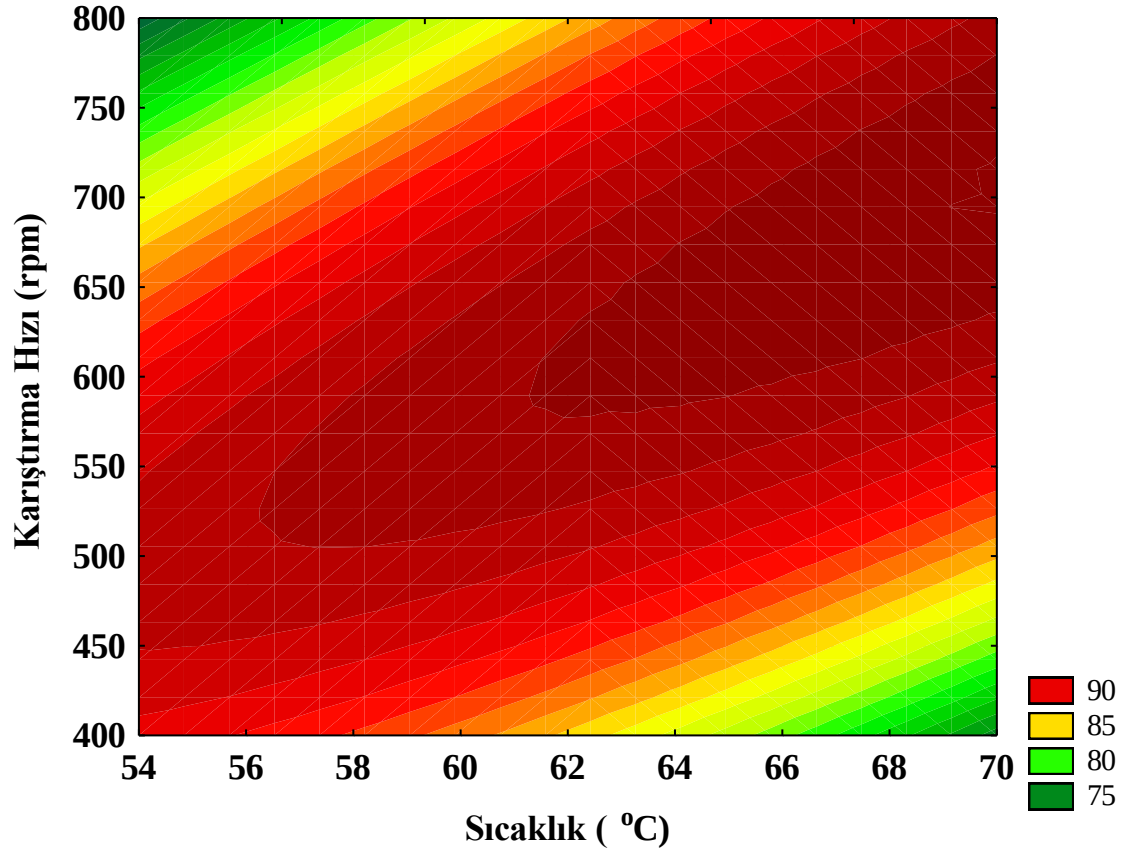


Şekil 10.9a. Rafine kanola yağı- metanol alkoliz reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün YAME içeriğinin (%m/m) katalizör miktarı ve sıcaklık ile değişimini gösteren izdüşüm grafiği

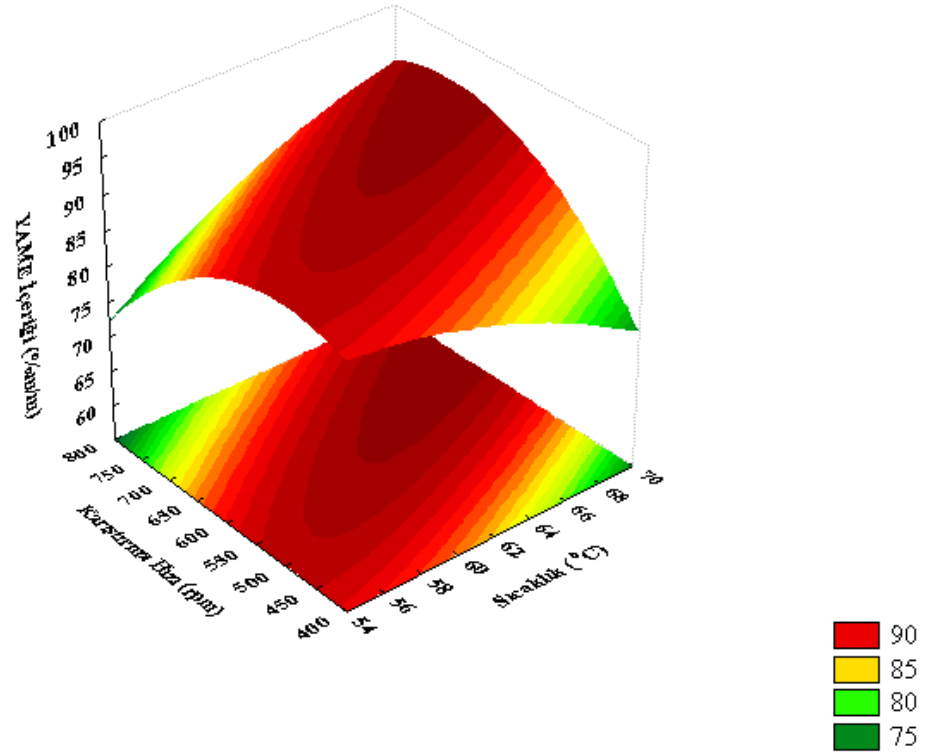


Şekil 10.9b. Rafine kanola yağı- metanol alkoliz reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün YAME içeriğinin (%m/m) katalizör miktarı ve sıcaklık ile değişimini gösteren yanıt yüzey grafiği

Metil ester içeriğinin karıştırma hızı ve sıcaklığa göre değişimini gösteren yanıt yüzey ve izdüşüm grafikleri Şekil 10.10a ve Şekil 10.10b’de gösterilmiştir. Bu grafiklerden anlaşılabacağı üzere metil ester dönüşümünün en yüksek olacağı karıştırma hızı aralığı 570-780 rpm olup, sıcaklık aralığı ise 62–70°C olduğu görülmektedir.



Şekil 10.10a. Rafine kanola yağı- metanol alkoliz reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün YAME içeriğinin (%m/m) karıştırma hızı ve sıcaklık ile değişimini gösteren izdüşüm grafiği



Şekil 10.10b. Rafine kanola yağı- metanol alkoliz reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün YAME içeriğinin (%m/m) karıştırma hızı ve sıcaklık ile değişimini gösteren yanıt yüzey grafiği

Metanol ile sodyum metoksit katalizörlüğünde rafine edilmiş kanola yağının alkoliz reaksiyonu için en uygun koşulların belirlendiği ve bu koşullarda yürütülen alkoliz reaksiyonunun, Yanıt Yüzey Metodolojisi kullanılarak optimizasyonun yapıldığı çalışmada, elde edilen sonuçlar ve öneriler aşağıda sıralanmıştır.

- Katalizör olarak sodyum metoksit varlığında reaksiyonlar yapılmış katalizör/yağ ağırlık oranı, sıcaklık ve karıştırma hızını incelenen metanoliz reaksiyonu üzerine etkisini belirlemek amacıyla yürütülen deneyler neticesinde belirlenen ve en uygun olduğu düşünülen koşullar aşağıdaki gibidir.

Katalizör miktarı : %1,06

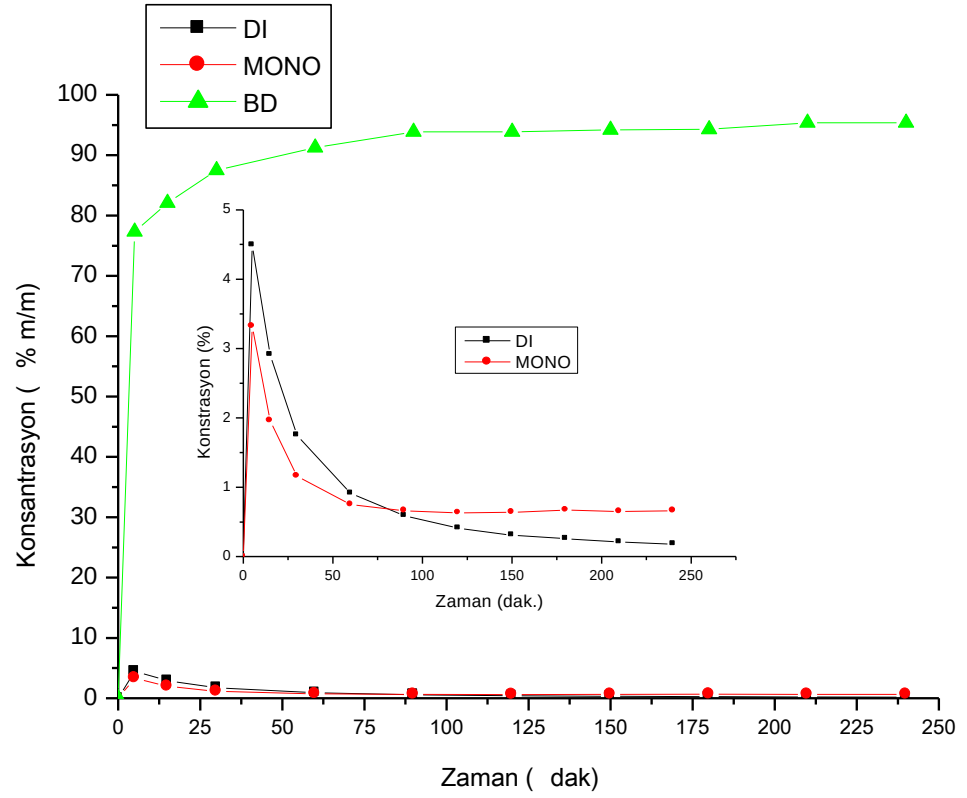
Karıştırma hızı: 695 rpm

Sıcaklık: 68°C olarak belirlenmiştir.

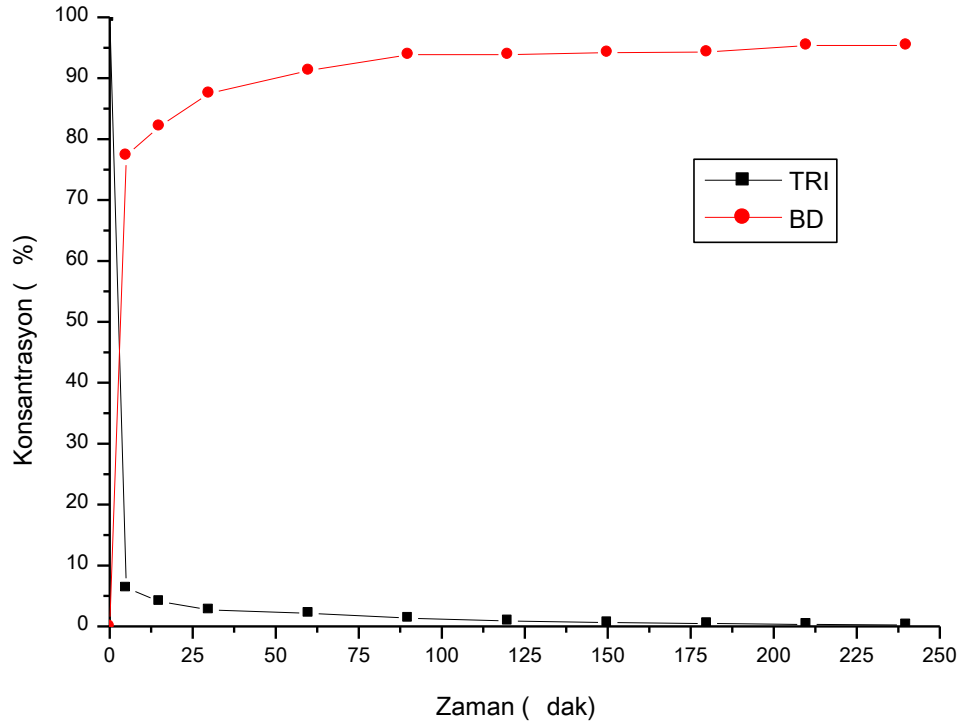
- En uygun olarak belirlenen bu koşulların doğruluğunu istatistiksel olarak da irdelemek amacıyla Yanıt Yüzey Metodolojisi optimizasyon yöntemi ile 3 değişken 3 seviye yüzey merkezi deney tasarımı kullanılmış ve bu yöntemle göre 90 dakikalık reaksiyon süresi sonunda elde edilebilecek optimum YAME içeriği %93 olarak bulunmuştur. Bu işlem deneysel olarak 90 dakikalık reaksiyon süresi sonunda maksimum YAME içeriği %93,87 olarak analiz edilmiştir. Deneysel olarak optimum metil ester içeriği 240 dakikalık süreçte tamamlanmış ve deney sonuçları Şekil 10.11 ve Şekil 10.12’de verilmiştir. Şekil 10.11’e göre optimum deney şartlarında (katalizör miktarı: %1, karıştırma hızı: 695 rpm, sıcaklık: 68°C, yağ/metanol mol oranı: 1/6) transesterifikasyon reaksiyonu sonucunda 90 dakikadan sonra YAME konsantrasyonunda oldukça düşük yüzde konsantrasyonda bir artış, DAG konsantrasyonunda oldukça düşük yüzde konsantrasyonda bir azalış gözlemlenmektedir. MAG konsantrasyonunda ise herhangi bir değişim gözlemlenmemiştir. Zaman karşı bu konsantrasyon değerleri Çizelge 10.9’da gösterilmektedir.

Çizelge 10.9. Yüzey merkezci deney tasarımı sonucunda elde edilen optimum değeri doğrulamak için optimum deney şartlarında (katalizör/yağ ağırlık oranı: %1, karıştırma hızı: 695 rpm, sıcaklık: 68°C, yağ/metanol mol oranı: 1/6) zamana karşı YAME, TAG, DAG ve MAG konsantrasyonlarındaki değişim tablosu

Zaman (dak)	TAG (%)	DAG (%)	MAG (%)	YAME (%)
0	100	0	0	0
5	6,3	4,49	3,32	77,31
15	4,1	2,91	1,96	82,08
30	2,7	1,75	1,16	87,52
60	2,16	0,91	0,75	91,24
90	1,35	0,59	0,66	93,87
120	0,88	0,41	0,63	93,86
150	0,61	0,31	0,64	94,21
180	0,46	0,26	0,67	94,28
210	0,32	0,21	0,65	95,36
240	0,24	0,18	0,66	95,38



Şekil 10.11. Yanıt Yüzey Metodolojisi optimizasyon yöntemi ile 3 değişken 3 seviye yüzey merkezci deney tasarımı sonucunda elde edilen optimum değeri doğrulamak için optimum deney şartlarında (katalizör miktarı: %1,06, karıştırma hızı: 695 rpm, sıcaklık: 68°C, yağ/metanol mol oranı: 1/6) zamana karşı yağ asidi metil esterinin, mono- ve di-gliseritin konsantrasyonlarındaki değişim grafiği



Şekil 10.12. Yanıt Yüzey Metodolojisi optimizasyon yöntemi ile 3 değişken 3 seviye yüzey merkezli deney tasarımı sonucunda elde edilen optimum değeri doğrulamak için optimum deney şartlarında (katalizör/yağ ağırlık oranı: %1, karıştırma hızı: 695 rpm, sıcaklık: 68°C, yağ/metanol mol oranı: 1/6) zamana karşı yağ asidi metil esterinin, trigliseritin konsantrasyonlarındaki değişim grafiği

- Yanıt Yüzey Metodolojisi kullanılarak 2. dereceden polinom olan bir model denklemleri oluşturulmuştur. Bu model denklemlere göre tahmin edilen değerler ile gözlenen değerlerin, %99,1 oranında uyum sağladığı görülmüştür. Bir başka deyişle tahmin edilen değerler ile gözlenen değerler arasında çizilen grafiğe ait korelasyon katsayısı 0,99'dir.
- Metanolün yağda çözünmemesi nedeniyle reaksiyonun ilk birkaç dakikalık sürenin oldukça yavaş olduğu belirtilmiştir. Bu bölgede reaksiyon difzyon kontrollüdür. YAME'de ise hem metanol hem de yağ çözünmektedir. Dolayısıyla YAME sentezlenmeye başladıktan sonra kimyasal reaksiyon kinetik kontrollüdür. Bu durumda sıcaklık metanolün ve yağın YAME'de çözünürlüğünün artması nedeniyle etkin bir durumdadır. Bu durum literatürle uyumludur (Noureddini and Zhu, 1997).

10.2. Farklı Reaksiyon Koşullarında Rafine Kanola Yağı-Metanol Alkoliz Reaksiyonunda Reaksiyona Girmemiş Kanola Yağının İstatistiksel Açıdan Değerlendirilmesi

Deneyler kısa zincirli alkol olarak metanolün kullanıldığı, yağ özelliklerinin Çizelge 9.2’de tanımlanmış rafine kanola yağı ile 90 dakikalık periyotlarda yapılmıştır. Reaksiyonlarda, CH_3OH /Yağ oranı (96,5 ml CH_3OH /380 ml Yağ, 76,360 g CH_3OH /350,094 gYağ, 6 mol CH_3OH /1 mol Yağ) sabit tutulmuştur.

Yüzey merkezci deney tasarımı ile belirlenen 3 değişkenli ve 3 seviyeli deney deseninin noktaları (kodları ve değerleri ile) Çizelge 10.10’da verilmiştir. Merkez noktasında iki tekrar yapılmıştır.

Çizelge 10.10. TAG optimizasyonu için yüzey merkezci deney tasarımı ve değişime karşı elde edilen yanıt değerleri

Sayı	Katalizör miktarı		Sıcaklık		Karıştırma Hızı		Yanıt
	(%m/m)		(°C)		(rpm)		TAG
	x_1		x_2		x_2		(%m/m)
	Kod	Değer	Kod	Değer	Kod	Değer	Değer
1	-1	0,5	-1	55	-1	450	0,45
2	-1	0,5	+1	65	-1	450	0,12
3	-1	0,5	-1	55	+1	750	0,14
4	-1	0,5	+1	65	+1	750	0,45
5	+1	1,5	-1	55	-1	450	0,50
6	+1	1,5	+1	65	-1	450	0,30
7	+1	1,5	-1	55	+1	750	0,86
8	+1	1,5	+1	65	+1	750	0,52
9	-1	0,5	0	60	0	600	0,57
10	+1	1,5	0	60	0	600	0,87
11	0	1	0	60	-1	450	1,64
12	0	1	0	60	+1	750	1,82
13	0	1	-1	55	0	600	2,37
14	0	1	+1	65	0	600	1,52
15	0	1	0	60	0	600	2,82
16	0	1	0	60	0	600	2,82
17	0	1	0	60	0	600	2,82

İstatistiksel analizlerde STATISTICA 8.0 (StatSoft, Inc.) paket programlarından yararlanılarak bağımsız değişkenlere karşılık bağımlı değişken yani yanıt için “Varyans Analizi” yapılmıştır. 3 değişken, 3 seviye yüzey merkezci deney tasarımı elde edilen yanıtların değerlendirilmesinde aşağıda verilen 2. dereceden polinom eşitliği kullanılmıştır (Eşitlik 9.5). Bu denklemde; β_0 , ortalama etki, β_i , β_{ii} , β_{ij} ise sırasıyla değişkenlerin lineer, kuadratik ve etkileşimleri için belirlenen katsayılarıdır. x_i ve x_j de bağımsız değişkenlerdir. Bağımsız değişkenlerle bağımlı değişken arasındaki ilişkiye bağlı olarak lineer ve kuadratik modellerde etkilerinin

tahminleri ve katsayıları alınmıştır. Bu değerler Çizelge 10.11’de ve varyans analizi sonuçları ise Çizelge 10.12’de verilmiştir.

Çizelge 10.11. TAG optimizasyonu için bağımsız değişkenler ile bağımlı değişken arasındaki ilişkiye bağlı olarak lineer ve kuadratik modellerde etkilerin tahminleri ve katsayıları

Faktör	Etki	Standart hata	t değeri	p değeri	Katsayı
Sabit	2,42620	0,189836	12,78046	0,000004	2,42620
Katalizör Miktarı (1L)	0,12800	0,280587	0,45619	0,662072	0,06400
Katalizör Miktarı (1Q)	-2,82169	0,542077	-5,20533	0,001246	-1,41085
Sıcaklık (2L)	-0,14600	0,280587	-0,52034	0,618875	-0,07300
Sıcaklık (2Q)	-0,37169	0,542077	-0,68568	0,514975	-0,18585
Karıştırma Hızı (3L)	0,02000	0,280587	0,07128	0,945169	0,01000
Karıştırma Hızı (3Q)	-0,80169	0,542077	-1,47892	0,182694	-0,40085
1L * 2L	-0,30000	0,313705	-0,95631	0,370768	-0,15000
1L * 3L	0,31000	0,313705	0,98819	0,355980	0,15500
2L * 3L	-0,04500	0,313705	-0,14345	0,889980	-0,02250

L : Lineer, Q : Kuadratik

Oluşturulan ve 2. dereceden bir polinom olan model denklem Eşitlik 10.2 aşağıda gösterilmiştir. Bu denklemde bağımsız değişkenler (x_i) için kullanılan semboller, “ x_1 ”, “ x_2 ” ve “ x_3 ”’dir. “ x_1 ” katalizör miktarını, “ x_2 ” sıcaklığı ve “ x_3 ” ise karıştırma hızını ifade etmektedir.

$$\begin{aligned} \% \text{ TAG İçeriği (\% m/m)} = & 2,4262 + 0,064 x_1 - 1,41085 x_1^2 - 0,073 x_2 - 0,18585 x_2^2 \\ & + 0,01 x_3 - 0,40085 x_3^2 - 0,15 x_1 x_2 + 0,155 x_1 x_3 \\ & - 0,0225 x_2 x_3 \end{aligned} \quad (10.2)$$

Çizelge 10.12. TAG optimizasyonu için varyans analizi sonuçları

Faktör		Kareler toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F değeri	p değeri
Katalizör (1L)	Miktarı	0,04096	1	0,040960	0,20811	0,662072
Katalizör (1Q)	Miktarı	5,33299	1	5,332994	27,09549	0,001246
Sıcaklık (2L)		0,05329	1	0,053290	0,27075	0,618875
Sıcaklık (2Q)		0,09254	1	0,092537	0,47015	0,514975
Karıştırma (3L)	Hızı	0,00100	1	0,001000	0,00508	0,945169
Karıştırma Hz (3Q)		0,43049	1	0,430492	2,18721	0,182694
1L * 2L		0,18000	1	0,180000	0,91453	0,370768
1L * 3L		0,19220	1	0,192200	0,97652	0,355980
2L * 3L		0,00405	1	0,004050	0,02058	0,889980
Hata		1,37776	7	0,196822		
Toplam SS		14,67038	16			

^a: $p < 0,01$ düzeyinde anlamlı

^b: $p < 0,05$ düzeyinde anlamlı

L: Lineer

Q: Kuadratik

Varyans analizinin sonuçları incelendiğinde, sıcaklığın ve karıştırma hızının lineer etkisi $p > 0,01$ düzeyinde, kuadratik etkisi $p > 0,05$ düzeyinde olup, katalizör etkisine nazaran TAG'ın optimum derişimine karşı oldukça azdır. Katalizör miktarının lineer etkisi $p > 0,01$ düzeyinde olup, optimum TAG derişimine etkinliği azdır. Fakat kudratik etkisi ise $p < 0,05$ istatistiksel olarak önemli olup, karışım hızı ve sıcaklıkla karşılaştırıldığında daha fazla etkindir. Bu durum transesterfikasyon verimi açısından veya TAG'ın minimum konsantrasyonu için oldukça önemlidir. Tüm bunlara TAG optimizasyonu yönünden bakıldığında karşılık katalizör miktarı x sıcaklık (x_1x_2), sıcaklık x karıştırma hızı (x_2x_3) ve katalizör miktarı x karıştırma hızı (x_1x_3) istatistiksel açıdan anlamlı görülmemektedir.

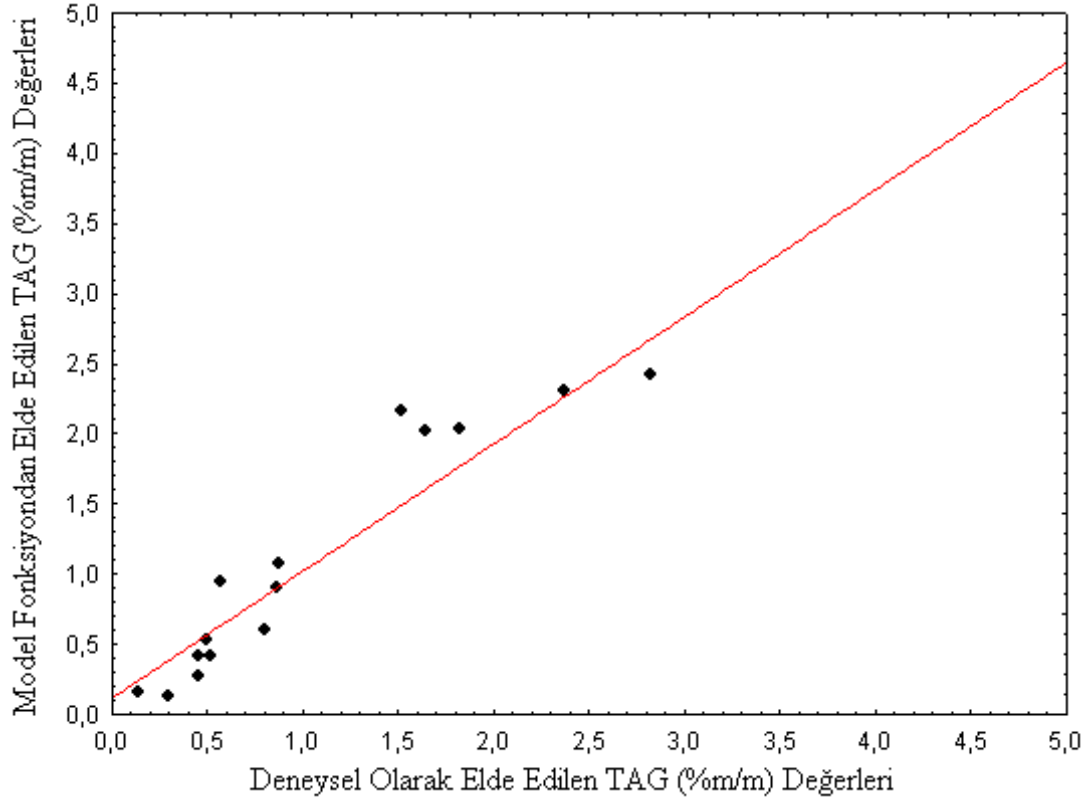
Oluşturulan Yanıt yüzey modelinde, sıcaklık, katalizör miktarı ve karıştırma hızı olmak üzere 3 farklı bağımsız değişken için gözlenen minimum ve maksimum değerler ile optimum değerler Çizelge 10.13'te görülmektedir.

Çizelge 10.13. TAG optimizasyonu için bağımsız değişkenlerin minimum, maksimum ve optimum değerleri

Faktör	Gözlenen	Optimum değer	Gözlenen
	minimum değer		maksimum değer
Katalizör miktarı (%)	0,5	1,02	1,5
Sıcaklık (°C)	55	59	65
Karıştırma hızı (rpm)	450	604	750

Daha önce elde edilmiş olan model denklemden yararlanarak, gözlenen değerlere karşılık tahmin edilen değerler arasındaki ilişki Şekil 10.13'te verilmiştir.

Faktörlerin model denklemde yerine konması ile reaksiyona girmemiş TAG içeriği (tahmin edilen değer), deney sonucunda elde edilen veriler (gözlenen değerler) arasındaki ilişki büyük oranda lineerlik göstermektedir. Grafikten de görüldüğü gibi korelasyon katsayısının 0,91 olması da bu durumu doğrulamaktadır. Bu durum oluşturulan modelin reaksiyon parametreleri arasındaki gerçek ilişkileri gösterdiğini ortaya koymaktadır.

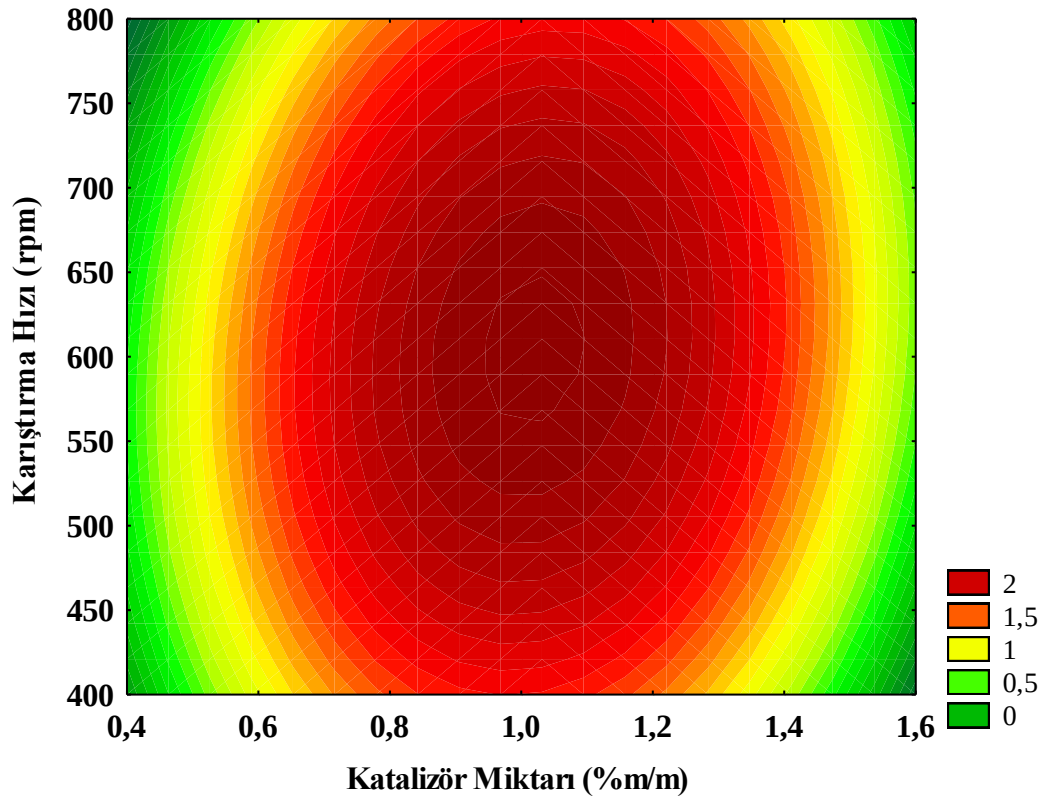


Şekil 10.13. Deneyisel olarak elde edilen TAG (%m/m) değerlerine karşılık model fonksiyondan elde edilen TAG (%m/m) değerleri arasındaki ilişki

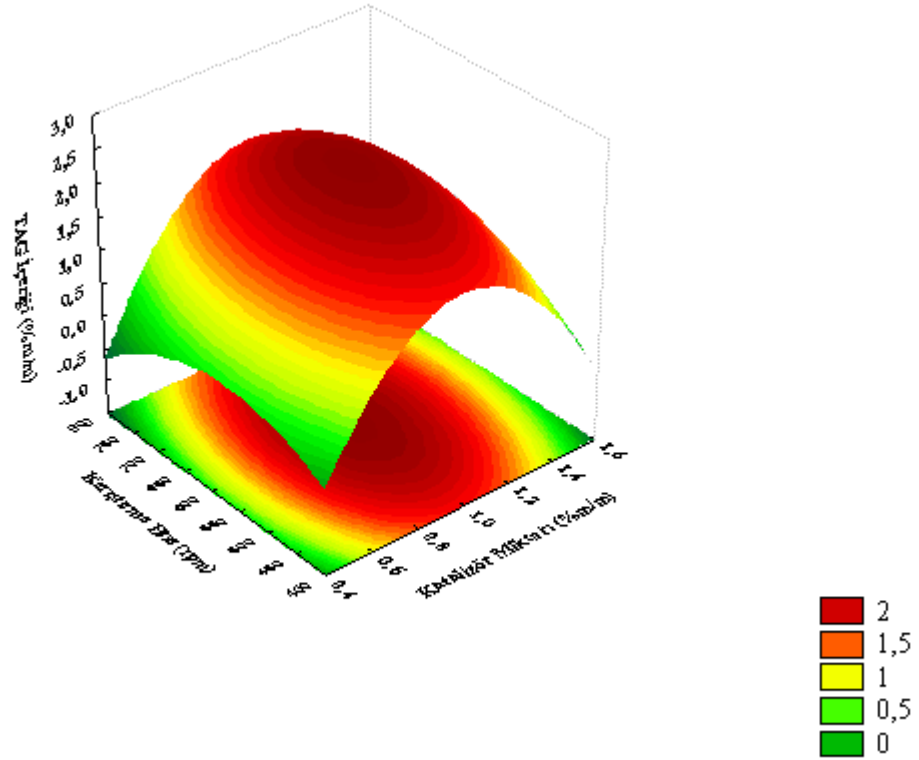
10.2.1. TAG'ın Yanıt Yüzey ve İzdüşüm Grafiklerinin Yorumlanması

Rafine kanola yağının metanol ile alkoliz reaksiyonu sonucu reaksiyona girmemiş TAG içeriğinin katalizör miktarı ve karıştırma hızına göre değişimini gösteren izdüşüm ve yanıt yüzey grafikleri Şekil 10.14a ve 10.14b'de gösterilmiştir. İzdüşüm grafiklerinde denemeler neticesinde elde edilen yanıt değerlerine ait eğriler bir düzlem üzerinde gösterilir. Bu düzleme ait koordinatlar ise bağımsız değişkenlerin seviyelerini göstermektedir. Her bir izdüşüm eğrisi, bağımsız değişkenlere ait seviyelerin bir birleşimi olarak ifade edilen bir düzlemle yüzey arasındaki yüksekliği temsil eden özel bir değere sahiptir. Şekil 10.14a incelendiğinde katalizör miktarı ve karıştırma hızının etkisinin merkezden uzaklaştıkça azaldığı görülmektedir. Bu grafikten anlaşılabileceği üzere reaksiyona girmemiş TAG içeriğinin en yüksek olacağı katalizör miktarı aralığı ağırlıkça %0,8-1,2 ve karıştırma hızı aralığının 525-650 rpm olduğu aralıktır. Yalnız katalizör

miktarının düşük olduğu bölgelerde (katalizör miktarı $<0,5$) TAG miktarındaki azalma karıştırma hızından bağımsızdır. Katalizör miktarının yüksek olduğu bölgelerde de ($0,5 < \text{katalizör miktarı}$) TAG miktarındaki azalma karıştırma hızından bağımsızdır. Reaksiyon verimi açısından değerlendirildiğinde yüksek reaksiyon verimi ve düşük TAG içeriğinin eldesi için karıştırma hızından bağımsız olarak katalizör miktarının $0,5 < \text{katalizör miktarı} < 1,5$ aralığında olması gerektiği gözlemlenmiştir.

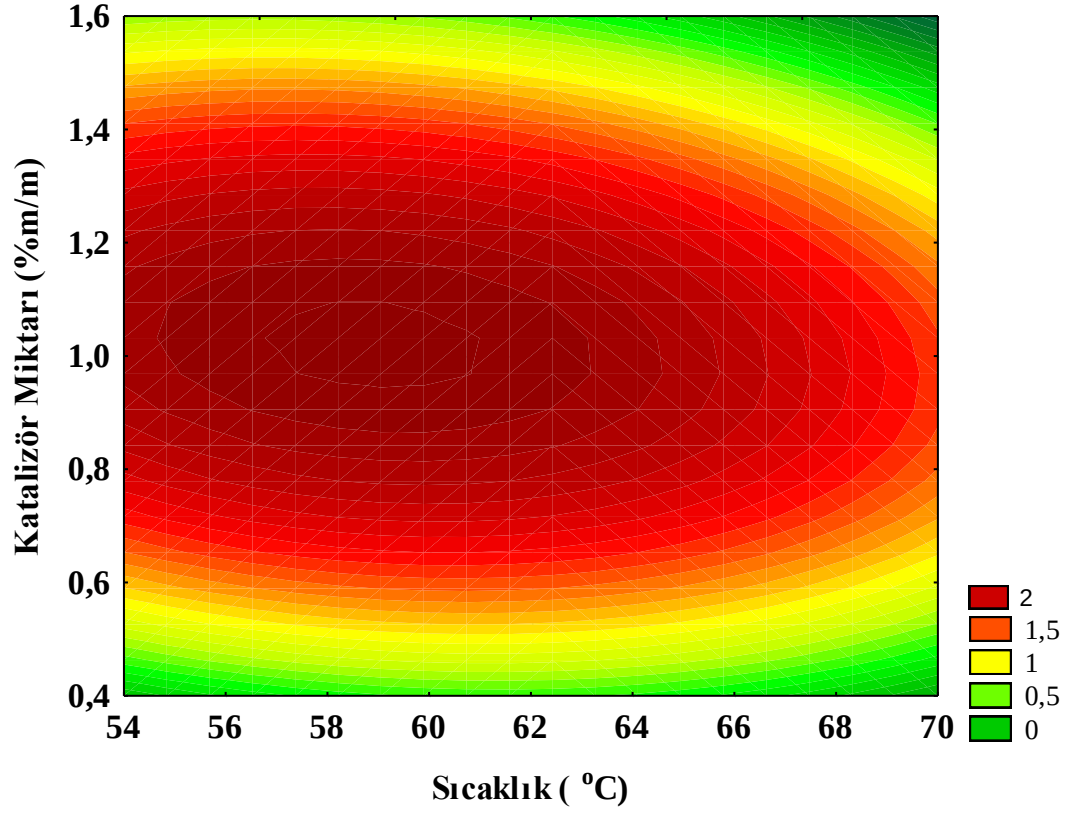


Şekil 10.14a. Rafine kanola yağı-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu reaksiyona girmeyen TAG içeriğinin (%m/m) karıştırma hızı ve katalizör miktarı ile değişimini gösteren izdüşüm grafiği

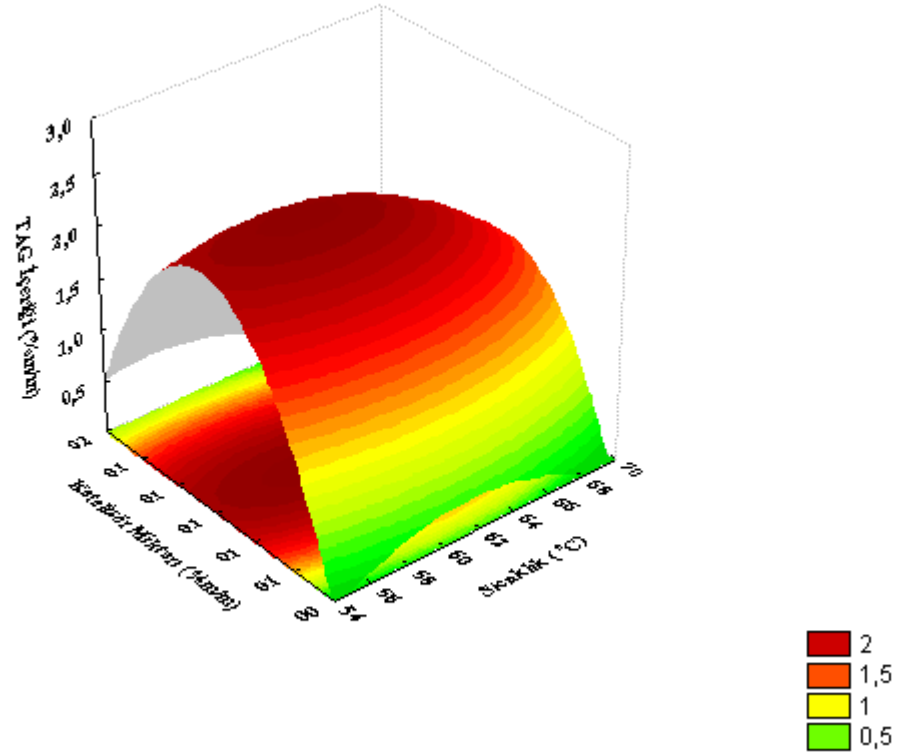


Şekil 10.14b. Rafine kanola yağı-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu reaksiyona girmeyen TAG içeriğinin (%m/m) karıştırma hızı ve katalizör miktarı ile değişimini gösteren yanıt yüzey grafiği

TAG içeriğinin sıcaklık ve katalizör miktarına göre değişimini gösteren yanıt yüzey ve izdüşüm grafikleri Şekil 10.15a ve 10.15b’de gösterilmiştir. Şekil 10.15a’da görüldüğü gibi katalizör miktarının reaksiyona etkisi sıcaklık parametresine göre çok daha fazladır. TAG konsantrasyonuna sıcaklığın etkisi, TAG konsantrasyonuna katalizör miktarının etkisine nazaran daha düşüktür. Trigliserit içeriği, %0,9-1,1 katalizör miktarında ve 57-61°C sıcaklık aralığında maksimumdur. 54-70 °C sıcaklık aralığının tüm noktalarında katalizör miktarının %1,5> katalizör miktarı <%0,5 olduğu noktalarda TAG içeriği minimize olmaktadır. İzdüşüm grafiğinden görüldüğü gibi katalizör/yağ oranı %0,8-1,4 konsantrasyon aralığında TAG içeriğinin değeri sıcaklıktan hemen hemen bağımsız olarak yüksek değerlere ulaşmıştır.

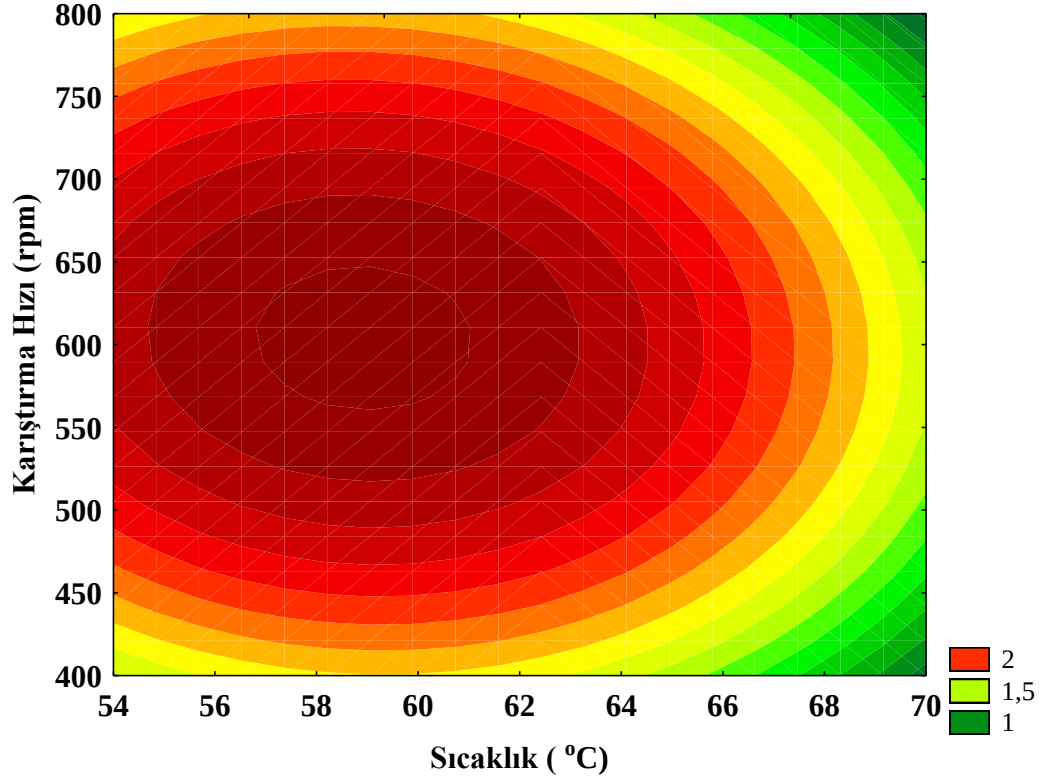


Şekil 10.15a. Rafine kanola yağı-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu reaksiyona girmeyen kanola yağı içeriğinin (%m/m) katalizör miktarı ve sıcaklık ile değişimini gösteren izdüşüm grafiği

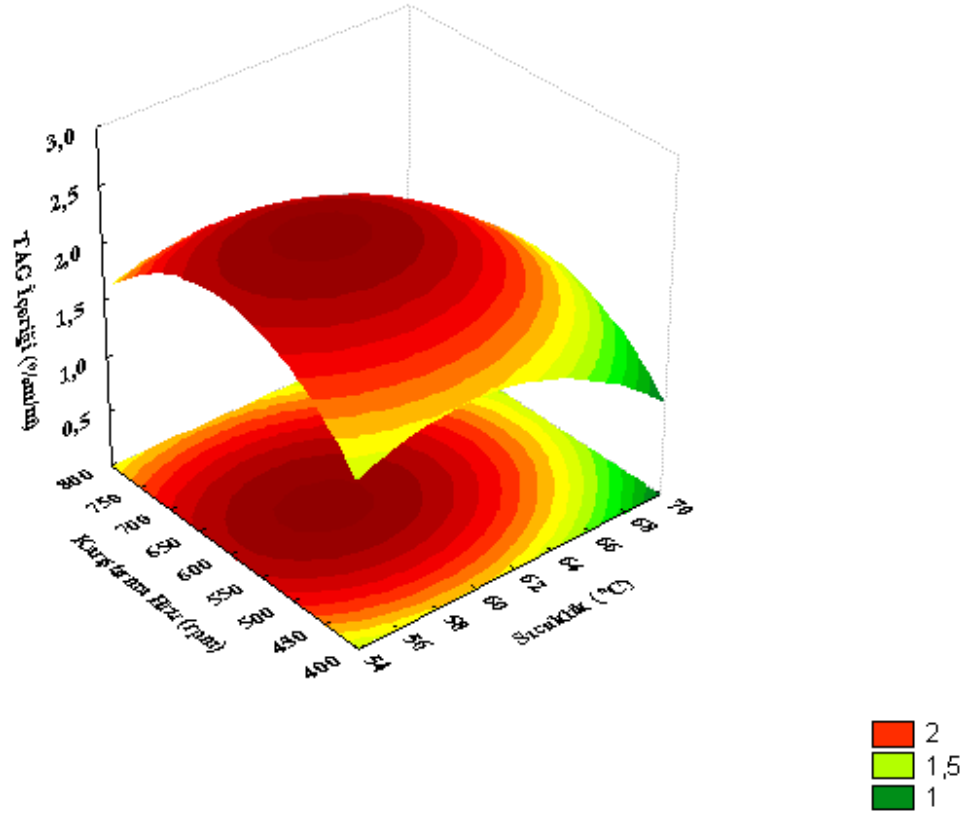


Şekil 10.15b. Rafine kanola yağı- metanol alkoliz reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün TAG içeriğinin (%m/m) katalizör miktarı ve sıcaklık ile değişimini gösteren yanıt yüzey grafiği

TAG içeriğinin karıştırma hızı ve sıcaklığa göre değişimini gösteren yanıt yüzey ve izdüşüm grafikleri Şekil 10.16a ve 10.16b 'de gösterilmiştir. Bu grafiklerden anlaşılacağı üzere tri-gilseritin dönüşümünün en yüksek olacağı karıştırma hızı aralığı 570-650 rpm olup, sıcaklık aralığı ise 57–61°C olduğu görülmektedir. Sıcaklık değerinin 68°C ve üzerindeki değerlerde TAG içeriği minimize olmaktadır. TAG içeriğinin minimum olduğu sıcaklık ve karıştırma hızı bölgeleri 54-58°C; 400rpm, 68-70°C; 400-800 rpm'dir.



Şekil 10.16a. Rafine kanola yağı-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu reaksiyona girmeyen TAG içeriğinin (%m/m) karıştırma hızı ve sıcaklık ile değişimini gösteren izdüşüm grafiği



Şekil 10.16b. Rafine kanola yağı-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu reaksiyona girmeyen TAG içeriğinin (%m/m) karıştırma hızı ve sıcaklık ile değişimini gösteren yanıt yüzey grafiği

Metanol ile sodyum metoksit katalizörlüğünde rafine edilmiş kanola yağının alkoliz reaksiyonu için en uygun koşulların belirlendiği ve bu koşullarda yürütülen alkoliz reaksiyonunun, Yanıt Yüzey Metodolojisi kullanılarak optimizasyonun yapıldığı bu çalışmada, elde edilen sonuçlar ve öneriler aşağıda sıralanmıştır.

- Katalizör olarak sodyum metoksit varlığında reaksiyonlar yapılmış katalizör/yağ ağırlık oranı, sıcaklık ve karıştırma hızını incelenen metanoliz reaksiyonu üzerine etkisini belirlemek amacıyla yürütülen deneyler neticesinde belirlenen ve en uygun olduğu düşünülen koşullar aşağıdaki gibidir.

Katalizör/Yağ ağırlık oranı: %1,02

Karıştırma hızı: 604 rpm

Sıcaklık: 59 °C olarak belirlenmiştir.

- En uygun olarak belirlenen bu koşulların doğruluğunu istatistiksel olarak da irdelemek amacıyla Yanıt Yüzey Metodolojisi optimizasyon yöntemi ile 3 değişken 3 seviye yüzey merkezci deney tasarımı kullanılmış ve bu yöntemle göre 90 dakikalık reaksiyon süresi sonunda elde edilebilecek maksimum TAG içeriği % 2,44 olarak bulunmuştur.
- Yanıt Yüzey Metodolojisi kullanılarak 2. dereceden polinom olan bir model denklem oluşturulmuştur. Bu model denkleme göre tahmin edilen değerler ile gözlenen değerlerin, %91 oranında uyum sağladığı görülmüştür. Bir başka deyişle tahmin edilen değerler ile gözlenen değerler arasında çizilen grafiğe ait korelasyon katsayısı 0,91'dir.

10.3. Farklı Reaksiyon Koşullarında Rafine Kanola Yağı-Metanol Alkoliz Reaksiyonunda Reaksiyona Girmemiş Diaçil Gliserol İstatistiksel Açıdan Değerlendirilmesi

Deneyler kısa zincirli alkol olarak metanolün kullanıldığı, yağ özelliklerinin Çizelge 9.2'de tanımlanmış rafine kanola yağı ile 90 dakikalık periyotlarda yapılmıştır. Reaksiyonlarda, $\text{CH}_3\text{OH}/\text{Yağ}$ oranı ($96,5 \text{ ml CH}_3\text{OH} / 380 \text{ ml Yağ} = 76,360 \text{ g CH}_3\text{OH} / 350,094 \text{ g Yağ} = 6 \text{ mol CH}_3\text{OH} / 1 \text{ mol Yağ}$) sabit tutulmuştur.

Yüzey merkezci deney tasarımı ile belirlenen 3 değişkenli ve 3 seviyeli deney deseninin noktaları (kodları ve değerleri ile) Çizelge 10.14'te verilmiştir. Merkez noktasında iki tekrar yapılmıştır.

Çizelge 10.14. DAG optimizasyonu için yüzey merkezci deney tasarımı ve değişime karşı elde edilen yanıt değerleri

Sayı	Katalizör miktarı		Sıcaklık		Karıştırma Hızı		Yanıt
	(%m/m)		(°C)		(rpm)		DAG
	x_1		x_2		x_2		(%m/m)
	Kod	Değer	Kod	Değer	Kod	Değer	Değer
1	-1	0,5	-1	55	-1	450	0,26
2	-1	0,5	+1	65	-1	450	0,31
3	-1	0,5	-1	55	+1	750	0,25
4	-1	0,5	+1	65	+1	750	0,44
5	+1	1,5	-1	55	-1	450	3,85
6	+1	1,5	+1	65	-1	450	4,55
7	+1	1,5	-1	55	+1	750	2,78
8	+1	1,5	+1	65	+1	750	3,23
9	-1	0,5	0	60	0	600	0,30
10	+1	1,5	0	60	0	600	2,63
11	0	1	0	60	-1	450	1,43
12	0	1	0	60	+1	750	1,30
13	0	1	-1	55	0	600	1,03
14	0	1	+1	65	0	600	0,50
15	0	1	0	60	0	600	0,35
16	0	1	0	60	0	600	0,35
17	0	1	0	60	0	600	0,35

İstatistiksel analizlerde STATISTICA 8.0 (StatSoft, Inc.) paket programlarından yararlanılarak bağımsız değişkenlere karşılık bağımlı değişken yani yanıt için “Varyans Analizi” yapılmıştır. 3 değişken, 3 seviye yüzey merkezci deney tasarımında elde edilen yanıtlarin değerlendirilmesinde aşağıda verilen 2. dereceden polinom eşitliği kullanılmıştır (Eşitlik 9.5).

Bu denklemde; β_0 , ortalama etki, β_i , β_{ii} , β_{ij} ise sırasıyla değişkenlerin lineer, kuadratik ve etkileşimleri için belirlenen katsayılarıdır. x_i ve x_j de bağımsız değişkenlerdir. Bağımsız değişkenlerle bağımlı değişken arasındaki ilişkiye bağlı olarak lineer ve kuadratik modellerde etkilerinin tahminleri ve katsayıları alınmıştır. Bu değerler Çizelge 10.15'te ve varyans analizi sonuçları ise Çizelge 10.16'da verilmiştir.

Çizelge 10.15. DAG optimizasyonu için bağımsız değişkenler ile bağımlı değişkenler arasındaki ilişkiye bağlı olarak lineer ve kuadratik modellerde etkilerin tahminleri ve katsayıları

Faktör	Etki	Standart hata	t değeri	p değeri	Katsayı
Sabit	0,97704	0,100759	9,6969	0,000026	0,97704
Katalizör Miktarı (1L)	-3,05000	0,148926	-20,4800	0,000000	-1,52500
Katalizör Miktarı (1Q)	2,03535	0,287716	7,0742	0,000198	1,01768
Sıcaklık (2L)	-0,55200	0,148926	-3,7065	0,007589	-0,27600
Sıcaklık (2Q)	-0,15465	0,287716	-0,5375	0,607576	-0,07732
Karıştırma Hızı (3L)	-0,08400	0,148926	-0,5640	0,590332	-0,04200
Karıştırma Hızı (3Q)	-0,25465	0,287716	-0,8851	0,405494	-0,12732
1L * 2L	0,55250	0,166504	3,3182	0,012796	0,27625
1L * 3L	0,21750	0,166504	1,3063	0,232741	0,10875
2L * 3L	-0,31750	0,166504	-1,9069	0,098210	-0,15875

L : Lineer

Q : Kuadratik

Oluşturulan ve 2. dereceden bir polinom olan model denklem Eşitlik 10.3 aşağıda gösterilmiştir. Bu denklemde bağımsız değişkenler (x_i) için kullanılan semboller, " x_1 ", " x_2 " ve " x_3 "'dir. " x_1 " katalizör miktarını, " x_2 " sıcaklığı ve " x_3 " ise karıştırma hızını ifade etmektedir.

$$\begin{aligned} \% \text{ DAG İçeriği}(\% \text{ m/m}) = & 0,97704 - 1,52500x_1 + 1,01768x_1^2 - 0,27600x_2 \\ & - 0,07732x_2^2 - 0,04200x_3 - 0,12732x_3^2 + 0,27625x_1x_2 \\ & + 0,10875x_1x_3 - 0,15875x_2x_3 \end{aligned} \quad (10.3)$$

Çizelge 10.16. DAG optimizasyonu için varyans analizi sonuçları

Faktör		Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler Ortalaması	F değeri	p değeri
Katalizör	Miktarı	23,25625	1	23,25625	419,4309	0,0000001
(1L)						
Katalizör	Miktarı	2,77480	1	2,77480	50,0440	0,000198
(1Q)						
Sıcaklık (2L)		0,76176	1	0,76176	13,7385	0,007589
Sıcaklık (2Q)		0,01602	1	0,01602	0,2889	0,607576
Karıştırma	Hızı	0,01764	1	0,01764	0,3181	0,590332
(3L)						
Karıştırma	Hızı	0,04343	1	0,04343	0,7833	0,405494
(3Q)						
1L * 2L		0,61051	1	0,61051	11,0107	0,012796
1L * 3L		0,09461	1	0,09461	1,7064	0,232741
2L * 3L		0,20161	1	0,20161	3,6361	0,098210
Hata		0,38813	7	0,05545		
Toplam SS		28,84602	16			

^a: p<0,01 düzeyinde anlamlı

^b: p<0,05 düzeyinde anlamlı

L: Lineer

Q: Kuadratik

Varyans analizinin sonuçları incelendiğinde, sıcaklığın lineer etkisi p<0,01 düzeyinde olup istatistiksel açıdan anlamlıdır. Sıcaklığın kuadratik etkisi p>0,05 olduğundan katalizör miktarına göre reaksiyona etkisi azdır. Katalizör miktarının, p<0,01 düzeyinde olan lineer etkisi ve p<0,05 düzeyinde olan kuadratik etkisi istatistiksel açıdan anlamlı olup, diğer parametrelere göre önemli bulunmuştur. Karıştırma hızının lineer etkisinin p>0,01 ve kuadratik etkisinin p>0,05 düzeyinde olduğu belirlenmiştir.

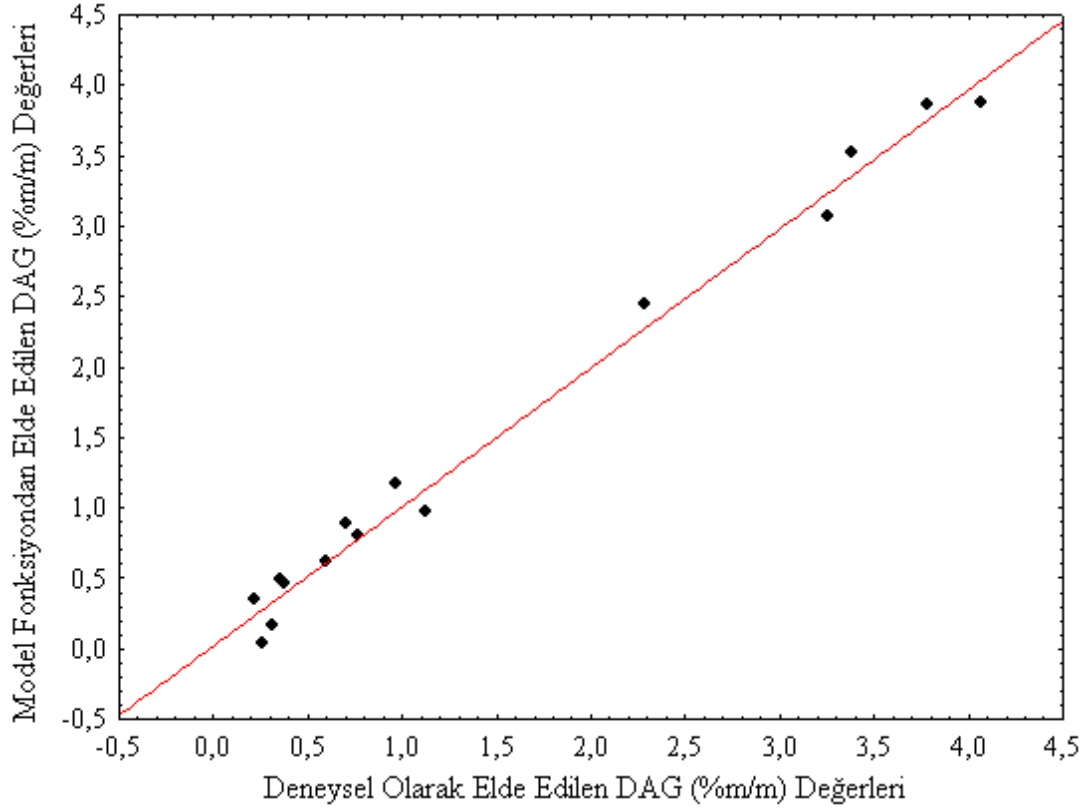
Oluşturulan Yanıt yüzey modelinde, sıcaklık, katalizör/yağ ağırlık oranı ve karıştırma hızı olmak üzere 3 farklı bağımsız değişken için gözlenen minimum ve maksimum değerler ile optimum değerler Çizelge 10.17’de görülmektedir.

Çizelge 10.17. DAG optimizasyonu için bağımsız değişkenlerin minimum, maksimum ve optimum değerleri

Faktör	Gözlenen minimum değer	Optimum değer	Gözlenen maksimum değer
Katalizör miktarı (%)	0,5	1,43	1,5
Sıcaklık (°C)	55	54	65
Karıştırma hızı (rpm)	450	747	750

Daha önce elde edilmiş olan model denklemden yararlanarak, gözlenen değerlere karşılık tahmin edilen değerler arasındaki ilişki Şekil 10.17’de verilmiştir.

Faktörlerin model denklemde yerine konması ile elde edilen ürünün metil ester içeriğiyle (tahmin edilen değer), deney sonucunda elde edilen veriler (gözlenen değerler) arasındaki ilişki büyük oranda lineerlik göstermektedir. Grafikten de görüldüğü gibi korelasyon katsayısının 0,99 olması da bu durumu doğrulamaktadır. Bu durum oluşturulan modelin reaksiyon parametreleri arasındaki gerçek ilişkileri gösterdiğini ortaya koymaktadır.

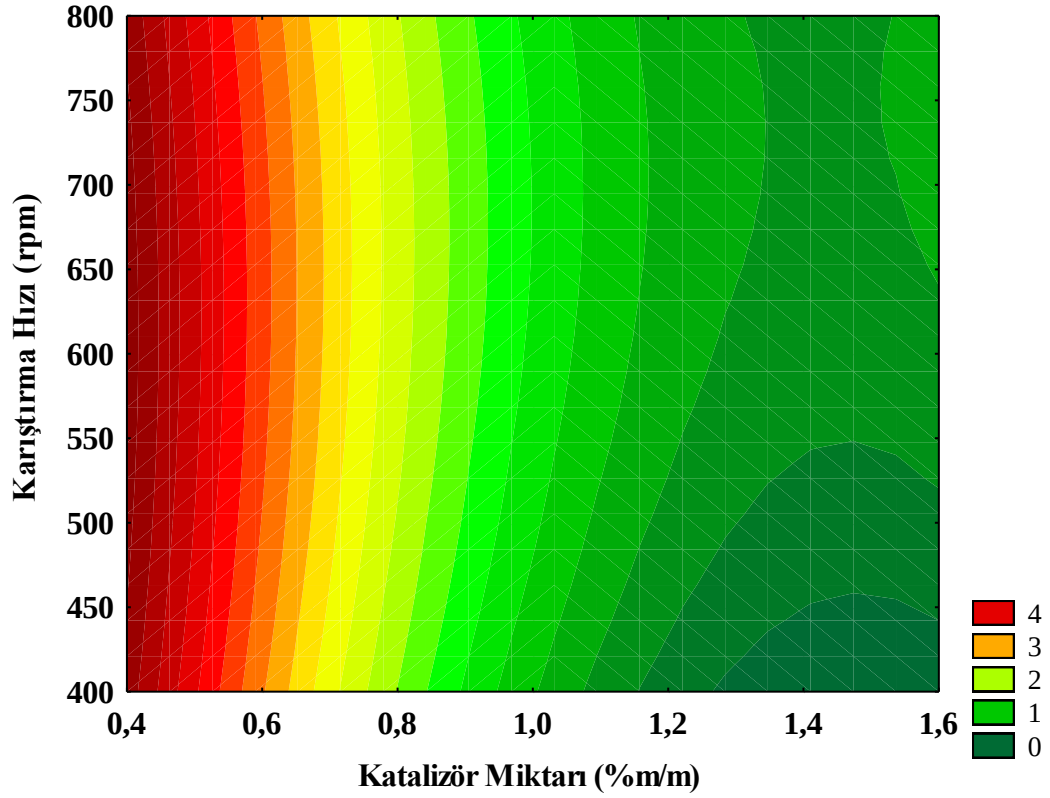


Şekil 10.17. Deneysel olarak elde edilen DAG (%m/m) değerlerine karşılık model fonksiyondan elde edilen DAG (%m/m) değerleri arasındaki ilişki

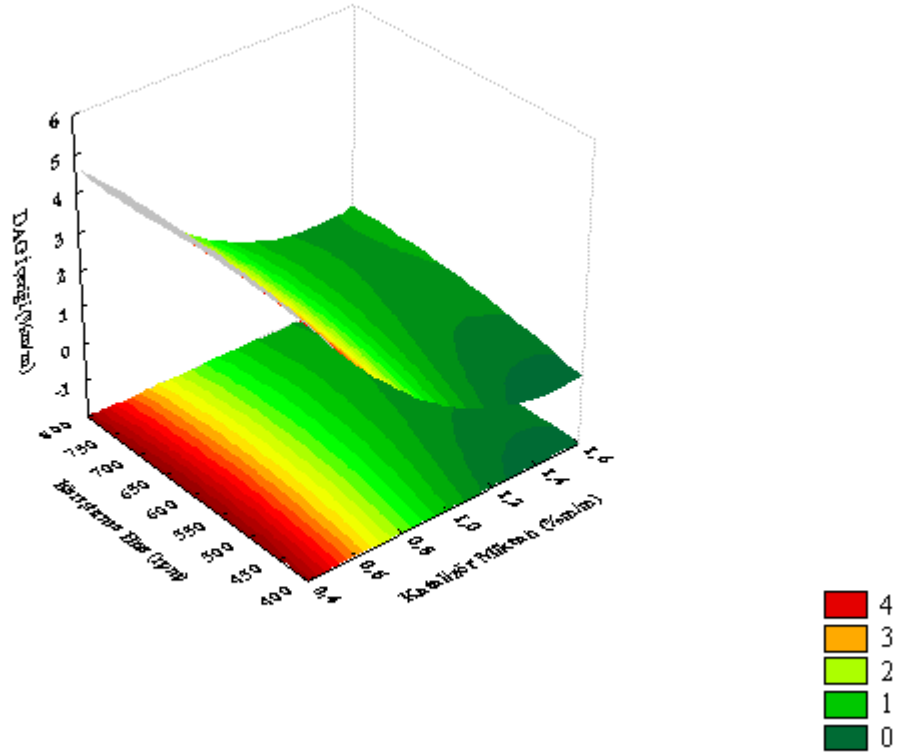
10.3.1. DAG'ın Yanıt Yüzey ve İzdüşüm Grafiklerinin Yorumlanması

Rafine kanola yağının metanol ile alkoliz reaksiyonu sonucu reaksiyona girmemiş DAG içeriğinin katalizör miktarı ve karıştırma hızına göre değişimini gösteren izdüşüm ve yanıt yüzey grafikleri Şekil 10.18a ve 10.18b'de görülmektedir. İzdüşüm grafiklerinde denemeler neticesinde elde edilen yanıt değerlerine ait eğriler bir düzlem üzerinde gösterilir. Bu düzleme ait koordinatlar ise bağımsız değişkenlerin seviyelerini göstermektedir. Her bir izdüşüm eğrisi, bağımsız değişkenlere ait seviyelerin bir birleşimi olarak ifade edilen bir düzlemle yüzey arasındaki yüksekliği temsil eden özel bir değere sahiptir. Şekil 10.18a incelendiğinde katalizör miktarı %1,3'e kadar olan düşük olduğu noktalarda DAG konsantrasyonuna karıştırma hızını katalizör miktarı kadar yüksek etkisinin olmadığı görülmektedir. Bu grafikten anlaşılacağı üzere digliserit dönüşümünün en yüksek olacağı katalizör miktarı aralığı yağın ağırlıkça %0,4-0,6 ve karıştırma hızı aralığının

400-800 rpm olduğu aralıktır. Yalnız katalizör miktarının yüksek, karıştırma hızının düşük olduğu reaksiyonlarda ise digliserit içeriğinde düşüşün olduğu gözlemlenmektedir.

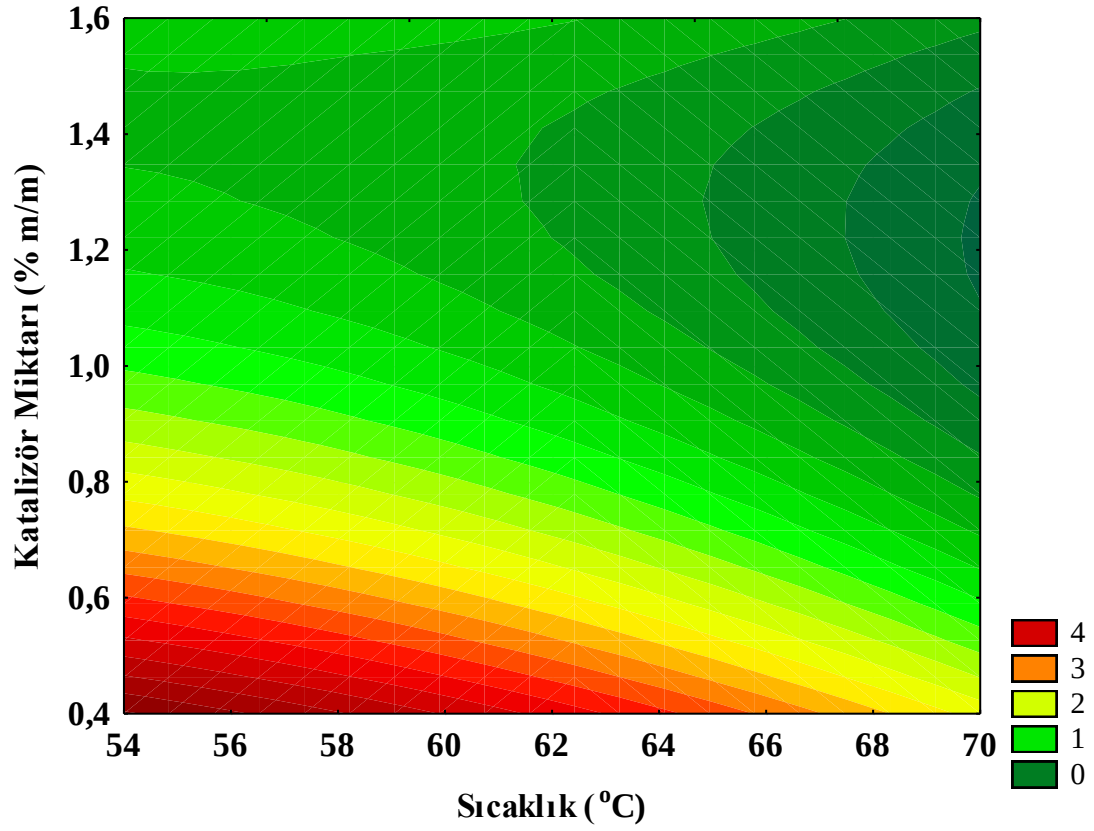


Şekil 10.18a. Rafine kanola yağı-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu reaksiyona girmeyen DAG içeriğinin (%m/m) karıştırma hızı ve katalizör miktarı ile değişimini gösteren izdüşüm grafiği

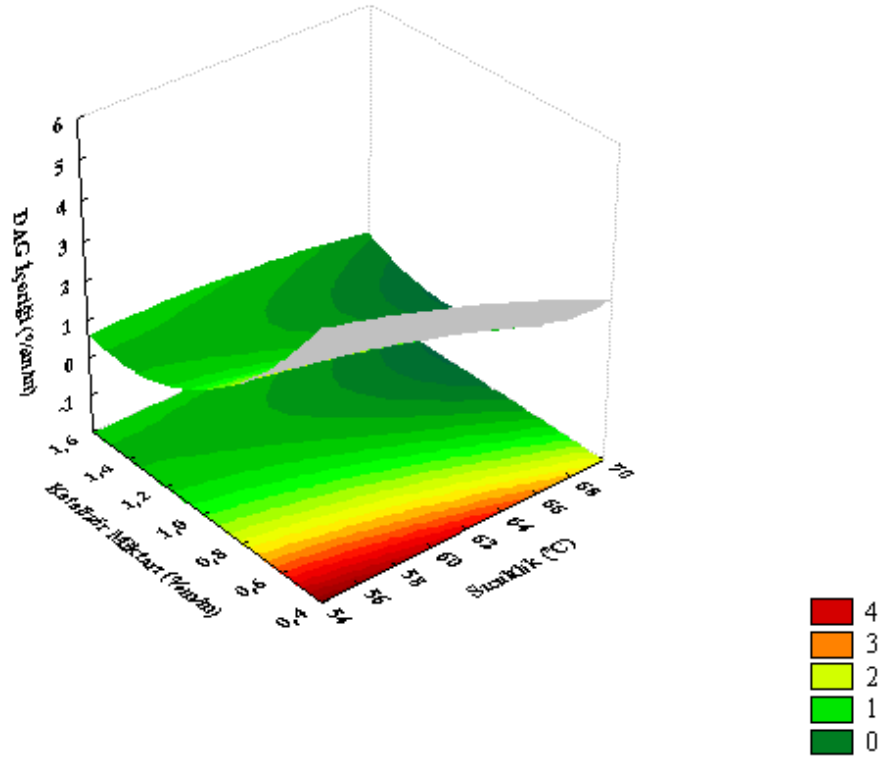


Şekil 10.18b. Rafine kanola yağı-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu reaksiyona girmeyen DAG içeriğinin (%m/m) karıştırma hızı ve katalizör miktarı ile değişimini gösteren yüzey yanıt grafiği

Metil ester içeriğinin sıcaklık ve katalizör miktarına göre değişimini gösteren yanıt yüzey ve izdüşüm grafikleri Şekil 10.19a ve 10.19b’de görülmektedir. Görüldüğü gibi maksimum DAG içeriğinin gözlemlendiği aralıklar sıcaklık için 54-68 °C ve katalizör miktarı olarak %0,4-0,6’dır. Düşük katalizör konsantrasyonlarında ve düşük sıcaklık değerinde YAME içeriği düşük iken düşük sıcaklıkta yüksek katalizör miktarında ve yüksek sıcaklıklarda DAG içeriği artmaktadır. İzdüşüm grafiğinden görüldüğü gibi katalizör/yağ oranı sıcaklık 68-70 °C ve katalizör miktarı %1,0-1,4 aralığında iken DAG içeriği minimum olmaktadır.

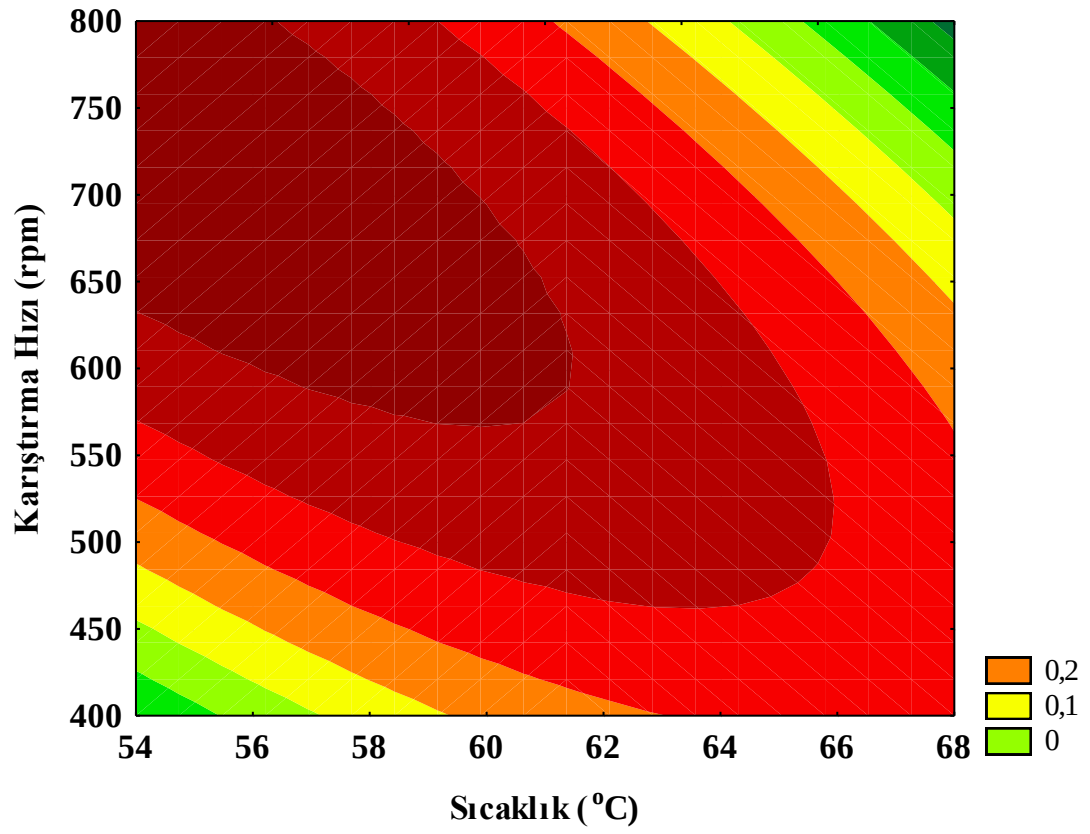


Şekil 10.19a. Rafine kanola yağı-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu reaksiyona girmeyen DAG içeriğinin (%m/m) katalizör miktarı ve sıcaklık ile değişimini gösteren izdüşüm grafiği

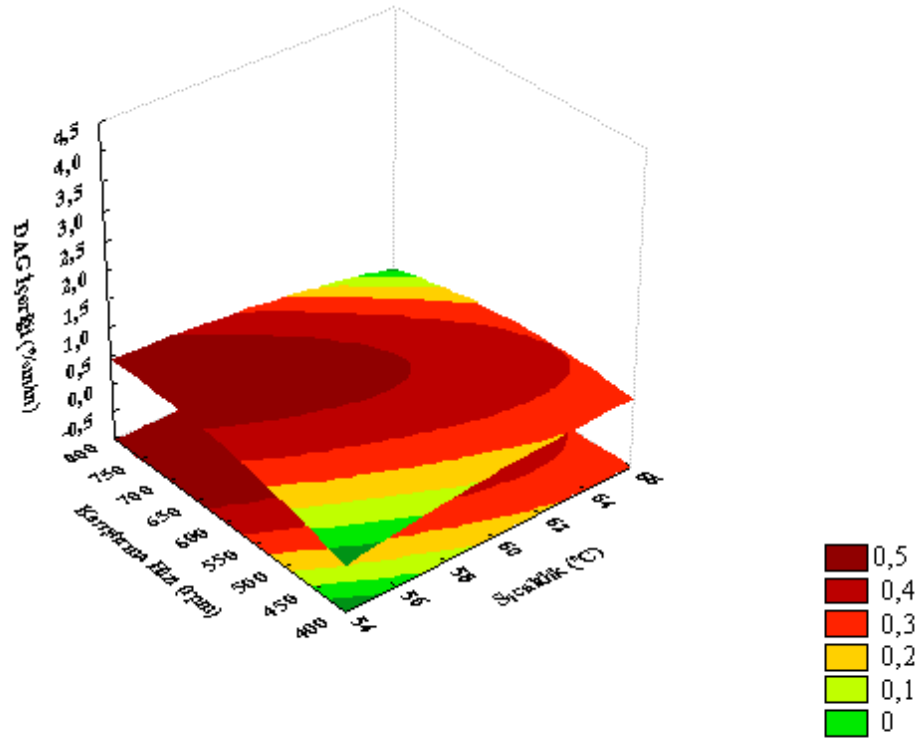


Şekil 10.19b. Rafine kanola yağı-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu reaksiyona girmeyen DAG içeriğinin (%m/m) katalizör miktarı ve sıcaklık ile değişimini gösteren yanıt yüzey grafiği

DAG içeriğinin karıştırma hızı ve sıcaklığa göre değişimini gösteren yanıt yüzey ve izdüşüm grafikleri Şekil 10.20a ve 10.20b’de gösterilmiştir. Bu grafiklerden anlaşılabacağı üzere DAG içeriğinin en yüksek olacağı karıştırma hızı aralığı 575-800 rpm olup, sıcaklık aralığı ise 54–62°C olduğu görülmektedir. DAG içeriğinin minimum olduğu aralıklar ise sıcaklık ve karıştırma hızının düşük ve yüksek olduğu aralıklar olduğu gözlemlenmektedir.



Şekil 10.20a. Rafine kanola yağı-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu reaksiyona girmeyen DAG içeriğinin (%m/m) karıştırma hızı ve sıcaklık ile değişimini gösteren izdüşüm grafiği



Şekil 10.20b. Rafine kanola yağı-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu reaksiyona girmeyen DAG içeriğinin (%m/m) karıştırma hızı ve sıcaklık ile değişimini gösteren yanıt yüzey grafiği

Metanol ile sodyum metoksit katalizörlüğünde rafine edilmiş kanola yağının alkoliz reaksiyonu için en uygun koşulların belirlendiği ve bu koşullarda yürütülen alkoliz reaksiyonunun Yanıt Yüzey Metodolojisi kullanılarak optimizasyonun yapıldığı bu çalışmada elde edilen sonuçlar ve öneriler aşağıda sıralanmıştır.

- Katalizör olarak sodyum metoksit varlığında reaksiyonlar yapılmış katalizör/yağ ağırlık oranı, sıcaklık ve karıştırma hızını incelenen metanoliz reaksiyonu üzerine etkisini belirlemek amacıyla yürütülen deneyler neticesinde belirlenen ve en uygun olduğu düşünülen koşullar aşağıdaki gibidir.

Katalizör/Yağ ağırlık oranı: %1,43

Karıştırma hızı: 747 rpm

Sıcaklık: 54°C olarak belirlenmiştir.

- En uygun olarak belirlenen bu koşulların doğruluğunu istatistiksel olarak da irdelenmek amacıyla Yanıt Yüzey Metodolojisi optimizasyon yöntemi ile 3 değişken 3 seviye yüzey merkezci deney tasarımı kullanılmış ve bu yöntemle göre 90 dakikalık reaksiyon süresi sonunda elde edilebilecek maksimum DAG içeriği %0,46 olarak bulunmuştur.
- Yanıt Yüzey Metodolojisi kullanılarak 2. dereceden polinom olan bir model denklem oluşturulmuştur. Bu model denkleme göre tahmin edilen değerler ile gözlenen değerlerin, %99 oranında uyum sağladığı görülmüştür. Bir başka deyişle tahmin edilen değerler ile gözlenen değerler arasında çizilen grafiğe ait korelasyon katsayısı 0,99'dir.

10.4. Farklı Reaksiyon Koşullarında Rafine Kanola Yağı-Metanol Alkoliz Reaksiyonunda Reaksiyona Girmemiş Monoasil Gliserolün İstatistiksel Açidan Değerlendirilmesi

Deneyler kısa zincirli alkol olarak metanolün kullanıldığı, yağ özelliklerinin Çizelge 9.2'de tanımlanmış rafine kanola yağı ile 90 dakikalık periyotlarda yapılmıştır. Reaksiyonlarda, CH_3OH /Yağ oranı (96,5 ml CH_3OH /380 ml Yağ, 76,360 g CH_3OH /350,094 g Yağ, 6 mol CH_3OH /1 mol Yağ) sabit tutulmuştur.

Yüzey merkezci deney tasarımı ile belirlenen 3 değişkenli ve 3 seviyeli deney deseninin noktaları (kodları ve değerleri ile) Çizelge 10.18'de verilmiştir. Merkez noktasında iki tekrar yapılmıştır.

Çizelge 10.18. MAG optimizasyonu için yüzey merkezci deney tasarımı ve değişime karşı elde edilen yanıt değerleri

Sayı	Katalizör miktarı		Sıcaklık		Karıştırma Hızı		Yanıt
	(%m/m)		(°C)		(rpm)		MAG
	x_1		x_2		x_2		(%m/m)
	Kod	Değer	Kod	Değer	Kod	Değer	Değer
1	-1	0,5	-1	55	-1	450	2,27
2	-1	0,5	+1	65	-1	450	2,18
3	-1	0,5	-1	55	+1	750	1,62
4	-1	0,5	+1	65	+1	750	1,48
5	+1	1,5	-1	55	-1	450	0,56
6	+1	1,5	+1	65	-1	450	0,86
7	+1	1,5	-1	55	+1	750	0,59
8	+1	1,5	+1	65	+1	750	1,06
9	-1	0,5	0	60	0	600	2,06
10	+1	1,5	0	60	0	600	1,03
11	0	1	0	60	-1	450	1,10
12	0	1	0	60	+1	750	1,29
13	0	1	-1	55	0	600	1,35
14	0	1	+1	65	0	600	0,58
15	0	1	0	60	0	600	1,21
16	0	1	0	60	0	600	1,21
17	0	1	0	60	0	600	1,21

İstatistiksel analizlerde STATISTICA 8.0 (StatSoft, Inc.) paket programlarından yararlanılarak bağımsız değişkenlere karşılık bağımlı değişken yani yanıt için “Varyans Analizi” yapılmıştır. 3 değişken, 3 seviye yüzey merkezci deney tasarımı elde edilen yanıtlarin değerlendirilmesinde aşağıda verilen 2. dereceden polinom eşitliği kullanılmıştır (Eşitlik 9.5).

Bu denklemde; β_0 , ortalama etki, β_i , β_{ii} , β_{ij} ise sırasıyla değişkenlerin lineer, kuadratik ve etkileşimleri için belirlenen katsayılarıdır. x_i ve x_j de bağımsız değişkenlerdir. Bağımsız değişkenlerle bağımlı değişken arasındaki ilişkiye bağlı

olarak lineer ve kuadratik modellerde etkilerinin tahminleri ve katsayıları alınmıştır. Bu değerler Çizelge 10.19’da ve varyans analizi sonuçları ise Çizelge 10.20’de verilmiştir.

Çizelge 10.19. MAG optimizasyonu için bağımsız değişkenler ile bağımlı değişkenler arasındaki ilişkiye bağlı olarak lineer ve kuadratik modellerde etkilerin tahminleri ve katsayıları

Faktör	Etki	Standart hata	t değeri	p değeri	Katsayı
Sabit	1,20042	0,105544	11,37370	0,000009	1,200423
Katalizör Miktarı (1L)	-1,10200	0,155998	-7,06418	0,000200	-0,551000
Katalizör Miktarı (1Q)	0,70352	0,301379	2,33434	0,052279	0,351761
Sıcaklık (2L)	-0,04600	0,155998	-0,29488	0,776643	-0,023000
Sıcaklık (2Q)	-0,45648	0,301379	-1,51463	0,173638	-0,228239
Karıştırma Hızı (3L)	-0,18600	0,155998	-1,19232	0,271982	-0,093000
Karıştırma Hızı (3Q)	0,00352	0,301379	0,01168	0,991004	0,001761
1L * 2L	0,25000	0,174411	1,43339	0,194861	0,125000
1L * 3L	0,39500	0,174411	2,26476	0,057923	0,197500
2L * 3L	0,03000	0,174411	0,17201	0,868299	0,015000

L : Lineer

Q : Kuadratik

Oluşturulan ve 2. dereceden bir polinom olan model denklem Eşitlik 10.4 aşağıda gösterilmiştir. Bu denklemde bağımsız değişkenler (x_i) için kullanılan semboller, “ x_1 ”, “ x_2 ” ve “ x_3 ”dir. “ x_1 ” katalizör miktarını, “ x_2 ” sıcaklığı ve “ x_3 ” ise karıştırma hızını ifade etmektedir.

$$\begin{aligned} \% \text{ MAG İçeriği}(\% \text{ m/m}) = & 1,20042 - 0,551x_1 + 0,351761x_1^2 - 0,023x_2 \\ & - 0,228239x_2^2 - 0,093x_3 + 0,001761x_3^2 \\ & + 0,125x_1x_2 + 0,1975x_1x_3 + 0,015x_2x_3 \end{aligned} \quad (10.4)$$

Çizelge 10.20. MAG optimizasyonu için varyans analizi sonuçları

Faktör		Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler Ortalaması	F değeri	p değeri
Katalizör Miktarı (1L)		3,036010	1	3,036010	49,90265	0,000200
Katalizör Miktarı (1Q)		0,331518	1	0,331518	5,44913	0,052279
Sıcaklık (2L)		0,005290	1	0,005290	0,08695	0,776643
Sıcaklık (2Q)		0,139571	1	0,139571	2,29411	0,173638
Karıştırma Hızı (3L)		0,086490	1	0,086490	1,42163	0,271982
Karıştırma Hızı (3Q)		0,000008	1	0,000008	0,00014	0,991004
1L * 2L		0,125000	1	0,125000	2,05461	0,194861
1L * 3L		0,312050	1	0,312050	5,12914	0,057923
2L * 3L		0,001800	1	0,001800	0,02959	0,868299
Hata		0,425871	7	0,060839		
Toplam SS		4,377412	16			

^a : p<0,01 düzeyinde anlamlı

^b : p<0,05 düzeyinde anlamlı

L : Lineer

Q : Kuadratik

Varyans analizinin sonuçları incelendiğinde, sıcaklığın lineer etkisi $p>0,01$ düzeyinde, yine sıcaklığın kuadratik etkisinin $p>0,05$ düzeyindedir. Bunun anlamı ise reaksiyona sıcaklığın etkisi katalizör miktarına göre oldukça azdır. Katalizör miktarının lineer etkisi de $p<0,01$ $p<0,05$ düzeyinde istatistiksel olarak önemli bulunmuştur. Karıştırma hızının lineer etkisinin $p>0,01$ düzeyinde ve kuadratik etkisinin ise $p>0,05$ düzeyinde olduğu tespit edilmiştir. Karıştırmanın etkisi de katalizör miktarının etkisine göre oldukça azdır.

Oluşturulan yanıt yüzey modelinde, sıcaklık, katalizör/yağ ağırlık oranı ve karıştırma hızı olmak üzere 3 farklı bağımsız değişken için gözlenen minimum ve maksimum değerler ile optimum değerler Çizelge 10.21’de görülmektedir.

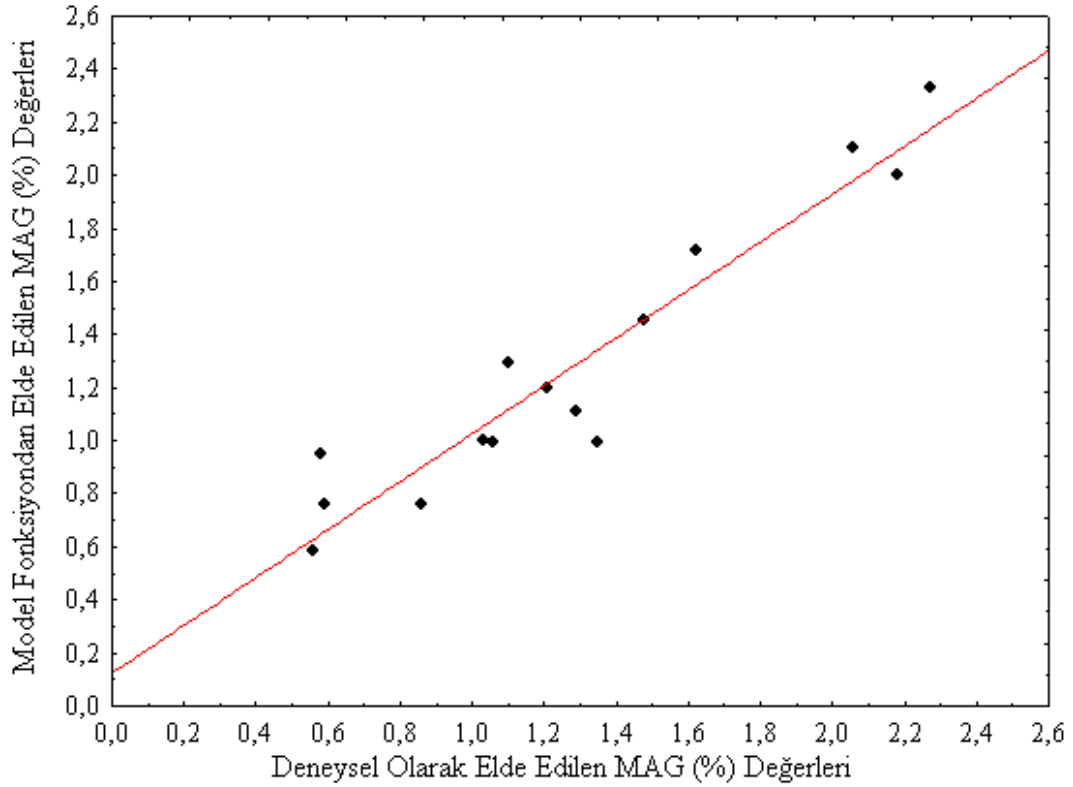
Çizelge 10.21. MAG optimizasyonu için bağımsız değişkenlerin minimum, maksimum ve optimum değerleri

Faktör	Gözlenen	Optimum değer	Gözlenen
	minimum değer		maksimum değer
Katalizör miktarı (%)	0,5	1,22	1,5
Sıcaklık (°C)	55	60,5	65
Karıştırma hızı (rpm)	450	772*	750

*: Optimizasyon model denkleminin analizi sonucu elde edilen optimum karıştırma hızı değeri (772 rpm) sınır şart değer aralığını (450-750 rpm) aşmıştır. Üst sınır değerlerden %2,93'lük bir sapma gözlemlenmiştir. Gerçekte bu değerin 772 rpm yerine 750 rpm olma olasılığı daha yüksektir.

Daha önce elde edilmiş olan model denklemden yararlanarak, gözlenen değerlere karşılık tahmin edilen değerler arasındaki ilişki Şekil 10.21'de verilmiştir.

Faktörlerin model denklemde yerine konması ile reaksiyona girmemiş MAG içeriğiyle (tahmin edilen değer), deney sonucunda elde edilen veriler (gözlenen değerler) arasındaki ilişki büyük oranda lineerlik göstermektedir. Grafikten de görüldüğü gibi korelasyon katsayısının 0,90 olması da bu durumu doğrulamaktadır. Bu durum oluşturulan modelin reaksiyon parametreleri arasındaki gerçek ilişkileri gösterdiğini ortaya koymaktadır.

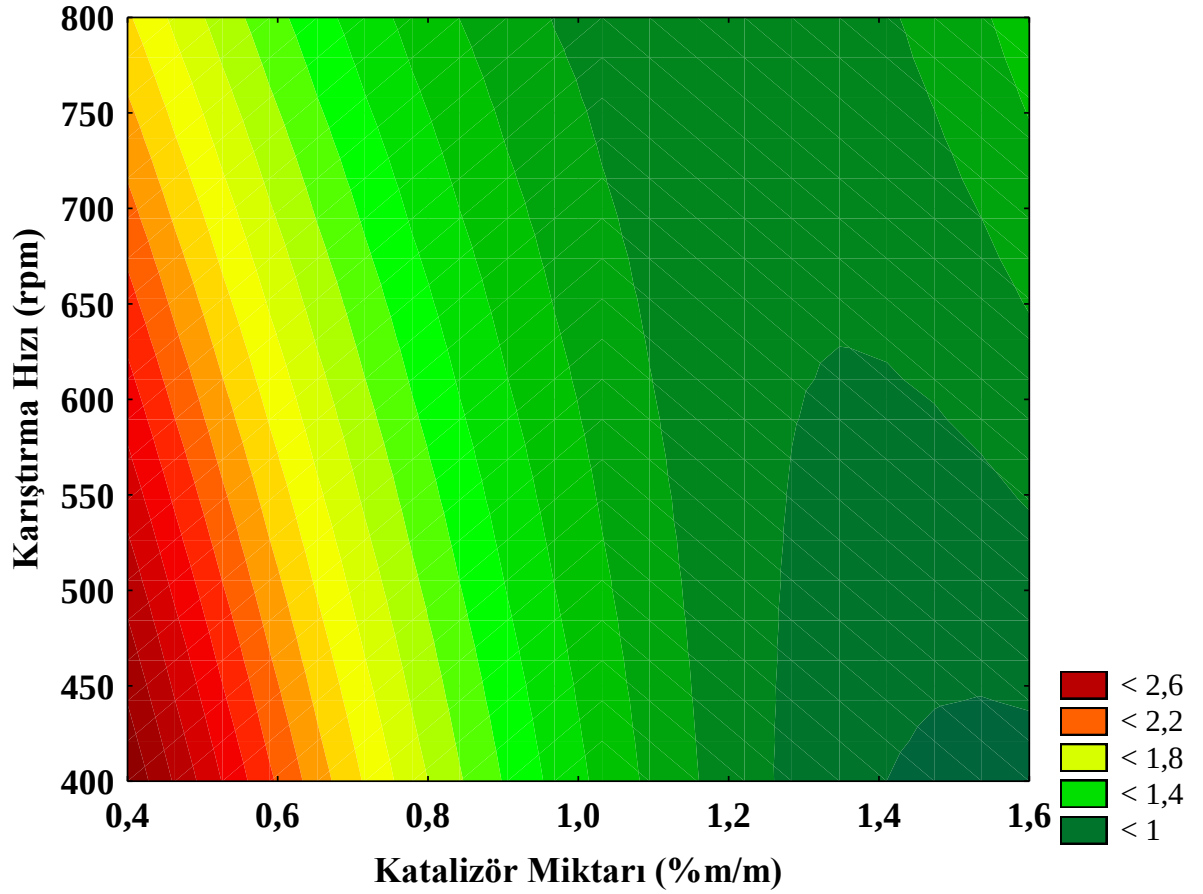


Şekil 10.21. Deneysel olarak elde edilen MAG (%m/m) değerlerine karşılık model fonksiyondan elde edilen MAG (%m/m) değerleri arasındaki ilişki

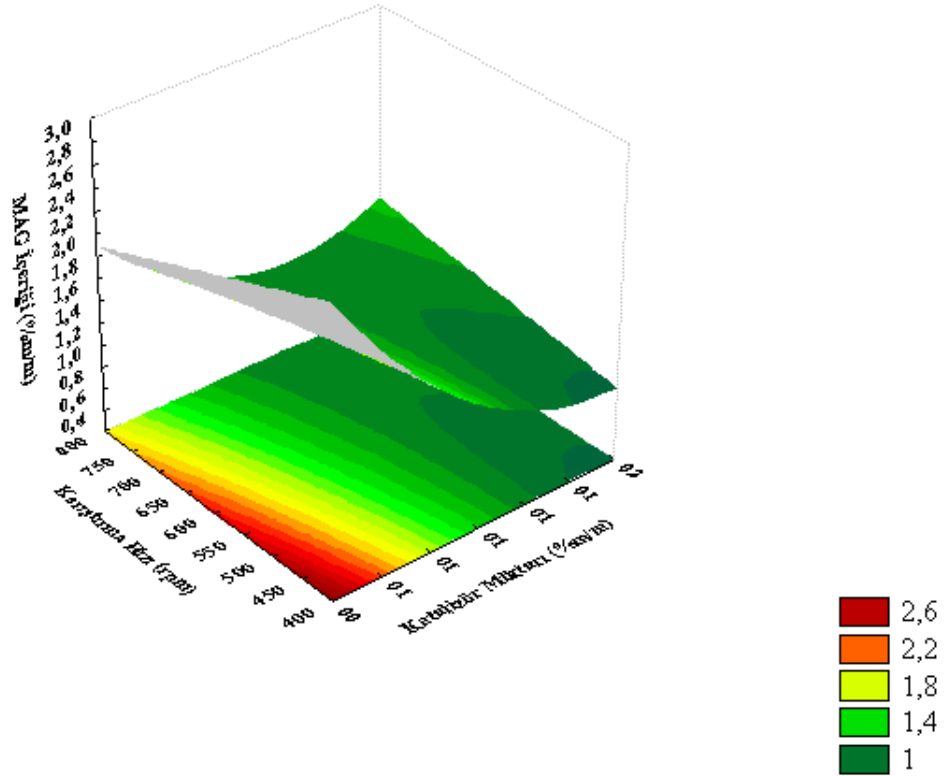
10.4.1. MAG'ın Yanıt Yüzey ve İzdüşüm Grafiklerinin Yorumlanması

Rafine kanola yağının metanol ile alkoliz reaksiyonu sonucu reaksiyona girmemiş MAG içeriğinin katalizör miktarı ve karıştırma hızına göre değişimini gösteren izdüşüm ve yanıt yüzey grafikleri Şekil 10.22a ve 10.22b'de görülmektedir. İzdüşüm grafiklerinde denemeler neticesinde elde edilen yanıt değerlerine ait eğriler bir düzlem üzerinde gösterilir. Bu düzleme ait koordinatlar ise bağımsız değişkenlerin seviyelerini göstermektedir. Her bir izdüşüm eğrisi, bağımsız değişkenlere ait seviyelerin bir birleşimi olarak ifade edilen bir düzlemle yüzey arasındaki yüksekliği temsil eden özel bir değere sahiptir. MAG içeriğinin katalizör miktarı ve karıştırma hızına göre değişimini açıklayan grafiklerden literatürde maksimum yanıt (maximum response) olarak tanımlanan izdüşüm grafiği elde edilmiştir. Şekil 10.22a incelendiğinde karıştırma hızının MAG konsantrasyonu üzerine etkinliği katalizör miktarına oranla oldukça düşüktür. Karıştırma hızı arttıkça

%0,7 katalizör miktarına kadar monogliserit içeriği azalmaktadır. Katalizör miktarının %0,7-1,2'ye kadar aralığında ise karıştırma hızının MAG içeriğine önemli bir etkisi yoktur. MAG miktarının minimize olduğu nokta ise katalizör miktarının %1,4-1,6 ve karıştırma hızının 400-450 rpm olduğu aralıktır.

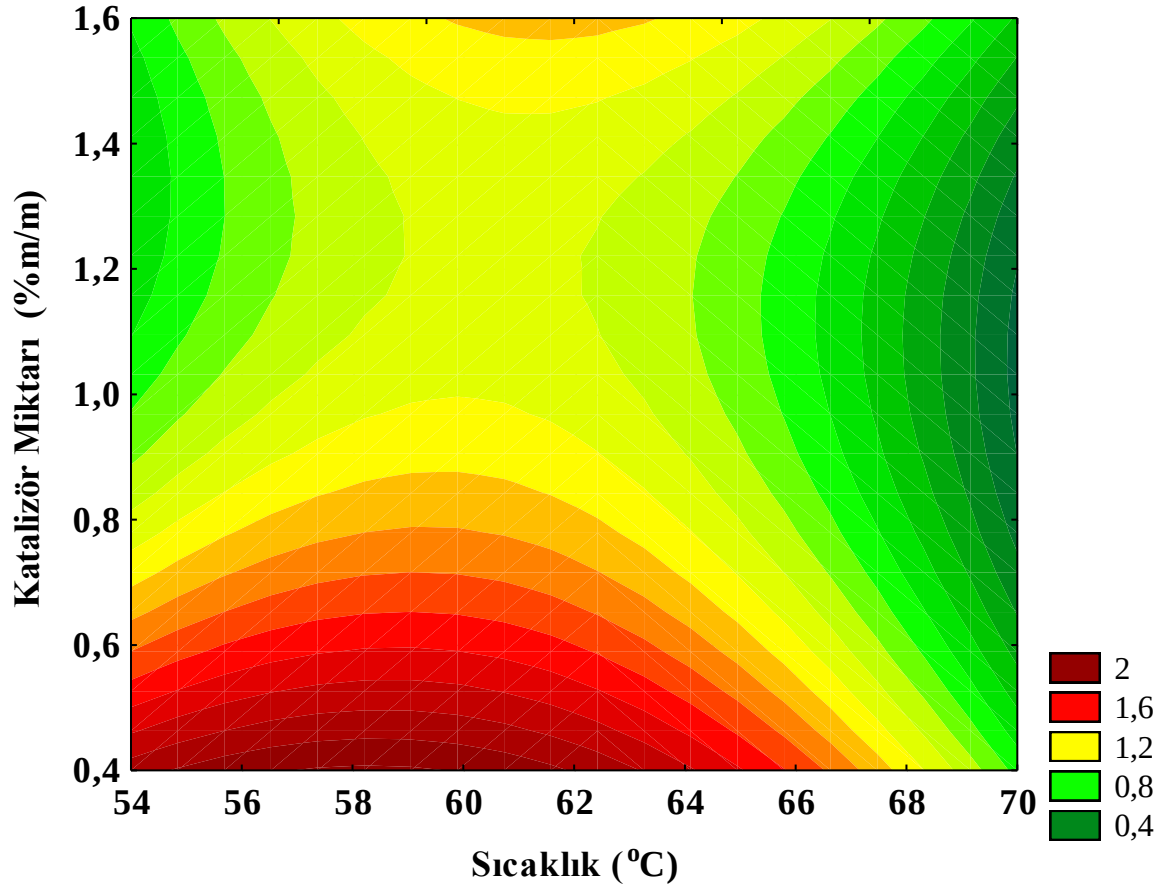


Şekil 10.22a. Rafine kanola yağı-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu reaksiyona girmeyen MAG içeriğinin (%m/m) karıştırma hızı ve katalizör miktarı ile değişimini gösteren izdüşüm grafiği

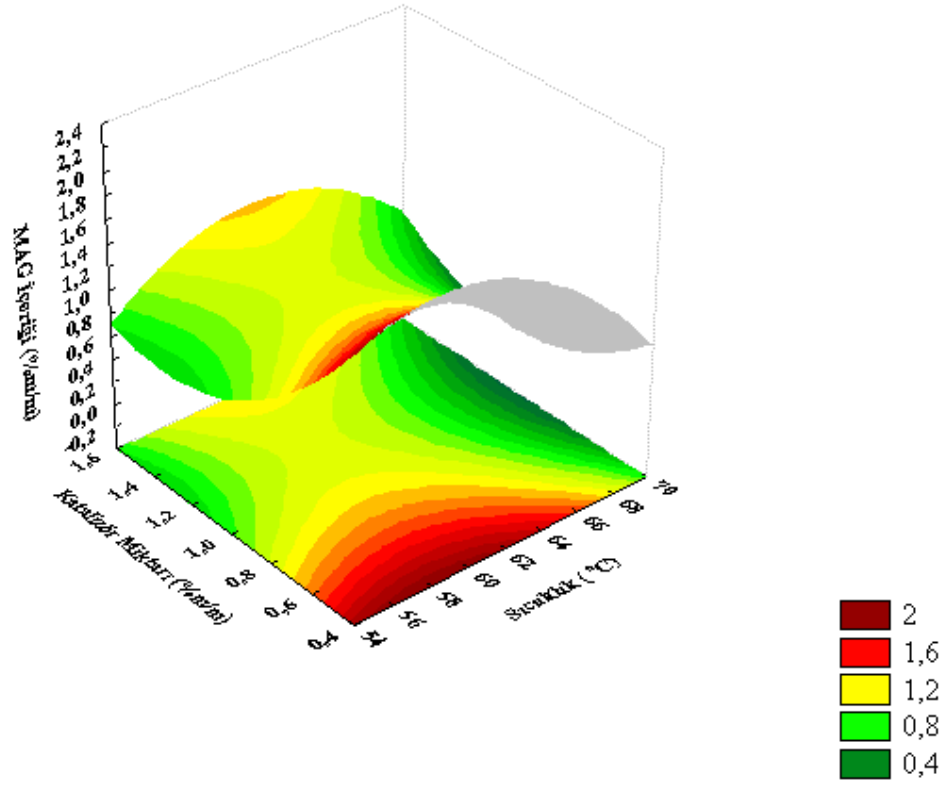


Şekil 10.22b. Rafine kanola yağı-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu reaksiyona girmeyen MAG içeriğinin (%m/m) karıştırma hızı ve katalizör miktarı ile değişimini gösteren yüzey yanıt grafiği

MAG içeriğinin sıcaklık ve katalizör miktarına göre değişimini gösteren yanıt yüzey ve izdüşüm grafikleri Şekil 10.23a ve 10.23b’de görülmektedir. MAG içeriği ile sıcaklık ve katalizör etkileşimleri sonucunda literatürde “sırt noktası” (saddle) olarak tanımlanan izdüşüm grafiği elde edilmiştir (Montgomery and Myers, 2002). Görüldüğü gibi %0,4-0,8 düşük katalizör miktarlarında, 54–64°C sıcaklık aralığında MAG içeriği maksimum değerlerdedir. Bu sıcaklık aralığında katalizör miktarındaki artış MAG içeriğini azaltmaktadır. Yüksek katalizör miktarlarında %1,1-1,6 aralığında katalizör etkisi MAG içeriğini sıcaklıktan bağımsız olarak minimize eder. Yüksek sıcaklık aralığında 54–64°C ise MAG’ın minimizasyonuna etkisi katalizör miktarından bağımsızdır. İzdüşüm grafiğinden görüldüğü gibi katalizör/yağ oranı %1,6 ve üzerinde iken MAG dönüşüm yüzdesi sıcaklıktan bağımsız olarak yüksek değerlere ulaşmıştır.

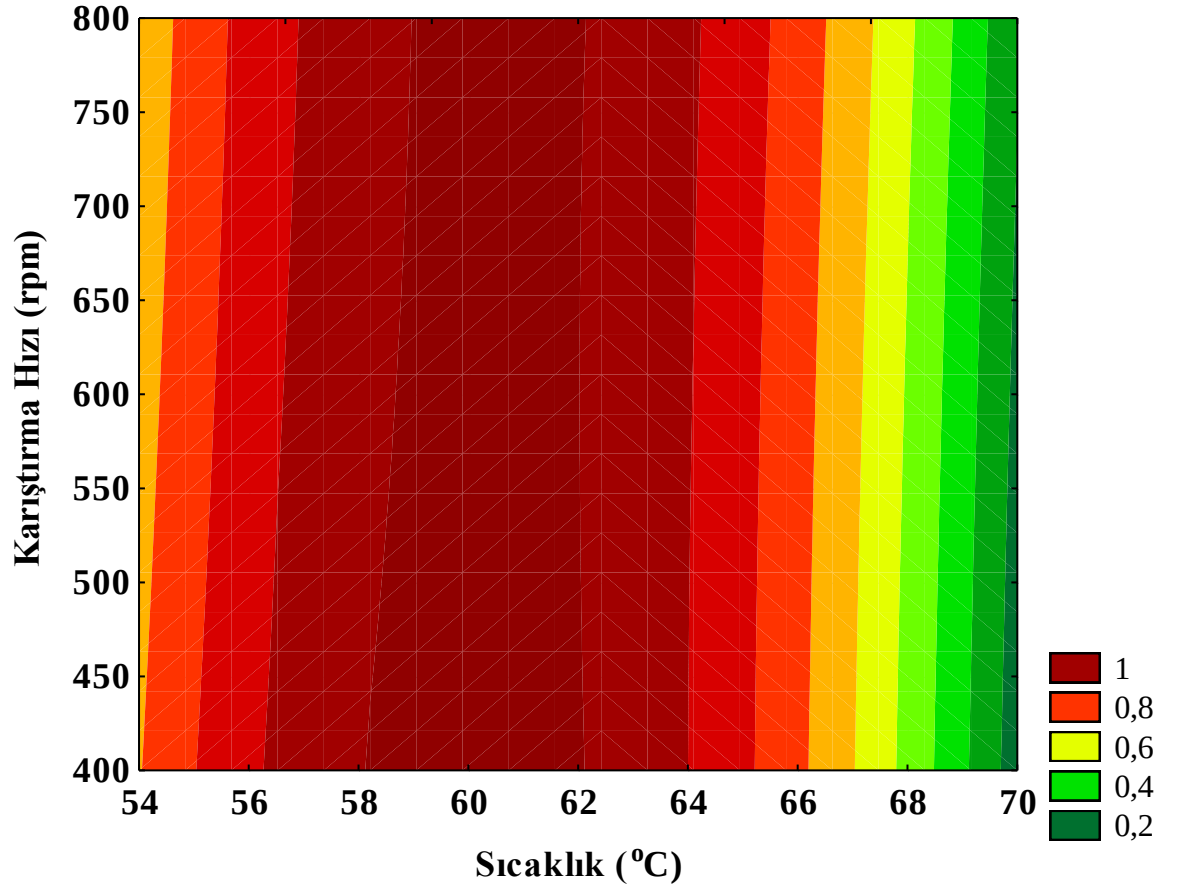


Şekil 10.23a. Rafine kanola yağı-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu reaksiyona girmeyen MAG içeriğinin içeriğinin (%m/m) katalizör miktarı ve sıcaklık ile değişimini gösteren izdüşüm grafiği

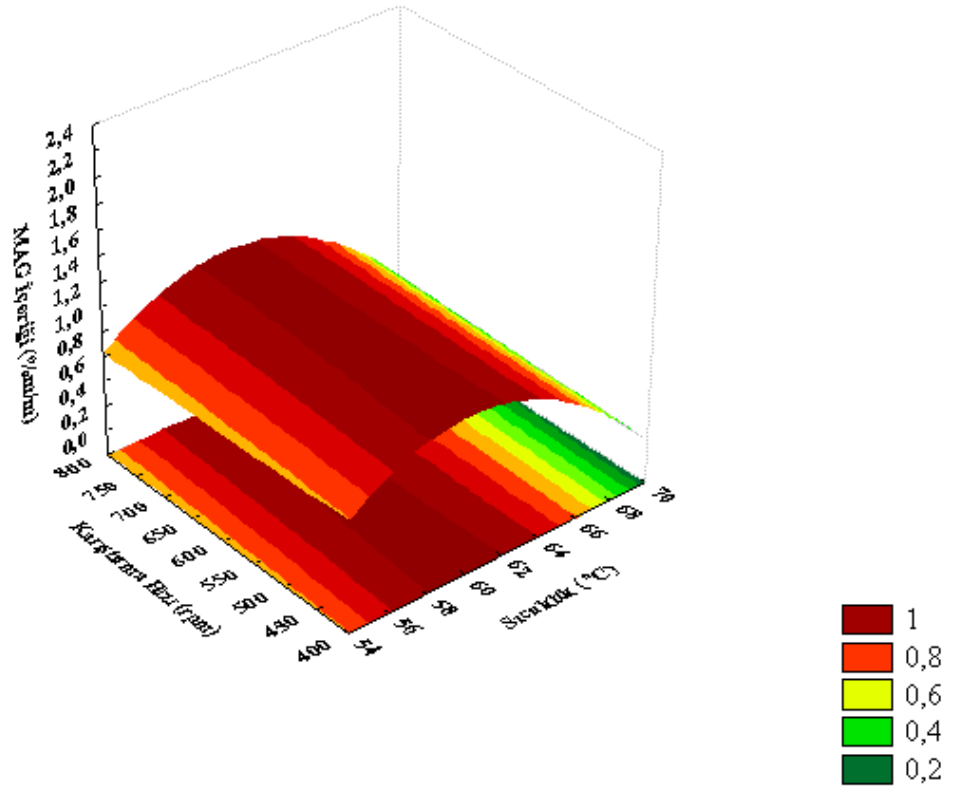


Şekil 10.23b. Rafine kanola yağı-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu reaksiyona girmeyen monogliserit içeriğinin içeriğinin (%m/m) katalizör miktarı ve sıcaklık ile değişimini gösteren yanıt yüzey grafiği

MAG içeriğinin karıştırma hızı ve sıcaklığa göre değişimini gösteren yanıt yüzey ve izdüşüm grafikleri Şekil 10.24a ve 10.24b’de gösterilmiştir. Bu grafiklerden anlaşılabileceği üzere MAG içeriğine sıcaklığa göre karıştırma hızının herhangi bir etkisi yoktur. MAG içeriğinin en yüksek olacağı sıcaklık aralığı 58–62°C olduğu görülmektedir. MAG içeriğinin en düşük olduğu sıcaklık aralığı ise 68-70°C olduğu aralıktır.



Şekil 10.25a. Rafine kanola yağı-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu reaksiyona girmeyen MAG içeriğinin (%m/m) karıştırma hızı ve sıcaklık ile değişimini gösteren izdüşüm grafiği



Şekil 10.25b. Rafine kanola yağı-metanol alkoliz reaksiyonu sonucu reaksiyona girmeyen MAG içeriğinin (%m/m) karıştırma hızı ve sıcaklık ile değişimini gösteren yanıt yüzey grafiği

Metanol ile sodyum metoksit katalizörlüğünde rafine edilmiş kanola yağının alkoliz reaksiyonu için en uygun koşulların belirlendiği ve bu koşullarda yürütülen alkoliz reaksiyonunun, Yanıt Yüzey Metodolojisi kullanılarak optimizasyonun yapıldığı bu çalışmada, elde edilen sonuçlar ve öneriler aşağıda sıralanmıştır.

- Katalizör olarak sodyum metoksit varlığında reaksiyonlar yapılmış katalizör/yağ ağırlık oranı, sıcaklık ve karıştırma hızını incelenen metanoliz reaksiyonu üzerine etkisini belirlemek amacıyla yürütülen deneyler neticesinde belirlenen ve en uygun olduğu düşünülen koşullar aşağıdaki gibidir.

Katalizör/Yağ ağırlık oranı: %1,22

Karıştırma hızı: 772 rpm

Sıcaklık: 60,5 °C olarak belirlenmiştir.

- En uygun olarak belirlenen bu koşulların doğruluğunu istatistiksel olarak da irdelemek amacıyla Yanıt Yüzey Metodolojisi optimizasyon yöntemi ile 3

değişken 3 seviye yüzey merkezci deney tasarımı kullanılmış ve bu yöntemle göre 90 dakikalık reaksiyon süresi sonunda elde edilebilecek maksimum MAG içeriği %1,02 olarak bulunmuştur.

- Yanıt Yüzey Metodolojisi kullanılarak 2. dereceden polinom olan bir model denklem oluşturulmuştur. Bu model denkleme göre tahmin edilen değerler ile gözlenen değerlerin, %90 oranında uyum sağladığı görülmüştür. Bir başka deyişle tahmin edilen değerler ile gözlenen değerler arasında çizilen grafiğe ait korelasyon katsayısı 0,90'dir.

10.5. Optimizasyon Denklemlerinin Analizi

Yukarıdaki denklemlerden istatistiksel olarak anlamsız değerler ihmal edilerek üç bağımsız değişkene karşı elde edilen dört model denklemin EN 14214 standartlarında karşılık gelen eşitlikleri kurulmuştur. Bu eşitlikler aşağıda gösterilmektedir.

% YAME İçeriği için

$$96,5 \leq 92,648 + 8,063x_1 - 3,290x_1^2 - 4,647x_3^2 - 5,745x_1x_2 + 3,868x_1x_3 + 4,123x_2x_3 \quad (10.5)$$

% TAG İçeriği için

$$0,2 \geq 2,426 - 1,411 x_1^2 \quad (10.6)$$

% DAG İçeriği için

$$0,2 \geq 0,977 - 1,525x_1 + 1,018x_1^2 - 0,276x_2 \quad (10.7)$$

% MAG İçeriği için

$$0,8 \geq 1,200 - 0,551x_1 \quad (10.8)$$

Bu dört denklemi sağlayacak üç bağımsız değişken (x_1 , x_2 ve x_3) EN standartında bu bağımlı değişkenler karşılık gelen değerleriyle çözülmüştür. Bu denklemler Mathematica, MathCad ve MATLAB yazılımları kullanılarak analiz edilmiştir.

Bu analiz sonucunda x_1 , x_2 ve x_3 bağımsız değişkenleri;

$x_1 = 1,256$ ve değeri 1,256 g NaOCH₃/ 100 g Yağ

$x_2 = 1,67$ ve değeri 67 °C

$x_3 = 0,769$ ve değeri 720 rpm

şeklindedir.

x_1 , x_2 ve x_3 bağımsız değişkenlerinin her bir denkleme uygulanması sonucu elde edilen değerler aşağıda gösterilmiştir.

10.5 no'lu denklemin sonucu, YAME=%92,8

10.6 no'lu denklemin sonucu, TAG=%0,2

10.7 no'lu denklemin sonucu, DAG= %0,2

10.8 no'lu denklemin sonucu, MAG= %0,5

x_1 , 1,256 g NaOCH₃/ 100 g Yağ; x_2 , 67 °C; x_3 , 720 rpm deneysel olarak denenmiş ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

YAME=%96,7

TAG=% 0,2

DAG= %0,2

MAG= %0,6

Bu sonuçlar ışığında tüm denklemler belirlenen üç değişkende belli sapmalar göstermektedir. Bunun nedeni ise denklemlerin doğruluğunu yansıtan regresyon değerlerinin 1 değerinden sapmasından ileri gelmektedir.

YAME ile TAG içeriği arasındaki ilişki Şekil 10.26’da gösterilmiştir. Şekil 10.26’daki grafiğin matematiksel ifadesi ise Eşitlik 10.9’da, ve Çizelge 10.22’de gösterilmiştir.

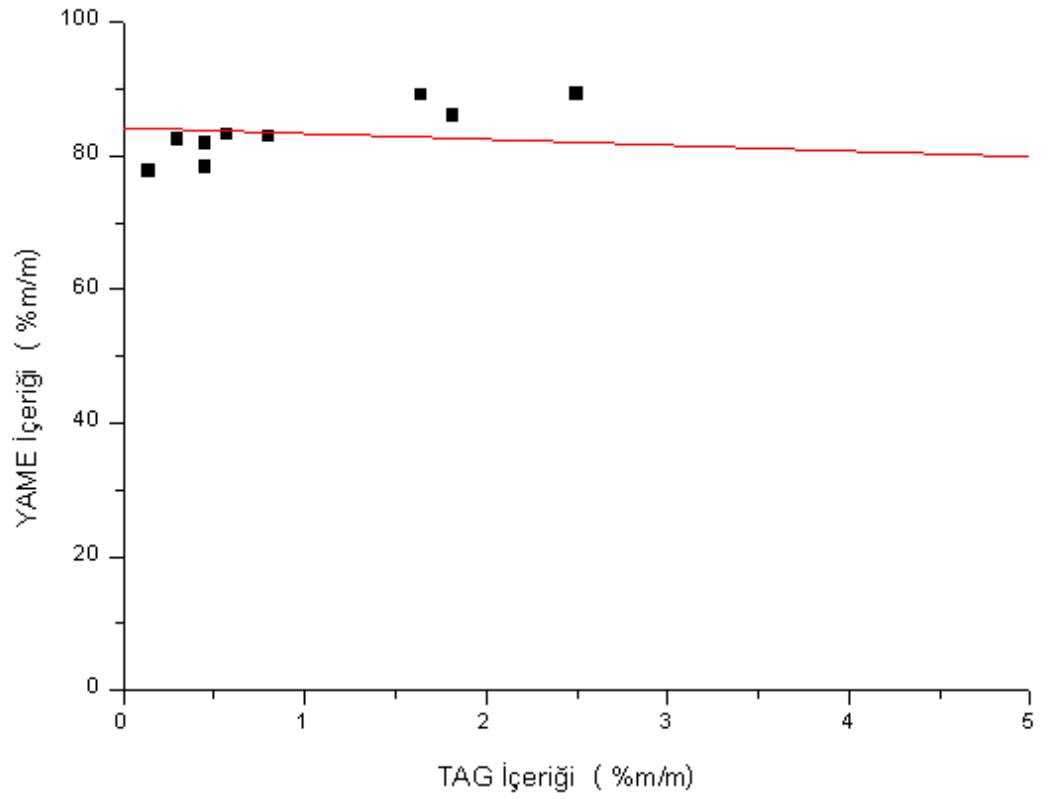
$$R^2 = 0,993$$

$$y = a + bx$$

$$y = 84,18 - 0,8784x \quad (10.9)$$

Çizelge 10.22. YAME ile TAG içeriği arasındaki ilişkiyi ifade eden denklemin istatistiksel ifadesi

Parametre	Değer	Hata
A	84,18094	1,18942
B	-0,87484	0,01837
R	-0,99671	
Standart Sapma	3,53216	
Değer Sayısı	17	
P	<0.0001	



Şekil 10.26. YAME ile TAG içeriği arasındaki ilişki

YAME ile DAG içeriği arasındaki ilişki Şekil 10.27’de gösterilmiştir. Şekil 10.27’deki grafiğin matematiksel ifadesi ise Eşitlik 10.10’da, ve Çizelge 10.23’te gösterilmiştir.

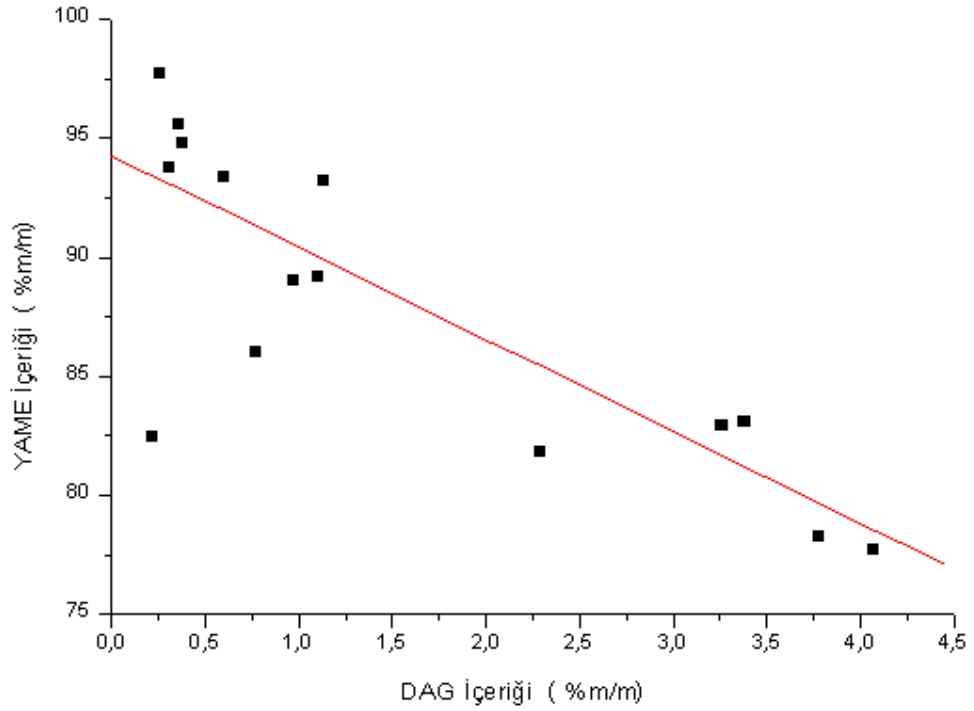
$$R^2 = 0,995$$

$$y = a + bx$$

$$y = 94,2577 - 3,86361x \quad (10.10)$$

Çizelge 10.23. YAME ile DAG içeriği arasındaki ilişkiyi ifade eden denklemin istatistiksel ifadesi

Parametre	Değer	Hata
A	94,25771	1,46911
B	-3,86361	0,74804
R	-0,99749	
Standart Sapma	3,9859	
Değer Sayısı	17	
p	1,15231E-4	



Şekil 10.27. YAME ile DAG içeriği arasındaki ilişki

YAME ile MAG içeriği arasındaki ilişki Şekil 10.28’de gösterilmiştir. Şekil 10.28’deki grafiğin matematiksel ifadesi ise Eşitlik 10.11’da, ve Çizelge 10.24’te gösterilmiştir.

$$R^2 = 0,95$$

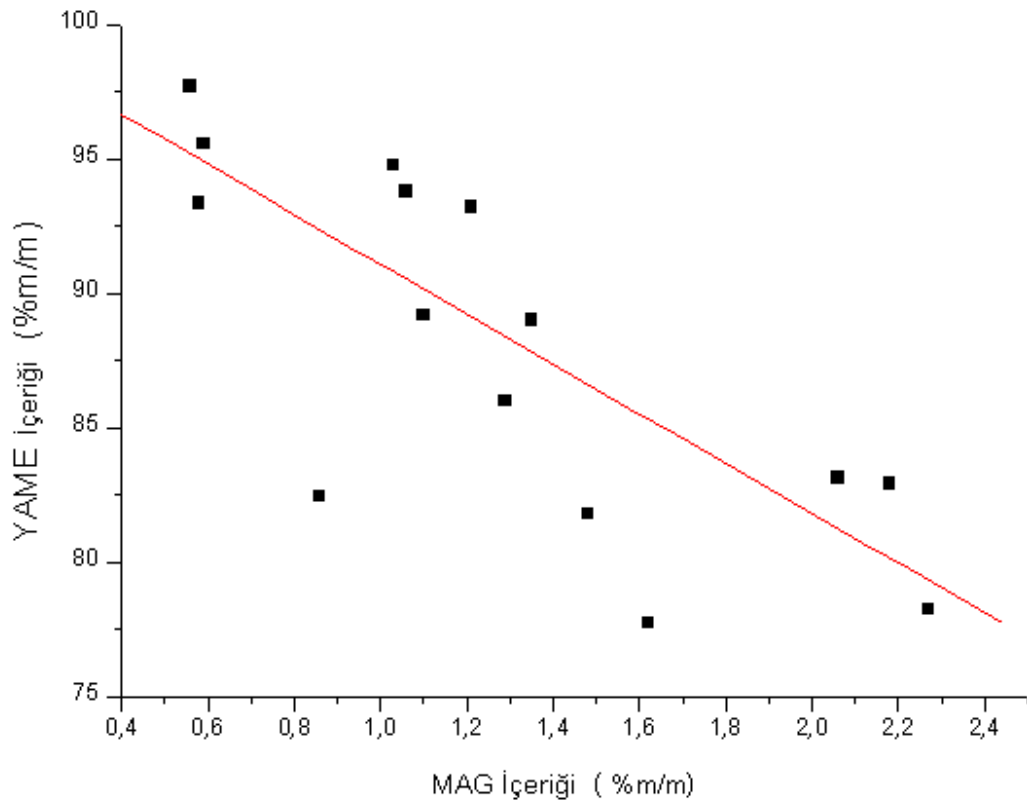
$$y = a + bx$$

$$y = 100,36 - 9,27356x$$

(10.11)

Çizelge 10.24. YAME ile MAG içeriği arasındaki ilişkiyi ifade eden denklemin istatistiksel ifadesi

Parametre	Değer	Hata
A	100,35972	2,86067
B	-9,27356	2,08588
R	-0,974	
Standart Sapma	4,36413	
Değer Sayısı	17	
P	4,71579E-4	



Şekil 10.28. YAME ile MAG içeriği arasındaki ilişki

10.6. Transesterifikasyonda Gerçekleşen İyon-Proton Değişim Reaksiyonu

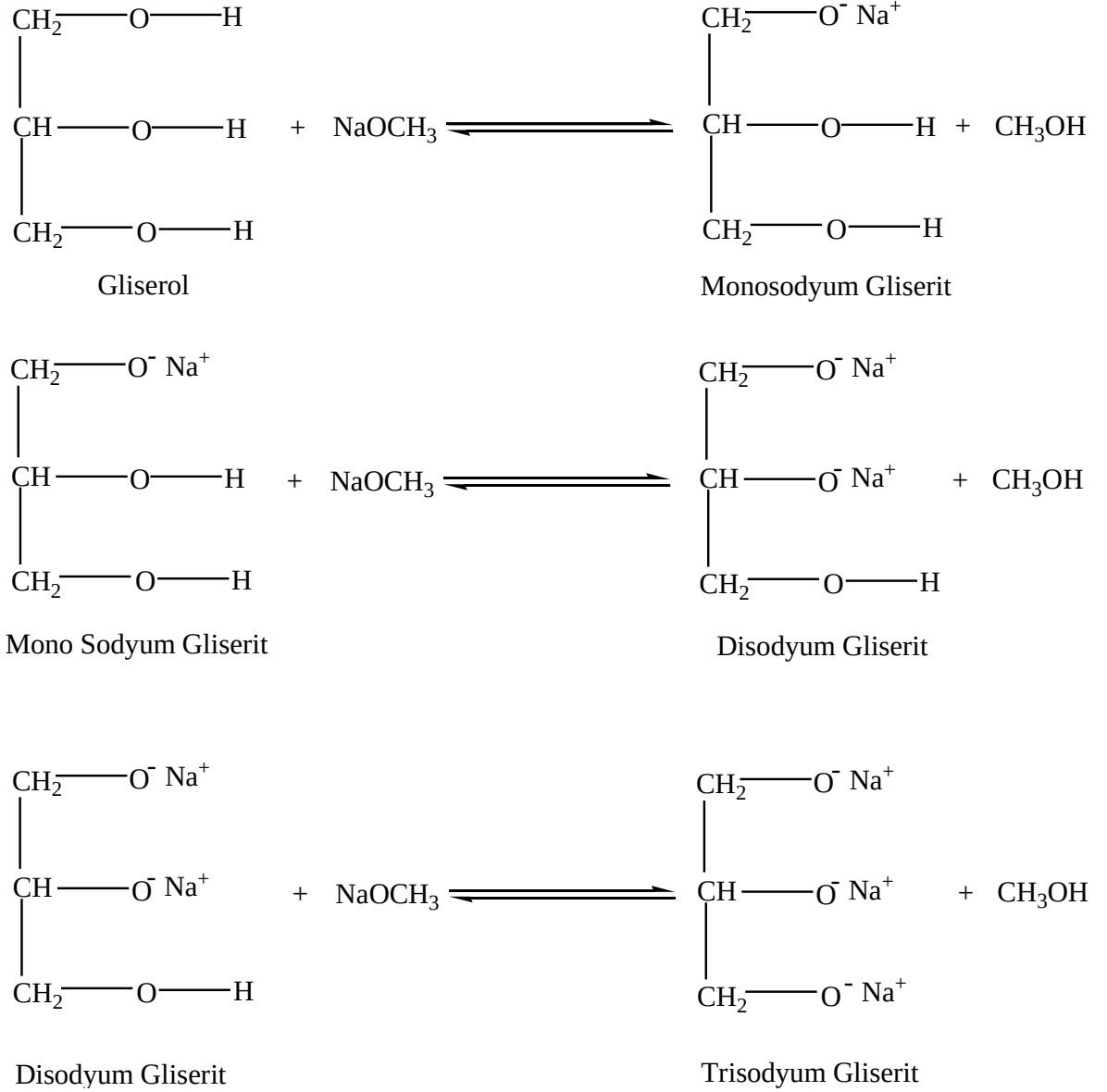
Bu çalışmada, transesterifikasyonda gliserolün oluşumu esnasında gerçekleşen yan bir reaksiyon ürünü olan mono, di, tri-sodyum glisetin oluşumu belirlenmiştir.

Deneyisel çalışma aşağıda belirtilen iki aşamada yürütülmüştür.

- Mono, di, tri-sodyum glisetin oluşum reaksiyonunun belirlenmesi,
- Belirlenen kimyasal reaksiyonunun doğruluğunun ispatlanması,

Alkoliz reaksiyonunda reaksiyon ortamında katalizör olarak sodyum metoksit ve yan ürün olarak gliserol bulunmaktadır. Biyodizel oluşurken reaksiyonun her anında biyodizelle birlikte gliserol oluşmaktadır. YAME oldukça hidrofobik bir yapıdadır. YAME'nin aksine gliserol ise oldukça hidrofilik yapıda olması ve reaksiyonun yaklaşık 30 dakika sonrasında (55°C'de, 600 rpm'de, metanol/yağ mol 6:1 oranında ve %1 NaOCH₃/Yağ ağırlıkça yüzde oranında) reaksiyonun yaklaşık %90'ı gerçekleşmesi nedeniyle reaksiyon ortamında mikroemülsiyon halindedir. Emülsiyonu metanol ve mono-diaçil gliseroller bir miktar kırmaktadır. Reaksiyon ortamında mono-di-triaçil gliseroller, serbest gliserol, metanol çok az miktarda sabun, sodyum metoksit ve biyodizel bulunmaktadır. Reaksiyon esnasında gliserolfazında ise mono-di-triaçil gliseroller, sodyum metoksit ve metanol bulunmaktadır. Bu fazda faz içindeki serbest gliserol ile sodyum metoksit arasında transesterifikasyondan ayrı dördüncü bir reaksiyon olan iyon-proton değişimi reaksiyonu gerçekleşmektedir. İyon-proton değişimi yani nötralizasyon reaksiyonu zayıf asit olan gliserol ile kuvvetli baz olan sodyum metoksit arasında gerçekleşmekte ve reaksiyon sonucunda sodyum gliserit ve metanol oluşmaktadır. Bu reaksiyon tüm alkoksit oluşum reaksiyonlarında olduğu gibi geri dönüşümlü reaksiyonlardır. Sodyum gliseritin oluşum basamakları Şekil 10.29'da gösterilmiştir. Reaksiyonda yan ürün olan gliserol, reaksiyon esnasında metanolü tutarak, geri dönüşüm reaksiyonlarını tetikleyerek reaksiyonu yavaşlatırken bunun yanında katalizör ile reaksiyon vererek katalizörün mutlak etkinliğini azaltmaktadır. Gliserin fazında sodyum metoksit metanolün içinde çözünmüş halde veya gliserinle reaksiyon vermiş haldedir.

Sodyum gliserit eldesi için sodyum metoksitle gliserinin reaksiyonu, gliserolfazdaki sodyum metoksitle gliserinin reaksiyonunu simule etmek için yapılmıştır.



Şekil 10.29. Trisodyum gliseritin oluşum basamakları

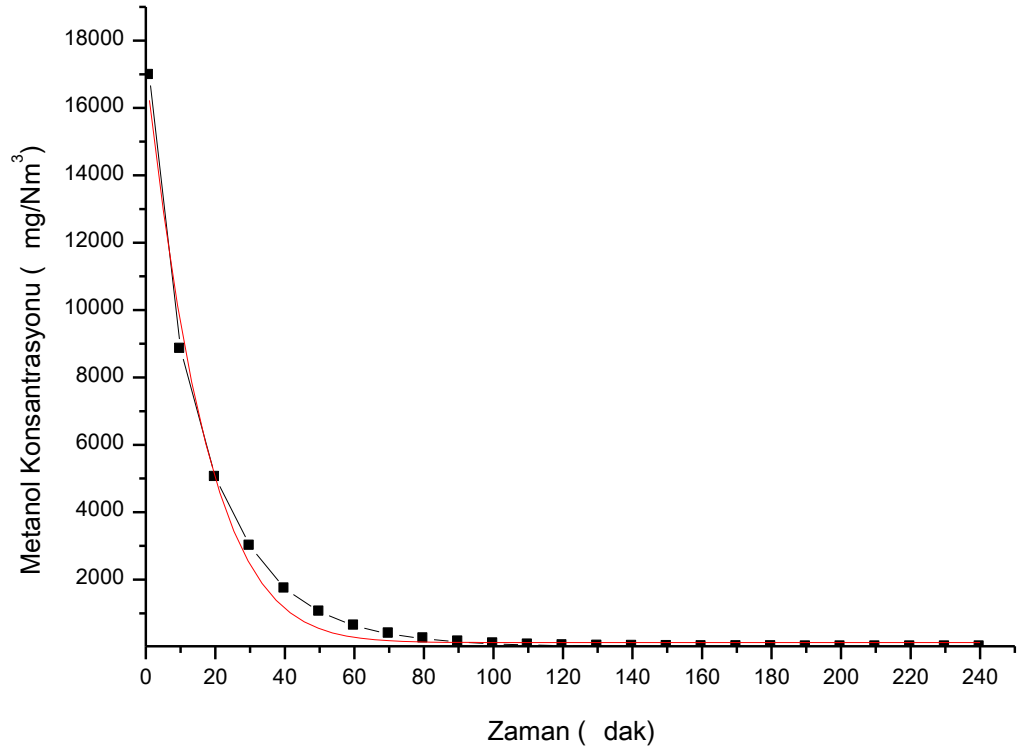
Azotla reaksiyon ortamının yıkanma işlemi, reaksiyonda oluşan metanolün varlığının ispatı için yapılmıştır. Analitik saflıktaki gliserinde ve sodyum metoksite metanol bulunmaması nedeniyle oluşan metanol reaksiyonun gerçekleştiğinin bir ispatıdır. Bitkisel ve hayvansal yağlarla yağ asidi metil esterlerinin sentezinde reaksiyonun ilk 30 dakikada hızlı bir şekilde gelişmesinin ilerleyen sürelerde ise reaksiyonun yavaşlamasının nedenlerinden biriside sodyum gliserit oluşma reaksiyonudur. Çizelge 10.25'te azotla, reaksiyon ortamının 240 dakikalık bir

periyotta yıkama işlemi sırasında elde edilen metanol konsantrasyon değerleri verilmiştir.

Çizelge 10.25. Azotla, reaksiyon ortamının 240 dakikalık bir periyotta yıkama işlemi sırasında elde edilen metanol konsantrasyon değerleri

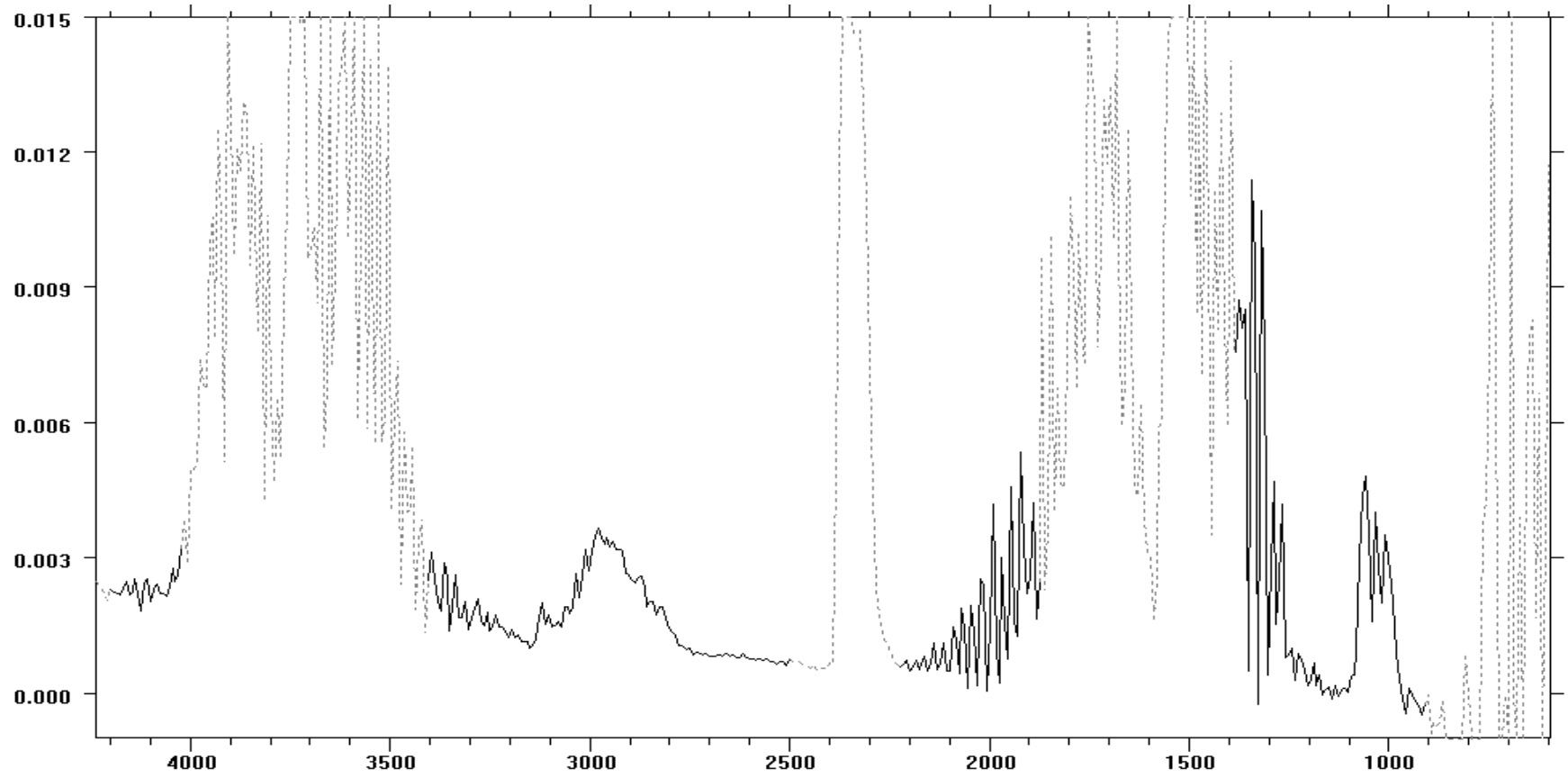
mg/Nm³ Dönüşüm katsayısı	Karbon dönüşüm katsayısı	Ölçüm (ppm)	Ölçüm (mg/Nm³)	Ölçüm (mg/Nm³) Toplam Organik Karbon	Zaman (dak)
1,428	0,375	11885	16971,78	4456,875	1
1,428	0,375	6190	8839,32	2321,250	10
1,428	0,375	3527	5036,56	1322,625	20
1,428	0,375	1209	1726,45	453,375	40
1,428	0,375	438	625,46	164,250	60
1,428	0,375	169	241,33	63,375	80
1,428	0,375	63,11	90,12	23,666	100
1,428	0,375	26,18	37,39	9,818	120
1,428	0,375	12,28	17,54	4,605	140
1,428	0,375	7,32	10,45	2,745	160
1,428	0,375	3,76	5,37	1,410	180
1,428	0,375	1,71	2,44	0,641	200
1,428	0,375	0,97	1,39	0,364	220
1,428	0,375	0,83	1,19	0,311	240

Şekil 10.30’da ise zamana karşı azotla taşınan metanolün konsantrasyonundaki değişim grafiğe yansıtılmıştır.



Şekil 10.30. Zamana karşı azotla taşınan metanolün konsantrasyonundaki değişim

Şekil 10.31 ve Şekil 10.32a gaz fazdaki metanolün FTIR ve GC-MS spektrumları, Şekil 10.32b’de ise gaz fazdaki metanolün spektrumdaki yerinin doğrulanması için sıvı metanolün GC-MS kromatogramı gösterilmiştir. Metanolün FTIR spektrumu NIST Chemistry WebBook’taki metanol FTIR spektrumu ile örtüşmektedir.



Şekil 10.31. Metanolün FTIR spektrumu



Şekil 10.32a. Gaz fazdaki metanolün GC-MS kromatogramı



Şekil 10.32b. Sıvı metanolün GC-MS kromatogramı

10.7. Biyodizelin Susuz Saflaştırılması (Susuz Nötralizasyonu ve Susuz Yıkama)

Transesterifikasyondan sonra reaksiyon ortamına ilave edilen PEG 300'ün flokülasyonla gliserol çöktürme işlemini, PEG 300 eklemeksizin gliserol çöktürme işlemine göre hızlandırdığı gözlemlenmiştir. PEG 300 flokülasyonu ile gliserol yaklaşık 10 dakikada çökerken, herhangi bir kimyasal kullanmadan gliserol çöktürme işlemi yaklaşık 1 saat sürmektedir. Ayrıca bu flokülasyon işlemiyle biyodizelin nötralizasyonu, susuz yıkama gerçekleştirilmektedir. Yapılan işlemin performansını gözlemlemek için klasik yöntemle (gliserol çöktürme, asit nötralizasyonu, su ile yıkama) biyodizelin saflaştırma işlemiyle, reaksiyon ortamına PEG 300 eklenmesiyle yapılan saflaştırma işlemi Çizelge 10.26'da kıyaslanmıştır.

Çizelge 10.26. Rafine kanola yağından üretilen biyodizelin PEG 300 ve klasik yöntemle saflaştırılmasının karşılaştırılması

Analiz Bileşeni	Değer 1 ^a (PEG 300 ile yıkama)	Değer 2 ^{a,b} (Su ile yıkama)
MAG	%0,54	%0,48
DAG	%0,07	%0,06
TAG	%0,1	%0,12
Serbest gliserol	%0,01	%0,016
TG	0,168	0,160
YAME	%98,6	%98,6
Bilinmeyen İçerik	%0,512	%0,564
Asit değeri	0,185 mg KOH/g yağ	0,185 mg KOH/g yağ
Sodyum (Na ⁺) and Potasyum (K ⁺) Konsantrasyon	1,27 mg/L	1,34 mg/L
Kalsiyum (Ca ⁺⁺) ve Magnezyum (Mg ⁺⁺) Konsantrasyonu	0,81 mg/L	0,94 mg/L
Toplam kirlilik	12,7 mg/kg	13,1 mg/kg
Karbon kalıntısı	% 0,020	% 0,032
Fosfor	0,3 mg/kg	0,27 mg/kg

^a Reaksiyon optimum şartlarda gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon ve biyodizelin saflaştırılması Şekil 9.4'deki reaktörde yapılmıştır.

^b Asit nötralizasyonu 0,012 mol H₂SO₄ ile yapılmıştır. Su ile yıkama 120 ml saf su ile üç tekrarla gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 10.25'te görüldüğü gibi PEG 300 ile flokülasyon, gliserol çöktürme, asit nötralizasyon, su ile yıkama işlemlerine alternatif olarak gözükmemektedir.

Homojen katalizörler alkollerle reaksiyona girdiklerinde asit-baz tepkimesi gerçekleşir. Zayıf asit olan kısa zincirli alkollerle, kuvvetli baz olan NaOH veya KOH çift yönlü reaksiyona girerek alkol tuzlarını yani alkali alkoksitlerini oluştururlar. Bu reaksiyonda yan ürün sudur (H₂O). Alkali katalizli reaksiyonların dezavantajlarından biri yan ürün olan suyun ortamdaki varlığıdır. Bu çift yönlü reaksiyon, yağ asidi alkil esterlerinin oluşumunda da devam eder.



Suyun varlığı yağ asidi alkil esterlerinin oluşumunda sabunlaşma reaksiyonunu tetikler ve istenmeyen ürün olan sabunun oluşmasına neden olur. Bu durum da yağ asidi alkil esterlerinin üretiminde reaksiyon verimini düşürmektedir. Transesterifikasyon sonrasında sabunun yağ asidi alkil esterlerinden uzaklaştırılması; gliserinin çöktürülmesi, asit nötralizasyonu ve çok basamaklı saf su ile yıkama prosesinden sonra yapılır. Bu yağ asidi alkil esterlerinin üretiminde oldukça zor ve maliyetlidir. Ayrıca kirlenen saf suyun arıtılması da prosese ilave bir maliyettir.

Sabunlaşma reaksiyonunun minimize edilmesi için genellikle transesterifikasyon reaksiyonlarında metal alkoksit kullanılır.

Alkali katalizli transesterifikasyonun bir diğer dezavantajı oldukça uzun süren gliserinin çöktürülmesi prosesidir. Reaksiyon sonrası alkol fazlasının reaksiyon ortamında bulunması ve hem yağ asidi alkil esterlerinin hem de gliserolün metanolde çözünmesi nedeniyle alkolün yüzey aktif madde davranışı sergilemesi sonucu gliserinin çöktürülmesi oldukça uzun süreler almaktadır.

Alkali katalizli transesterifikasyonun bir diğer dezavantajı bazik olan reaksiyon ortamının inorganik asit ilavesi ile nötralize edilmesidir. Bu reaksiyon için sürekli proseslerde ilave ekipman gerekmekte, kesikli proseslerde ise ilave proses süresi gerekmektedir.

Alkali katalizli transesterifikasyonun bir diğer dezavantajı reaksiyon ürününden reaksiyon sonucunda oluşan MAG, DAG ve gliserinin, inorganik tuzun ve sabunun giderilmesi için saf su ile yıkama işlemidir. Bu proste saf su kaybı oldukça yüksek olup, atıksuyun arıtılması için arıtma sistemine ihtiyaç vardır.

Gliserin çöktürme basamağındaki sürecin uzunluğu, nötralizasyon, saf su ile yıkama prosesi, yağ asidi metil esterlerindeki su içeriğinin distilasyonla giderilmesi, kirlene saf suyun arıtılması gibi dezavantajların giderilmesi için yapılan bu çalışmada özellikle çevre, kimya ve maden teknolojilerinde kullanılan flokülasyon prosesinden yararlanılarak bir özel proses tasarımına gidilmiştir. biyodizelin flokülasyonu,la,

- Flokülasyon işlemi uygulanarak gliserol çöktürme işleminin yaklaşık olarak 10 dakika içinde tamamlandığı,
- Flokülasyon ile asidik yapıdaki non-iyonik polielektrolit olan polietilen gliserolün ortamdaki OH^- iyonunu nötralize ettiği,
- Reaksiyon ortamında bulunan Na^+ iyonunun flokülasyonla giderildiği,
- Flokülasyon işlemi uygulanarak inorganik asit nötralizasyonuna gerek kalmadığı,
- Flokülasyon sonrasında, gliserinin, mono- ve di-gliserit moleküllerinin, sabunun, inorganik asit nötralizasyonu sonucunda oluşan sülfat tuzlarının giderilmesi için saf su ile yıkama prosesine gerek olmadığı,
- Saf su ile yıkama sonucunda kirlenen su için arıtılması için herhangi bir prosesin gerekmediği,
- Saf suyun biyodizelden uzaklaştırması için distilasyon prosesine gerek olmadığı,

tespit edilmiştir.

10.8. Metanol Evaporasyonu ve Safsızlıkların Filtrasyonu

Gliserin çöktürme basamağından sonra evaporasyon ile metanol fazlası buharlaştırılmıştır. Bu aşamada floküle olmayan gliserin, MAG, TAG, DAG gibi safsızlıklar metanol buharlaştıktan sonra bir jel olarak flok oluşturmuştur. Ardından kaba bir filtrasyon ile oluşan jel kolaylıkla biyodizel fazından ayrılmıştır.

Bu PEG 300 ile muamele edilen ardından metanol evaporasyonu ve filtrasyon işlemine tabi tutulan biyodizelin çeşitli analizleri gerçekleştirilmiş ve bu analiz sonuçları Çizelge 10.27’de sunulmuştur.

Çizelge 10.27. Filtrasyon sonrası nihai biyodizelin analiz sonuçları

Analiz	Birimi	Analiz Sonucu	EN 14214 Limit Değerleri		Analiz Metodu
			En Az	En Çok	
Yoğunluk (15°C)	gr/cm ³	0,883	0,860	0,900	EN 12185
Viskozite (40°C)	cSt	4,298	3,5	5,0	EN ISO 3987
Parlama Noktası	°C	162	-	120	ISO 3679
Kükürt	ppm	2.25	-	10	IP 336
Su	mg/kg	284,3	-	500	EN 12937
Toplam kirlilik	mg/kg	18,41	-	24	EN 12662
Asit Sayısı	mg KOH/gr	0,38	-	0,50	EN 14104
İyot Sayısı	g İyot/100 g	109		120	EN 14111
Karbon Kalıntısı	%m/m	0,05	-	0,30	EN 10370
Metanol Miktarı	%m/m	0,019	-	0,20	EN 14110
YAME	%m/m	98,06	96,5		EN 14103
Linolenik Asit ME	%m/m	8,3	-	12	EN 14103
Çoklu doymamış ME	%m/m	-	-	1	EN 14103
Gliserol	%m/m	-	-	0,02	EN14105
MAG	%m/m	0,442	-	0,80	EN14105
DAG	%m/m	0,066	-	0,20	EN14105
TAG	%m/m	0,015		0,20	EN14105
Σgliserol	%m/m	0,129		0,25	EN14105
Oksidasyon stabilitesi	saat	8,4	6,0		EN 14112

10.9. HAPJEK'in Üretimi ve Görsel Prosesi

10.9.1. HAPJEK'in Üretimi

Bölüm 10.8'de elde edilen bulgulardan sonra polielektrolit jelle muamelenin etkinliği gözlemlenmiş ve PEG 300'ün reaksiyon ortamına konulmasına ve yeni bir katalizör tasarımına karar verilmiştir. Çünkü polielektrolit jelin safsızlıkları, suyu ve gliserini reaksiyon ortamından oldukça etkin bir şekilde uzaklaştırdığı tespit edilmiştir.

Homojen katalizör olarak tanımlanan katalizörler, reaksiyonda akseptör ajan olan alkollerde çözünebilen ve onların alkoksitlerini oluşturan sodyum NaOH ve KOH gibi alkali katalizörlerdir. Bu katalizörlerden özellikle NaOH, CD prosesi, Henkel Prosesi, Lurgi Prosesi ve BIOX Prosesi gibi pek çok homojen katalizli proseslerde kullanılmaktadır. Ayrıca US 6,489,496, US 6,965,043, US 6,174,501 gibi pek çok patentte yağ asidi metil esterlerinin üretilmesinde NaOH katalizörünün kullanımı ile ilgili çalışmalar yer almaktadır. Homojen katalizörler alkollerle reaksiyona girdiklerinde asit-baz tepkimesi gerçekleşir. Zayıf asit olan kısa zincirli alkollerle, kuvvetli baz olan NaOH vaye KOH'le geri dönüşümlü reaksiyona girerek alkol tuzlarını yani alkali alkoksitlerini oluştururlar. Bu reaksiyonda yan ürün sudur. Alkali katalizli reaksiyonların dezavantajlarından biri yan ürün olan bu suyun ortamdaki varlığıdır. Su çift yönlü reaksiyon, yağ asidi alkil esterlerinin oluşumda da devam etmektedir (Barnhorst et al., 2002; Kenneally et al, 2005).

Suyun varlığı, yağ asidi metil esterlerinin oluşumunda sabunlaşma reaksiyonunu tetikler. Bu durum yağ asidi alkil esterlerinin üretiminde reaksiyon verimini düşürür. Transesterifikasyon sonrasında sabunun yağ asidi metil esterlerinden uzaklaştırılması; gliserinin çöktürülmesi, asit nötralizasyonu ve çok basamaklı saf su ile yıkama prosesleri ile yapılır. Tüm bu süreçler yağ asidi alkil esterlerinin üretiminde oldukça zor ve maliyetlidir. Ayrıca kirlenen saf suyun arıtılması da prosese ilave bir proses ve maliyet getirmektedir.

Sabunlaşma reaksiyonunun minimize edilmesi için genellikle metal alkoksit kullanılır. 4,895,989 no'lu Amerikan Patenti'nde pervaporasyon prosesi ile sodyum alkoksit üretimini gerçekleştirmiştir (Sanders et al., 1990). Bu çalışmada, alkali metal hidroksitlerle 1-6 karbonlu alkoller 1:2-1:10 oranında, 80-110 °C'de karıştırarak metal alkoksitleri elde etmişlerdir. Reaksiyon sonucu oluşan su ise polivinil alkolden oluşan membran yardımıyla pervaporasyon işlemi yapılarak giderilmiştir. Bu işlem 80-110 °C'de buharlaşan alkol su karışımı 120°C'e ısıtılıp, pervaporasyon membranına iletilmiştir. Membranda geçemeyen alkol kondense edilip, tekrar geri besleme ile reaksiyon sistemine gönderilmektedir. Su ise pervaporasyon membranından geçerek sistemi terk ettiği belirtilmiştir. Bu prosesin dezavantajları, pervaporasyondan dolayı endüstriye uygulama zorluğu, pervaporasyon membranında geçirgenlik ve tıkanma sorunu, pervaporasyon işlemindeki ısı maliyetidir.

2005/0177008 A1 no'lu Amerikan Patenti'nde metal alkolat çözeltisi elektrolitik bir prosesle elde edilmiştir. Bu çalışmaya göre metanol içindeki sodyum metoksit, metanol ve sodyum hidroksit kullanılarak üretilmiş olup, anodik çözelti hücresinde sodyum hidroksit çözeltisi, katodik hücrede ise metanol bulunmaktadır. İki hücre akım etkisi altında sodyum geçirgenliğine seçici NaSICON yapıda seramik membran ile ayrılmıştır (Balagopal and Malhotra, 2005). Seramik membrana uygulanan akım yoğunluğu 100mA/cm² olarak belirtilmiştir. Bu sistemde ağırlıkça %25-28 çözelti elde edildiği gösterilmiştir. Bu prosesin dezavantajları seramik membran geçirgenliği ve membranlardaki tıkanmalar, elektrolizde harcanan enerjinin maliyeti, elektroliz sonucu oluşan suyun üründen uzaklaştırılması, reaksiyon sonucu oluşan hidrojenin yanıcı ve patlayıcı madde olmasıdır.

5,262,133 no'lu Amerikan Patenti'nde Na-Hg amalgamdan cıvanında geri kazanıldığı ve amalgamdan sodyum alkolatların üretildiği bir proses geliştirilmiştir. Bu prosese göre 1-4 karbonlu alkollerle amalgam tungsten karbit, yüksek karbon içerikli demir, iridyum, rutenyum ve karışımlarından, sodyum metilatı cıvadan ayırarak elde ettiklerini göstermektedirler (Adams et al. 1993). Bu prosesin dezavantajları, Hg kullanımı-cıvanın reaksiyon ortamından ayırma maliyeti,

elektrolizde harcanan enerji maliyet ve cıvanın oluşturduğu çevre sorunu- reaksiyon sonucu oluşan hidrojenin yanıcı ve patlayıcı madde olmasıdır.

5,425,856 no'lu Amerikan Patenti'nde toprak alkali alkolatların eldesini sodyum ve potasyum tuzlarının alkollerle elektrokimyasal reaksiyon sonucu oluştuğunu gösterilmiştir (Buckholtz et al, 1995). Bu proseste sodyum metilat katot ve anot yarı hücreleri arasında bulunan bir ayırıcıya sahip modifiye Hybinette hücresi vasıtasıyla elde edildiği belirtilmiştir. Katot yarı hücresinde metanol ve sodyum klorür çözeltisi bulunduğu, anot yarı hücresinde ise metanol bulunduğu ve bu sisteme doğru akım uygulandığında sodyum alkoksitin elde edildiği gösterilmiştir. Elde edilen sodyum alkoksit sistemden çekilirken, sodyum klorürde sisteme sürekli olarak beslenmektedir. Reaksiyon yaklaşık 130°C'de, 30 kPa'da gerçekleşmekte olduğu ifade edilmiştir. Bu prosesin dezavantajları elektrolizde harcanan enerjinin maliyeti, reaksiyon sonucu oluşan hidrojenin yanıcı ve patlayıcı madde olması, elektroliz işlemini gerçekleştirmek için gerekli olan ısı ve enerji maliyetidir.

Oldukça maliyetli bir üretim tekniği olan metal alkoksitlerin üretimi, çevre kirliliği açısından tehlike arz etmektedir. Metal alkoksitlerin, yağ asidi metil esterlerinin üretimindeki en büyük dezavantajı transesterifikasyon reaksiyonu esnasında ortamdaki suyun varlığında hemen sabunlaşma reaksiyonu vermeleridir. Metal alkoksitler yağdaki su varlığında, transesterifikasyon reaksiyonu yerine metal hidroksitlere hidroliz olup, sabunlaşma reaksiyonunu tercih etmektedir. Homojen alkali katalizörün meydana getirdiği nötralizasyon ve saf su ile yıkama, yıkama sonrası yağ asidi alkol esterlerinde bulunan suyun distilasyonu, atık suyun arıtılması gibi ilave prosesler ve ekipmanlar ve bu proseslere bağlı ilave maliyetler gerekmektedir.

Yağ asidi alkil esterlerinin üretiminde kullanılan bir diğer katalizöre dayalı proseste heterojen katalizli prosestir. Katalizörler, süper asit ve baz özellikli organik polimer bileşikler, inorganik bileşikler, impregnasyonla modifiye edilmiş inorganik bileşikler olduğu gibi biyolojik katalizör olarak immobilize lipaz enzimi olmaktadır.

6-26 karbonlu bitkisel ve hayvansal yağlarla 1-5 karbonlu kısa zincirli alkollerle çinko oksit, çinko oksit ve alüminyum oksit ve çinko oksit ve çinko

alüminatlardan oluşan bir katı katalizör varlığında transesterifikasyon gerçekleştirilmiştir.

x ve y katsayıları 0-2 aralığındadır. Esterleşme reaksiyonu bir veya daha fazla basamakta olmaktadır. 235°C’de, 50 bar basınçta x: 0,66 ve y:1,81, kanola yağı/metanol (v/v) oranı 2 iken gerçekleşen reaksiyonda reaksiyon verimi %97’dir. Reaksiyon ürünleri MAG: %1,6, DAG: %1,2 ve TAG: %0,08’dir. Prosesin dezavantajları reaksiyon sıcaklığı ve basıncının yüksek olması nedeniyle maliyet ve reaksiyon veriminin düşük olması, transesterifikasyon sırasında reaksiyon ortamına salınan katı katalizör partikül ve/veya iyonların nötralizasyonudur. Ayrıca ürün içeriği EN 14214 standartını sağlamamaktadır (Stern et al, 1999).

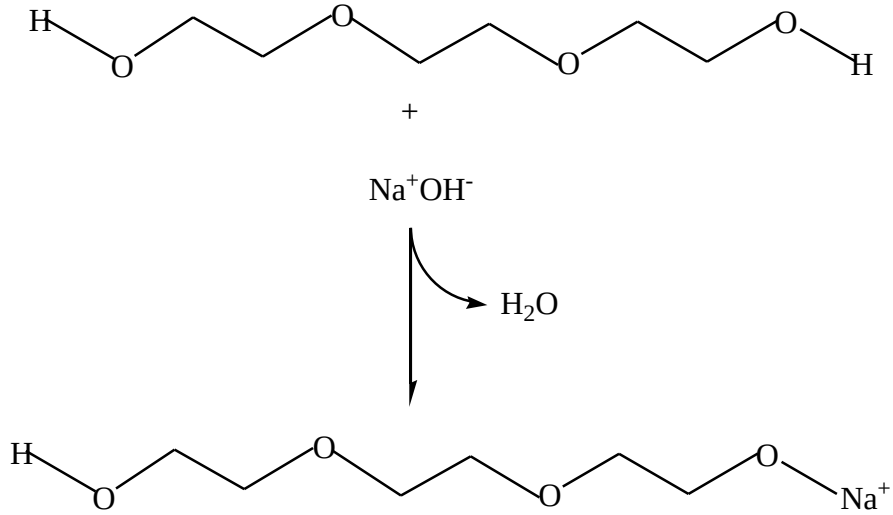
Bu çalışmada reaktör konfigürasyonunda herhangi bir değişiklik olmadan, biyodizel üretimindeki transesterifikasyon basamağının kısa sürede gerçekleşmesini (yaklaşık 30 dk.) ve gliserol çöktürme basamağının oldukça kısa sürede (yaklaşık 10 dk.) gerçekleşmesini sağlayan, sodyum metoksit katalizörü varlığında gerçekleştirilen transesterifikasyon sürecinde oluşan sabunlaşmayı çok daha düşük düzeylere indiren yeni bir homojen alkali polimerik jel katalizör (HAPJEK) ve bu katalizörün üretimi yapılmıştır. Ayrıca HAPJEK kullanılarak biyodizel üretim yönteminde (Görsel prosesi) klasik yöntemlerde YAME üretiminde transesterifikasyon sonucunda ürünün saf eldesi için gerekli olan nötralizasyon ve yıkama proseslerine gerek duyulmamaktadır. Herhangi bir rafinasyon işlemine gerek kalmadan ham bitkisel yağdan YAME üretilmektedir. Bunların yanı sıra HAPJEK, oldukça düşük maliyetli bir katalizördür.

Çizelge 10.28’de farklı katalizörlerle (KOH, NaOH, NaOCH₃) HAPJEK’in sabun oluşturma için sabunlaşma deneyleri gösterilmiştir.

Çizelge 10.28. Farklı katalizörlerde rafine kanola yağı için sabunlaşma deneyinin sonuçları

Katalizör	Yağ Miktarı (g)	Kör Titrasyonu (mL)	Numune Titrasyonu (mL)	Fark (g)	Sabunlaşma Sayısı (mg katalizör/g yağ)
KOH	4,3630	37,55	7,90	29,65	190,24
NaOH	4,5243	45,75	14,75	31,00	136,76
NaOCH ₃	4,4670	16,3	-----	-----	-----
HAPJEK	4,4680	14,2	-----	-----	-----

Homojen alkali polimerik jel katalizör, oldukça kolay ve basit bir teknikle üretilmektedir. Üretim prosedürü; metanolle NaOH ve polielektrolit jelle (PEG 300) karıştırılması şeklindedir. Zayıf asit olan kısa zincirli alkollerle, kuvvetli baz olan NaOH, geri dönüşümlü reaksiyona girmesi sonucunda alkol tuzları yani alkali alkoksit oluştururken, sabunlaşmaya neden olan ve transesterfikasyon verimini etkileyen yan ürün su polielektrolit jelle tutulmakta ve geri dönüşümlü reaksiyonun tek yöne yani ürün yönüne çevrilmektedir. Ayrıca polielektrolit jel, NaOH ile bileşik yaparak süper baz oluşturmaktadır. Bu süper baz reaksiyonu Şekil 10.33'te gösterilmiştir. Bunun yanında reaksiyon ortamında bulunan herhangi bir madde ile reaksiyona girmemektedir.



Şekil 10.33. PEG 300 ile NaOH'in süper baz oluşturma reaksiyonu

HAPJEK ile yapılan transesterifikasyon reaksiyonunda yağ ortamında bulunan su da polielektrolit jel tarafından tutulmakta ve sabunlaşma reaksiyonunu engellemektedir. Yağların kısa zincirli alkollerle HAPJEK katalizörlüğü varlığında gerçekleşen reaksiyonda polielektrolit jel reaksiyon ürünü olan gliserolve sodyum gliserit mikroemisyonlarının etrafını sararak flokleştirmek ve transesterifikasyon geri dönüş reaksiyonlarını engellemekte ve reaksiyonu hızlandırmaktadır. Reaksiyonun hızlanmasının bir diğer nedeni ise bu flokleşmanın safsızlık etkisi (impurity effect) göstermesidir. Flokleşma sayesinde transesterifikasyon sonrasında gliserolçok hızlı bir şekilde çökmektedir. Ayrıca flokleşma sayesinde, reaksiyon sonrasında ortamda bulunan metal alkolat ve sabun molekülleri nötralize olup gliserol ile birlikte çökmektedir.

10.9.2. Görsel Prosesi

Prosesin ilk basamağında transesterifikasyon reaksiyonu oldukça kısa reaksiyon süresinde tamamlanmaktadır (yaklaşık 30 dk.). Bu durum üretim maliyetinde özellikle enerji maliyetinin azalmasını ve reaksiyon süresinin azalmasından dolayı günlük üretimin artmasını sağlamaktadır.

Gliserin çöktürme basamağında çöktürme işlemi oldukça hızlı gerçekleşmektedir (yaklaşık 10 dk). Çöktürme süresinin azalmasından dolayı günlük üretim artmaktadır.

Gliserin çöktürüldükten sonra nötralizasyon işlemine gerek duyulmamaktadır. Bu durumda saf su sarfiyatı, nötralizasyon için asit tüketimi olmamaktadır. Ayrıca bu işlemler için gerekli ekipmanlara gerek duyulmamaktadır. Bu ekipmanlara herhangi bir yatırım yapılmayacağından dolayı prosesin yatırım maliyeti düşmektedir.

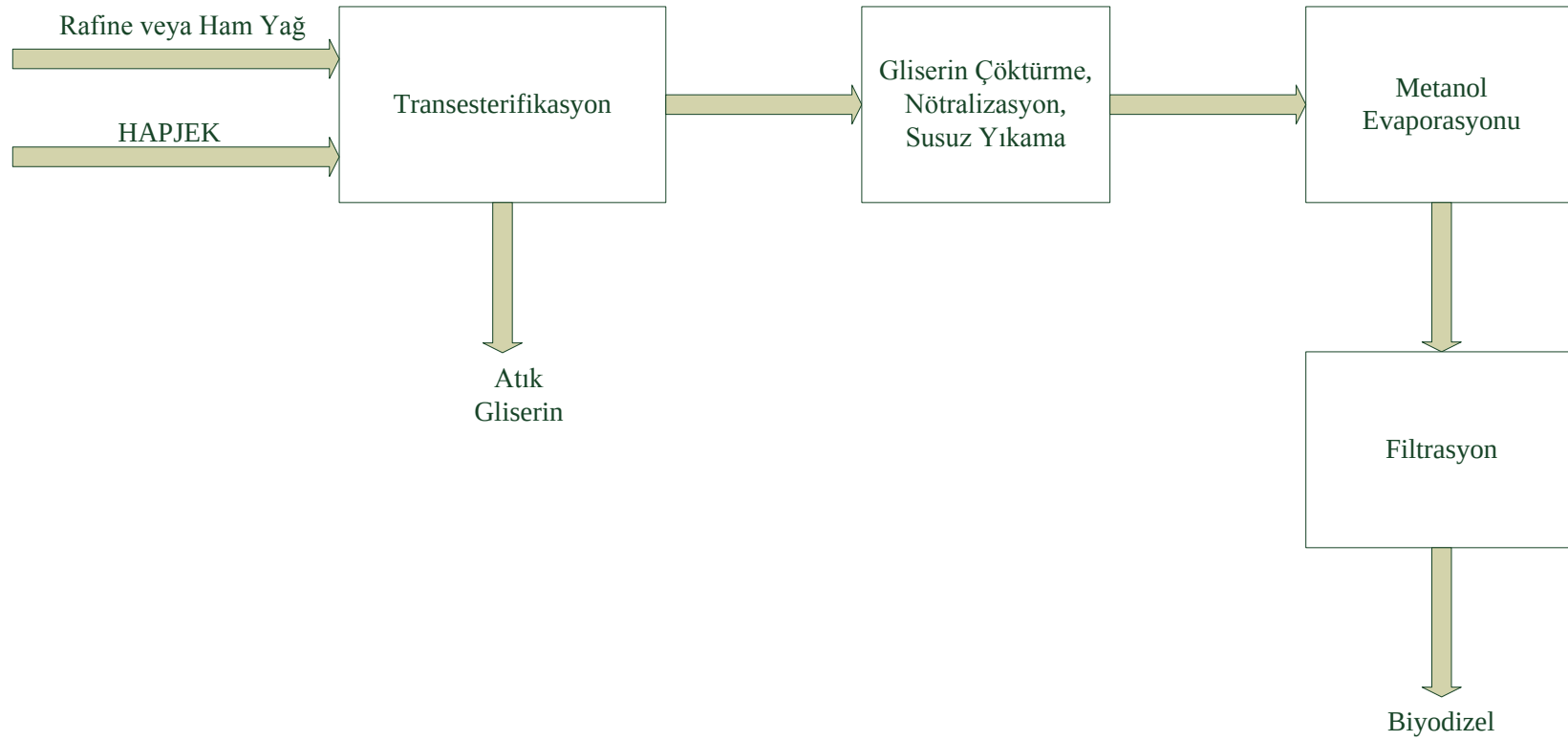
Nötralizasyon basamağı olmadığı ve oluşan sabun, reaksiyona girmemiş ara ürünler gliserol çöktürme basamağında çöktürüldüğü için saf su ile yıkama işlemine gerek duyulmamaktadır. Bu durumda saf su sarfiyatı ve bu sarfiyata bağlı atık suyun arıtılması gibi ilave bir prosese gerek duyulmamaktadır. Ayrıca bu işlemler için gerekli ekipmanlara gerek duyulmamaktadır. Bu ekipmanlara herhangi bir yatırım yapılmayacağından dolayı prosesin yatırım maliyeti düşmektedir.

Evaporasyon sürecinde evapore edilen tek madde kısa zincirli alkoldür. Susuz bir reaksiyon ortamından dolayı evaporasyondan sonra elde edilen alkol fiziksel özellik olarak transesterifikasyon hammaddesi olarak kullanılan alkolle aynı özelliktedir. Kısa zincirli alkollerin evaporasyonu sırasında, evaporasyon işlemi ile eş zamanlı olarak yağ asidi alkil esterlerin santrifüj işlemi veya filtrasyon işlemi veya gliserinle ekstraksiyon işlemi gerçekleşmektedir.

Yağ asidi alkol esterlerinden suyun giderilmesi için distilasyona gerek duyulmamaktadır. Susuz bir ortamda reaksiyonun gerçekleşmesinden dolayı yüksek enerji maliyeti olan distilasyon işlemine gerek duyulmamaktadır.

Görsel prosesinde enerji, yatırım ve işletme maliyetleri düşük olmaktadır. Ayrıca Görsel prosesi EPA'nın sınırlarını belirlemiş olduğu çevre dostu kimya teknolojilerine ve temiz üretim teknolojilerine uygundur. Görsel Prosesinin blok akım şeması Şekil 10.34'te gösterilmiştir.

Görsel prosesi ve HAPJEK (%1 g NaOH/ g Yağ katalizör miktarında, 10 µl PEG 300 ve 96,5 ml metanol) kullanılarak 55 °C’de, 600 rpm karıştıma hızında ve 380 ml yağ miktarında, rafine yağdan elde edilen biyodizelin fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 10.29’da, ham yağdan elde edilen biyodizelin fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 10.30’da gösterilmiştir. Bu özellikler TSE biyodizel standartlarının sınırları içindedir.



Şekil 10.34. Görsel Prosesinin blok akım şeması

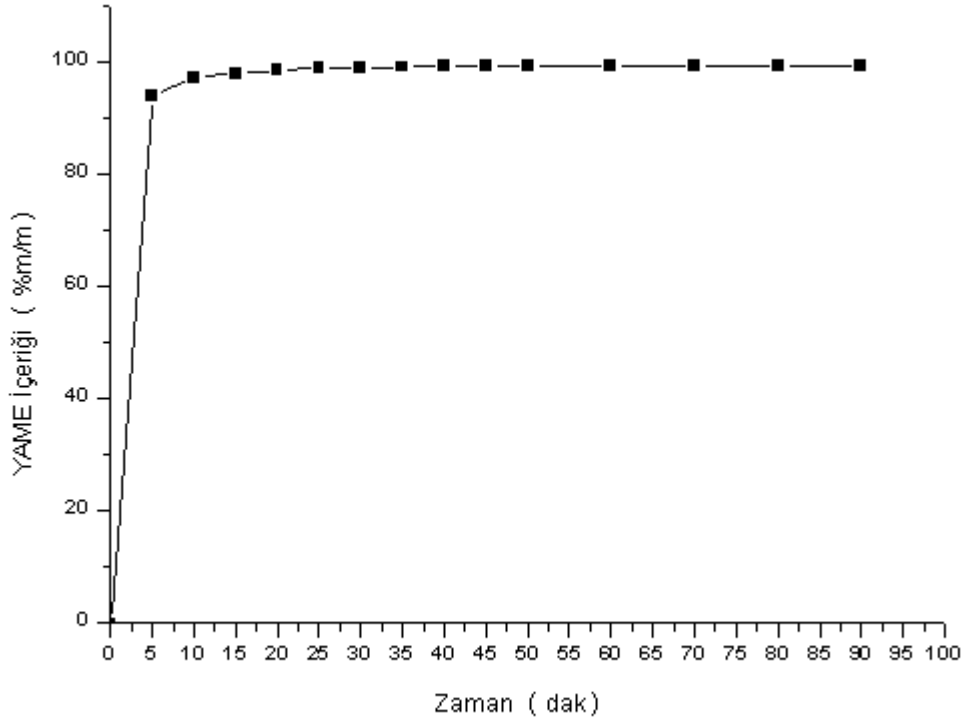
Çizelge 10.29. Rafine yağdan elde edilen yağ asidi alkol esterinin bazı analiz sonuçları

Analiz Bileşeni	Değer
Mono-gliserit	%0,54
Di-gliserit	%0,07
Tri-gliserit	%0,1
Serbest Gliserol	%0,01
Toplam Gliserol	%0,17
Ester İçeriği	%98,6
Bilinmeyen İçerik	%0,51
Asit Sayısı	0,185 mg KOH/g Yağ
Sodyum (Na ⁺) ve potasyum (K ⁺) konsantrasyonu	1,27 mg/L
Kalsiyum (Ca ⁺⁺) ve magnezyum (Mg ⁺⁺) konsantrasyonu	0,81 mg/L
Toplam kirlilik	12,7 mg/kg
Karbon kalıntısı	% 0,020
Fosfor	0,3 mg/kg

Çizelge 10.30. Ham yağdan elde edilen yağ asidi alkol esterinin bazı analiz sonuçları

Analiz Bileşeni	Değer
Mono-gliserit	%0,66
Di-gliserit	%0,11
Tri-gliserit	%0,08
Serbest Gliserol	%0,01
Toplam Gliserol	%0,2
Ester İçeriği	%98,4
Bilinmeyen İçerik	%0,54
Asit Sayısı	0,180 mg KOH/g Yağ
Sodyum (Na ⁺) ve potasyum (K ⁺) konsantrasyonu	1,2 mg/L
Kalsiyum (Ca ⁺⁺) ve magnezyum (Mg ⁺⁺) konsantrasyonu	0,8 mg/L
Toplam kirlilik	12,3 mg/kg
Karbon kalıntısı	%0,018
Fosfor	0,4 mg/kg

Şekil 10.35'te Görsel prosesleri ve HAPJEK (%1 g NaOH/ g Yağ katalizör miktarında, 10 µl PEG 300 ve 96,5 ml metanol) kullanılarak 55°C'de, 600 rpm karıştırma hızında ve 380 ml yağ miktarında, rafine yağdan elde edilen biyodizelin YAME içeriğinin zamana karşı değişimi verilmiştir.



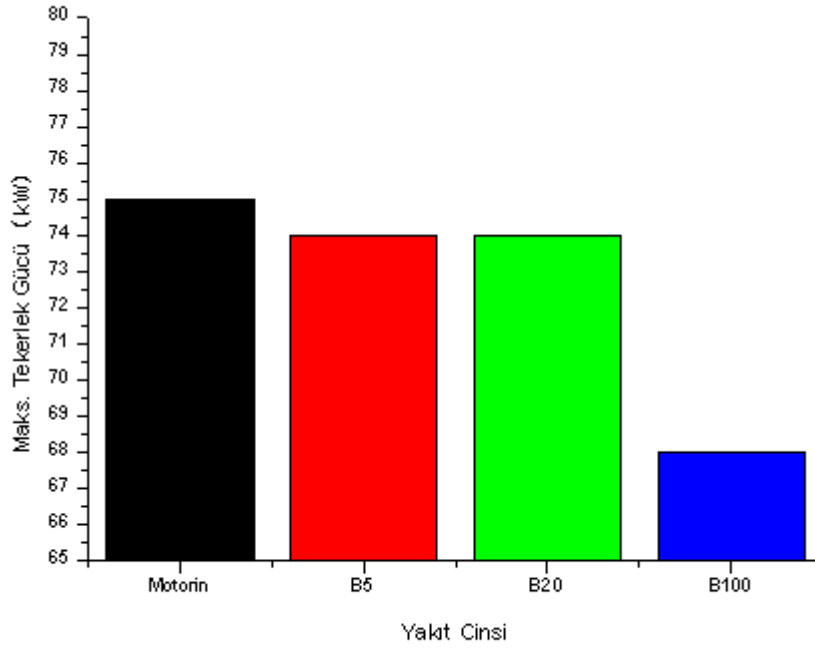
Şekil 10.35. Görsel prosesleri ve HAPJEK kullanılarak 55°C'de, 600 rpm karıştırma hızında ve 380 ml yağ miktarında, rafine yağdan elde edilen biyodizeldeki YAME içeriği

Grafikte reaksiyonun ilk 5 dakikasında YAME içeriğinin %94,02, 10. dakikada %97,35 ulaştığı gözlemlenmiştir. 25. dakikada YAME içeriğinin %97,6, 30. dakikada ise %98,6 olduğu tespit edilmiştir.

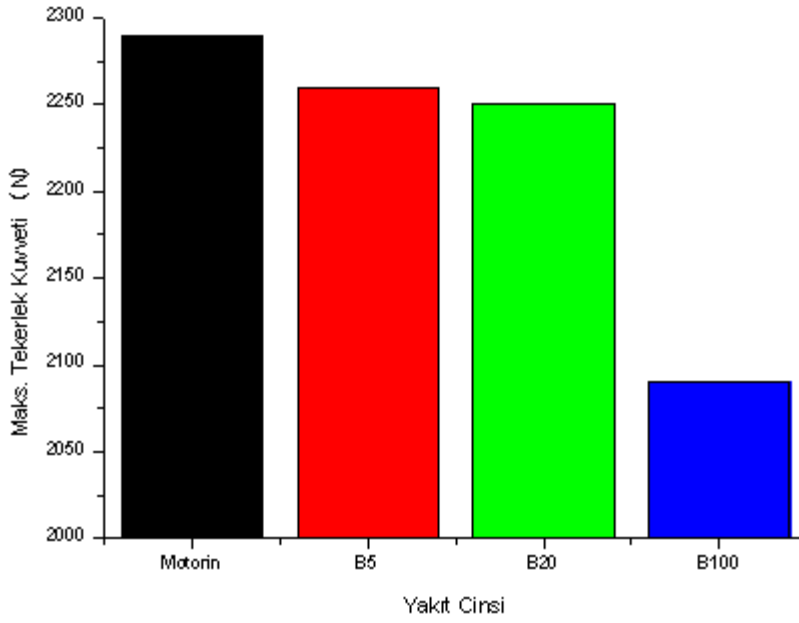
10.10. Elde Edilen Biyodizelin Yanma Performansının Değerlendirilmesi

HAPJEK katalizör ve Görsel prosesleri kullanılarak elde edilen biyodizelin, optimizasyon sonucunda elde etmiş olduğumuz biyodizelden EN 14214 standartları açısından daha kaliteli olması nedeniyle motor testlerinde kullanılmasına karar verilmiştir.

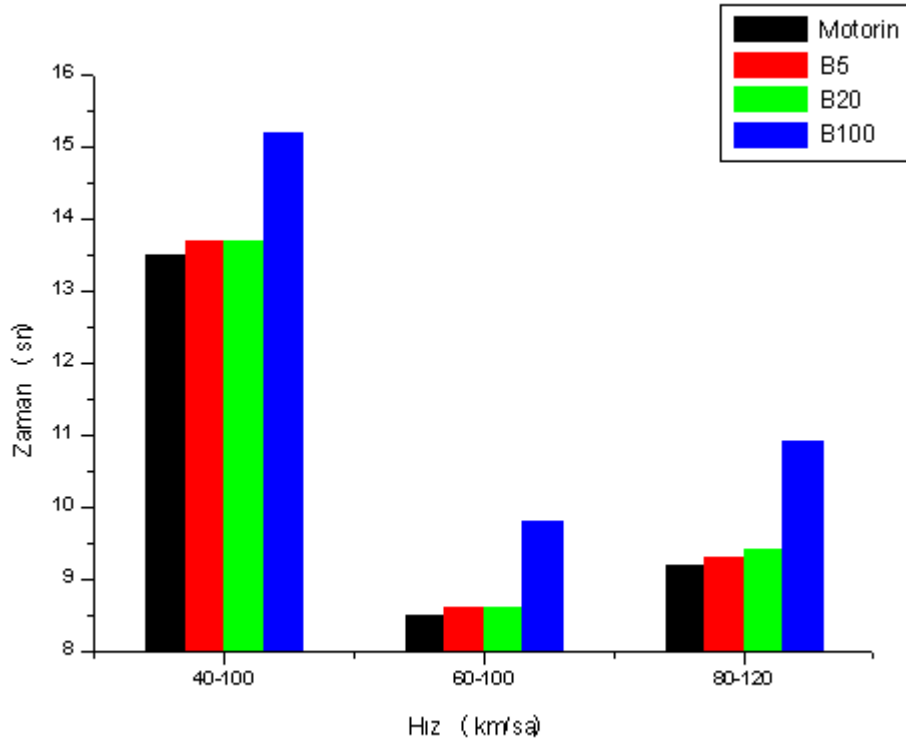
Şekil 10.36 ve Şekil 10.37’de No.2 motorin ile B5, B20, B100’ün tekerlek kuvvet ve güç testi sonuçları birbiriyle karşılaştırılmıştır. B5, B20 ve motorin tekerlek kuvvet ve güç testi sonuçlarının birbirine oldukça yakın olduğu B100’ün sonuçlarının ise çok az farklı olduğu görülmektedir. Bu sonuçların literatürle uyum içinde olduğu görülmektedir (Ramadas et al., 2005, Özgünay et al., 2007, Çanakçı, 2005). Bu sonucun yansıması olarak ivmelenme testinde No.2 motorin ile B5, B20 ivmelenme sürelerinin birbirine çok yakın olduğu, B100’ün ivmelenme süresinin daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 10.38’de No.2 Motorin, B5, B20, B100 için ivmelenme araç testi sonuçları gösterilmiştir. Biyodizel, No.2 Motorin göre ağırlıkça %12 daha yüksek O_2 miktarına, viskoziteye ve özgül ağırlığa sahiptir. Bu karakteristikler yakıt kalitesini, enjeksiyon süresini ve spreylilik özelliklerini etkilemektedir. No.2 motorin, biyodizele göre yaklaşık %12 daha fazla ısı değere sahip olduğundan güç, kuvvet yönünden biyodizelden daha yüksek performanslıdır (Çanakçı, 2005).



Şekil 10.36. Motorin, B5, B20, B100 için maksimum tekerlek gücü testi sonuçları

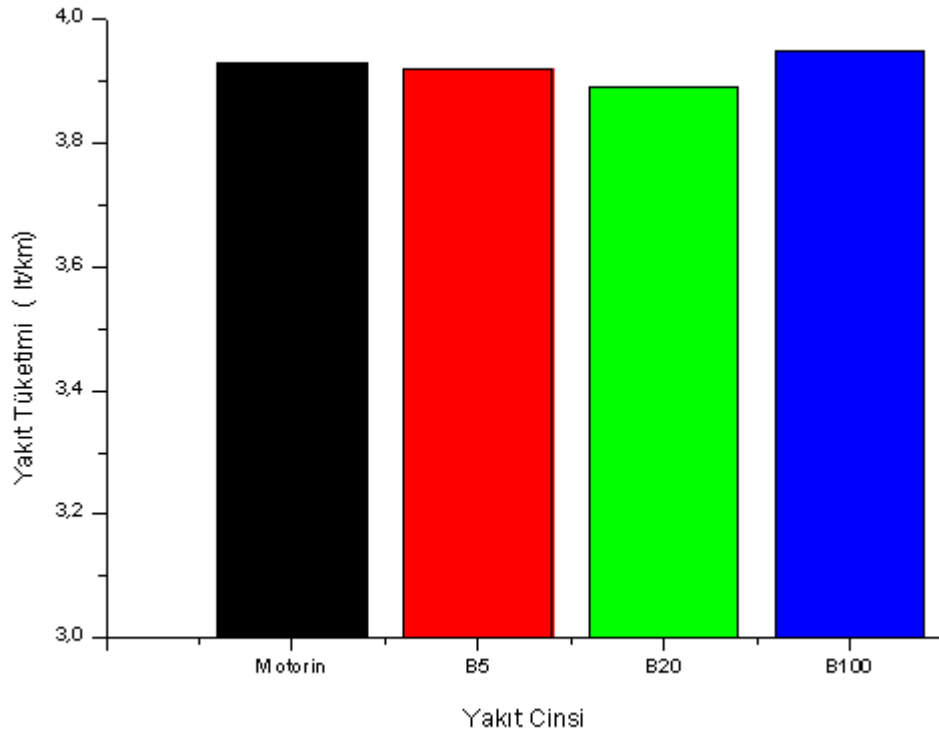


Şekil 10.37. No.2 Motorin, B5, B20, B100 için maksimum tekerlek kuvveti testi sonuçları

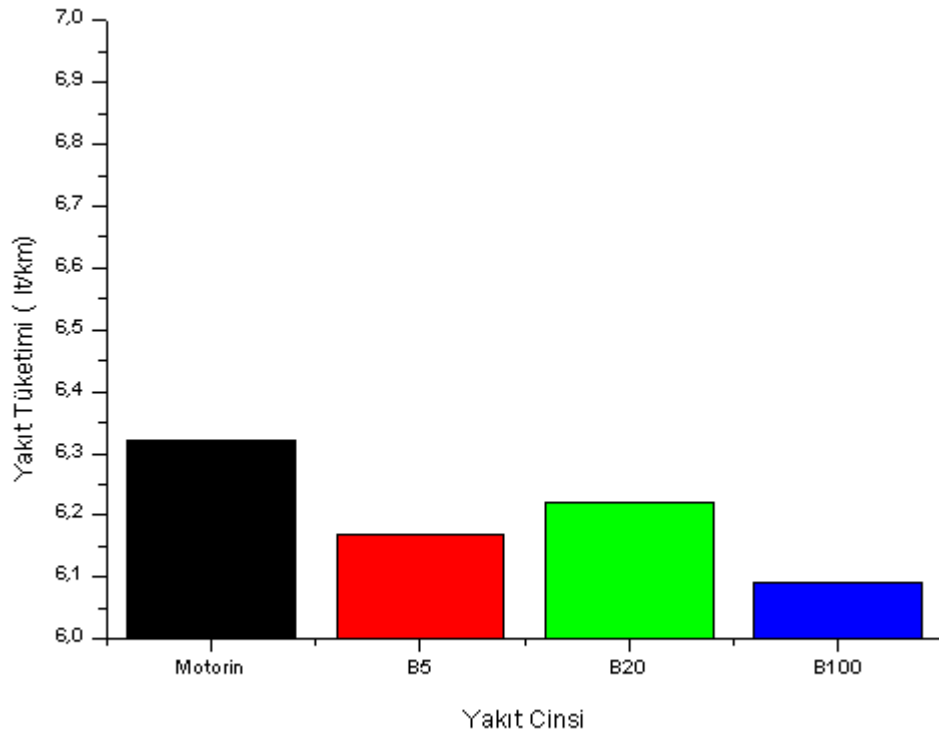


Şekil 10.38. No.2 Motorin, B5, B20, B100 için ivmelenme araç testi sonuçları

İçten yanmalı motorlarda yakıt tüketimi, enjeksiyon sistemine ve yakıtın özgül ağırlığına, viskozitesine ve ısıl değerine bağlıdır (Canakci, 2007). Şekil 10.39’da aracın 90 km/sa sabit hızda yakıt tüketimi incelendiğinde No.2 motorinin tüketiminin B5 ve B20’ye göre çok az olduğu gösterilmiştir. Ancak B100’ün yakıt tüketiminin ise No.2 motorinin, B5’in ve B20’nin yakıt tüketimine göre daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Aracın 120 km/sa sabit hızda yakıt tüketimi incelendiğinde ise No.2 motorinin tüketiminin B5, B20 ve B100’e göre daha fazla olduğu belirlenmiştir (Şekil 10.40). Özgünay ve ark. bu sonuçlara benzer sonuçlar bulmuştur (Özgünay 2007). Yapılan çalışmada, B100’ün tüketimi yaklaşık %4 No.2 dizel yakıttan daha azdır. Çanakçı yapmış olduğu çalışmada yakıt tüketim farkını %13,8 bulmuştur (Canakci, 2007).



Şekil 10.39. Sabit hız (90 km/h) yakıt tüketimi test sonuçları



Şekil 10.40. Sabit hız (120 km/h) yakıt tüketimi test sonuçları

Çizelge 10.31’de No. 2 dizel yakıtla, B5, B20 ve B100 karşılaştırıldığında CO₂ emisyon değerleri arasında çok az bir fark olduğu gözlemlenmektedir. Bizim çalışmamızda B100 CO₂ emisyon değerlerinin No.2 dizel yakıtta %5 daha fazla olduğunu belirlenmiştir. Özgünay ve ark. B100 CO₂ emisyon değerlerinin No.2 dizel yakıtta %3,3 daha fazla olduğunu rapor etmiştir (Özgünay et al., 2007). Çanakçı ise B100 CO₂ emisyon değerlerinin No.2 dizel yakıtta %0,5 daha fazla olduğunu tespit etmiştir (Canakci, 2007).

Çizelge 10.31. Yakıt cinsine bağlı olarak motorda yanma sonucu salınan CO₂ miktarı

	Birim	Motorin^a	B5^b	B20^c	B100^d
Şehiriçi	g/km	171,2	174,41	172,4	180,7
Şehirdışı	g/km	112,4	113,0	113,9	117,2
Ortalama	g/km	134,1	135,8	135,5	140,7

^a Ortam sıcaklığı 23 °C, nem %44, basınç 1008 mbar

^b Ortam sıcaklığı 23 °C, nem %53, basınç 1005 mbar

^c Ortam sıcaklığı 23 °C, nem %43, basınç 1005 mbar

^d Ortam sıcaklığı 24 °C, nem %37, basınç 1013 mbar

Çizelge 10.31’de yakıt cinsine bağlı yanma gazı sonuçları verilmiştir. B5, B20 ve B100 HC, CO, PM emisyonlarının, No.2 dizel yakıtinkine göre daha düşük olduğu gözlemlenmektedir. Pek çok çalışmada biyodizelin karakteristiklerinin dizel yakıtı çok yakın olduğu gösterilmiştir (Chang et al., 1996; Freedman and Pryde, 1982). Biyodizel dizel yakıttan daha fazla setan sayısına, ağırlıkça %10-11 O₂ miktarına sahiptir. Aromatiklik ve kükürt içeriği yoktur. Bu karakteristikler, biyodizelde CO, HC ve PM emisyonlarının No.2 dizel yakıt emisyon değerlerinden daha düşük olmasına neden olur (Monyem et al., 2001; Graboski and McCormick, 1998). Çizelge 10.31’de B5, B20 ve B100 NO_x emisyonunun, No.2 dizel yakıtinkine göre daha yüksek olduğu gözlemlenmektedir. Bununla birlikte literatürde NO_x emisyonu için iki farklı görüş bulunmaktadır. Bazı araştırmacılar, biyodizelden kaynaklanan NO_x emisyonunun, dizel yakıt kaynaklıya göre daha yüksek olduğunu (Monyem et al., 2001; Graboski and McCormick, 1998; Gonzalez-Gomez et al., 2000; Agarwal and Das, 2001), bazı araştırmacılar ise biyodizelden kaynaklanan NO_x emisyonunun, dizel yakıt kaynaklıya göre daha düşük olduğunu rapor etmiştir (Dorado et al., 2003; Kalam and Masjuki, 2002; Lin and Huang, 2003).

B100 ile No. 2 dizel yakıtın HC değerleri arasında azalma yönünde yaklaşık %20 fark vardır (Çizelge 10.31). Bu farkı, Özgünay ve ark. %20, Çanakçı ise %35 olarak rapor etmiştir (Özgünay et. al., 2007; Canakci, 2007). B20 ile No. 2 dizel yakıtın HC değerleri arasında %8'lik bir azalma vardır. Çanakçı, bu farkı %3 olarak tespit etmiştir (Canakci, 2007).

Çizelge 10.31 göre B20 ve B5'in CO değerleri, No. 2 dizel yakıt CO değerine oranla daha düşüktür. Ancak B100'ün CO değerinin No. 2 dizel yakıt CO değerine oranla daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Bu değer literatürden farklı bir sonuçtur (Monyem et al., 2001; Graboski and McCormick, 1998; Canakci, 2007). Nedeninin yakıt enjeksiyon basıncına, sprey özelliklerine ve viskoziteye bağlı olabileceği tahmin edilmektedir. Çünkü yakıtın yanma gecikmesi bu özelliklere bağlıdır. Yanma gecikme süresindeki artış, sonuçta CO değerinde bir artışa neden olmaktadır (Safgönül ve ark., 1999).

B100'ün NO_x değerleri, No. 2 dizel yakıtın NO_x değerinden yüksek olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 10.31). B100 ile No. 2 dizel yakıt NO_x arasındaki fark yapılan testlerin sonuçlarında %10 bulunmuştur. Bu farkı, Özgünay ve ark. %2, Çanakçı ise %11 olarak rapor etmiştir (Özgünay et. al., 2007; Canakci, 2007). B20 ve B5 NO_x emisyonu değeri, No. 2 dizel yakıtın NO_x emisyonu değeri düşüktür. Benzer sonuçlar literatürde mevcuttur (Dorado et al., 2003; Kalam and Masjuki, 2002; Lin and Huang, 2003). NO_x emisyonunu stokiyometrik oran, O₂ konsantrasyonu ve yanma sıcaklığı belirlemektedir (Safgönül ve ark., 1999). Yanma havasındaki O₂'e ilave olan biyodizeldeki O₂ içeriği NO_x emisyonunu artırmaktadır. B100 ile No.2 dizel yakıt kıyaslandığında bu artışın çok yüksek olmaması yanma için stokiyometrik oranın uygun olduğunu göstermektedir. Moyem ve ve ark., biyodizel ve dizel yakıtların adyabatik alev sıcaklığının sabit hacim ve sabit basınç altında için çok az farklı olduğunu belirtmiştir (Monyem et al. 2001). Bu durumda alev sıcaklığı NO_x emisyonundaki artışı tek başına açıklamakta yeterli değildir. NO_x emisyonunda, B5 ve B20'deki bu azalış ve B100'deki bu artış enjeksiyon süresi, yanma süresi, maksimum salınan ısı hızı ve maksimum sıcaklıkla açıklanabilir (Szybist et al., 2005). Ancak yapılan testte, B5 ve B20 NO_x emisyonu değeri, No.2 dizelden düşüktür. Bu sonuca karşı geliştirmiş olduğumuz hipotez, Szybist ve ark. hipoteziyle

örtüşmektedir. Hipotezimize göre, B5 ve B20’te biyodizel lubrikant gibi davranması nedeniyle enjeksiyon süresi No.2 ve B100’e göre göreceli olarak minimize olma hali gerçekleşmiştir. Bunun yanında B5 ve B20’nin ısı değerinin, No.2 dizel yakıttan düşük olması sebebiyle motor sıcaklığının düşük olmasına, salınan ısı hızının yavaş olmasına neden olmuştur. Bu durumun NO_x emisyonuna yansımaları azalma yönünde olmuştur.

PM emisyon değerleri, B100, B20 ve B5’in No.2 dizel yakıtla oranınla daha düşük olduğu gözlemlenmiştir (Çizelge 10.31). PM, B100, B20 ve B5’in No.2 dizel yakıt için sırasıyla 0,068, 0,049, 0,061, 0,049 g/km bulunmuştur (Çizelge 10.32). Bu sonuçlar mevcut literatürle uyum içindedir (Özgünay et. al., 2007; Canakci, 2007).

Çizelge 10.32. Yakıt cinsine bağlı olarak motorda yanma sonucu salınan yanma gazlarının miktarı

	Birim	Motorin^a	B5^b	B20^c	B100^d
HC	g/km	0,216	0,172	0,199	0,178
CO	g/km	1,253	1,113	1,261	1,394
NO _x	g/km	0,472	0,469	0,449	0,521
PM	g/km	0,068	0,049	0,061	0,049

^a Ortam sıcaklığı 23 °C, nem %44, basınç 1008 mbar

^b Ortam sıcaklığı 23 °C, nem %53, basınç 1005 mbar

^c Ortam sıcaklığı 23 °C, nem %43, basınç 1005 mbar

^d Ortam sıcaklığı 24 °C, nem %37, basınç 1013 mbar

B5, B20 ve B100’ün şehir içi ve şehir dışı ortalama yakıt tüketimi değerlerinin, No.2’den daha yüksek olduğu Çizelge 10.33’te görülmektedir. Düşük ısı değeri nedeniyle biyodizelin tüketimi No.2 dizel yakıtla göre daha yüksektir (Canakci, 2007).

Çizelge 10.33. Şehiriçi ve şehirler arası yolda yakıt cinsine bağlı olarak motorda yakıt tüketimi test sonuçları

	Birim	Motorin^a	B5^b	B20^c	B100^d
Şehiriçi	lt/km	6,57	6,65	6,55	6,65
Şehirdışı	lt/km	4,24	4,24	4,26	4,23
Ortalama	lt/km	5,10	5,13	5,11	5,12

^a Ortam sıcaklığı 23 °C, nem %44, basınç 1008 mbar

^b Ortam sıcaklığı 23 °C, nem %53, basınç 1005 mbar

^c Ortam sıcaklığı 23 °C, nem %43, basınç 1005 mbar

^d Ortam sıcaklığı 24 °C, nem %37, basınç 1013 mbar

11.SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez kapsamında rafine ve ham kanola yağından biyodizelin en uygun teknikle üretimi araştırılmıştır. Bu bağlamda biyodizelin, ticari katalizör (NaOCH_3) kullanılarak optimum şartlarda, özel bir yıkama metodu geliştirilerek en uygun teknikle üretimi, kendi geliştirdiğimiz katalizör (HAPJEK) ve prosesle (Görsel Prosesi) en uygun teknikle üretimi, elde edilen biyodizelin yanma performansının araştırılması çalışmaları yapılmıştır.

Optimizasyon çalışmasında karıştırma hızı, sıcaklık ve katalizör miktarı bağımsız değişkenlerine karşılık YAME bağımlı değişkenindeki değişim belirlenmiştir. Bu belirlemeye karşılık Yanıt Yüzey Metodu kullanılarak bir merkezci deney deseni tasarlanmıştır. Bu merkezci deney deseninde yanıt olarak YAME, TAG, DAG ve MAG alınmıştır. Deney desenindeki değişken yanıt ilişkisi Yanıt yüzey Metodu kullanılarak YAME, TAG, DAG ve MAG bağımlı değişken değerleri optimize edilmiş ve bu dört bağımlı değişkene karşılık üç faktörlü dört optimizasyon denklemi elde edilmiştir. Her bir bağımsız değişkenin, her bir bağımlı değişkene karşılık gelen optimum değerleri belirlenmiştir. Optimizasyon denklemlerinin ANOVA analizi sonucunda, anlamlı ve anlamsız ifadeleri belirlenmiş ve anlamsız ifadeler denklemlerden çıkarılmıştır. Elde edilen bu denklemlere, EN 14214 standartlarında karşılık gelen değerler eşitlenmiş ve çözülmüştür. Ayrıca YAME, TAG, DAG ve MAG bağımlı değişkenlerinin bu bağımsız değişkenler çerçevesinde birbiriyle ilişkileri incelenmiş ve matematiksel olarak ifade edilmiştir.

Optimizasyon çalışmasında, katalizör miktarı (x_1), sıcaklık (x_2) ve karıştırma hızı (x_3) bağımsız değişkenlerine karşılık YAME bağımlı değişkenindeki değişim belirlenmiştir. Bu belirleme katalizör miktarında %0,25 NaOCH_3 /Yağ (%m/m), %0,5 NaOCH_3 /Yağ (%m/m), %0,75 NaOCH_3 /Yağ (%m/m), %1 NaOCH_3 /Yağ (%m/m), %1,5 NaOCH_3 /Yağ (%m/m) değişime karşı metanol/yağ mol oranı 6:1’de, sıcaklık 55 °C’de, reaksiyon süresi 90 dakikada ve karıştırma hızı 600 rpm’de sabit tutulmuş ve YAME içeriğindeki değişim gözlemlenmiştir. Bu gözlemlene sonucunda, deney deseni için -1, 0, +1 kodlarına karşılık katalizör miktarı olarak %0,5 NaOCH_3 /Yağ (%m/m), %1 NaOCH_3 /Yağ (%m/m), %1,5 NaOCH_3 /Yağ (%m/m) değerleri

bulunmuştur. Bu belirleme 35°C, 45°C, 50°C, 55°C, 60°C ve 65°C sıcaklık şartlarında yapılmıştır. Katalizör miktarı %1'de NaOCH₃/Yağ (%m/m) oranında, karıştırma hızı 600 rpm'de, reaksiyon süresi 90 dakikada ve metanol/yağ mol oranı 6:1 oranında sabit tutulmuştur. Bu şartlarda, deney deseni için -1, 0, +1 kodlarına karşılık gelen sıcaklık değeri olarak 55°C, 60°C, 65°C değerleri bulunmuştur. Bu belirleme karıştırma hızındaki 150, 300, 450, 600 ve 750 rpm değişime karşı metanol/yağ mol oranı 6:1'de, reaksiyon süresi 90 dakikada, sıcaklık 55 °C'de ve katalizör miktarı %1'de NaOCH₃/Yağ (%m/m) sabit tutularak yapılmıştır. Bu şartlarda, deney deseni için -1, 0, +1 kodlarına karşılık gelen karıştırma hızı olarak 450, 600 ve 750 rpm değerleri bulunmuştur. Bu değişkenler kullanılarak deney deseni hazırlanmış ve deney desenindeki deneyler gerçekleştirilmiş bu değişkenlere karşılık yanıt olan YAME, TAG, DAG ve MAG değerleri bulunmuştur. YYM kullanılarak deney deseni çözülmüş ve YAME, TAG, DAG ve MAG için optimizasyon denklemleri bulunmuştur. Bu denklemlerin optimum bağımsız değişken değerleri; YAME için katalizör miktarı (x_1), %1,06; sıcaklık (x_2), 68,51 °C; karıştırma hızı (x_3), 695 rpm, TAG için katalizör miktarı (x_1), %1,02; sıcaklık (x_2), 59 °C; karıştırma hızı (x_3), 604 rpm, DAG için katalizör miktarı (x_1), %1,43; sıcaklık (x_2), 54 °C; karıştırma hızı (x_3), 747 rpm, MAG için katalizör miktarı (x_1), %1,22; sıcaklık (x_2), 60,5 °C; karıştırma hızı (x_3), 772 rpm olarak bulunmuştur.

Optimizasyon denklemlerinin ANOVA analizi sonucunda, anlamlı ve anlamsız ifadeleri belirlenmiş ve anlamsız ifadeler denklemlerden çıkarılmış ve 10.5, 10.6, 10.7, 10.8 denklemleri elde edilmiştir. Bu denklemlerden YAME bağımlı değişkenine x_1 'in lineer ve kuadratik olarak, x_3 'ün kuadratik olarak, $x_1 x_2$, $x_2 x_3$ ve $x_1 x_3$ 'ün lineer olarak, TAG bağımlı değişkenine x_1 'in kuadratik olarak, DAG bağımlı değişkenine x_1 'in lineer ve kuadratik, x_2 'nin lineer olarak, MAG bağımlı değişkenine x_1 'in lineer olarak etki ettiği belirlenmiştir. Bu denklemlere karşılık gelen YAME, TAG, DAG ve MAG değerleri yerine EN 14214 standardında yer alan YAME, TAG, DAG ve MAG değerleri konulmuş ve bu denklemler Mathematica ve MATLAB kullanılarak analiz edilmiştir. Analiz sonucunda, x_1 , 1,256 ve değeri 1,256 g NaOCH₃/ 100 g Yağ; x_2 , 1,67 ve değeri 67 °C; x_3 , 0,769 ve değeri 720 rpm olarak belirlenmiştir.

Bu değerler dört optimizasyon denkleminde yerlerine konulduğunda, bu denklemleri; YAME, %92,8; TAG, %0,2; DAG, %0,2 ve MAG, %0,5 olduğu bulunmuştur. Bu değerlerin deneysel olarak validasyonu yapıldığında ise YAME, %96,7; TAG, % 0,2; DAG, %0,2; MAG, %0,6 sonuçları bulunmuştur.

Hipotez: Eğer bir reaksiyon birden fazla basamaklı ise ara reaksiyonlar arasında matematiksel bir ilişki varsa bu ara reaksiyonların ürünleri arasında da matematiksel bir ilişki vardır.

Sav: YAME, TAG, DAG ve MAG aynı reaksiyon şartlarındaki karşılıkları karşılaştırıldığında matematiksel ifadeye dönüşmüştür. Bu ifade YAME ile TAG DAG ve MAG arasında doğrusal birer ilişki (Eşitlik 10.9, 10.10 ve 10.11) vardır.

Transesterifikasyonun yavaş gerçekleşmesinin nedenlerinden birisi ortamda istenmeyen ürün olan gliserindir. Gliserin reaksiyon ortamındaki alkolde çözünmesi nedeniyle transesterifikasyon için gerekli alkol tutarak reaksiyonu yavaşlatmaktadır (Krisnamgkura and Simamaharnnop, 1992). Gliserin ayrıca ortamda oluşan sabunla etkileşmesi sabunla birlikte TAG'ı, DAG'ı, MAG'ı tutuğu belirtilmiştir (Vicente et al., 2004). Ancak katalizör olarak NaOCH₃ kullanıldığında oluşan reaksiyonun NaOH katalizörlü reaksiyondan daha hızlı olması beklenirken daha yavaş olduğu tespit edilmiştir (Vicente et al., 2004). Anlaşılacağı üzere bu reaksiyonun yavaş olmasının ana nedeni bu değildir. Gliserinin transesterifikasyon ortamında bulunan NaOCH₃ ile reaksiyona girerek, Na-gliserit ve metanol oluşturduğu bu tez çalışmasında tespit edilmiştir. NaOCH₃ ile gliserol reaksiyona girdiğinde teorik olarak NaOCH₃'ten çok daha kararlı bir yapıda molekül olan Na-gliseriti oluşurmaktadır. Haliyle oluşan bu bileşik, reaksiyon ortamında NaOCH₃ miktarını azaltmakta ve bu nedenle transeserifikasyonu yavaşlatmaktadır.

Konvansiyonel biyodizel üretiminde uzun süreli gliserol çöktürme basamağı, asitle alkali katalizör nötralizasyonu, asit alkali tuzlarının ve transesterifikasyondan ileri gelen safsızlıkların su ile yıkanması, bu yıkamadan ötürü biyodizelde bulunan suyun distilasyonu gibi pek çok proses bulunmaktadır. Transesterifikasyondan sonra reaksiyon ortamına ilave edilen 10l PEG 300'n flokülasyonla gliserol çöktürme işlemini, PEG 300 eklemeksizin gliserol çöktürme işlemine göre hızlandırdığı

gözlemlenmiştir. PEG 300 flokülasyonu ile gliserol yaklaşık 10 dakikada çökerken, herhangi bir kimyasal kullanmadan gliserol çöktürme işlemi yaklaşık 1 saat sürmektedir. Ayrıca bu flokülasyon işlemiyle biyodizelin nötralizasyonu, susuz yıkanması gerçekleşmektedir. Yapılan işlemin performansını gözlemlemek için klasik yöntemle (gliserol çöktürme, asit nötralizasyonu, su ile yıkama) biyodizelin safsızlıklardan temizlenmesi işlemiyle, reaksiyon ortamına PEG 300 eklenmesiyle yapılan gliserol çöktürme, nötralizasyonu ve susuz yıkama işlemi kıyaslanmış ve PEG ile susuz yıkamanın çok daha etkili olduğu tespit edilmiştir.

Homojen katalizörler alkollerle reaksiyona girdiklerinde asit-baz tepkimesi gerçekleşir. Zayıf asit olan kısa zincirli alkollerle, kuvvetli baz olan NaOH veya KOH'in çift yönlü reaksiyona girerek alkol tuzlarını yani alkali alkoksitlerini oluştururlar. Bu reaksiyonda yan ürün sudur. Alkali katalizli reaksiyonların dezavantajlarından biri yan ürün olan suyun ortamdaki varlığıdır. Bu çift yönlü reaksiyon, yağ asidi alkil esterlerinin oluşumunda da devam eder.

Suyun varlığı yağ asidi alkil esterlerinin oluşumunda sabunlaşma reaksiyonunu tetikler ve istenmeyen ürün olan sabunun oluşmasına neden olur. Bu durum da yağ asidi alkil esterlerinin üretiminde reaksiyon verimini düşürmektedir. Transesterifikasyon sonrasında sabunun yağ asidi alkil esterlerinden uzaklaştırılması; gliserinin çöktürülmesi, asit nötralizasyonu ve çok basamaklı saf su ile yıkama prosesinden sonra yapılır. Bu yağ asidi alkil esterlerinin üretiminde oldukça zor ve maliyetlidir. Ayrıca kirlenen saf suyun arıtılması da prosese ilave bir maliyettir.

Sabunlaşma reaksiyonunun minimize edilmesi için genellikle transesterifikasyon reaksiyonlarında metal alkoksit kullanılır.

Alkali katalizli transesterifikasyonun bir diğer dezavantajı oldukça uzun süren gliserinin çöktürülmesi prosesidir. Reaksiyon sonrası alkol fazlasının reaksiyon ortamında bulunması ve hem yağ asidi alkil esterlerinin hem de gliserinin metanolde çözünmesi nedeniyle alkolün yüzey aktif madde davranışı sergilemesi sonucu gliserinin çöktürülmesi oldukça uzun süreler almaktadır.

Alkali katalizli transesterifikasyonun bir diğer dezavantajı bazik olan reaksiyon ortamının inorganik asit ilavesi ile nötralize edilmesidir. Bu reaksiyon için sürekli proseslerde ilave ekipman gerekirken, kesikli proseslerde ise ilave proses süresi gerekmektedir.

Alkali katalizli transesterifikasyonun bir diğer dezavantajı reaksiyon ürününden reaksiyon sonucunda oluşan MAG, DAG ve gliserinin, inorganik tuzun ve sabunun giderilmesi için saf su ile yıkama işlemidir. Bu proseste saf su kaybı oldukça yüksek olup, atıksuyun arıtılması için arıtma sistemine ihtiyaç vardır.

Gliserin çöktürme basamağındaki sürecin uzunluğu, nötralizasyon, saf su ile yıkama prosesi, yağ asidi metil esterlerindeki su içeriğinin distilasyonla giderilmesi, kirlene saf suyun arıtılması gibi dezavantajların giderilmesi için yapılan bu çalışmada özellikle çevre, kimya ve maden teknolojilerinde kullanılan flokülasyon prosesinden yararlanılarak bir özel proses tasarımı yapılmıştır.

Flokülasyonla biyodizelin susuz saflaştırılması aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- Flokülasyon işlemi uygulanarak gliserol çöktürme işleminin yaklaşık olarak 10 dakika içinde tamamlandığı,
- Flokülasyon ile asidik yapıdaki non-iyonik polielektrolit olan polietilen gliserolün ortamdaki OH^- iyonunu nötralize ettiği,
- Reaksiyon ortamında bulunan Na^+ iyonunun flokülasyonla giderildiği,
- Flokülasyon işlemi uygulanarak inorganik asit nötralizasyonuna gerek kalmadığı,
- Flokülasyon sonrasında, gliserinin, MAG ve DAG moleküllerinin, sabunun, inorganik asit nötralizasyonu sonucunda oluşan sülfat tuzlarının giderilmesi için saf su ile yıkama prosesine gerek olmadığı,
- Saf su ile yıkama sonucunda kirlenen su için arıtılması için herhangi bir prosesin gerekmediği,
- Saf suyun biyodizelden uzaklaştırması için distilasyon prosesine gerek olmadığı,

tespit edilmiştir.

Metanol evaporasyonunu sonunda biyodizel içinde kalan floküllerin kolaylıkla filtrasyon ile ayrılabilceği bulunmuştur. Bu proses sonunda oluşan biyodizelin EN 14214 standartlarını sağladığı gözlemlenmiştir.

PEG'in bu denli etkili olduğu belirlendikten sonra 10 µl PEG ile %1 (%m/m) katalizörün metanol ortamında karıştırılması sonucunda elde edilen katalizörün (HAPJEK) reaksiyonu tüm alkali katalizöre göre daha hızlı (30 dak) ve daha yüksek verimle (%99) gerçekleştirdiği tespit edilmiştir. Bunların yanında HAPJEK,

- Ham ya da rafine yağlarda kullanılabilmekte,
- Sabun oluşturmamakta,
- Transesterifikasyon sonrası gliserinin oldukça hızlı çökmesini sağlamakta,
- Biyodizelin susuz yıkanmasını sağlamakta,
- Yatırım ve işletme maliyetlerini düşürmekte,
- Biyodizel üretiminden kaynaklanan çevre kirliliğini azaltmakta,
- Biyodizel üretiminden kaynaklanan enerji tüketimini azaltmaktadır.

HAPJEK kullanılarak biyodizel üretime Görsel Prosesi adı verilmiştir. Görsel prosesi;

- Tek basamaklı transesterifikasyon işleminden,
- Eş zamanlı gliserol çöktürme, nötralizasyon ve susuz yıkama basamağından,
- Metanol fazlasının evaporasyonundan,
- Flokül filtrasyonundan oluşmaktadır.

Tez çalışmasında, HAPJEK ve Görsel prosesi biyodizel üretimi için “En Uygun Teknikle Biyodizel Üretimi” olduğu, diğer biyodizel üretim prosesleri dikkate alındığında belirlenmiştir.

HAPJEK katalizör ve Görsel prosesi kullanılarak elde edilen biyodizelin, optimizasyon sonucunda elde etmiş olduğumuz biyodizelden EN 14214 standartları açısından daha kaliteli olması nedeniyle motor testlerinde kullanılmasına karar verilmiştir.

B5, B20 biyodizel No.2 motorin yakıtı karışımı ve B100, No.2 motorin yakıtı ile yanma performansı yönünden kıyaslanmıştır. Isıl değeri nedeniyle B5, B20 biyodizel No.2 motorin yakıtı karışımı ve B100'ün, No.2 motorin yakıttan ivmelenme, tekerlek gücü ve kuvveti yönünden düşük olduğu belirlenmiştir. Emisyon değerlerinin literatürle uyum içinde olduğu tespit edilmiştir.

Petrole alternatif bir yakıt olan biyodizel üretim maliyeti, dünya yağ fiyatlarının yüksek olması nedeniyle petrol dizeline oranla yüksektir. Bu nedenle yağ üretimi için araştırmalar, özellikle mikroalg teknolojisiyle CO₂ emisyonundan fotosentezle yağ üretimi üzerine yoğunlaşmaktadır. Alg yağından biyodizel üretiminde de HAPJEK ve Görsel prosesinin etkin olacağı tahmin edilmektedir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Atkins R C, Carey F A, 1970, *Organic Chemistry: A Brief Course* (Mc Graw Hill Educations, Boston)

Adams R G, Bommaraju T V, Fritts S D, 1993, “Method of denuding sodium mercury amalgam and producing sodium alcoholates” *US* 5,262,133

Agarwal A K, Das L M, 2001, “Biodiesel development and characterization for use as a fuel in compression ignition engines” *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power* **123** (2) 440–447

Akers R J, 1972, “Polyelectrolyte flocculation” *Filtration and Separation* **9** 423-425

Alcantara R, Amores J, Canoira L, Fidalgo E, Franco M J, Navarro A, 2000, “Catalytic production of biodiesel from soybean oil, used frying oil and tallow” *Biomass and Bioenergy* **18** 515– 527

Algan N, 2001, “Enerji ve çevre etkileşimi konusunda uluslararası tüzel düzenlemeler ve Türkiye” *Türkiye 3. Enerji Sempozyumu*, Küreselleşmenin Enerji Sektöründe Yapısal Değişim Programı ve Ulusal Enerji Politikaları ss. 263-277

Anastas P ve Warner J, 1998, *Green Chemsitry: Theory and Practice* (Oxford University Press, Newyork)

Anon, 1982, “Filtred used frying fat powers diesel fleet” *J. Am. Oil Chem. Soc.* **59** 780A-781A

Assman G, Blasey G, Gutsche B, Jeromin L, Rigal J, Armengaud R, Cormany, B, 1996, “Continuous process for the production of lower alkyl esters” *US Patent No* 5,514,820

Balagopal S, Malhotra V K, 2005, "Electrolytic method to make alkali alcoholates using ceramic ion conducting solid membranes" *US 2005/0177008 A1*

Barnhorst J A, Stanley M D, Oester D A, 2002, "Transesterification process" *US Patent 6,489,496*

Behzadi S, Farid M M, 2009, "Production of biodiesel using a continuous gas–liquid reactor" *Bioresource Technology* **100** 683–689

Berthouex P M, Brown L C, 2002, *Statistics For Environmental Engineers* (Lewis Publishers, Florida, USA)

Bouaid A, Diaz Y, Martinez M, Aracil A, 2005, "Pilot plant studies of biodiesel production using *Brassica carinata* as raw material" *Catal. Today* **106** 193–196

Box G E P, Draper N R, 2007, *Response Surfaces, Mixtures, and Ridge Analyses* (John Wiley & Sons, Inc., USA)

Bradshaw G B, Meuly W C, 1944, "Preparation of detergents" *US Patent 2, 360, 844*

Buckholtz H E, Bommaraju T V, 1995, "Method of making alkali metal alcoholates" *US 5,425,856*

Büyükmihci M K, 2003, "Yenilenebilir enerji kaynakları Avrupa Birliği ülkelerindeki uygulamalar ve Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı tarafından hazırlanmakta olan kanun tasarısı taslağı çerçevesinde planlanan önlemler", *Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu*, TMMOB, ss 15-22

Canakci M, 2007, "Combustion characteristics of a turbocharged DI compression ignition engine fueled with petroleum diesel fuels and biodiesel" *Bioresource Technology* **98** 1167–1175

Canakci M, Gerpen J V, 2001, "Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids" *Trans. ASAE* **44** 1429–1436

Chander P, Somasundaran P, 1987, "Excimer fluorescence determination of solid-liquid interfacial pyrene labelled poly (acrylic acid)" *Langmuir* **3** 298-300

Chang D Y Z, Van Gerpen J H, Lee I, Johnson L A, Hammond E G, Marley S J, 1996, "Fuel properties and emissions of soybean oil esters as diesel fuel" *JAOCS* **73** (11) 1549–1555

Cochran W G, Cox G M, 1992, *Experimental Designs* (John Wiley & Sons Inc., New York)

Coker A K, 2001, *Modeling of Chemical Kinetics and Reactor Design* (Gulf Professional Publishing, Boston)

Connemann J, Krallmann A, Fischer E, 1994, "Process for the continuous production of lower alkyl esters of higher fatty acids" *US Patent* 5,354,878

Coteron A, Vicente G, Martinez M, Aracil A, 1997, "Biodiesel production from vegetable oils. Influence of catalysts and operating conditions" *J. Recent Res. Dev. Oil Chem.* **1** 109–114

"Biofuel for diesel engines, rape oil methyl esters - technical demands" *Czech standard CSN 65 6507*

Çukurçayır M A, 2002, *Siyasal Katılma ve Yerel Demokrasi* (Çizgi Kitabevi, Konya)

Dean A M , Voss D T, 1999, *Design and Analysis Of Experiments*, Springer-Verlag New York, Inc.

Degrugin B V, Landau L D, 1941, *Acta Phys. Chim.* **14** 633

Demirbas A, 2003, "Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey" *Energy Convers. Manage.* **44** (13) 2093–2109

Demirkol S, 2005, *Soya Yağının Enzimatik Alkolizi ile Yağ Asidi Metil Esterleri Üretiminin Optimizasyonu*, yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul

Demirkol S, Aksoy H A, Tüter M, Üstün G, Şaşmaz D A, 2006, “Optimization of enzymatic methanolysis of soybean oil by response surface methodology” *J. Am. Oil Chem. Soc.* **83** 929-932

“Determinaiton of carbon monoksid emissions from stationary sources” *EPA Method 10*

“Determination of nitrogen oxides emissions from stationary sources (Instrument Analyzer Procedure)” *EPA Method 7E*

“Determination of oxygen and carbon dioxide concentrations in emissions from stationary sources (Instrumental Analyzer Procedure)” *EPA Method 3A*

“Determination of particulate matter emissions from stationary sources” *EPA Metod 17*

“Determination of total gaseous organic concentration using a flame ionization analyzer” *EPA Method 25A*

“Directive 2003/30/EC of The European Parliament and of The Council of 8 May 2003 on the promotion of the use of biofuels or other renewable fuels for transport” *Official Journal of the European Union L 123/42*

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

Dorado M P, Ballesteros E, Almeida J A, Schellert C, Löhrlein H P, Krause R, 2002, “An alkali-catalyzed transesterification process for high free fatty acid waste oils” *Trans. ASAE* **45** 525– 529

Dorado M P, Ballesteros E, Arnal J M, Go'mez, J, Lo'pez F J, 2003, "Exhaust emissions from a diesel engine fuelled with transesterified waste olive oil" *Fuel* **82** (11) 1311–1315

DPT, 2007, *Yenilenebilir Alternatif Motor Yakıtı: Biyodizel* (TÜBİTAK MAM, Gebze)

Encinar J M, González J F, 2007, "Ethanolysis of used frying oil. biodiesel preparation and characterization" *Fuel Processing Technology* **88** 513–522

Eriksson L, Barbro A L M, Stenius P, 1993, "Formation and structure of polystyrene latex aggregates obtained by flocculation with cationic polyelectrolytes 1.adsorbtion and optimum flocculation concentrations" *Colloids and Surfaces A* **70** 47-60

Feuge R O, Gros A T, 1949, "Modification of vegetable oils. VII. alkali catalyzed interesterification of peanut oil with ethanol" *J. Am. Oil Chem. Soc.* **26** (3) 97-102

Fillieres R, Benjelloun-Mlayah B, Delmas M, 1995, "Ethanolysis of rapeseed oil: quantitation of ethylesters, mono-, di-, and triglycerides and glycerol by high performance size-exclusion chromatography" *J. Am. Oil Chem. Soc.* **72** (4) 427-432

Formo M W, 1954, "Ester reactions of fatty materials" *J. Am. Oil Chem. Soc.* 531 548

Freedman B, Butterfield R O, Pryde E H, 1986, "Transesterification kinetics of soybean oil" *J. Am. Oil Chem. Soc.* **67** (10) 1375-1380

Freedman B, Pryde E H, 1982, "Fatty esters from vegetable oils for use as a diesel fue". In: *Vegetable Oils Fuels – Proceedings of the International Conference on Plant and Vegetable Oils as Fuels*. ASAE Publication 4–82, Fargo, ND, pp117–122

Freedman B, Pryde E H, Mounts T L, 1984, "Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils" *J. Am. Oil Chem. Soc.* **61** 1638-1643

Garofalo R, 2009, "EU biodiesel potential defining the opportunities", *Europe Stakeholder Outreach Meeting*, Ebb-European Biodiesel Board, Brussels

Geller H, 2002, *Energy Revolution : Policies for a Sustainable Future* (Island Pres, Washington DC)

Gerpen J H V, Peterson C L, Goering C E, 2007, "Biodiesel: an alternative fuel for compression ignition engines" *Agricultural Equipment Technology Conference*, Louisville, Kentucky, USA, ASABE Distinguished Lecture Series No. 31

Gerpen J V, Shanks B, Pruszko R D, Knothe G, 2004, "Biodiesel production technology" *Subcontractor Report* (National Renewable Energy Laboratory, Collarado)

Gonzalez-Gomez M E, Howard-Hildige R, Leahy J J, O'Reilly T, Supple B, Malone M, 2000, "Emission and performance characteristics of a 2 liter Toyota diesel van operating on esterified waste cooking oil and mineral diesel fuel" *Environmental Monitoring and Assessment* **65** (1) 13–20

Graboski M S, McCormick R L, 1998, "Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines" *Progress in Energy And Combustion Science* **24** 125–164

Gupta A, 1993, *Üçüncü Dünya Ülkelerinde Çevre ve Kalkınma* (Kabalıcı Yayınları, İstanbul)

Gutsche B, 1997, "Technologie der methylesterstellung- anwendung für die biodieselproduktion" *Fett/Lipid* **99** (12) 418-427

Harman A, 2000, *Yanıt Yüzeyleri ve Tasarımları*, yayınlanmamış Doktora Tezi Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır

Hartman L, 1956, "Methanolysis of triglycerides" *J. Am. Oil Chem. Soc.* **33** 129

Harwood H J, 1984, "Oleochemicals as a fuel: mechanical and economic feasibility" *J. Am. Oil Chem. Soc.* **61** 315-324

"Hayvansal ve bitkisel yağ türevleri – yağ asidi metil esterleri (yame)- potasyum muhtevası tayini – atomik absorpsiyon spektrometri yöntemi" *TS EN 14109- 2007*

"Hayvansal ve bitkisel yağ türevleri –yağ asidi metil esterleri (yame) – ester ve linolenik asit metil ester içeriğinin tayini" *TS EN 14103 -2007*

"Hayvansal ve bitkisel yağ türevleri - yağ asidi metil esterleri (yame) - fosfor muhtevası tayini - indüktif olarak eşleşmiş plazmalı (ıcp) emisyon spektrometri yöntemi" *TS EN 14107-2007*

"Hayvansal ve bitkisel yağ türevleri - yağ asidi metil esterleri (YAME) - kalsiyum, potasyum, magnezyum ve sodyum tayini - indüktif olarak eşleşmiş plazmalı spektrometre ile optik emisyon spektral analiz (ICP OES)" *TS EN 14538-2007*

"Hayvansal ve bitkisel yağ türevleri – yağ asidi metil esterleri (YAME) –metanol muhtevası tayini" *TS EN 14110-2007*

"Hayvansal ve bitkisel yağ türevleri – yağ asidi metil esterleri (yame)- serbest ve toplam gliserol muhtevası ile mono, di ve trigliserit muhtevasının tayini" *TS EN 14105 – 2007*

"Hayvansal ve bitkisel yağ türevleri – yağ asidi metil esterleri (yame)- sodyum muhtevası tayini – atomik absorpsiyon spektrometri yöntemi" *TS EN 14108-2007*

Hogg R, 1994, "Collosion efficiency factors for polymer flocculation" *J. Colloid Interface Sci.* **102** 232-236

Hogg R, Healy T W, Fuersteanau D W, 1966, *Trans. of the Faraday Society*, **62** 638

Hui Y H, 1996, *Bailey's Industrial Oils Fats: Industrial and Consumer Non Edible Products From Oils and Fats* (Wiley-Interscience New York, 5th ed.)

Kalam M A, Masjuki H H, 2002, "Biodiesel from palm oil-an analysis of its properties and potential" *Biomass and Bioenergy* **23** (6) 471–479

Karaosmanoğlu F, 2002 "Türkiye için çevre dostu- yenilenebilir bir yakıt adayı: biyomotorin" *Ekojenerasyon Dünyası-Kojenerasyon Dergisi* **10** 50-56

Keleş R, Hamamcı C, 2002, *Çevrebilim* (İmge Kitabevi, Ankara)

Kenneally C J, Busch G A, Gansmuller E W, 2005, "Process for making high purity fatty acid lower alkyl esters" *US Patent* 6,965,043B1

Knothe G, 2001, "Historical perspectives on vegetable oil-based diesel fuels" *Inform* **12** 1103-1107

Koc A B, 2009, "Ultrasonic monitoring of glycerol settling during transesterification of soybean oil" *Bioresource Technology* **100** 19–24

Krisnamkura K, Simamaharnnop R, 1992, "Continuous transmethylation of palm oil in an organic solvent" *J. Am. Oil Chem. Soc.* **69** 166–169

Kul, S., 2004, *Cevap Yüzey Yöntemleri*, yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Mersin

LaMer V K, Smellie Jr R H, 1962, "The theory of flocculation, subsidence and refiltration rates of colloidal dispersions flocculated by polyelectrolytes" *Clays Clay Miner.* **9** 295-314

Lang X, Dalai A K, Bakhshi N N, Reany M J, Hertz P B, 2001, "Preparation and characterization of bio-diesels from various biooils" *Bioresource Technology* **80** 53–62

Lee S Y, Gregory J, 1991, "The effect of charge density and molecular mass of cationic polymers on flocculation kinetics in aqueous solution" *Water Supply* **9** 11-17

Leung D Y C, Guo Y, 2006, "Transesterification of neat and used frying oil: optimization for biodiesel production" *Fuel Processing Technology* **87** 883–890

Levich V G, 1962, *Physicochemical Hydrodynamics* (Eglewood Cliffs, New Jersey, Prentice Hall)

Lin C Y, Huang J C, 2003, "An oxygenating additive for improving the performance and emission characteristics of marine diesel engines" *Ocean Engineering* **30** (3) 1699–1715

Litten D, 2000, "BAT reference documents: what are they and what are they not", *European Conference on "The Sevilla Process: A Driver for Environmental Performance in Industry"*, Stuttgart, Germany, pp 1-4

Ma F, Clements L D, Hanna M A, 1998, "Biodiesel Fuel from Animal Fat. Ancillary Studies on Transesterification of Beef Tallow" *Ind. Eng. Chem. Res.* **37** 3768-3771

Maa F, Hannab M A, 1999, "Biodiesel production: A review" *Bioresource Technology* **70** 1-15

Markley K S, 1961, *Fatty Acids. Their Chemistry, Properties, Production and Uses*, (Interscience Publishers, New York, 2nd ed.)

Marshall W F, 1993, "Effects of Methyl Esters of Tallow and Grease on Exhaust Emissions and Performance of a Cummins L 10 Engine" *Report Prepared for the Fats and Proteins Research Foundation by the National Institute for Petroleum and Energy Research (NIPER), Oklahoma*

Mazel M A, Summers J D, Batchelder D G, 1985, "Peanut, soybean and cottonseed oil as diesel fuels" *Trans. ASAE* **28** (5) 1375-1377

Mengi A, Algan N, 2003, *Küreselleşme ve Yerelleşme Çağında Bölgesel Sürdürülebilir Gelişme: AB ve Türkiye Örneği* (Siyasal Kitabevi, Ankara)

Michaels A S, 1955, "Aggregation of suspensions by polyelectrolite" *Ind. Eng. Chem.* **46** 1485–1490

Michaels A S, Morelos O, 1955, "Polyelectrolite adsorption by kaolinite" *Ind. Eng. Chem.* **47** 1801-1809

Mittelbach M, Remschmidt C, 2004, *Biodiesel The Comprehensive Handbook*, (First Edition, Vienna, Austria)

Mittelbach M, Trathnigg B, 1990, "Kinetics of alkaline-catalyzed methanolysis of sunflower oil" *Fat Sci. Technol.* **92** 145-148

Montgomery D C and Myers R H, 2002, *Response Surface Methodology Process and Product Optimization Using Designed Experiments* (John Wiley and Sons Inc., New York, USA)

Monyem A, Van Gerpen J H, Canakci M, 2001, "The effect of timing and oxidation on emissions from biodiesel-fueled engines" *Transactions of the ASAE* **44** (1) 35–42

Muniyappa P R, Brammer S C, Nouredini H, 1996, "Improved conversion of plant oils and animal fats into biodiesel and co-product" *Biorsource Technology* **56** 19–24

Napper D H, 1970, "Flocculation studies of sterically stabilized polymers" *J. Colloid Interface Sci.* **132** 106

Ng J H, Ng H K, Gan S, 2009, "Advances in biodiesel fuel for application in compression ignition engines" *Clean Techn. Environ. Policy* CTEP-D-09-00058

Nouredini H, 2001, "System and process for producing biodiesel fuel with reduced viscosity and a cloud point below thirty-two (32) degrees fahrenheit" *US Patent* 6,174,501 B1

Nouredini H, Zhu D, 1997, "Kinetics of transesterification of soybean oil" *J. Am. Oil Chem. Soc.* **74** (11) 1457

Nylund J, Lagus O, Rosenholm J B, 1995, “Dissolved and colloidal substances from mechanical pulp suspensions — stability and flocculation behaviour” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **104** 137-146

“Otomotiv yakıtları-yağ asidi metil esterleri (YAME/BİYODİZEL)- dizel motorları için- gerekenler ve deney yöntemleri” *TS EN 14214*

Önder İ, 2001, “Yeni dünya düzeni ve enerji politikaları”, *Türkiye Üçüncü Enerji Sempozyumu*, TMMOB, ss 8-18

Özgünay H, Çolak S, Zengin G, Sari Ö, Sarikahya H, Yüceer L, 2007, “Performance and emission study of biodiesel from leather industry pre-fleshings” *Waste Management* **27** (12) 1897-1901

“Parlama Noktası Tayini-Hızlı Denge Kapalı Kap Yöntemi” *TS EN ISO 3679-2006*

Peterson C L, 1986, “Vegetable oil as a diesel fuel: status and research priorities” *Trans. ASAE* **29** (5) 1413-1422

Peterson C L, Wagner G L, Auld D L, 1983, “Vegetable oil substitution for diesel fuel” *Trans. ASAE* **26** (2) 322-327

Prug T, Flavin C, Savin J L, 2005, *Petrol Ekonomisini Değiştirmek, Dünyanın Durumu Küresel Güvenliği Yeniden Tanımlamak* (TEMA Vakfı Yayınları, İstanbul)

Pryde E H, 1983, “Vegetable oil as diesel fuel: Overview” *J. Am. Oil Chem. Soc.* **60** 1557-1558

Ramadhas A S, Jayaraj S, Muraleedharan C, 2004, “Use of vegetable oils as I.C. engine fuels—A review” *Renewable Energy* **29** 727–742

Ramadhas A S, Muraleedharan C, Jayaraj S, 2005, “Performance and emission evaluation of a diesel engine fueled with methyl esters of rubber seed oil” *Renewable Energy* **30** (12) 1789–1800

Read A D, 1971, "Selective flocculation separations involving hematite" *Trans. Inst. Min. Metall.* **80** C24-C208

"Restructuring the community framework for the taxation of energy" 2003/96/EC

Rogan K R, Bentham A G, George I A, Skuse D R, 1994, "Colloidal stability of calcite dispersion treated with sodium polyacrylate" *Colloid and Polymer Science* **272** (10) 1175-1189

Ryan III T W, Dodge L G, Callahan T J, 1984, "The effect of vegetable oil properties on injection and combustion in two different diesel engines" *J. Am. Oil Chem. Soc.* **61** (10) 1610-1619

Safgönül B, Ergeneman M, Arslan H E, Soruşbay C, 1999, *İçten Yanmalı Motorlar* (Birsen Yayınevi, İstanbul)

Samson W D, Virdine C G, Robbins J W, 1985, "Chinese tallow seed oil as a diesel fuel extenders" *Trans. ASAE* **28** (5) 1406-1409

Sander U, Soukup P, Helmrich H, Weiss W, 1990, "Process for producing alkali metal alcoholates" *US Patent* 4,896,989

Sato T, Ruch R, 1980, *Steric Stabilization in: Steric Stabilizations of Colloidal Dispersion by Polymer Adsorption* (Marcel Dekker, New York)

Schmidt K, Gerpen J V, 1996, "The effect of biodiesel fuel composition on diesel combustion and emissions" *SAE*, Document Number: 961086

Sharma Y C, Singh B, Upadhyay S N, 2008, "Advancements in development and characterization of biodiesel: A review" *Fuel* **87** 2355-2373

Shaw D J, 1966, *Intraduction to Colloid and Surface Chemistry* (Butterworth, London)

Somasundaran P, 1979, "Principles of selective aggregation", *Beneficiation of Mineral Fines Eds N Arbiter* (AIME, New York) pp 183

Somasundaran P, Xiang Y, 1994, "Flocculation/dispersion suspensions by controlling adsorption and conformation of polymers and surfactants" *Advances in Colloid and Interface Sci* **53** 33-49

Stern R B, Li N N, 1978, *Selective Flocculation of Mineral Slimes Using Polymers* (CRC Press, West Palm Beach, FL) pp 93

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

Srivastava P K, Verma M, 2008, "Methyl ester of karanja oil as an alternative renewable source energy" *Fuel* **87** 1673–1677

Stern R, Hillion G, Rouxel J J, Leporg S, 1999, "Process for the production of esters from vegetable oils or animal oils alcohols" *US Patent* 5,908,946

Stromberg R R, Kline G M, 1961a, "Adsorption of polymers on glass and other substances" *Mod. Plast.* **38** (8) 123

Stromberg R R, Kline G M, 1961b, "Adsorption of polymers on glass and other substances" *Mod. Plast.* **38** (9) 241

Stumm W, Morgan J J, 1980, *Aquatic Chemistry* (Wiley- Interscience, New York)

Tchobanoglous G, Burton F L, 1991, *Wastewater Engineering Treatment Disposal Reuse* (Civil Engineering Series, McGraw-Hill International Editions, Boston)

Verway E J W, Overbeek J Th G, 1947, "Theory of stability lyophobic colloids" *J. Phys. Chem.* **51** (3) 631–636

Vicente G, Coteron A, Martí'nez M, Aracil J, 1998, "Application of the factorial design of experiments and response surface methodology to optimize biodiesel production" *Industrial Crops and Products* **8** 29–35

Vicente G, Martí'nez M, Aracil J, 2004, "Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems" *Bioresour. Technol.* **92** 297–305

Vicente G, Martí'nez M, Aracil J, Esteban A, 2005, "Kinetics of sunflower oil methanolysis" *Ind. Eng. Chem. Res.* **44** 5447-5454

Walker H W, Grant S B, 1996, "Coagulation and stabilization of colloidal particles by adsorbed dna block copolymers: the role of polymer conformation" *Langmuir* **12** (13) 3151–3156

Weast R C, 1970, *Handbook of Chemistry and Physics* (51st Edition, CRC)

Weissenborn P K, Warren L J, Dunn J G, 1994, "Optimization of selective flocculation of ultrafine iron ore" *Int. J. Miner. Process.*, **42** 191-231

Yılmaz İ, İlbaş M, Su Ş, 2003, "Türkiye rüzgar enerjisi potansiyelinin değerlendirilmesi" *Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu*, TMMOB, 399-401

Ziejewski M, Kaufman K R, Schwab A W, Pryde E H, 1984, "Diesel engine evaluation of a nonionic sunflower oil-aqueous ethanol microemulsion" *J. Am. Oil Chem. Soc.* **61** 1620-1626

ÖZGEÇMİŞ

1974 yılında Hatay’da doğan Mehmet ÜNSAL ilk, orta ve lise öğrenimini Hatay’da tamamladı. 1995-1999 yıllarında Fırat Üniversitesi’nde, Kimya ve Kimya Mühendisliği eğitimi aldı. 2000-2001 güz yarıyıl döneminde Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kimya Bölümü’nde yüksek lisans programına başladı. 2002 yılında aynı bölüme araştırma görevlisi olarak atandı. 2003 yılında yüksek lisansını tamamlayarak Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalında doktora programına başladı. Aynı yıl TÜBİTAK MAM Enerji Sistemleri ve Çevre Teknolojileri Enstitüsü’ne Araştırmacı olarak kabul edildi. 2005 yılından itibaren, doktora çalışmasına, ana bilim dalı değiştirerek Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında devam etti. Halen TÜBİTAK MAM Çevre Enstitüsü’nde Uzman Araştırmacı olarak çalışmaktadır.