

Biyodizel

Prof. Dr. Ahmet KARADAĞ

Bartın Üniversitesi

Fen Fakültesi

İçindekiler

- Biyodizelin Tanımı ve Tarihçesi
- Biyodizelin Özellikleri
- Biyodizelin Avantaj ve Dezavantajları
- Dünyada Biyodizelin Durumu
- Türkiye'de Biyodizelin Durumu
- Biyodizelin Çevreye ve Sağlığa Etkileri
- Biyodizel Üretim Yöntemleri
- Geleneksel Yöntemle Biyodizel Üretimi
- Mikrodalga Yöntemi ile Biyodizel Üretimi
- Süperkritik Yöntemle Biyodizel Üretimi
- Ultrasonik Yöntemle Biyodizel Üretimi

Biyodizelin Tanımı ve Tarihçesi

- Bitkisel yağların viskoziteleri oldukça yüksek olup, standart No.2 dizel yakıtının viskozitesinin 10-20 katı mertebelerinde olabilmektedir.
- Hatta hint yağının viskozitesi dizel yakıtın 100 katı kadardır. Yüksek viskozite de yakıtın püskürtülmesinde oldukça olumsuzluklara sebep olmaktadır



Biyodizelin Tanımı ve Tarihçesi

- Bitkisel yağların dizel motorlarında yakıt olarak kullanılabilmesi için motorlarda değişiklikler yapılması yerine yağların yakıt özelliklerinin iyileştirilerek, dizel yakıt No.2'ye yaklaştırılması tercih edilmektedir.
- Yakıt özelliklerinin iyileştirilmesi çalışmalarında ısıl ve kimyasal olmak üzere iki genel yaklaşım bulunmakla birlikte, kimyasal yöntem daha çok tercih edilmektedir.
- Kimyasal yöntemde kendi arasında seyreltme (inceltme), mikro emülsiyon oluşturma, proliz (ayırıştırma) ve transesterifikasyon (yeniden esterleştirme) olmak üzere dörde ayrılmaktadır

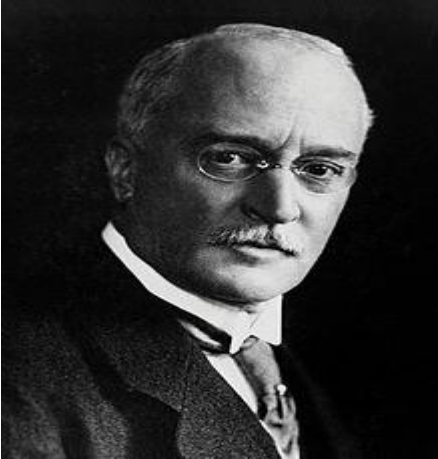
Biyodizelin Tanımı ve Tarihçesi

- Biyolojik yakıtların gelişim tarihi teknolojik açıdan çok politik ve ekonomik değişimlere dayanmaktadır.
- Alternatif dizel yakıtı, biyodizel, büyük ilgiyi 1970'lerde yaşanan enerji krizi ile tekrar kazanmıştır.
- Aslında bitkisel yağların transesterleşme gliserin elde etmek amaçlı olarak 1800'lerden beri uygulanmaktadır.



Biyodizelin Tanımı ve Tarihçesi

- Organik yağlardan transesterleşmeyle üretilen metil veya etil esterler, biyodizel, ana amaç gliserin elde etmek olduğundan o günlerde yan ürün olarak alınıyordu.
- Bitkisel yağ ve türevlerinin dizel yakıt olarak kullanımını 1900'lerde dizel motorun icat edilişi ile başlar.
- Rudolf Diesel, dizel motorun mucidi, 1898 de Paris'te Dünya Sergisinin de icadını fıstık yağı ile çalıştırarak tanıtmıştır.



Biyodizelin Tanımı ve Tarihçesi

- Rudolf Diesel ayrıca bir açıklamasında "Dizel motorlar bitkisel yağlarla çalıştırılabilir ki bu durum ülkelerin tarımını geliştirmelerine yardımcı olacaktır" demiştir.
- Bitkisel yağlar yakıt olarak 1920'lere kadar kullanılmıştır.
- Bu yıllarda bir tür petrol artığı olan, No2 dizel diye adlandırılan dizel yakıtı gündeme gelmiştir ve dizel motorlar bu yakıtı kullanacak biçime dönüştürmüştür.



Biyodizelin Tanımı ve Tarihçesi

- Uygun fiyatı, bulunulabilirliği, devlet desteği ile dizel yakıtı olarak petrol dizeli tercih edilmeye başlanmıştır.
- İlginç olan bir başka gelişme de II. Dünya Savaşı sırasında Nazi Almanyası ve müttefikleri araçlarında biyokütle yakıtlarını kullanmışlardır.
- Bu gelişmeye rağmen biyoyakıtların kullanımını gelişim gösterememiştir.
- Biyoyakıtların ulaşım sektörü için çok önem kazanacağını düşünen tek kişi Rudolf Diesel değildir.
- Henry Ford da otomobilleri dizayn ederken 1908'den sonraki modellerinin etanol kullanımına uyumlu olmasını göz önünde tutmuştur.

Biyodizelin Tanımı ve Tarihçesi

- Rudolf Diesel ve Henry Ford gibi dizel motor üreticilerinin yenilenebilir kaynaklardan üretilecek yakıtların geleceğini çok önceden görmelerine rağmen politik ve ekonomik savaş arasında sektör gereken ilgiyi zamanında bulamamıştır.
- 1970'lerde yaşanan iki ekonomik krizden ilki, 1973'te OPEC'in dünya petrol durumunu kontrol ederek petrol teminini düşürmesi ve sonucunda fiyatların yükselmesiyle yaşanmıştır.
- 1978'de yaşanan ikinci krizle otomobil alıcıları daha çok dizel araçları tercih etmeye başlamışlardır.
- Ardından kullanıcılar kendi biyoyakıtlarını kendileri yapma yoluna gitmişler ve biyoyakıt potansiyeline yeniden başvurmuşlardır.

Biyodizelin Tanımı ve Tarihçesi

- 1980'lerde, alternatif yakıt olabilecek bitkisel yağların yüksek viskozite sorunu yağların alkolle reaksiyonuyla esterlerine, biyodizele dönüştürülerek giderildiği görülmüştür.
- Böylece biyodizel ismi telaffuz edilir olmuştur.
- Günümüzde yaşanan küresel iklim değişikliği sorunu, hava ve su kalitesindeki düşüş ve insan sağlığı sorunları, yenilenebilir, emisyonlarıyla temiz, çevreci alternatif yakıt biyodizel kullanımını hızla hayata geçirmiştir.
- Günümüzde ekonomik ve politik yaklaşımlar artık fosil kökenli yakıtlara alternatif yakıtları destekler yönde değişmiş biyodizel tüm dünya ülkelerinde kabul görmüş ve günümüzde yaygın kullanım alanına sahiptir.

Biyodizelin Özellikleri

- Biyodizel, kolza (kanola), ayçiçek, soya, aspir gibi yağlı tohum bitkilerinden elde edilen bitkisel yağların veya hayvansal yağların bir katalizör eşliğinde kısa zincirli bir alkol ile (metanol veya etanol) reaksiyonu sonucunda açığa çıkan ve yakıt olarak kullanılan bir üründür.
- Biyodizel petrol içermez; fakat saf halde veya her oranda petrol kökenli dizelle karıştırılarak yakıt olarak kullanılabilir.
- Saf biyodizel ve dizelbiyodizel karışımları herhangi bir dizel motoruna, motorda herhangi bir değişikliğe gerek kalmadan veya küçük değişiklikler yapılarak kullanılabilir.



Biyodizelin Özellikleri

- Biyodizel, dizel ile karışım oranları bazında aşağıdaki gibi adlandırılmaktadır.
- B5 :% 5 Biyodizel + %95 Dizel
- B20 :% 20 Biyodizel + %80 Dizel
- B50 :% 50 Biyodizel + %50 Dizel
- B100 :%100 Biyodizel



Biyodizelin Özellikleri

- Biyodizelin olumsuz bir toksik etkisi bulunmamaktadır.
- Ağızdan alınmada biyodizel için öldürücü doz 17,4 g biyodizel/kg vücut ağırlığı olup, tuz biyodizelden 10 kat daha yüksek öldürücü etkiye sahiptir.
- İnsanlar üzerinde yapılan elle temas testleri, biyodizelin, ciltte %4' lük sabun çözeltilisinden daha az toksik etkisi olduğunu göstermiştir.
- Biyodizel toksik olmadığı halde, dizel toksik etkilere sahip olduğundan, biyodizel-dizel karışımlarının kullanımında; göz koruyucular, havalandırma sistemi gibi standart koşulların sağlanması önerilmektedir



Biyodizelin Özellikleri

- Viskozite, biyodizelin en önemli özelliklerinden biridir.
- Viskozite büyüdükçe, yakıtın akıcılığı güçleşir; oysa yakıt besleme sisteminde yakıtın akıcılığı çok önemlidir.
- Yanma odasına püskürtülen yakıt zerreleri ne kadar küçük olursa, bunların hava ile karışması, ısınması ve tutuşması o derece kolay olur.
- Özellikle düşük sıcaklıklarda viskozitenin artması yakıtın akışkanlığını dolayısıyla yakıt enjeksiyon sistemini etkiler ve yakıt püskürtmesinde aksaklıklara neden olur.



Biyodizelin Özellikleri

- Yüksek viskozite yüksek pompalama basıncı gerektirir.
- Hidrokarbonların zincir uzunluğu arttıkça viskozite artar, çifte bağ sayısı arttıkça viskozite azalır.
- Biyodizel yanma verimini ve emisyon oluşumunu olumsuz yönde etkileyen kükürt, aromatik hidrokarbonlar, metaller ve ham petrol artıkları gibi bileşikler içermez.
- Biyodizelin yoğunluk ve viskozite gibi özellikleri dizel yakıtı değerlerine oldukça yakındır.



Biyodizelin Özellikleri

- Biyodizel % 11 oranında oksijen içermektedir.
- Oksijen içeren yakıtların yanma verimlilikleri oksijen içermeyen yakıtlara göre daha yüksek olmaktadır.
- Biyodizel dizele göre %5-8 daha düşük enerjiye sahiptir. Doymuş hidrokarbonların zincir uzunluğu arttıkça ısı değer artar.
- Doymamışlık arttıkça (hidrojen sayısı azaldıkça) ısı değer azalır.



Biyodizelin Özellikleri

- Biyodizelin ısı değeri oksijen içeriğinden dolayı fosil dizel yakıtına göre daha düşüktür.
- Aynı motor çalışma şartları altında, biyodizelin güç ve torku daha düşüktür.
- Enjeksiyon hacmi artarsa aynı motor performansı elde edilebilir.
- Ancak yakıt sarfiyatı artar. Parlama noktası; sıvı buharının parlayabilir bir atmosfer meydana getirdiği en düşük sıcaklık olarak ifade edilebilir.
- Yanma noktası ise, yakıt buharları tutuştuktan sonra alevin 5 saniye devam etmesi için gereken sıcaklıktır



Biyodizelin Özellikleri

Özellikler	Dizel yakıtı	Biyodizel
Formül	C _{12,226} H _{23,29} S _{0,0575}	C ₁₉ H _{35,202}
Molekül Kütlesi, (g/mol)	120-320	296
<u>Alt Isıl Değeri</u>		
Kütlesel,(kJ/kg)	42700	37100
Hacimsel,(kJ/L)	35500	32600
Yoğunluk, 15°C, (kg/mL)	820-860	875-880
Kinematik Viskozite, 40°C, (mm ² /s)	2,50-3,50	4,3
Alevlenme Noktası, (°C)	>55	>100
Kükürt İçeriği (% kütlesel)	<0,05	<0,01
Tutuşma Katsayısı (setan sayısı)	49-55	>55
Kül (% kütlesel)	<0,01	<0,01
Su miktarı (mg/kg)	<200	<300

Çizelge 1. Dizel yakıtı ve biyodizel yakıtı özellikleri

Biyodizelin Özellikleri

- Biyodizelin dizel karşısındaki başlıca üstün özelliklerinden birisi de parlama noktasının ve yanma noktasının yüksek olmasıdır.
- Bu özellik biyodizelin depolama, taşıma kolaylığı ve güvenliğini beraberinde getirmektedir.
- Buharlaşma kabiliyeti yüksek benzin gibi yakıtlar açık havada oldukça düşük atmosferik sıcaklıklarda alevlenirler.



Biyodizelin Özellikleri

- Biyodizelin kimyasal yapısı itibari ile oksidasyon kararlılığı fosil dizel yakıtına göre çok daha düşüktür.
- Özellikle çoklu doymamış yağ asitleri oksidasyon kararlılığı açısından düşüktür (ayçiçeği-linoleik ve linolenik asit fazla).
- Doymuş yağ asitlerinin oksidasyon kararlılığı yüksektir (palm yağı).



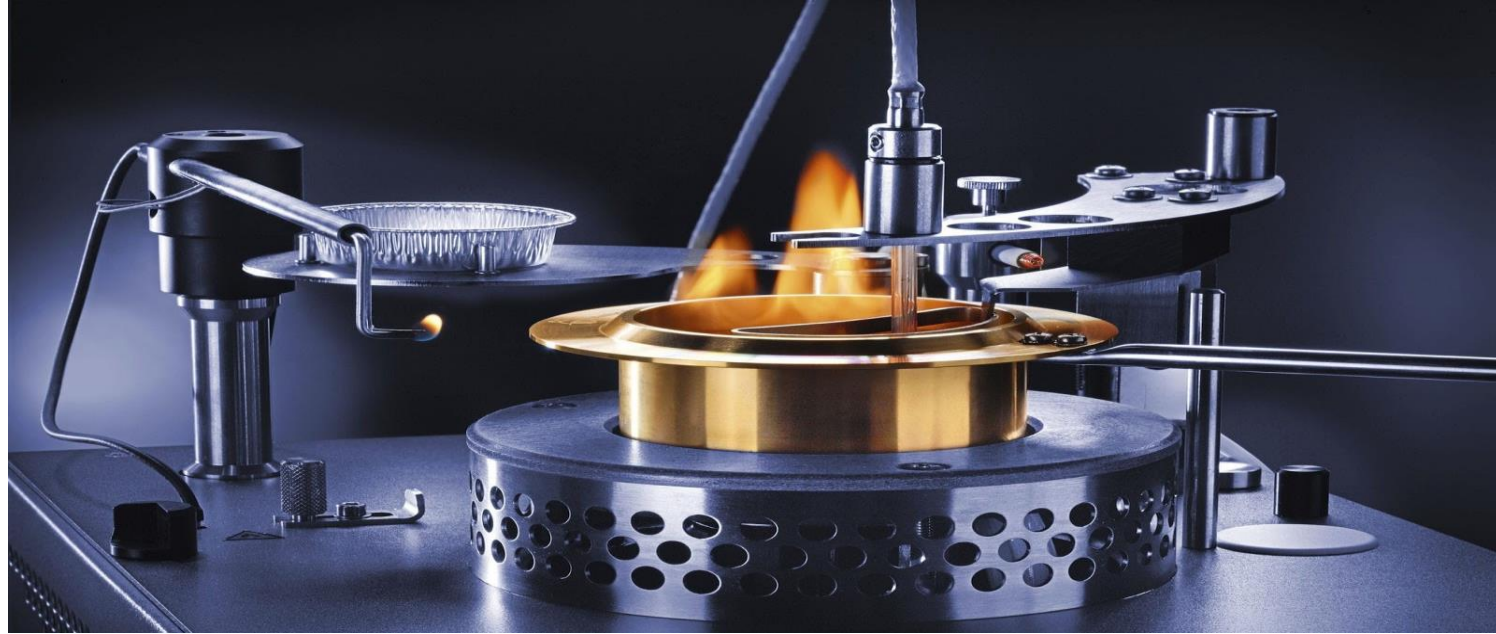
Biyodizelin Özellikleri

- Oksidasyon stabilitesi ham yağın tokoferol ve karoten (antioksidan) içeriğine de bağlıdır.
- Motor elemanlarının (piston-segman bölgeleri, yakıt pompaları, enjektörler vb.) sürtünme ve aşınma problemlerinin giderilmesi için yağlanmaya ihtiyacı vardır.
- Günümüz fosil dizel yakıtlarındaki kükürt miktarı oldukça düşürülmüştür.
- Hâlbuki kükürt yağlayıcılığı sağlayan bir bileşendir.
- Kükürt miktarı düşürülmüş dizel yakıtları için yağlama özelliğini arttıran katkıları kullanılmaktadır.
- Bu katkı miktarı arttığında yakıt besleme elemanlarında tortulara sebep olmaktadır.
- Biyodizelin ise yağlayıcılık özelliği oldukça iyidir, herhangi bir katkı maddesine ihtiyaç göstermez



Biyodizelin Özellikleri

- Biyodizelin alevlenme noktası, dizelden daha yüksektir ($>110^{\circ}\text{C}$). Bu özellik biyodizelin kullanım, taşınım ve depolanmasında daha güvenli bir yakıt olmasını sağlar.



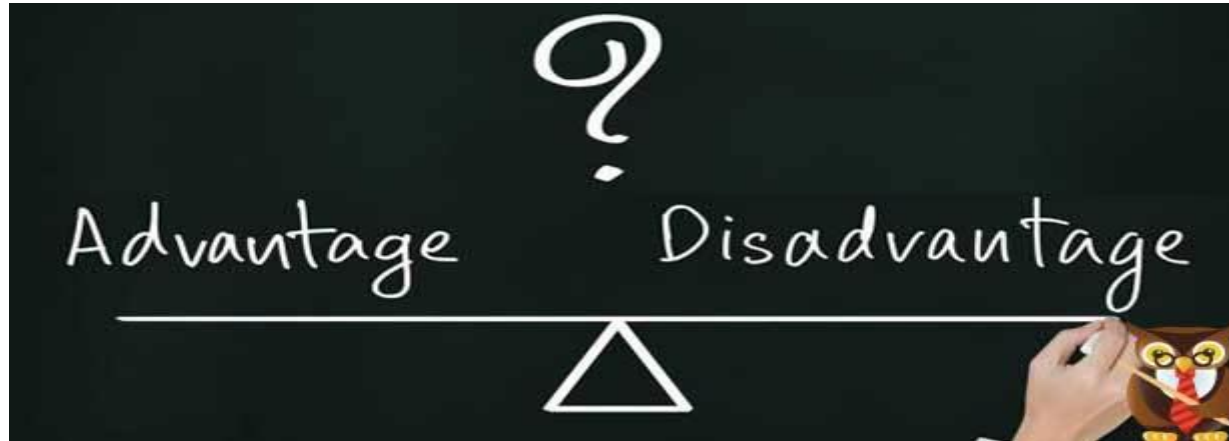
Biyodizelin Avantaj ve Dezavantajları



- Biyodizelin avantajları şöyle sıralanabilir:
- Bitkisel yağlar gibi yenilebilir enerji kaynaklarından elde edilir.
- Biyobozunurdur.
- Geleneksel dizel motorlarında herhangi bir modifikasyona gerek olmaksızın kullanılabilir.
- Tarıma dayalı ekonomisi olan ülkeleri petrole bağımlı hale gelmekten kurtarır.
- Yüksek yağlayıcı özelliği sayesinde motoru daha az yıpratır, motor ömrünü uzatır.
- Dizel yakıtına nazaran çok daha az zehirli egzoz emisyonları üretir.
- Biyodizelin setan sayısı, dizelin setan sayısından daha yüksek olduğu için motor daha az vuruntulu çalışmaktadır.

Biyodizelin Avantaj ve Dezavantajları

- Dizel yakıta göre motor gücü ve yakıt tüketiminde önemli ölçüde bir fark gözlenmez.
- Ateşleme esnasında görünür duman miktarını büyük ölçüde azaltır.
- Sıradan bir sofraya tuzundan bile 10 kat daha az toksiktir.
- Çok yüksek parlama noktasına sahip olduğundan, ulaşım ve depolama yönünden daha güvenlidir.



Biyodizelin Avantaj ve Dezavantajları

- Soya fasulyesi gibi geniş tarım alanlarından hammadde kolaylıkla sağlanabilir.
- Zehirli olmayan ve biyolojik olarak ayrışabilen bir yakıttır.
- Genel olarak kütlece %95'i 21 günde doğada ayrışabilir.
- Şeker gibi doğada hızlı ve güvenli çözünür, dizel yakıtı ile karıştırılıp kullanıldığında karışımın çözülümünü hızlandırır.



Biyodizelin Avantaj ve Dezavantajları

Dezavantajları ise şunlardır:

- Üretim maliyeti yüksektir.
- NOx emisyonları dizele nazaran %10 daha fazladır; ancak bileşiminde kükürt olmaması nedeniyle katalitik konverter kullanılarak NOx emisyonu düşürülebilir.
- Biyodizelin soğuk akış özellikleri dizel yakıtlarına oranla daha kötüdür ve soğuk havalarda ilk çalıştırma esnasında sorunlara neden olabilir.
- Yüksek miktarda doymuş yağ asidi içeren biyodizeller, kış aylarında yakıt filtresinin ve yakıt hattı borularının tıkanmasına sebep olabilir.
- Oksitlenmeye karşı eğilimlidir. Özellikle yüksek sıcaklıklarda hızla oksitlenmeye başlar

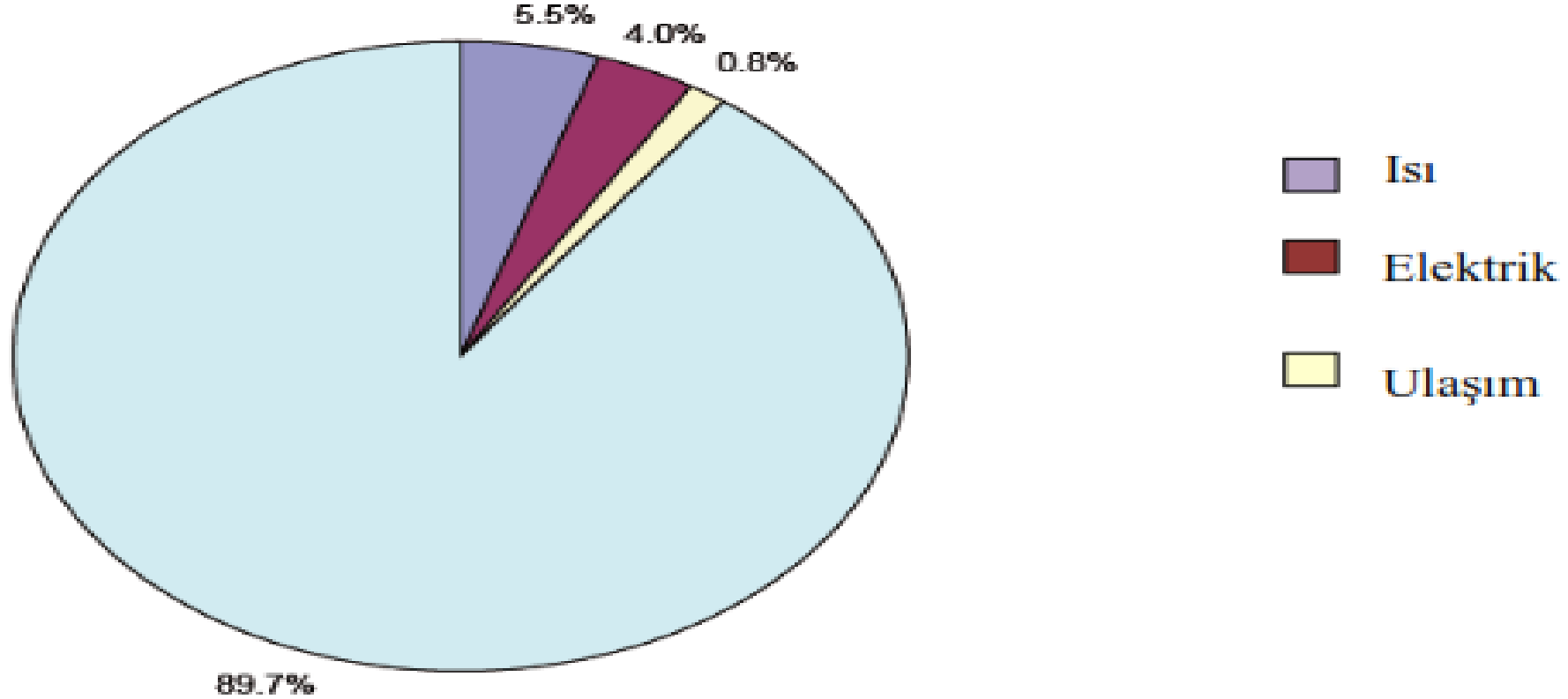
Dis advantage

Dünyada Biyodizelin Durumu

- Avrupa ülkelerinde (EU-27) 2008 yılı için yapılan araştırmaya göre toplam enerji tüketiminin % 10,3'lük kısmını yenilebilir enerji, % 89,7 ,lik kısmını ise geleneksel enerji (doğal gaz ve petrol türevleri) tüketimi oluşturur.
- Yenilebilir enerji tüketiminin % 5,5'ini ısı, % 4'ünü elektrik, % 0,8'ini ulaşım amaçlı tüketim oluşturur.
- Ayrıca 2006 yılında % 8,9 olan yenilenebilir enerji kaynaklarının tüketiminin 2008 Yılında % 10,3'e çıkması kayda değer bir gelişmedir.



Dünyada Biyodizelin Durumu



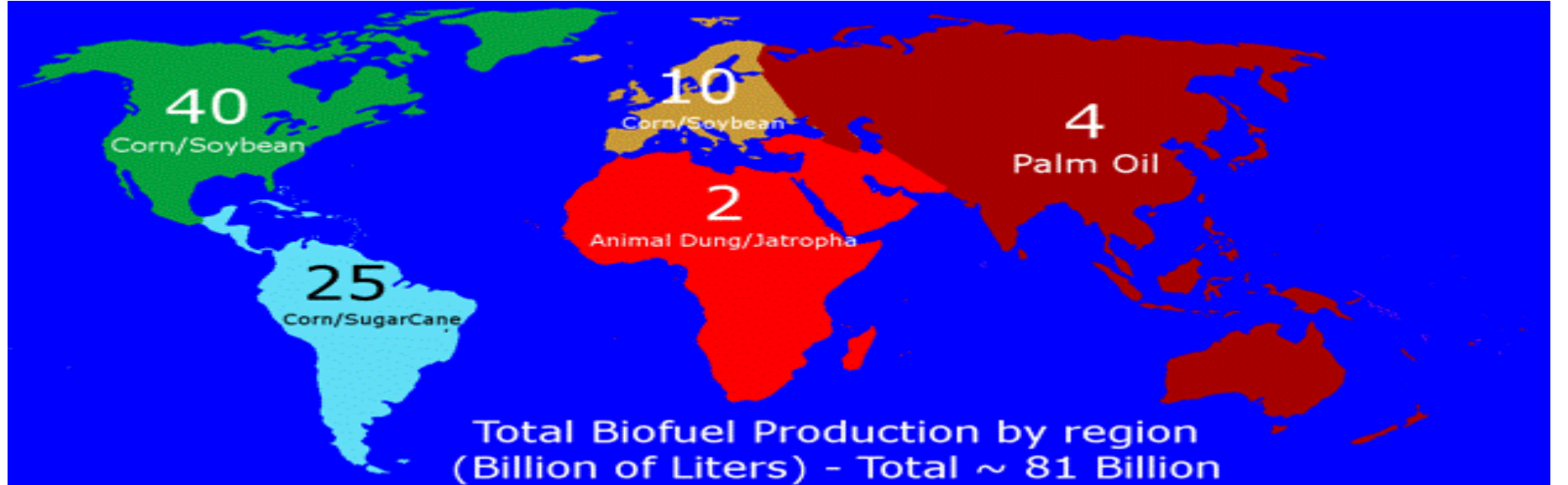
Avrupa ülkelerinin 2008 yılındaki enerji tüketimi dağılımı.

Dünyada Biyodizelin Durumu

- Avrupa Birliđi ülkelerinde biyodizel, 1992 yılından bu yana endüstriyel ölçekte üretilmektedir.
- Şuanda ekilebilir arazi olarak kullanılan tarımsal alanın 3 milyon hektarlık kısmı biyodizel üretimi için kullanılmaktadır.
- Bu alanın, Avrupa Birliđi'ne yeni katılan Romanya, Bulgaristan ve Hırvatistan gibi geniş tarım alanlarına sahip ülkelerle artacağı öngörülmektedir.
- Bugün itibariyle yaklaşık 120 tesiste yıllık 6 milyon 100 bin ton üretim gerçekleştirilmektedir.
- Bu tesisler ağırlıklı olarak Almanya, İtalya, Avusturya, Fransa ve İsveç'te bulunmaktadır.
- Ayrıca birçok Avrupa ülkesinde, biyodizel kullanımını yaygınlaştırmak amacıyla özel mevzuatlar düzenlenerek, üretici ve kullanıcılara kolaylıklar sağlanmaktadır.

Dünyada Biyodizelin Durumu

- Üye ülkelerin bireysel olarak yaptıkları vergi muafiyetleri ile biyoyakıt üretimi ve kullanımının yaygınlaşması hedeflenmekle birlikte, 2007 yılında 16 üye ülkenin imzaladığı gümrük vergilerinin kaldırılması anlaşması, AB'nin biyoyakıt konusundaki hedeflerinin gerçekleşmesi açısından önem arz etmektedir.



Dünyada Biyodizelin Durumu

AB'nin biyoyakıtları desteklemesinin nedenleri olarak aşağıdaki faktörler sayılabilir:

- Sera gazlarının ve yakıt kullanımından kaynaklanan sağlığa zararlı gazların olumsuz etkilerinin azaltılması.
- Yakıt kaynaklarının çeşitlendirilmesi.
- Uzun dönemde fosil yakıtları ikame edebilmesi.
- Biyoyakıt üretiminin kırsal alanlarda istihdam ve gelir olanaklarının gelişmesine katkı sağlamasıdır.

Dünyada Biyodizelin Durumu

- 1994 yıllarında yaşanan petrol krizleri alternatif enerji arayışlarını hızlandırmış ve "biyodizel" tekrar gündeme taşınmıştır.
- Özellikle 2000 yılında Dünyada ham petrol ve ham kanola fiyatlarının kesişmesi dünyada biyodizeli ön plana çıkarmış ve yatırımlar büyük bir hızla başlamıştır



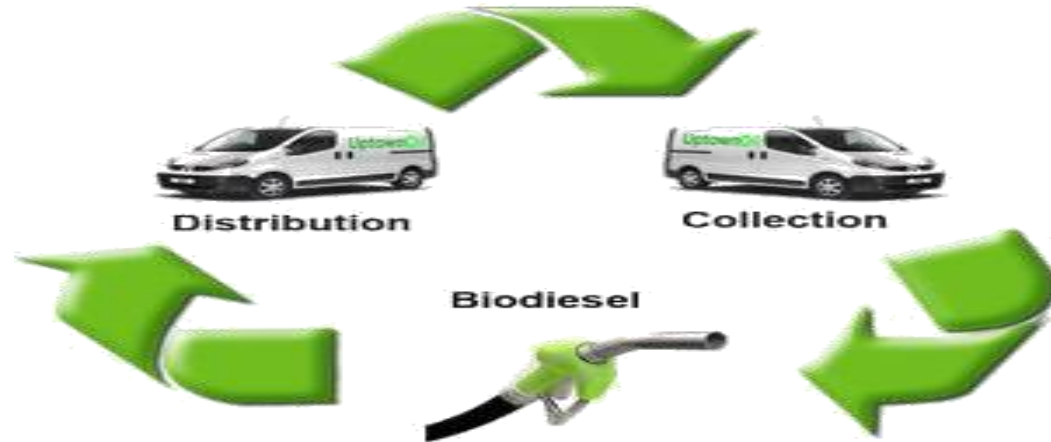
Dünyada Biyodizelin Durumu

- ABD'de Biyodizel: "Enerji Arzında Güvenliği Ulusal Güvenliğin Unsuru" olarak gören ve "25x25" sloganıyla 2025 yılında toplam enerji tüketiminin %25'ini yenilebilir enerjilerden karşılamayı hedefleyen ve bu yönde projeler geliştiren ABD, biyodizel konusunda da kendi milli sistemini kurmuştur.
- Öncelikle, milli bitkisel yağı olan, soya yağına göre uygulanabilir ASTM-6751 standardını belirlemiştir.

Grade		Property		ASTM Method		Limits		Units	
Grade	Grade	No. 2-D	Property	ASTM Method	ASTM Method	Limits	Units	Grade	Grade
			Calcium & Magnesium, combined	EN 14538		5 maximum	ppm (total)		
			Flash Point (closed cup)	D 93		93 minimum	degrees C		
			Aleohol Content (One of the following must be met)						
			1. Methylol Content	EN14110		0.2 maximum	% volume		
			2. Flash Point	D 93		130 minimum	degrees C		
			Water & Sediment	D 2709		0.05 maximum	% vol.		
			Kinematic Viscosity, 40 C	D 445		1.9 - 0.0	mm ² /sec.		
			Sulfated Ash	D 874		0.02 maximum	% mass		
			Sulfur	D 5453		0.015 max. (15)	% mass (ppm)		
			S 15 Grade	D 5453		0.05 max. (500)	% mass (ppm)		
			S 500 Grade						
			Copper Strip Corrosion	D 130		No. 3 maximum			
			Cetane	D 913		47 minimum			
			Cloud Point	D 2580		report	degrees C		
			Carbon Residue 100% sample	D 4530*		0.05 maximum	% mass		
			Acid Number	D 664		0.60 maximum	mg KOH/g		
			Free Glycerin	D 6584		0.020 maximum	% mass		
			Total Glycerin	D 6584		0.240 maximum	% mass		
			Phosphorus Content	D 4551		0.001 maximum	% mass		
			Distillation, T90 AET	D 1160		360 maximum	degrees C		
			Sodium/Potassium, combined	EN 14555		5 maximum	ppm		
			Oxidation Stability	EN 14112		3 minimum	hours		
			Cold Soak Filtration	Annex to D6751		360 maximum	seconds		
			For use in temperatures below -12 C	Annex to D6751		260 maximum	seconds		

Dünyada Biyodizelin Durumu

- AB standardına göre daha basit ve piyasada uygulanabilir olan standartlarında sadece; biyodizelin yakıt özelliklerini almıştır.
- Ancak, bu standartların yaygınlaşması, biyodizel üreticilerinin adaptasyonu için 10 yıllık bir geçiş süreci koymuş olup, halen standart uygulaması zorunlu değildir.
- Bunda gerekçe; hem biyodizel üreticisinin piyasa koşullarında marka yapma gayretini teşvik etmek, hem de tüketiciyi bilinçlendirerek piyasanın kendi oto kontrol sistemini kurmak içindir.



Dünyada Biyodizelin Durumu

- Malezya: Dünyanın en büyük palm yağı ihracatçısı olduğu gibi, önemli petrol rezervlerine sahiptir. Aldığı devrim nitelikli kararlar, Ülke çapında palm dikimine ciddi teşvikler getirmiştir.
- Dağ taş boş arazi bırakmayacak şekilde palm ağacı dikimi devam ederken, biyodizel yatırımı için 73 firmaya yatırım lisansı vermiştir.
- Yani, önce lisans vererek yola çıkmış, sonradan kurallar koyarak projesini doğmadan öldürmemiştir.
- Böylece yerel yakıtına sahip olan Malezya diğer taraftan da yükselen fiyatlarla petrolünü ihraç etmektedir



Dünyada Biyodizelin Durumu

- Brezilya: Biyoetanolda %80'lere varan kullanım oranıyla inanılmaz başarıya imza atmışken, bu kez biyodizel atağına geçmiştir.
- Başta, büyük ihracatçı kaleminde olduğu soya ve soya yağı kullanımını biyodizele kaydırırken, palm ağacı dikimini de teşvik ederek planlı gelişimini sürdürmektedir



Dünyada Biyodizelin Durumu

- Hindistan: Ekolojine uygun Jatropha bitkisine yoğunlaşmış mevzuatını ve araştırmalarını buna göre düzenlemiştir.



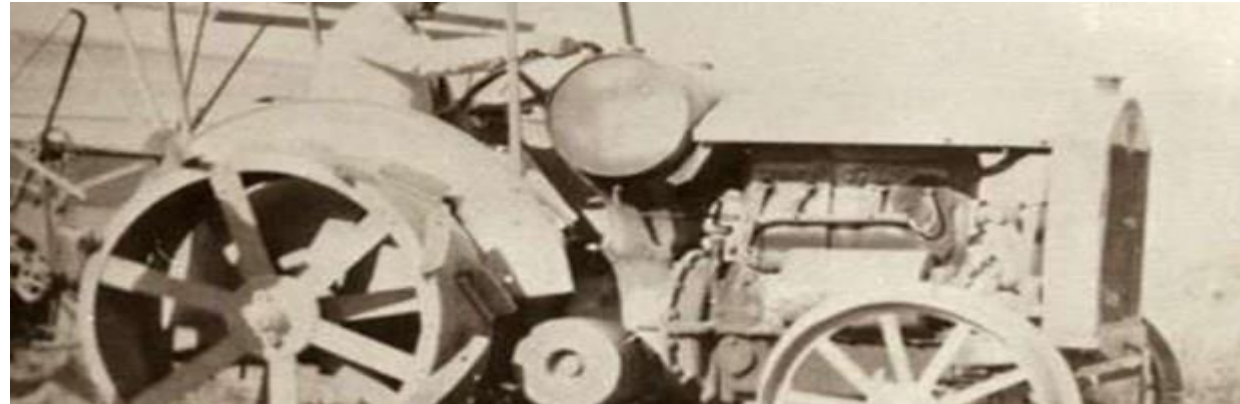
Dünyada Biyodizelin Durumu

- Çin: Kendi kaynaklarına yönelik milli biyoyakıt politikasını kararlılıkla uygulamaktadır.



Türkiye'de Biyodizelin Durumu

- Türkiye biyodizelle ilgili ilk çalışmasını AB'den önce 1934 yılında "Bitkisel Yağların Tarım Traktörlerinde Kullanımı" adı altında Atatürk Orman Çiftliğinde yapmıştır.
- Türkiye'de biyodizel, dünyadaki gelişmelerin etkisinde 2000'li yılların başında gündeme gelmiştir.
- Üniversitelerdeki çalışmalar hızla gelişmiştir.
- 2001 yılında Sanayi ve Ticaret Bakanlığında "Biyodizel Çalışma Grubu" oluşturulmuştur



Türkiye'de Biyodizelin Durumu



Türkiye'de biyodizel kurulu kapasitesinin yakıt tüketimine göre durumu

Türkiye'de Biyodizelin Durumu

- Türkiye biyodizelde kurulu kapasite itibariyle Dünya'da Almanya'dan sonra 1,5 Milyon Ton ile ikinci sırada yer almaktadır.
- Türkiye, kurulu kapasitesini özellikle AB'nin kendi ihtiyacı için zorunlu kıldığı miktarları karşılayabilecek ve biyodizelde önemli bir ihracat merkezi olabilecektir.



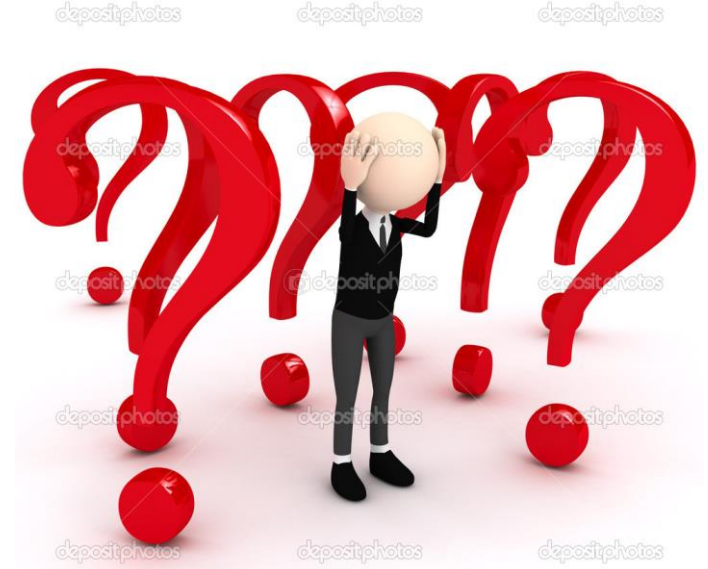
Türkiye'de Biyodizelin Durumu

Piyasaya akaryakıt olarak arz edilen motorin türlerinin, yerli tarım ürünlerinden üretilmiş yağ asidi metil esteri (YAME) içeriğinin:

- 01.01.2014 tarihi itibariyle en az %1 (v/v),
- 01.01.2015 tarihi itibariyle en az %2 (v/v),
- 01.01.2016 tarihi itibariyle en az %3 (v/v),
- Zorunlu hale getirilmiştir ve 27.09.2011 tarih ve 28067 Sayılı Resmi Gazete'de yayımlanmıştır.%1'lik harmanlama zorunluluğu getirildiğinde ihtiyaç duyulacak olan biyodizel miktarı yaklaşık 165000m³ olacaktır.
- Bu zorunluluğun getirilmesiyle, Türkiye'de üretilen yağlı tohumların miktarının artırılması gerekmektedir.

Türkiye'de Biyodizelin Durumu

- Ülkemizde biyodizel konusunda yaşanan sıkıntılar ve kısıtlar şu şekilde özetlenebilir
- Hammadde sorunu
- Biyodizelin tanımlanmasına ilişkin sıkıntılar
- Biyodizel mevzuatına ilişkin sorunlar
- Biyodizele uygulanan özel tüketim vergisi
- Kayıt dışı üretim
- Biyodizel standartları
- Gıda ürünleri fiyatlarının yükselmesi



Biyodizelin Çevreye ve Sağlığa Etkileri

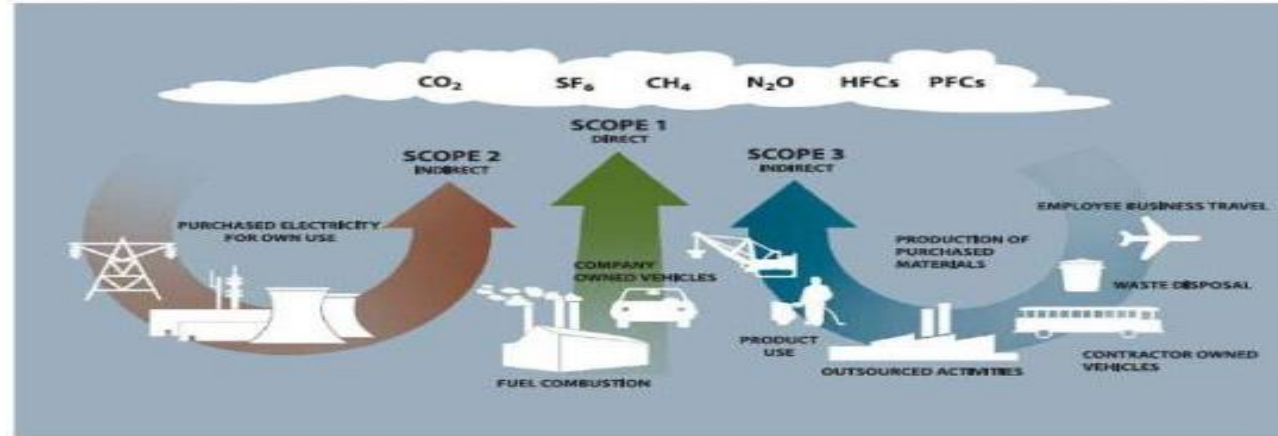
- Biyodizel, tarımsal bitkilerden elde edilmesi nedeniyle, fotosentez yolu ile karbondioksiti dönüştürüp karbon döngüsünü hızlandırdığı için, sera etkisini arttırıcı yönde etki göstermez.
- Tükettiğimiz biyodizelden atmosfere verilen CO₂, biyodizel üretiminde kullanılacak olan yağ bitkisi tarafından en fazla bir yıl içinde geri alınacaktır.
- Bu açıdan bakıldığında: biyodizel üretimi, CO₂emisyenları için doğal bir yutak olarak nitelendirilebilir ve Dünya'nın en önemli çevresel sorunlarından olan ve fosil yakıtların geri alınamayan CO₂ emisyonlarının yol açtığı sera etkisi sonucunda ortaya çıkan küresel ısınmadan kaynaklanan olumsuzlukların indirgenmesi konusunda önemli katkılar sağlar.

Biyodizelin Çevreye ve Sağlığa Etkileri

- Suya bırakıldığında 28 günlük bir sürecin sonunda biyodizelin yüzde 95'i çözünürken, dizelde bu oran yüzde 40 mertebesine kadar düşmektedir.
- Bu nedenle, özellikle ABD'nin birçok eyalette, göller ve nehirler gibi sulak alanlarda kullanılan ulaşım araçlarında ve teknelerde saf biyodizel kullanımı zorunlu kılınmıştır.
- Bakteriler tarafından kolayca ayrıştırılabildiği için çevre dostu olarak kabul edilen biyodizelin içerdiği kükürt miktarı, dizele oranla çok daha düşüktür.
- Bu da dizel yerine biyodizelin kullanılması durumunda, asit yağmuru gibi olumsuz çevresel etkilerin oluşmasını önler.
- Ayrıca CO emisyonlarının düştüğü, partikül madde ve yanmamış hidrokarbonların da daha az salındığı kanıtlanmıştır.

Biyodizelin Çevreye ve Sağlığa Etkileri

- Biyodizel, dizel yakıttan daha düşük egzoz gazı emisyonu vermektedir. Saf biyodizel ve dizel-biyodizel karışımı kullanımı ile CO, partikül madde, HF, SO_x ve CH₄ emisyonlarında azalma, NO_x ve HCl emisyonlarında ise artma görülmektedir.
- Sülfür emisyonu saf biyodizel kullanımında tamamen bertaraf edilebilmektedir.
- Dizel yakıt kullanımıyla oluşan sülfür oksit ve sülfat emisyonu, biyodizel kullanımıyla birlikte yok olmaktadır.



Biyodizelin Çevreye ve Sağlığa Etkileri

- Dizel yakıtlara göre biyodizel kullanımlarında açığa çıkan partikül miktarı %47 daha azdır.
- Biyodizel kullanımında dizel yakıtta göre yanmamış hidrokarbon oranı %67, CO₂ emisyonu %80, kanserojen etkisi olan aromatik hidrokarbonlar ise %75-90 oranında daha azdır.
- Biyodizel kullanımıyla da ozon tabakasına verilen olumsuz etkiler dizel yakıtta nazaran daha azdır.
- Asit yağmurlarına neden olan kükürt bileşenleri de biyodizel yakıtlarda yok denecek kadar azdır.

BIYODİZEL ÜRETİM YÖNTEMLERİ

- Yağların yakıt olarak kullanılması için ilk olarak viskozitelerini düşürecek işlemlere tabi tutulması gerekmektedir.
- Yağların viskozitesi ısıl ve kimyasal yöntem uygulanarak azaltılabilir.
- Isıl yöntemde, ön ısıtma ile yağların viskozitesinin düşürülmesi amaçlanmaktadır.
- Isıl yöntemin hareketli bir araç motorunda uygulaması sırasında oluşabilecek problemler nedeniyle kimyasal yöntem daha çok kullanılmaktadır.
- Kimyasal yöntem; inceltme, mikro -emülsiyon oluşturma, piroliz ve transesterifikasyon olmak üzere 4 kısımda incelenir.

BIYODİZEL ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Metod	Tanımı	Avantajı	Dezavantajı
İnceltme	Biyodizel, dizel yakıtla inceltilir	Yenilenebilir, kullanımına hazır, Portatif, doğal sıvı	Yüksek vizkozite, düşük uçuculuk, Doymamış hidrokarbon zincirlerin reaktifliği.
Mikro-emülsiyon	Normalde karışmayan iki sıvı ile bir veya daha fazla amfifilin bir araya gelmesiyle oluşur.	Yanma sırasında daha iyi spreyleme, düşük yakıt vizkozitesi	Düşük setan sayısı, düşük enerji içeriği
Piroliz	Uzun zincirli ve doymuş maddelerin ısı yoluyla biyodizele dönüşmesi	Petrol türevi yakıtlar benzin ve dizele kimyasal benzerlik	Yüksek enerjiden dolayı maliyet yüksek
Transesterifi kasyon	Hayvansal ve bitkisel yağlardan alkol ile katalizör varlığında ester ve gliserol eldesi	Yenilenebilirlik, yüksek setan sayısı, düşük emisyon yüksek yanma verimi	Üründen gliserol ve suyun ayrılma güçlüğü

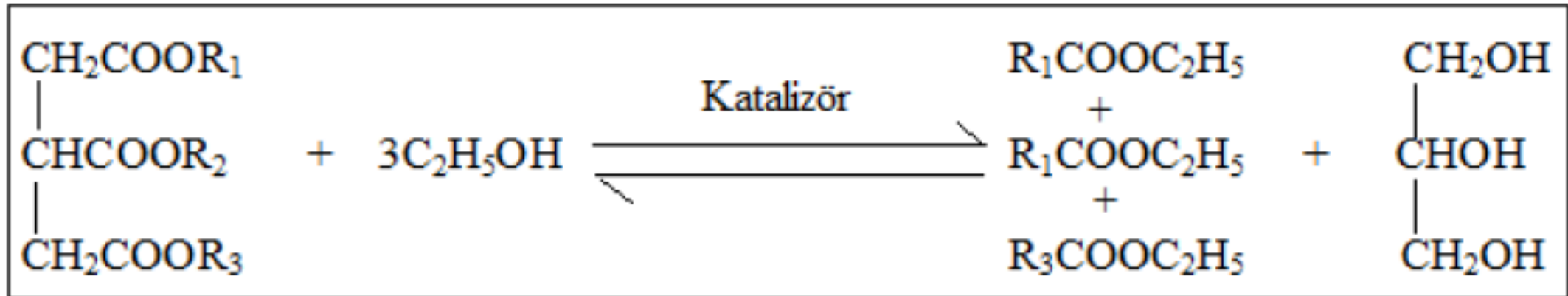
Kimyasal yöntemle biyodizel üretim metotları

Geleneksel Yöntemle Biyodizel Üretimi

- Biyodizel, bitkisel ve hayvansal yağların transesterleşmesi sonucu elde edilir.
- Transesterleşme, çeşitli bitkisel veya hayvansal yağların alkol ile birlikte (genellikle etanol veya metanol) bir katalizör eşliğinde yağ esterleri ve gliserolü meydana getirdiği kimyasal bir reaksiyondur.
- Literatürde bu işlem, alkol olarak metanol kullanıldığında metanoliz, etanol kullanıldığında etanoliz adını alır.

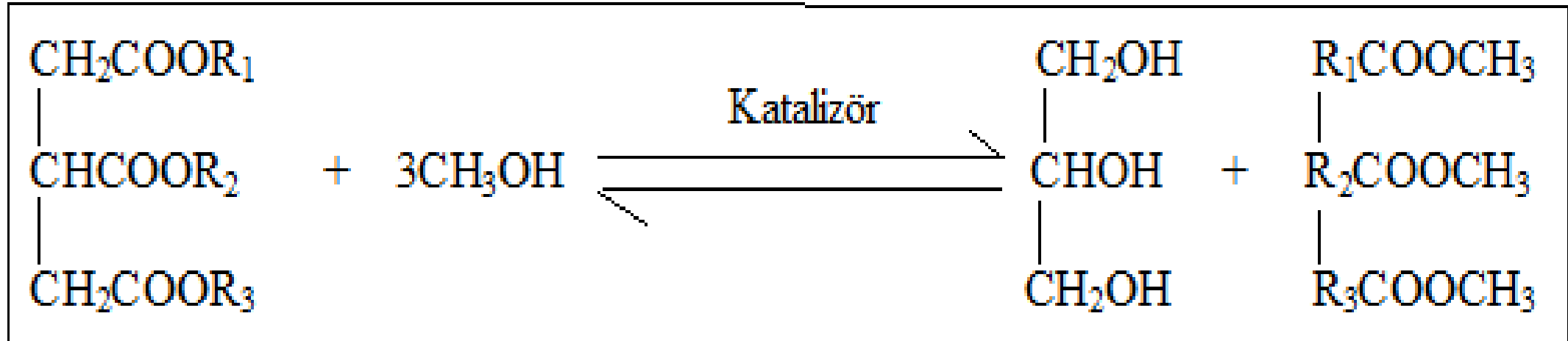


Geleneksel Yöntemle Biyodizel Üretimi



Etanoliz reaksiyonu

Geleneksel Yöntemle Biyodizel Üretimi

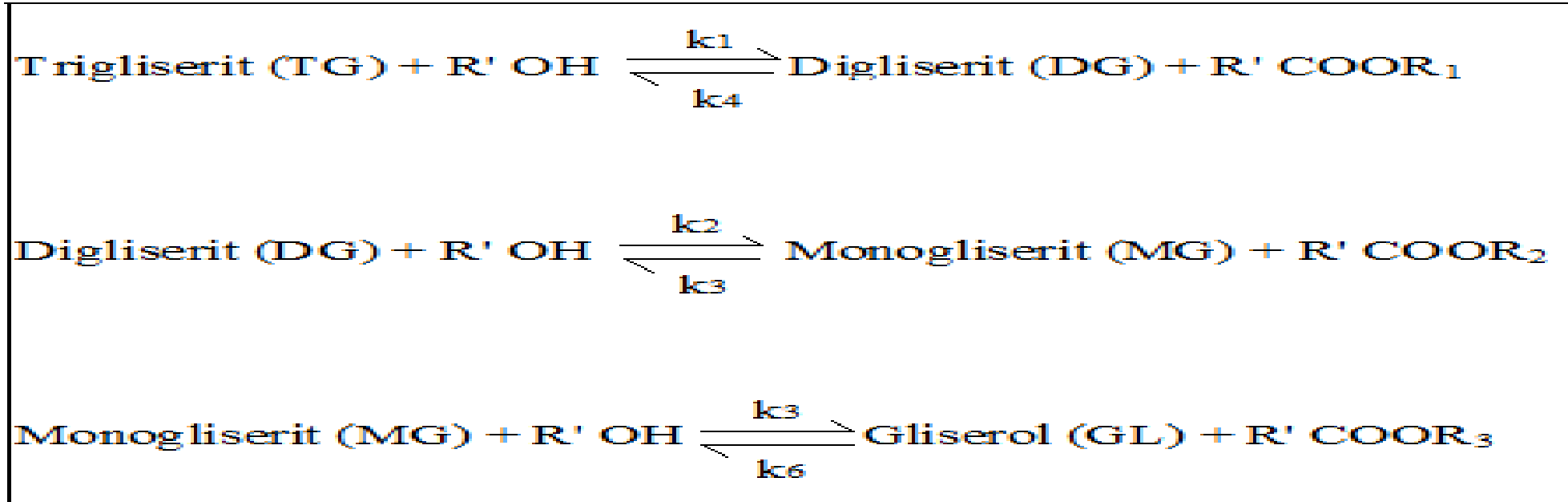


Metanoliz reaksiyonu

Geleneksel Yöntemle Biyodizel Üretimi

- Bu reaksiyonda en teorik yağ: alkol mol oranı 1.3'tür.
- Fakat reaksiyon sonucu yağ asidi alkil esterini elde edebilmek için ortamda alkolün fazlasının olması gerekir.
- Transesterleşme reaksiyonu tersinir bir reaksiyon olmakla birlikte, reaksiyon mekanizması üç basamaklı olarak düşünülebilir.
- İlk basamakta, trigliseritlerden digliseritler, ikinci basamakta digliseritlerden monogliseritler, üçüncü basamakta ise monogliseritlerden gliserin meydana gelir.
- Bu üç basamağın her birinde de alkil esterler elde edilir.

Geleneksel Yöntemle Biyodizel Üretimi



Yağların alkolle gliserol ve estere dönüşümü

Burada R1, R2, R3 alkil gruplarını göstermektedir. Esteri saf halde elde etmek ise kolay değildir. Esterlerle birlikte reaksiyona girmemiş digliserit, monogliserit, trigliseritler safsızlık oluşturabilirler. Bu safsızlıklar kristallenmeye neden olarak esterın akma 1 ve bulutlanma 2 noktalarını düşürür.

Geleneksel Yöntemle Biyodizel Üretimi

- Transesterleşme verimini reaksiyon şartlarına bağlı olarak çeşitli parametreler etkileyebilmektedir. Bunlar;
- **Yağın Cinsi:** Biyodizel üretiminde ham madde olarak kullanılan yağın cinsi büyük önem arz etmektedir. Çünkü kullanılan yağın bünyesinde bulunan yağ asitlerinin türleri ve oranları üretilen biyodizelin yakıt kalitesi üzerinde önemli etkiye sahiptir.

Geleneksel Yöntemle Biyodizel Üretimi

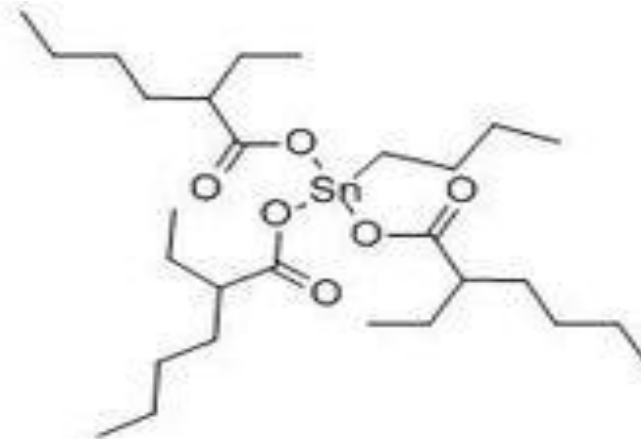
- **Serbest Yağ Asidi ve Nem Etkisi:** Serbest yağ asidi ve nem içeriği transesterleşmeyi etkileyen anahtar parametrelerdir.
- Baz katalizörlü reaksiyonun tamamlanmasını sağlamak için, serbest yağ asit miktarının %3'ten az olması gerekmektedir.
- Yağın asiditesi yükseldikçe dönüşüm verimi daha düşük olmaktadır.
- Katalizör miktarının yetersiz olduğu gibi aşırı olması sabun oluşumuna neden olabilir.
- Yağın bünyesinde bulunan su reaksiyon esnasında sabun oluşumuna neden olduğundan kullanılan katalizör miktarının ve dolayısıyla katalizörün etkisizleşmesine neden olur.
- Oluşan sabun gliserinin ayrışmasını güçleştirdiği gibi, viskoziteyi ve jelleşmeyi de arttırır.
- Ayrıca sabunun biyodizel bünyesinden ayrıştırılması biyodizelin sıcak su ile birçok defa yıkanmasını gerektirdiğinden üretim maliyetlerini arttırıcı etkiye de sahiptir.

Geleneksel Yöntemle Biyodizel Üretimi

- **Katalizör Cinsi:** Trigliseritlerin transesterleşmesinde kullanılan katalizörler alkali, asit enzim veya heterojen katalizörler olarak sınıflandırılır.
- Bunların arasında sodyum hidroksit, sodyum metoksit, potasyum hidroksit, potasyum metoksit gibi alkali katalizörler daha etkilidir.
- Eğer yağ, yüksek serbest yağ asidi ve fazla su içeriyorsa, asit katalizörlü (asitler sülfürik asit, fosforik asit, hidroklorik asit veya organik sülfonik asit olabilmektedir) transesterleşme uygundur.
- Çünkü alkali katalizörler esterleşme reaksiyonundan çok daha hızlı bir şekilde yağ asitleri ile sabunlaşma reaksiyonu gerçekleştirirler.

Geleneksel Yöntemle Biyodizel Üretimi

- Yağların içerisindeki serbest yağ asidi oranı %3 ten fazla olduğu zaman asit katalizörler kullanılarak serbest yağ asitleri esterleştirilir.
- Serbest yağ asitleri esterleştirilerek nötrleştirilen ürün, alkali katalizör kullanılarak esterleştirilir.
- Asit katalizörle ön reaksiyonla nötrleştirme işlemleri, genelde serbest yağ asidi oranı yüksek olan kullanılmış yağlar ve hayvansal yağlardan biyodizel üretiminde kullanılır.



Geleneksel Yöntemle Biyodizel Üretimi

- Alkol Yağ Oranı ve Alkol Cinsinin Etkisi: Ester verimini etkileyen önemli faktörlerden biri alkol / trigliserit mol oranıdır.
- Alkoliz reaksiyonu stokiyometrik olarak, üç mol yağ asidi alkil esterleri ve bir mol gliserin oluşturmak için üç mol alkol ve bir mol trigliserite ihtiyaç duymaktadır.
- Bununla birlikte, transesterleşme, reaksiyonu sağ tarafa kaydırmak için alkolün aşırısına ihtiyaç duyan bir denge reaksiyondur.
- Ancak, alkolün yüksek mol oranı, çözünürlüğü artırdığı için gliserinin ayırmasını zorlaştırmaktadır.
- Gliserin çözeltinin içinde kaldığı zaman, reaksiyon dengesini sol tarafa kaydırır ki bu da ester verimini düşürür.

Geleneksel Yöntemle Biyodizel Üretimi

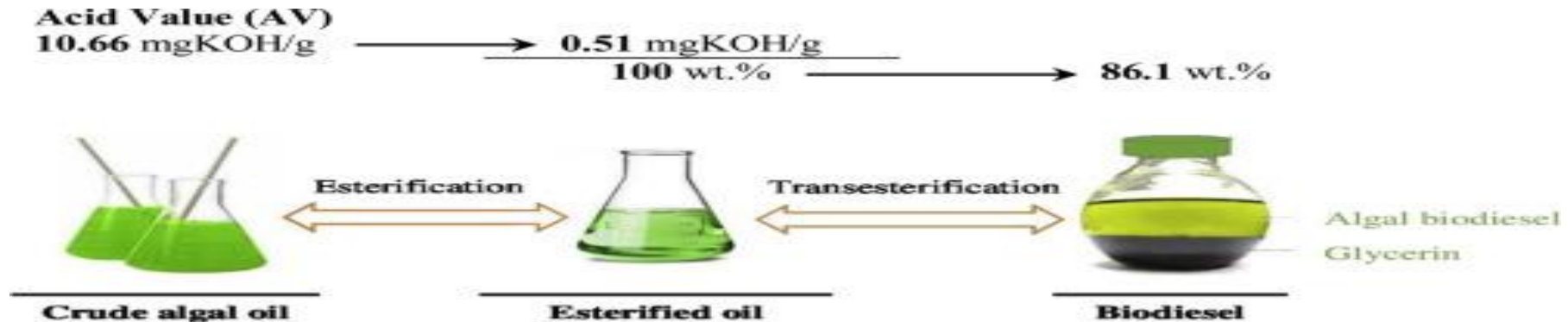
- Alkoliz reaksiyonlarında en çok tercih edilen alkoller metil ve etil alkol olmasına rağmen izopropanol ve bütanol de kullanılabilir.
- Alkali katalizörlü etil ester oluşumunun metil ester oluşumu ile karşılaştırılması güçtür.
- Etanoliz sırasında kararlı emülsiyon oluşumu sorun yaratmaktadır.
- Ortam sıcaklığında metanol ve etanol trigliseritlerle karışmazlar ve reaksiyon karışımı genelde kütle transferini artırmak için mekanik olarak karıştırılır.
- Reaksiyon sırasında genelde emülsiyonlar oluşur.
- Metanoliz reaksiyonunda, bu emülsiyonlar düşük gliserin fazı ve yüksek metil ester fazı oluşturmak üzere çabuk ve kolay bozulurlar.

Geleneksel Yöntemle Biyodizel Üretimi

- Etanolizde bu emülsiyonlar daha kararlıdır ve esterlerin ayrılmasını ve saflaştırılmasını oldukça zorlaştırır.
- Metil alkol esterlerinin yakıt özellikleri, etil alkolün esterlerine göre dizel yakıtı özelliklerine daha yakındır.
- Büyük çaplı biyodizel üretim tesislerinde metil alkolün, etil alkole göre daha iyi sonuç vermesi, daha ekonomik olması ve temininde sıkıntı yaşanmaması tercih nedenleri arasındadır.
- Alkolün proses sonunda az da olsa biyodizel içinde kalması, yakıt pompası, conta ve plastik aksamlara olumsuz etkileri olduğu gibi, parlama noktasını ve setan sayısını düşürmekte ve sonuçta kötü yanmaya neden olmaktadır.

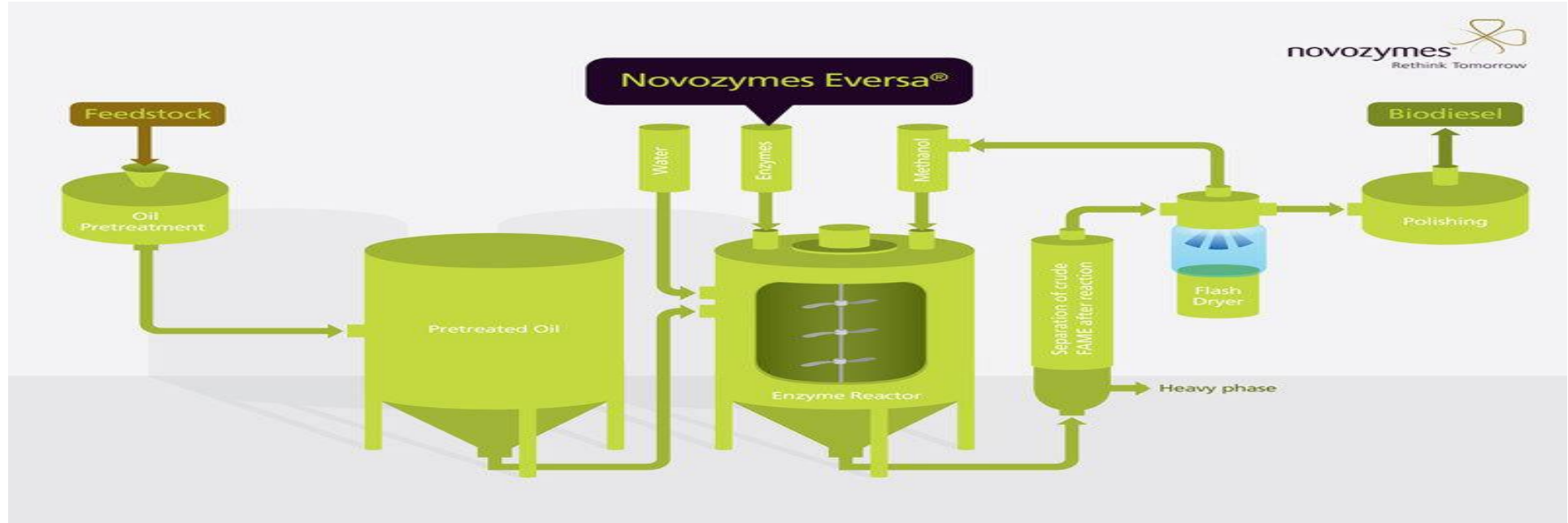
Geleneksel Yöntemle Biyodizel Üretimi

- Reaksiyon Süresi ve Sıcaklık Etkisi: Transesterleşme reaksiyon süresi alkali katalizör kullanıldığında genelde 1 saat civarında iken asit katalizörlerde ise daha fazla zamana ihtiyaç vardır.
- Reaksiyon sıcaklığı, alkoliz verimi ve reaksiyon hızı üzerinde etkili olan önemli parametrelerden biridir.
- Alkolizde kullanılan yağa ve alkolün kaynama noktasına bağlı olarak farklı sıcaklıklarda reaksiyonlar gerçekleştirilmektedir.



Geleneksel Yöntemle Biyodizel Üretimi

- **Karıştırma Şiddeti Etkisi:** Bitkisel veya hayvansal yağlar sodyum hidroksit-metanol çözeltisi ile karışmadığından, karıştırma alkoliz reaksiyonunda oldukça önemlidir. İki faz karıştırıldıktan ve reaksiyon başlatıldıktan sonra daha fazla karıştırmaya ihtiyaç kalmamaktadır.

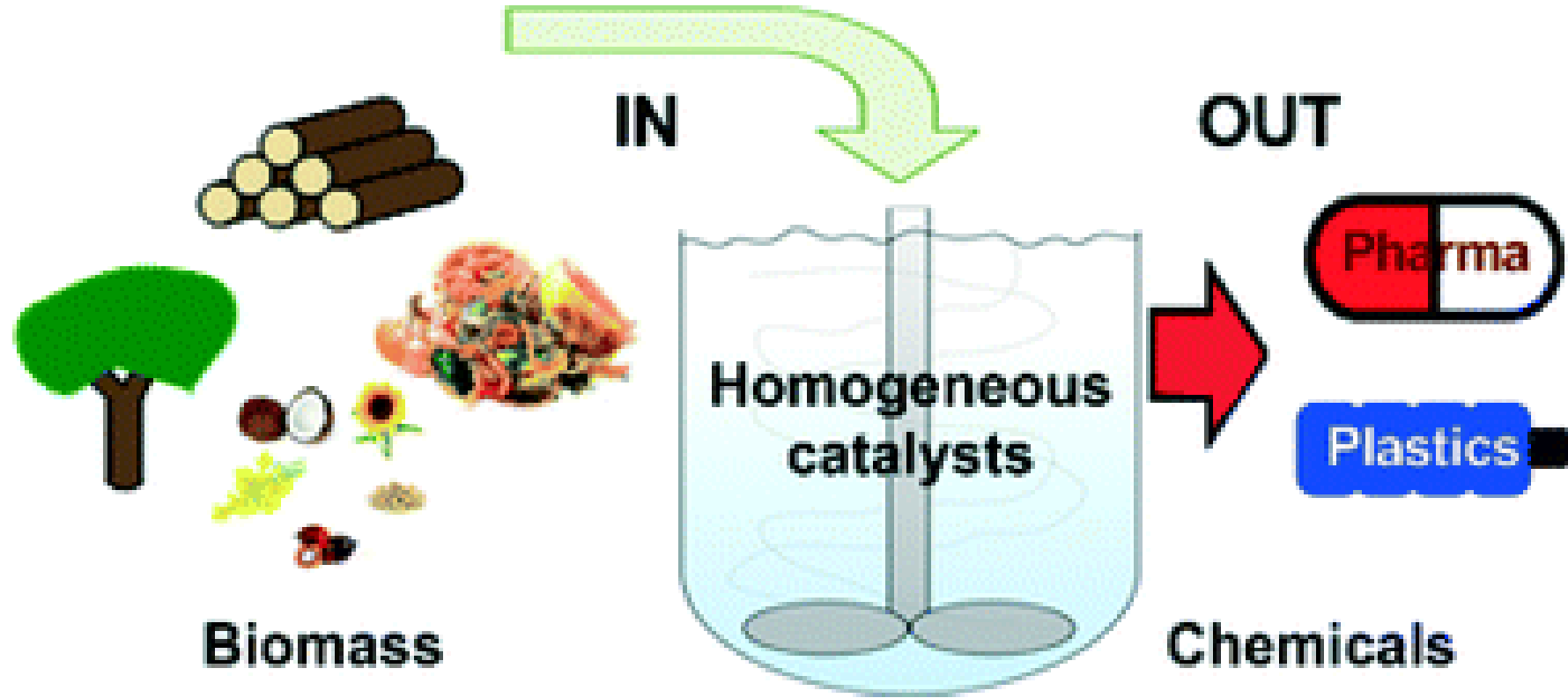


Geleneksel Yöntemle Biyodizel Üretimi

Homojen Katalizörler

- Homojen katalizör endüstriyel ölçekli biyodizel üretiminde kullanılmaktadır.
- Asidik transesterleşme tepkimesinde sıklıkla kullanılan katalizör sülfürik asitken (H_2SO_4), alkali transesterleşme tepkimesinde sodyum hidroksit ($NaOH$) ve potasyum hidroksit (KOH) kullanılmaktadır.
- Sodyum metoksit (CH_3ONa) ve potasyum metoksit (CH_3OK) de homojen katalizör olarak kullanılır ve $NaOH$ ve KOH göre performansları çok daha etkilidir.
- Çünkü CH_3ONa ve CH_3OK ile yürütülen transesterleşme tepkimesinde yan ürün olarak su oluşmazken, $NaOH$ ve KOH ile gerçekleşen tepkimede az miktarda su oluşumu gerçekleşmektedir.
- Homojen katalizörlerin bazı dezavantajları bulunmaktadır.
- Bu katalizörlerin üründen uzaklaştırılması için çok miktarda damıtılmış suyla yıkanması gerekmektedir. Bu yıkama sonunda çok fazla miktarda atık su meydana gelmektedir.

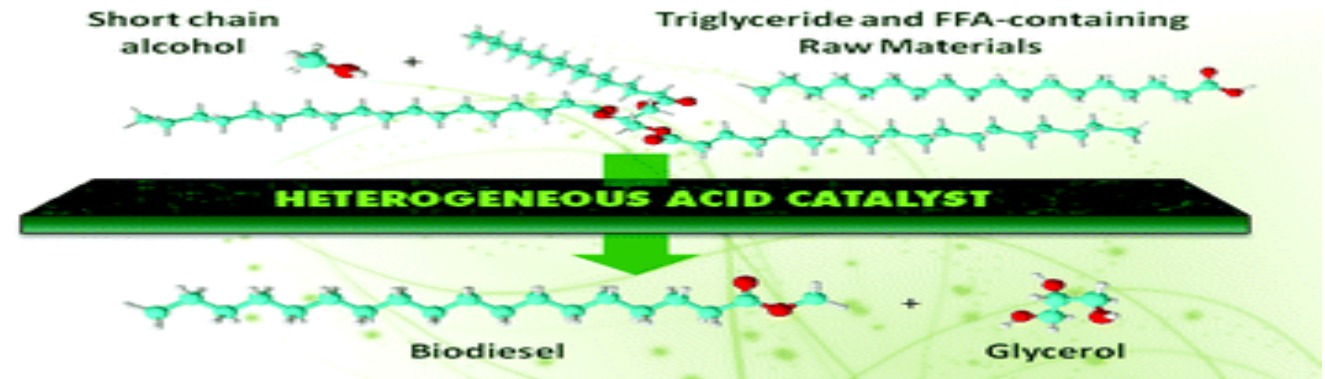
Geleneksel Yöntemle Biyodizel Üretimi



Geleneksel Yöntemle Biyodizel Üretimi

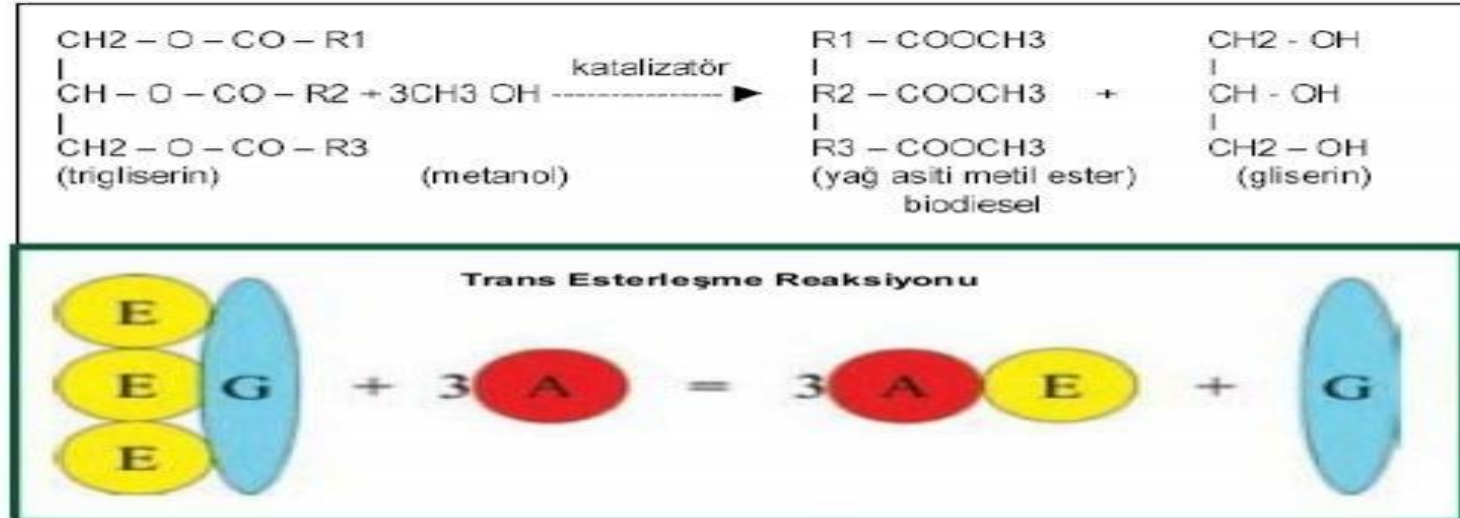
Heterojen Katalizörler

- Heterojen katalizörler tepkime karışımından ayrılıp tekrar kullanılabilir.
- Mg-Al hidrotalsit, CaO, Mg/La (magnezyum lantan oksit) gibi katalizörler heterojen katalizörlere örnek olarak verilebilir.
- Heterojen katalizörler de kimyasal (asidik ve bazik) ve biyokimyasal (tutuklanmış enzim/mikroorganizma) heterojen katalizörler olmak üzere sınıflandırılabilir.
- Bu katalizörler daha az aşındırıcı etkiye sahip olmalarından dolayı homojen katalizörlerden daha avantajlıdır.



Geleneksel Yöntemle Biyodizel Üretimi

- Biyodizel üretiminde homojen sıvı katalizör yerine tekrar kullanılabilir katı heterojen katalizör kullanmak üretim maliyeti açısından büyük avantaj sağlar ve ayrıca transesterleşme ve esterleşme tepkimelerinin eş zamanlı yürütülmesine olanak sağlayabilir.



Geleneksel Yöntemle Biyodizel Üretimi

- Heterojen katalizör kullanımınının diğer bir avantajı daha az katalizör kullanımına olanak sağlamasıdır.
- Örneğin; 8000 ton biyodizel üretimi için 88 ton sodyum hidroksit gerekliyken 100.000 ton biyodizel üretimi için sadece 5,7 ton katı MgO kullanılmaktadır.
- Heterojen katalizör kullanımı ile yağ ve alkolle birlikte ortamda üç faz oluşmaktadır.
- Bu durum difüzyon sınırlamasına sebep olur ve reaksiyon hızı düşer.

Geleneksel Yöntemle Biyodizel Üretimi

- Bu kütle transfer sınırlaması; ortama tetrahidrofuran (THF), dimetil sülfoksit (DMSO), n-hekzan, etanol gibi çözücüler eklenerek ortadan kaldırılabilir.
- Çözücü, yağ ve alkolün birbiri içinde çözünmesini sağlayarak reaksiyon hızını artırır.
- Reaksiyon ortamında katalizör desteklerinin kullanılması, özel bir yüzey alanı ve gözeneklilik sağlayarak aktif grupların büyük trigliserid molekülleriyle reaksiyona girmesine olanak sağlayarak kütle transfer sınırlamasını engeller.



Geleneksel Yöntemle Biyodizel Üretimi

Asit Katalizörler

- Sülfirik asit, fosforik asit, hidroklorik asit ve organik sülfonik asit transesterleşme tepkimesinde kullanılan asitlere örnektir.
- Bu katalizörler ile yüksek verim elde edilebilir fakat tepkime çok yavaş ilerler (bir günden fazla sürebilir).
- Asit katalizörler, katalizledikleri tepkimenin uzun sürmesi yanında, fazla miktarda su ve serbest yağ asidi içeren gliseridlerin transesterleşme tepkimesi için oldukça uygun katalizörlerdir.



Geleneksel Yöntemle Biyodizel Üretimi

Baz Katalizörler

- NaOH, KOH, karbonatlar, sodyum metoksit, sodyum etoksit, sodyum propoksit, sodyum butoksit gibi alkaliler transesterleşmede kullanılan katalizörlere örnek olarak verilebilir.



Geleneksel Yöntemle Biyodizel Üretimi

- Asit katalizöre göre, alkali katalizli transesterleşme 4000 kez daha hızlıdır ve daha az aşındırıcı etkiye sahiptir.
- Bu nedenle biyodizel üretiminde daha çok alkali katalizörler kullanılır.
- Alkali katalizör ile biyodizel üretiminde kullanılan yağ ve alkol susuz olmalıdır.
- Ortamda bulunan su ve serbest yağ asitleri sabun oluşumuna sebep olarak katalizörün etkinliğinin azalmasına ve gliserolün ayrılma güçlüğüne sebep olmaktadır.



Geleneksel Yöntemle Biyodizel Üretimi

- Bazik katalizör ile gerçekleşen transesterleşme tepkimesinde ilk olarak bazik katalizör ile alkol tepkimeye girerek alkoksit oluşur ve katalizöre proton transferi gerçekleşir.
- Oluşan alkoksit trigliseridin karbonil grubuna nükleofilik tutulma ile tutunur ve tetrahedral ara ürün meydana gelir.
- Bir sonraki aşamada ara üründen alkil ester ve ilgili digliseridin anyonu ayrılır.
- Son basamakta katalizör proton kaybederek diğer bir alkol molekülüyle tepkimeye girmek üzere aktif hale gelir.
- Digliseridler ve monogliseridler aynı mekanizma ile alkil ester ve gliserole dönüşürler.

Geleneksel Yöntemle Biyodizel Üretimi

- Bazik katalizörler arasında, alkali metal alkoksitler (metanoliz için CH_3ONa) kısa sürede (30 dakika.) yüksek verim ($>98\%$) elde edilebilmesi nedeniyle en aktif katalizörlerdir.
- Alkali metal hidroksitler (KOH, NaOH) alkali metal alkoksitlere göre daha ucuz fakat daha az aktiftirler.
- Ancak bitkisel yağ dönüşümünde bu katalizörler ortama daha yüksek değişimlerde eklenerek, metal alkoksitlerle elde edilen verime ulaşılabilirdiği için iyi birer alternatiflerdir.



Geleneksel Yöntemle Biyodizel Üretimi

Enzim Katalizörler

- Enzim katalizli biyodizel üretimi hem hücre içi hem de hücre dışı lipazlarla gerçekleşebilmektedir.
- Hücre dışı lipaz, öncelikle sıvı besi yerindeki mikroorganizmadan elde edilen enzim daha sonra saflaştırılarak üretilir.
- Lipaz üreten başlıca mikroorganizmalar; *Mucor miehei*, *Rhizopus oryzae*, *Candida antarctica* ve *Pseudomonas cepacia*'dır.
- Hücre içi lipaz, mikroorganizmanın kendisini ifade eder. Reaksiyon ortamında mikroorganizma kullanılır.
- Lipazlar trigliserid hidrolizi, transesterleşme ve esterleşme tepkimelerinde kullanılabilir.



Geleneksel Yöntemle Biyodizel Üretimi

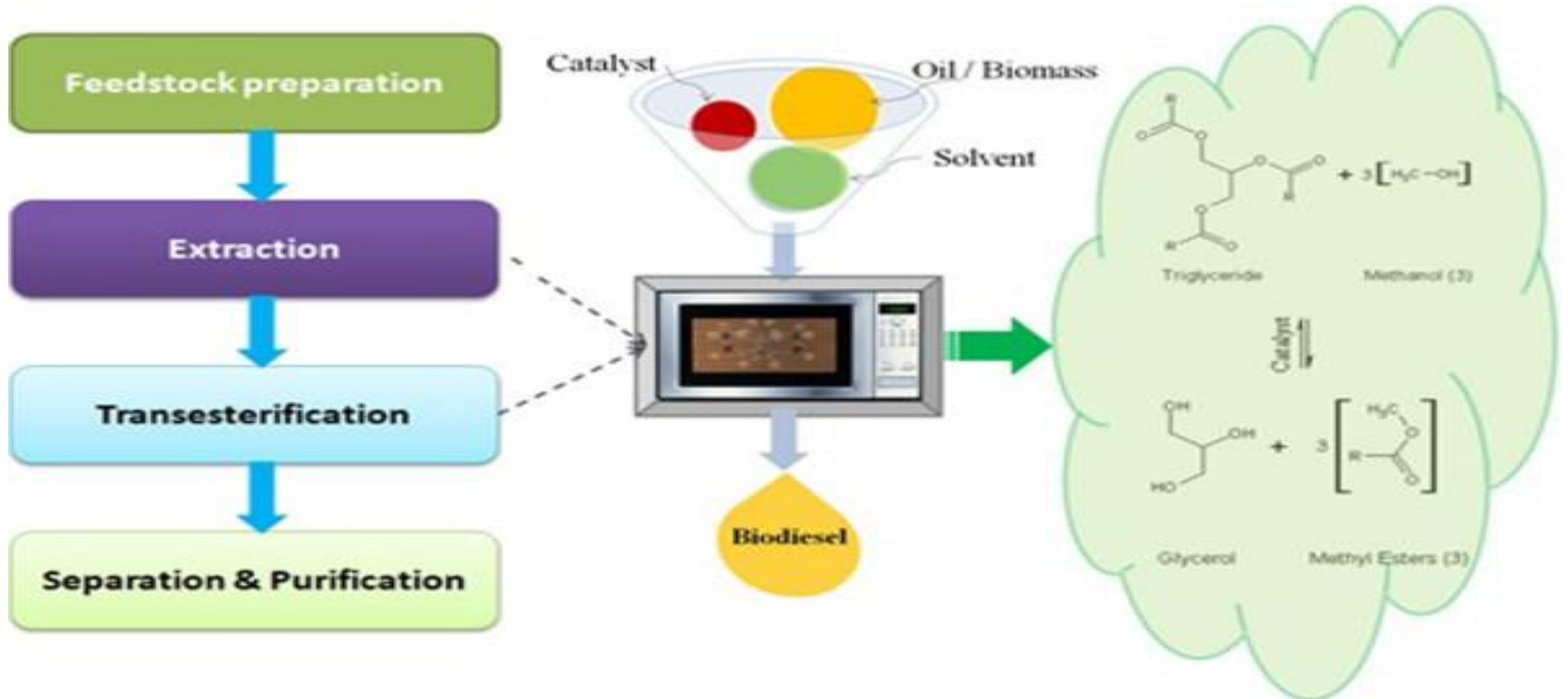
Enzim Katalizörler

- Son yıllarda, kimyasal transesterleşmedeki bazı dezavantajlardan dolayı enzimatik transesterleşme birçok araştırmacının ilgi odağı olmuştur.
- Fazla miktarda atık su oluşumu ve gliserolün ayrılmasındaki güçlükler bu dezavantajlardan bazılarıdır.
- Enzim katalizli transesterleşme tepkimesi, yan ürün oluşumunun olmaması, ürünün reaksiyon ortamından kolay ayrılması, ılımlı reaksiyon koşulları, yüksek serbest yağ asidinden etkilenmemesi ve katalizörün tekrar kullanılabilirliği gibi avantajlara sahiptir.
- Bu sebeple, enzim katalizli biyodizel üretimi çevre dostu bir proses olarak kimyasal proseslere alternatif olarak düşünülebilmektedir.
- Ancak; enzimin yüksek maliyeti, yavaş reaksiyon koşulları ve enzim etkinliğinin kaybolması gibi endüstride kullanımını engelleyen bazı etkenler bulunmaktadır

Mikrodalga Yöntemi ile Biyodizel Üretimi

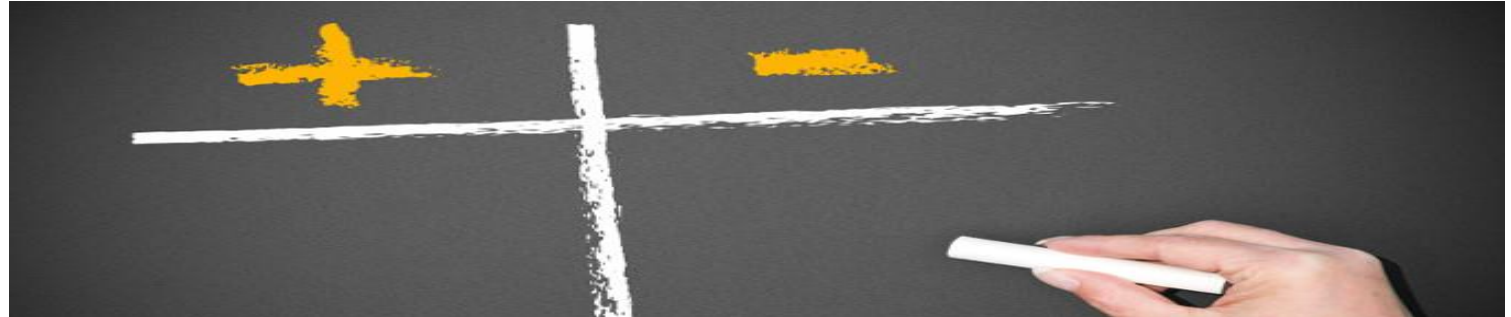
- Son yıllarda mikrodalga teknolojisinin gelişmesi ve kontrol edilebilirliğinin artmasıyla birlikte biyodizel sentezinde mikrodalga kullanılmasıyla ilgili çalışmalar artmıştır.
- Günümüzde klasik ısıtma yöntemlerine alternatif olarak, kimyasal sentezlerde mikrodalga ışınlarının ısıtma özelliğinden faydalanılmaktadır.
- Mikrodalga ısıtma hem reaksiyon hızında hem de reaksiyonun veriminde büyük oranda artış sağlamaktadır.
- Mikrodalga yöntemi, yavaş ilerleyen reaksiyonlar, bir diğer deyişle yüksek aktivasyon enerjisi gerektiren reaksiyonlar için oldukça kullanışlıdır.

Mikrodalga Yöntemi ile Biyodizel Üretimi



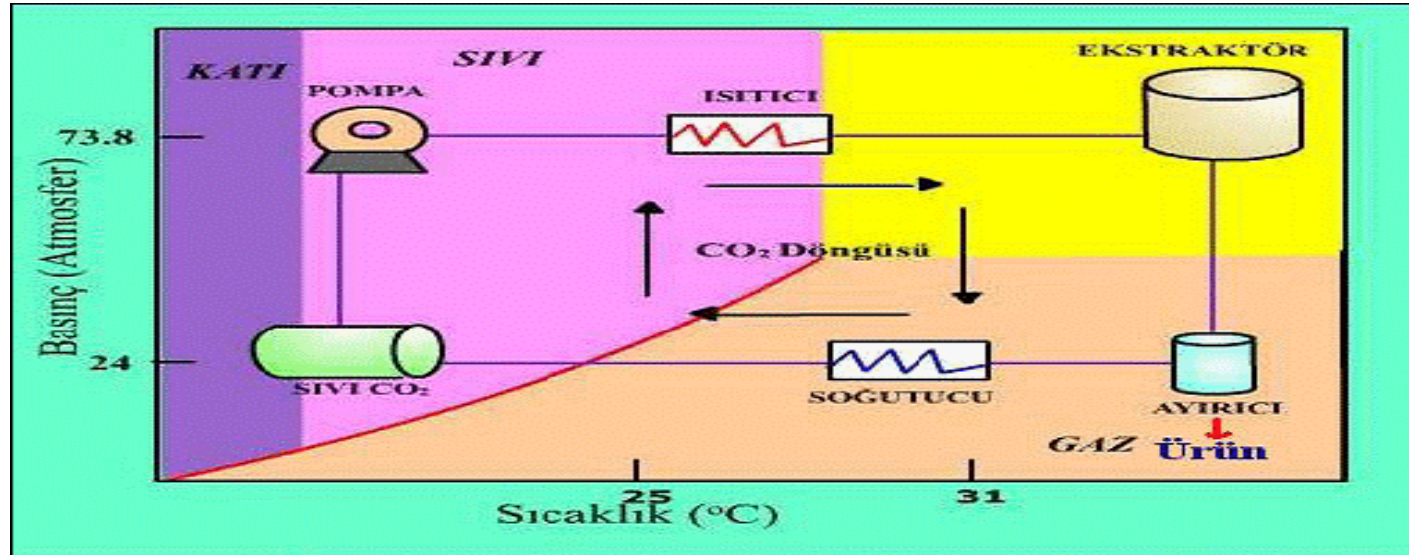
Mikrodalga Yöntemi ile Biyodizel Üretimi

- Önemli avantajlara sahip olmasına rağmen mikrodalga ile biyodizel eldesinin bazı dezavantajları söz konusudur.
- Sadece laboratuvar ortamında küçük ölçekte üretimlere imkân tanınması, endüstriyel boyutta üretim olanağının olmaması bu yöntemin en büyük dezavantajdır.
- Başka bir önemli dezavantajı ise materyalin mikrodalga ışınmayı absorbe edebilmesi, elektrik özelliğine göre değişkenlik gösterebilmektedir.
- Endüstride kullanımının emniyet açısından da cazip olmaması da bir diğer dezavantajıdır.



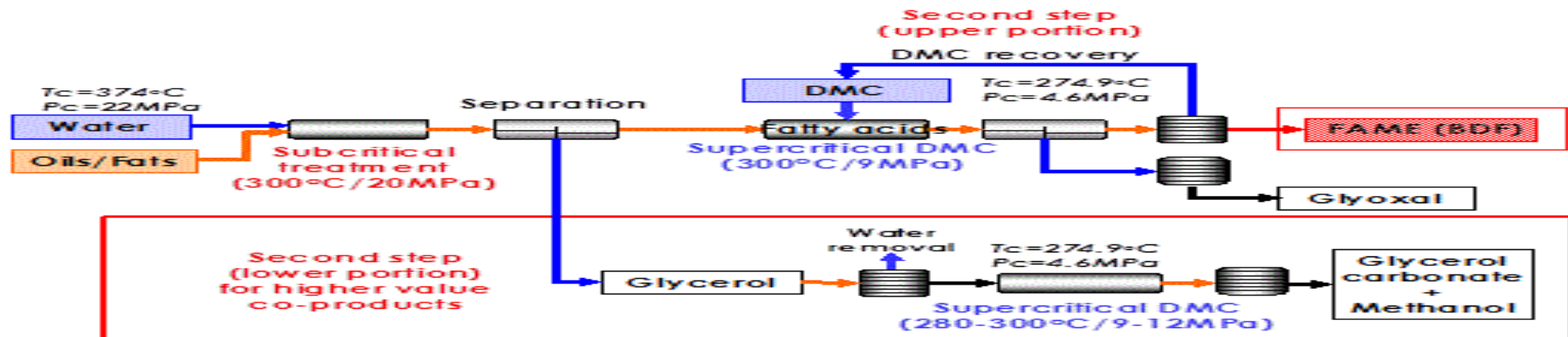
Süperkritik Yöntemle Biyodizel Üretimi

- Süperkritik akışkan, kritik sıcaklık ve kritik basınç değerlerini aşmış maddeler şeklinde tanımlanabilir.
- Bir madde için kritik sıcaklık, basınç ne olursa olsun o sıcaklığın üzerinde maddenin sıvı bir faz olarak bulunamayacağı sıcaklıktır.
- Kritik basınç ise, maddenin kritik sıcaklığındaki buhar basıncıdır.



Süperkritik Yöntemle Biyodizel Üretimi

- Yani süperkritik akışkan bir başka deyişle, hem sıcaklığı hem de basıncı kritik noktanın üzerinde olan maddeler için kullanılan bir terimdir.
- Son yıllarda zaman zaman karşılaşılan ayırma problemlerine süperkritik akışkanlar ile çözüm getirilebilmektedir.
- Süperkritik akışkanların başlıca özelliği, bu tür akışkanların çözme gücünün yoğunluk değişimi ile kontrol edilebilmesidir.
- Süperkritik akışkanın çözünürlüğü, yoğunluğu ve difüzyonu yüksektir.



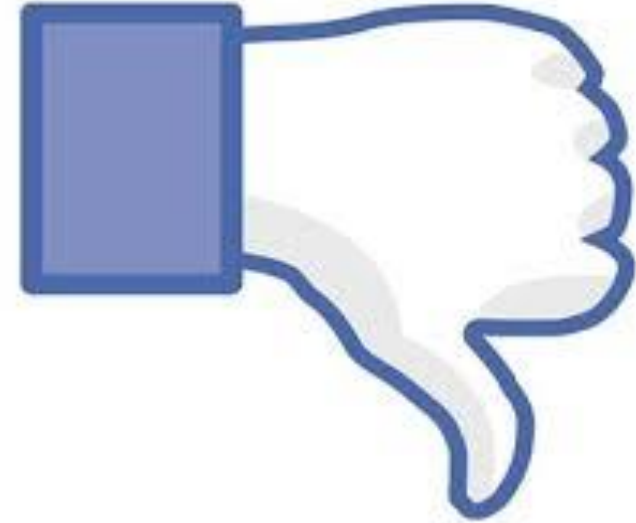
Süperkritik Yöntemle Biyodizel Üretimi



- Yöntemin en önemli avantajları
- Süperkritik ortamda reaktanların tek faz halinde olması nedeniyle karıştırmaya gerek kalmaması,
- Daha az atık/yan ürün oluşumu,
- Katalizöre gerek duyulmaması,
- Üründe çözücü kalıntısı bırakmadığından, kurutma basamağını ortadan kaldırması,
- İleri derecede ürün saflaştırma işlemine ihtiyaç göstermemesi,
- Enerji tasarrufu sağlaması,

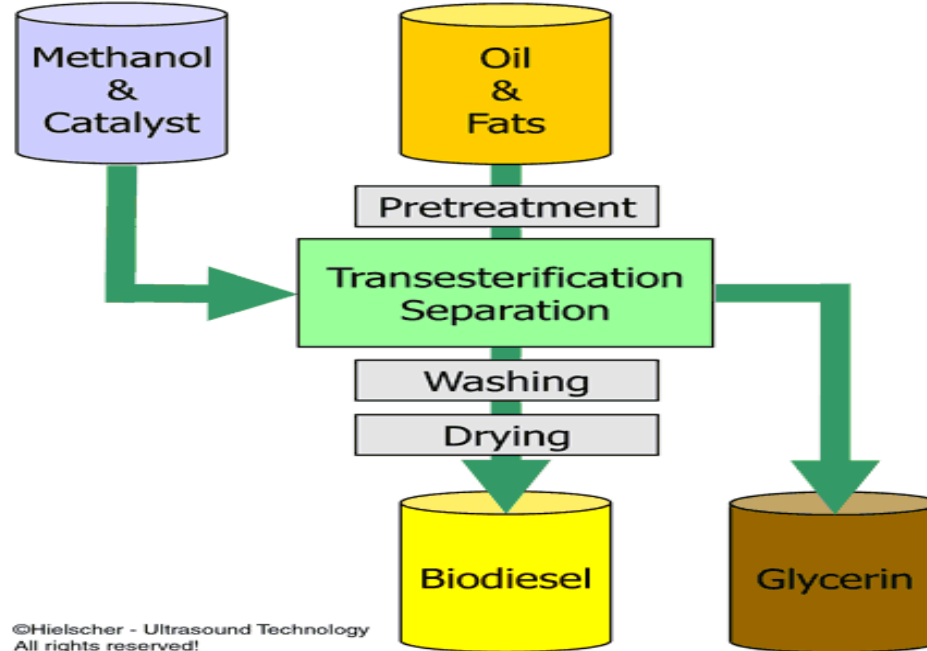
Süperkritik Yöntemle Biyodizel Üretimi

- Bu yöntemin en önemli dezavantajı ise yüksek sıcaklık ve basınçta çalışıldığından reaktör sistemi ve cihazların yüksek maliyet oluşturması, endüstriyel boyutta üretime imkan vermemesidir.

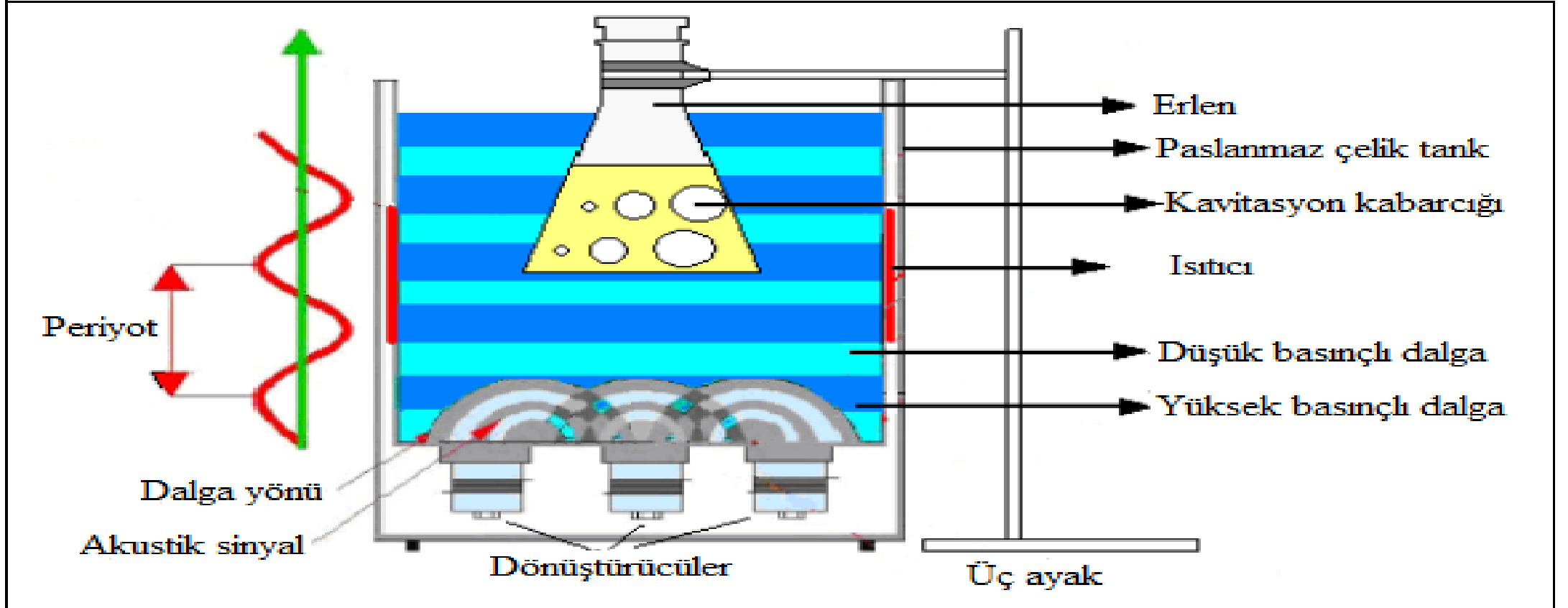


Ultrasonik Yöntemle Biyodizel Üretimi

- Bir ultrasonik temizleyici sistemi paslanmaz çelikten oluşan metal bir tank ve bu tankın tabanına veya yanına yapışık piezo seramik dönüştürücüler, ultrasonik üreteç ve temizleme sıvısından oluşur.



Ultrasonik Yöntemle Biyodizel Üretimi

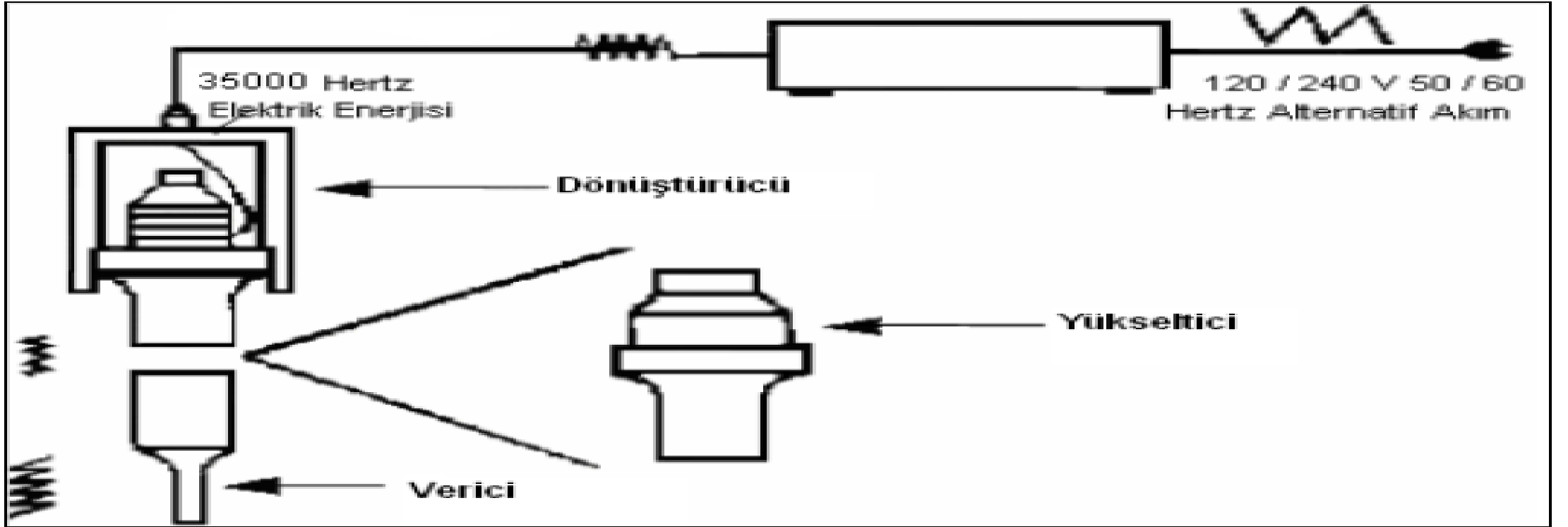


Deney düzeneği ve ultrasonik temizleme sistemi.

Ultrasonik Yöntemle Biyodizel Üretimi

- İnsan kulağı 16 Hz-18 kHz frekans aralığındaki sesleri işitebilir, ultrasonik ses dalgaları ise 20 kHz-100 kHz frekans aralığındadır.
- Güç jeneratörü 120/240 V ve 50/60 Hz'lik şehir şebeke elektriği alternatif akımı, çıkışta 35000 Hz titreşimli yüksek frekanslı doğru akıma çevirir.
- Endüstride kullanılan jeneratörler 20 kHz-120 kHz arasında ultrasonik frekans üretirler.
- Bu yüksek frekanslı akım, bir dönüştürücü tarafından alınır ve mekanik titreşime çevrilir. Böylece elektrik enerjisi, mekanik enerjiye dönüştürülmüş olur.

Ultrasonik Yöntemle Biyodizel Üretimi



Ultrasonik ses dalgası oluşumu.

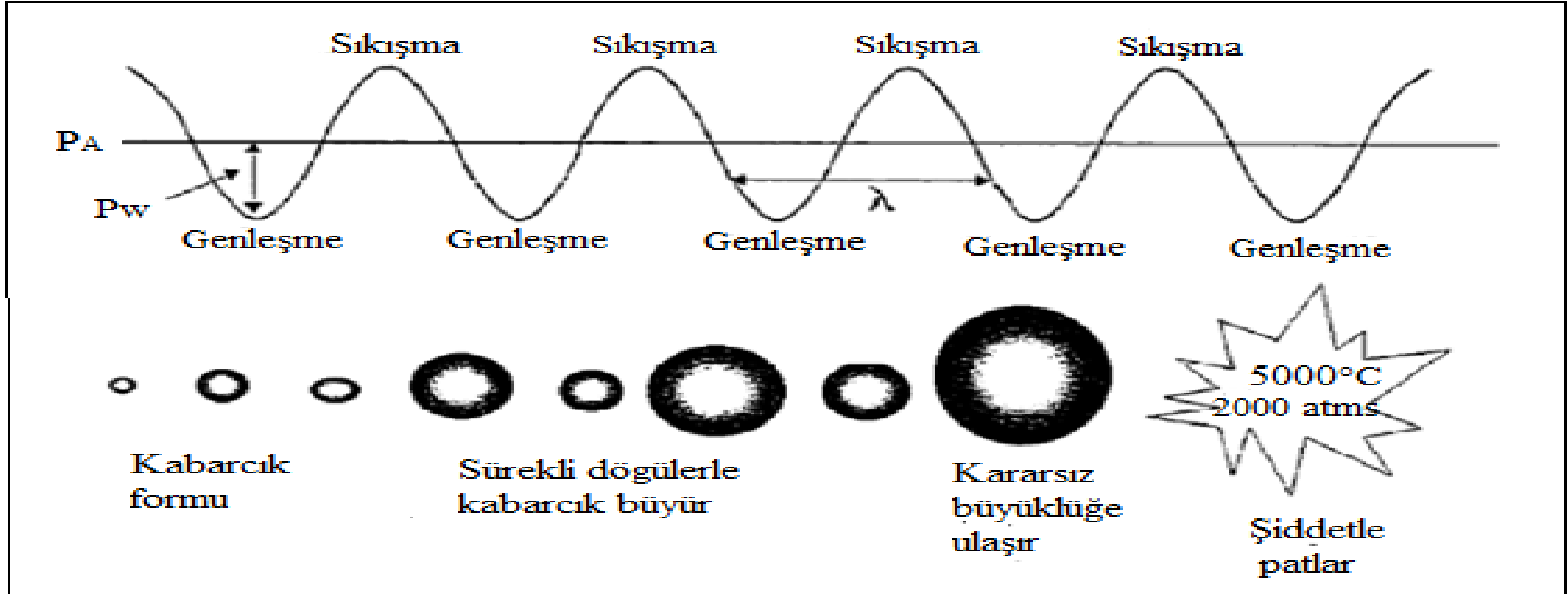
Ultrasonik Yöntemle Biyodizel Üretimi

- Akış olmayan sistemlerde sıvıya yollanan bu ses dalgaları ortam basıncını değiştirerek moleküller arası ortamda ilerlerken sıkışma ve gerilmelere yol açar.
- Bu durum temizleme sıvısı içerisinde yüksek ve düşük basınç alanları meydana getiren bir dizi sıkışma genleşme döngüsüne neden olur.
- Bu sıkışma ve genleşme döngüleri sıvıda kabarcıklar meydana getirir.
- Ultrasonik etki ile etkileştirilen küçük kabarcıklar ses dalgalarından enerji absorblarlar.
- Bu kabarcıkların rezonans frekansları, uygulanan ses dalgasının frekansıyla eşleşinceye kadar ortamda bulunan buhar ve gazı absorblayarak büyürler.

Ultrasonik Yöntemle Biyodizel Üretimi

- Ultrasonik etkiyle meydana getirilen kabarcıklar, çevresinde meydana gelen diğer kabarcıklar sebebiyle kararlı değildir.
- Bunun sonucu olarak bazı kabarcıklar aniden kararsız bir yapı meydana getirecek şekilde büyür ve çok güçlü bir şekilde patlar.
- Kavitasyon olayı da denen bu güçlü patlama esnasında noktasal ama çok yüksek bir sıcaklık etkisi (5000°C) ve her yöne yayılan şok dalgalar meydana gelir.
- Kabarcıkların patlaması kimyasal ve mekanik etkileri olan bir enerji meydana gelmesine yol açar.

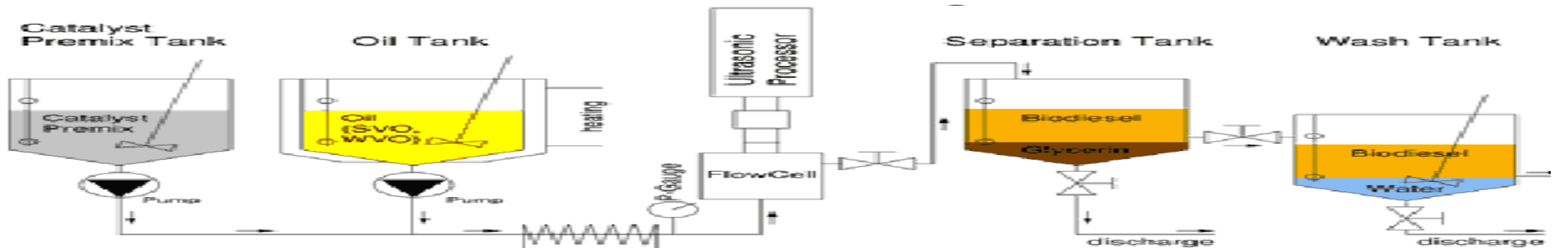
Ultrasonik Yöntemle Biyodizel Üretimi



Kabarcığın büyümesi ve patlamasına ait şema

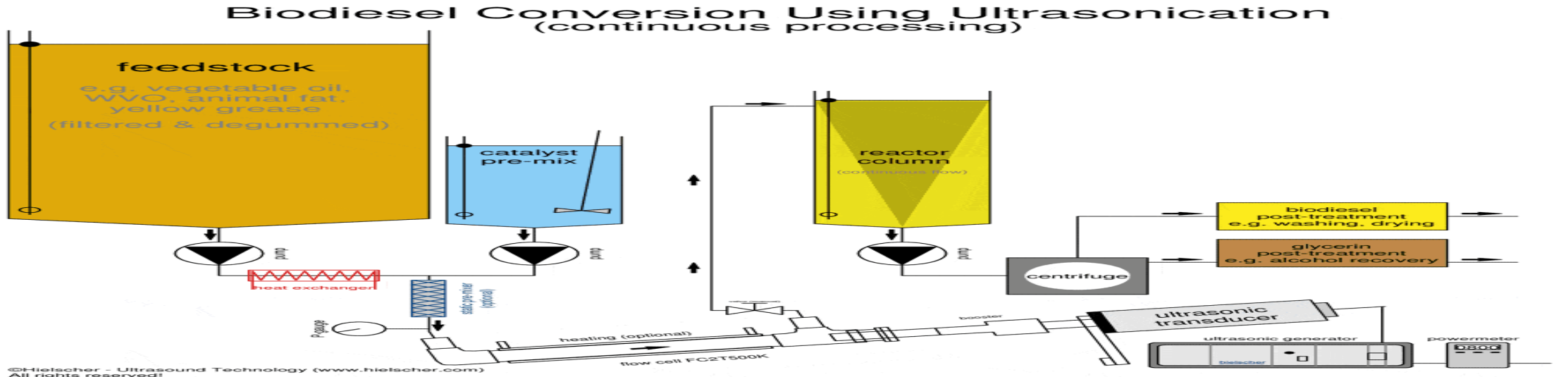
Ultrasonik Yöntemle Biyodizel Üretimi

- Her bir kabarcık sıvı sisteminde anlık olarak 1000 atm'i aşkın basınç ve birkaç bin derecelik sıcaklık meydana getiren küçük bir reaktördür.
- Kabarcığın patlamasıyla ortaya çıkan ısı, anlık oluştuğu için kabarcığın etrafını saran soğuk sıvı tarafından soğurulur.
- Oluşan sıcak noktanın ömrü çok kısa olduğu için sıvının sıcaklığında ani yükselmeler meydana gelmez.
- Sıvı içinde meydana gelen anlık noktanın sıcaklığı yaklaşık 5000°C, basıncı 1000 atmosfer civarında ve ömrü bir mikrosaniyeden daha kısadır.



Ultrasonik Yöntemle Biyodizel Üretimi

- Dönüştürücüler bir elektrik sinyali ile uyarıldığı zaman aniden şeklini değiştirebilme özelliğine sahiptir.
- Ultrasonik sinyal jeneratörleri yüksek frekanslı sinyaller (20-400 kHz) üretir ve temizleme tankı tabanına yapıştırılmış dönüştürücüler (transducers) ise üzerlerine uygulanan bu sinyallerle temizleme tankı içindeki sıvıda basıncı artırılmış ve azaltılmış ultrasonik dalgalar meydana getirir.



Ultrasonik Yöntemle Biyodizel Üretimi

- Düşük frekanslı bu ultrasonik etki ile transesterleşme reaksiyonunun başlaması için gereken aktivasyon enerjisi sağlanabilir.
- Ultrasonikasyon ile reaksiyon hızı artar ve verim yükselmiş olur.



Ultrasonik Yöntemle Biyodizel Üretimi

- Ultrasonik yöntemle gerçekleşen transesterleşme reaksiyonunun avantajları:
- Daha kısa reaksiyon süresi,
- Geleneksel metota kıyasla daha az enerji tüketimi,
- Asgari miktarda alkol: yağ mol oranı gereksinimi,
- Yöntemin basitliği, şeklinde sıralanabilir



Ultrasonik Yöntemle Biyodizel Üretimi

- Ultrasonik yöntemle biyodizel eldesinde, reaksiyon verimine etki eden unsurlar şunlardır:
- **Güç:** Ultrasonik cihazın güç değerinin biyodizel oluşumuna etkisi üzerine yapılan çalışmalarda gücün artmasıyla reaksiyon veriminin de arttığı görülmüştür



Ultrasonik Yöntemle Biyodizel Üretimi

Vuruş (Pulse)

- Ultrasonik sinyal, kesikli bir biçimde belli periyotlarla veya kesiksiz bir biçimde gönderilebilir.
- Pulse'da denilen bu etki biyodizel eldesine etki eden diğer bir faktördür.
- Yüksek pulse değerlerinde çalışıldığında yüksek dönüşümlere ulaşılmıştır.

Ultrasonik Yöntemle Biyodizel Üretimi

- Frekans: Farklı frekans değerlerinde NaOH veya KOH katalizörlüğünde, kısa zincirli alkollerle yaptıkları çalışmada yüksek frekans değerlerinde reaksiyon süresinin kısaldığını (reaksiyon hızlanır) ancak verimin biraz azaldığını belirtmişlerdir.
- 40 kHz frekansta 28 kHz'te yapılan reaksiyona göre reaksiyon süresinin daha kısaldığı; ancak 28 kHz'de daha yüksek verimlere ulaşıldığını saptamışlardır.
- Bunun sebebi yüksek frekansta sabun oluşumunun artmasıdır.
- Sabun miktarı arttıkça esterler sabun miselleri arasına sıkışır ve saflaştırma işlemi zorlaşır, dolayısıyla bu da reaksiyon verimini düşürür.

Ultrasonik Yöntemle Biyodizel Üretimi

- Uzun zincirli alkollerle farklı frekanslarda yaptıkları deneylerde ise alkol zincir uzunluğunun artmasıyla reaksiyon veriminin arttığı görülmüştür.
- Alkol zincirinin uzunluğunun artması alkolün yağda karışabilirliğini artırmış ve bu sayede reaksiyon süresi de kısalmıştır (10-20 dk); fakat bu durum esterlerin reaksiyon karışımından ayrılmasını da zora sokmuştur.
- Ultrasonik frekans değerinin artması reaksiyonu hızlandırmıştır; fakat yüksek frekans değerlerinde verim biraz düşmüştür

Ultrasonik Yöntemle Biyodizel Üretimi

- Prob Ucunun Yeri: Ultrasonik homojenizatör ile yapılan deneylerde prob ucunun reaksiyon ortamındaki pozisyonuna göre farklı reaksiyon verimleri elde edilmiştir. Prob ucu, reaksiyon ortamında üç farklı konumda tutularak reaksiyon gerçekleştirilebilir.

TEŞEKKÜRLER

