

T.C.  
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GIDA NİTELİĞİ Omayan ZEYTİNYAĞINDAN  
ELDE EDİLEN BİYODİZELİN VE  
KARIŞIMLARININ YAKIT ÖZELLİKLERİNİN  
İNCELENMESİ

Ahmet Salih PEKER  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
TARIM MAKİNALARI ANABİLİM DALI  
Konya, 2009

Danışman: Prof. Dr. Hüseyin ÖĞÜT

T.C.  
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GIDA NİTELİĞİ OLMAYAN ZEYTİNYAĞINDAN ELDE EDİLEN BİYODİZELİN  
VE KARIŞIMLARININ YAKIT ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

AHMET SALİH PEKER

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TARIM MAKİNALARI ANABİLİM DALI

Bu tez 14.08.2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Hüseyin ÖĞÜT  
(Danışman)

Doç. Dr. Hakan Okyay MENGEŞ  
(Üye)

Doç.Dr. Haydar Hacı SEFEROĞULLARI  
(Üye)

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### GIDA NİTELİĞİ OLMAYAN ZEYTİNYAĞINDAN ELDE EDİLEN BİYODİZELİN VE KARIŞIMLARININ YAKIT ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Ahmet Salih PEKER

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
Tarım Makinaları Ana Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Hüseyin ÖĞÜT

2009, 77 Sayfa

Jüri: Prof. Dr. Hüseyin ÖĞÜT

Doç. Dr. Hakan Okyay MENGEŞ

Doç. Dr. Haydar Hacı SEFEROĞULLARI

Bitkisel ve hayvansal yağlardan üretilen, yenilenebilir, çevreyi kirletmeyen biyodizel, dizel yakıtı için alternatif bir yakıt olarak öne çıkmaktadır. Restaurant ve evsel atık yağları, yağ asidi esterlerine dönüştürülmek suretiyle dizel motorlarında kullanımı, hem insan sağlığı hem de çevresel açıdan önemli bir avantaj sağlamaktadır.

Bu çalışmada, gıda niteliği olmayan atık zeytinyağından biyodizel üretilmiş ve farklı oranlarda biyodizel/dizel karışımlarının analizleri yapılmıştır

Elde edilen biyodizelin ester muhtevası % 97,6 m/m ,yoğunluğu 878,6 kg/m<sup>3</sup>, kinematik viskozitesi 4,82 mm<sup>2</sup>/s, parlama noktası 122 °C ve su muhtevası 156 mg/kg olarak bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Zeytin, biyodizel, gıda niteliği olmayan zeytinyağı

## ABSTRACT

Master Thesis

INVESTIGATION OF FUEL PROPERTIES OF BIODISEL WHICH PRODUCED FROM  
OLIVE OIL WHICH ISN'T NUTRIENT AND DIFFERENT BLENDING RATES

Ahmet Salih PEKER

Selçuk University  
Graduate School of Natural And Applied Sciences  
Department of Agricultural Machinery

Supervisor : Prof. Dr. Hüseyin ÖĞÜT

2009, 78 Page

Jury: Prof. Dr. Hüseyin ÖĞÜT  
Assoc. Prof. Dr. Hakan Okyay MENGEŞ  
Assoc. Prof. Dr. Haydar Hacı SEFEROĞULLARI

Vegetable and animal oils are produced from renewable, biodiesel does not pollute the environment, as a fuel alternative for diesel fuel is outshine. Restaurant and municipal waste oils, fatty acid ester to be converted to diesel fuel use of diesel engines, both in terms of human health and the environment is an important advantage provide.

In this study, biodiesel from waste olive oil which is the non-food quality was produced and the changes of biodiesel/diesel was observed by analysing.

This biodiesel's ester content 97.6 %(m/m), density 878,6 kg/m<sup>3</sup>, kinematics viscosity 4.82 mm<sup>2</sup>/s, flash point 122°C and a water content 156 mg/kg it has been found.

Key words: Olive, biodiesel, non-food olive oil

## ÖNSÖZ

Bu tez çalışması Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tarım Makinaları Anabilim dalı Yüksek Lisans programında hazırlanmıştır.

Çalışmada bitkisel yağlardan olan ve gıda niteliği taşımayan zeytinyağını ve bu yağı transesterifikasyon işlemine tabi tutarak elde edilecek alternatif yakıt biyodizelin ve karışımlarının fiziksel, kimyasal ve yakıt özellikleri incelenmiştir.

Tez konumun belirlenmesinden başlayarak, her aşamada karşılaştığım bütün sorunların çözümünde bana yol gösteren, daima bilgisinden ve tecrübelerinden faydalandığım saygıdeğer danışman hocam sayın Prof. Dr. Hüseyin ÖĞÜT' e saygı ve şükranlarımı sunarım. Çalışmalarımın her aşamasında bana yardımcı olan Arş.Gör. Tanzer ERYILMAZ' a ve Yrd.Doç. Dr. Hidayet OĞUZ' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Öğrenim hayatım boyunca benden manevi desteklerini esirgemeyen, başarımlarım için bütün maddi, manevi imkânlarını seferber eden aileme ve eşime sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

2009, KONYA

Ahmet Salih PEKER

## İÇİNDEKİLER

|  |    |
|--|----|
| 1. GİRİŞ.....  | 1  |
| 1.1. Biyodizelin Dünya ve Türkiye’deki Gelişimi .....                  | 3  |
| 1.2. Biyodizelin Üstünlükleri ve Sakıncaları .....                     | 5  |
| 1.3. Bitkisel Yağlar.....  | 6  |
| 1.3.1. Yağların Sınıflandırılması .....                                | 7  |
| 1.3.2. Yağ Asitleri .....  | 8  |
| 1.3.2.1. Doymuş yağ asitleri.....                                      | 9  |
| 1.3.2.2. Doymamış yağ asitleri.....                                    | 10 |
| 1.3.2.3. Diğer yağ asitleri .....                                      | 11 |
| 1.4. Bitkisel Yağların Yakıt Özelliklerini İyileştirme Yöntemleri..... | 11 |
| 1.4.1. Hidroliz.....   | 12 |
| 1.4.2. Esterleştirme .....   | 12 |
| 1.4.3. Sabunlaşma.....   | 12 |
| 1.4.4. Hidrojenasyon.....  | 12 |
| 1.4.5. Dehidrasyon .....   | 13 |
| 1.4.6. Piroliz .....   | 13 |
| 1.4.7. Polimerizasyon .....  | 13 |
| 1.4.8. Transesterifikasyon.....  | 14 |
| 1.5. Biyodizelin Fiziksel, Kimyasal ve Yakıt Özellikleri .....         | 16 |
| 1.5.1. Ester Muhtevası.....  | 17 |
| 1.5.2. Yoğunluk.....   | 17 |
| 1.5.3. Kinematik Viskozite.....  | 18 |
| 1.5.4. Parlama Noktası .....   | 18 |
| 1.5.5. Su Muhtevası.....   | 19 |
| 1.5.6. Bakır Çubuk Korozyonu .....                                     | 19 |
| 1.5.7. Asit Sayısı .....   | 19 |
| 1.5.8. İyot Sayısı.....  | 20 |
| 1.5.9. Kalori Değeri.....  | 20 |
| 1.5.10. Biyodizelin Soğuk Akış Özellikleri .....                       | 21 |
| 1.5.10.1. Bulutlanma noktası ( BN) .....                               | 21 |
| 1.5.10.2. Akma noktası (AN).....                                       | 22 |
| 1.5.10.3. Soğuk Filtre Tıkanma Noktası (SFTN).....                     | 22 |
| 1.6. Biyodizel Standartları.....                                       | 23 |
| 1.7. Zeytin (Olea europaea L.) .....                                   | 25 |
| 1.8. Zeytinyağı ve Özellikleri.....                                    | 29 |
| 1.8.1. Zeytinyağı Kimyasal Özellikleri .....                           | 29 |
| 1.8.2. Zeytinyağının Bileşenleri .....                                 | 30 |
| 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI .....  | 34 |
| 3. MATERYAL ve METOT .....   | 38 |
| 3.1. Materyal .....  | 38 |
| 3.1.1. Araştırmada Kullanılan Alet ve Cihazlar .....                   | 40 |
| 3.1.1.1. Otomatik yoğunluk ölçme cihazı .....                          | 40 |
| 3.1.1.2. Kinematik viskozimetre .....                                  | 41 |
| 3.1.1.3. Parlama noktası tayin cihazı.....                             | 42 |
| 3.1.1.4. Su muhtevası tayin (karl-fischer titrasyon) cihazı.....       | 43 |

|   |    |
|---|----|
| 3.1.1.5. Bakır şerit korozyonu test cihazı .....  | 44 |
| 3.1.1.6. Asit ve iyot değeri tayin cihazı (potansiyometrik titratör) .....  | 45 |
| 3.1.1.7. Otomatik soğuk filtre tıkanma noktası (SFTN) tayin cihazı .....  | 46 |
| 3.1.1.8. Bulutlanma ve akma noktası test cihazı .....   | 47 |
| 3.1.1.9. Kalorimetre cihazı .....   | 48 |
| 3.1.1.10. Otomatik renk ölçüm cihazı .....  | 49 |
| 3.1.1.11. Homejenizatör ve Laboratuvar tipi karıştırıcı .....   | 50 |
| 3.1.1.12. pH metre .....  | 51 |
| 3.1.1.13. Hassas terazi .....   | 51 |
| 3.1.1.14. Kronometre.....   | 51 |
| 3.1.1.15. Termometre .....  | 52 |
| 3.1.2. Araştırmada kullanılan kimyasal maddeler.....  | 52 |
| 3.1.2.1. Metil alkol ve katalizör .....   | 52 |
| 3.2. Metot .....  | 53 |
| 3.2.1. Gıda Niteliği Olmayan Zeytinden Yağ Elde Edilmesi.....   | 53 |
| 3.2.2. Gıda Niteliği Olmayan Zeytinyağı Metil Esterinin Üretilmesi.....   | 54 |
| 3.2.3. Gıda Niteliği Olmayan Zeytinyağı Metil Esterinin B2, B5, B20 ve B50<br>Yakıt Karışımlarının Hazırlanması .....   | 56 |
| 3.2.4. Gıda Niteliği Olmayan Zeytinyağı, B2, B5, B20, B50, B100 ve Motorinin<br>Kalite Kontrol Testleri .....   | 57 |
| 3.2.4.1. Gıda niteliği olmayan zeytinyağı metil esterinin ester muhtevasının<br>tespiti .....   | 57 |
| 3.2.4.2. Gıda niteliği olmayan zeytinyağı, B2, B5, B20, B50, B100 ve<br>motorinin yoğunluklarının tespiti.....  | 58 |
| 3.2.4.3. Gıda niteliği olmayan zeytinyağı, B2, B5, B20, B50, B100 ve<br>motorinin kinematik viskozitelerinin incelenmesi.....                                 | 58 |
| 3.2.4.4. Gıda niteliği olmayan zeytinyağı, B2, B5, B20, B50, B100 ve<br>motorinin parlama noktalarının belirlenmesi.....                                      | 59 |
| 3.2.4.5. Gıda niteliği olmayan zeytinyağı, B2, B5, B20, B50, B100 ve<br>motorinin su muhtevalarının belirlenmesi .....  | 59 |
| 3.2.4.6. Gıda niteliği olmayan zeytinyağı, B2, B5, B20, B50, B100 ve<br>motorinin bakır şerit korozyon testi .....  | 60 |
| 3.2.4.7. Gıda niteliği olmayan zeytinyağının ve B100'ün asit sayısı tayini..  | 61 |
| 3.2.4.8. Gıda niteliği olmayan zeytinyağının ve B100'ün iyot sayısı tayini.   | 62 |
| 3.2.4.9. Gıda niteliği olmayan zeytinyağı, B2, B5, B20, B50, B100 ve<br>motorinin bulutlanma, akma ve soğuk filtre tıkanma noktalarının<br>belirlenmesi ..... | 63 |
| 3.2.4.10. Gıda niteliği olmayan zeytinyağı, B2, B5, B20, B50, B100 ve<br>motorinin kalori değerlerinin belirlenmesi.....                                      | 64 |
| 3.2.4.11. Gıda niteliği olmayan zeytinyağı, B2, B5, B20, B50, B100 ve<br>motorinin ASTM renk tayini değerlerinin belirlenmesi.....                            | 64 |
| 4. SONUÇ ve TARTIŞMA .....  | 65 |
| 5. KAYNAKLAR .....  | 73 |

## ÇİZELGELER

|  |    |
|--|----|
| Çizelge 1. 1. Doğada Bulunan Başlıca Doymuş Yağ Asitleri.....  | 9  |
| Çizelge 1. 2. Doğada Bulunan Başlıca Bir Çift Bağlı (Monoenik) Yağ Asitleri .....  | 10 |
| Çizelge 1. 3. Doğada Bulunan Başlıca Oksi Yağ Asitleri .....   | 11 |
| Çizelge 1. 4. Ester Değişimi Reaksiyonunda Kullanılan Bazı Yağların Yakıt Özellikleri .....  | 17 |
| Çizelge 1. 5. Yağın Yapısına Bağlı Olarak Bulutlanma Noktasını Değişimi .....  | 21 |
| Çizelge 1. 6. TS EN 14214 sayılı Otomotiv Yakıtları - Yağ Asidi Metil Esterleri (YAME-Biyodizel) .....   | 24 |
| Çizelge 1. 7. Zeytinyağının Kimyasal Sınıflandırılması.....  | 30 |
| Çizelge 1. 8. TS 341'e göre Zeytinyağının Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri .....   | 31 |
| Çizelge 1. 9. Zeytinyağının Kimyasal Bileşenleri .....   | 32 |
| Çizelge 3. 1. Gıda Niteliği Olmayan Zeytinyağı Biyodizelinin Karışım Oranları.....   | 57 |
| Çizelge 3. 2. TS 2741 EN ISO 2160 Referans Korozyon Şeritlerinin Derecelendirilmesi .....  | 61 |
| Çizelge 4. 1. Gıda Niteliği Olmayan Zeytinyağından Elde Edilen Biyodizelin Yakıt Özelliklerinin TS EN 14214 e göre Karşılaştırılması.....                  | 65 |
| Çizelge 4. 2. Gıda Niteliği Olmayan Zeytinyağından Elde Edilen Biyodizel Karışımlarının Yakıt Özelliklerinin TS 3082 EN 590 e göre Karşılaştırılması ..... | 66 |
| Çizelge 4. 3. Gıda Niteliği Olmayan Zeytin Yağı ve Yakıtların Yoğunlukları .....   | 66 |
| Çizelge 4. 4. Gıda Niteliği Olmayan Zeytin Yağı ve Yakıtların Kinematik Viskoziteler .....   | 67 |
| Çizelge 4. 5. Gıda Niteliği Olmayan Zeytin Yağı ve Yakıtların Parlama Noktaları .  | 67 |
| Çizelge 4. 6. Gıda Niteliği Olmayan Zeytin Yağı ve Yakıtlara Ait Su Muhtevaları .  | 68 |
| Çizelge 4. 7. Gıda Niteliği Olmayan Zeytin Yağı ve Yakıtların Bakır Şerit Korozyonu .....  | 68 |
| Çizelge 4. 8. Gıda Niteliği Olmayan Zeytin Yağı ve Metil Esterinin Asit Sayıları...  | 69 |
| Çizelge 4. 9. Gıda Niteliği Olmayan Zeytin Yağı ve Metil Esterinin İyot Sayıları...  | 69 |
| Çizelge 4. 10. Gıda Niteliği Olmayan Zeytinyağı ve Yakıtların Kalori Değerleri ....  | 70 |
| Çizelge 4. 11. Gıda Niteliği Olmayan Zeytinyağı ve Yakıtların ASTM Renk Değerleri.....   | 70 |
| Çizelge 4. 12. Gıda Niteliği Olmayan Zeytinyağı Biyodizeli ve Karışımlarının Bulutlanma, Akma ve Soğuk Filtre Tıkanma Noktası .....                        | 71 |



## ŞEKİLLER

|   |    |
|---|----|
| Şekil 1. 1. Bir bitkisel yağın metil esterine dönüşümü reaksiyonunda 5 dakika reaksiyon süresi sonunda kaydedilen <sup>1</sup> H NMR spektrumu..... | 15 |
| Şekil 1. 2. Zeytin (a) Çiçek ve (b) Meyve Genel Görünümü.....   | 25 |
| Şekil 1. 3. Türkiye de Önemli Zeytinci İllerin Ağaç Sayıları .....  | 26 |
| Şekil 1. 4. Dünyada Zeytinin Yetiştigi Bölgeler .....   | 27 |
| Şekil 3. 1. Otomatik yoğunluk ölçme cihazı .....  | 40 |
| Şekil 3. 2. Kinematik viskozite cihazı.....   | 41 |
| Şekil 3. 3. Parlama noktası tayin cihazı .....  | 42 |
| Şekil 3. 4. Su muhtevası tayin cihazı .....   | 43 |
| Şekil 3. 5. Bakır şerit korozyonu test cihazı.....  | 44 |
| Şekil 3. 6. Asit ve iyot değeri tayin cihazı (potansiyometrik titratör).....  | 45 |
| Şekil 3. 7. Otomatik soğuk filtre tıkanma noktası (SFTN) tayin cihazı.....  | 46 |
| Şekil 3. 8. Bulutlanma ve akma noktası test cihazı.....   | 47 |
| Şekil 3. 9. Kalorimetre cihazı.....   | 48 |
| Şekil 3. 10. Otomatik renk ölçüm cihazı.....  | 49 |
| Şekil 3. 11. Homejenizatör ve Laboratuvar tipi karıştırıcı.....   | 50 |
| Şekil 3. 12. pH metre.....  | 51 |
| Şekil 3. 13. Biyodizel üretiminde kullanılan alkol ve katalizör.....  | 52 |
| Şekil 3. 14. Gıda niteliği olmayan zeytinyağından biyodizel üretimi.....  | 55 |
| Şekil 3. 15. (a); Yıkama işleminin sonucunda su ve biyodizelin ayrışması, (b); Kurutma işleminden sonra biyodizel .....                             | 55 |
| Şekil 3. 16. Gıda Niteliği Olmayan Zeytinyağı Biyodizeli, B2, B5, B20, B50, B100 ve Motorin Yakıtı .....  | 56 |
| Şekil 3. 17. Referans Korozyon Şeritleri .....  | 60 |

## 1. GİRİŞ

Dünyada enerji ihtiyacı büyük oranda fosil kaynaklı yakıtlarla karşılanmaktadır. Bununla birlikte, bilinen petrol rezervlerinin belirli bölgelerde toplanmış olması ve bu bölgelerdeki siyasi ve ekonomik istikrarsızlıklar, bu rezervlerin hızla azalması, petrol ürünlerinin temininde zorluklar ve petrol fiyatlarının devamlı değişkenliği, ayrıca yanma sonucu ortaya çıkan başta CO<sub>2</sub> gibi gazların küresel ısınmaya, SO<sub>x</sub> ve NO<sub>x</sub> gibi zararlı emisyonların asit yağmurlarına ve hava kirliliğine sebep olmaları gibi olumsuzluklar yenilenebilir alternatif enerji kaynakları ve yakıtları üzerine araştırmaları teşvik etmektedir (Tillem 2005).

Artan enerji ihtiyacını karşılayabilme potansiyeline sahip olmayan birincil enerji kaynaklarına ek olarak yeni enerji teknolojilerinin geliştirilmesinin gerekliliği açıkça görülmektedir. Ülkeler, var olan kaynakların uygun şekilde kullanımının yollarını ararken, aynı zamanda doğal kaynaklarına, iklim şartlarına ve gelişmişlik düzeylerine bağlı olarak yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarına dayalı araştırma ve uygulama çalışmalarını hızlandırmışlardır. Kaynakların rezerv miktarları ve kullanılabilme süreleri incelendiğinde, Dünya Enerji Konseyi Milli Komitesi'nin 2000-2001 tarihli Enerji Raporunda, petrol rezervlerinin 41 yıl, kömür rezervlerinin 218 yıl, doğalgaz rezervlerinin ise 62 yıl olduğu bildirilmektedir (Ölçüm 2006).

2002 yılında Dünya'da kişi başına düşen ticari enerji ve elektrik enerjisi tüketim miktarı 2343 kWh iken, Türkiye için bu değer 1817 kWh'dir. Bu yılda Türkiye'nin enerji tüketimindeki en yüksek pay petrole aittir. Tüketimdeki en büyük payı ise % 42 değeri ile sanayi sektörü almaktadır. Konut ve hizmet sektöründe %31, ulaşımda %19, tarımda %4 oranında enerji tüketilmektedir (Karaosmanoğlu 2002).

Ülkemizde 2003 yılında yapılan teorik hesaplamada 940,3 milyon ton petrol rezervi olasılığı bulunmasına karşın, üretilebilir petrol miktarı 162,4 milyon tondur. Bu rezervin bugüne kadar 119,6 milyon tonu üretilmiş olup, rezervuarda kalan 42,8 milyon tonluk petrolünde 2003 yılı üretim miktarı baz alındığında 18 yıllık bir üretimle tüketilmesi söz konusudur (Yavuz 2007).

Türkiye'nin birincil enerji kaynakları açısından büyük oranda bir dış bağımlılığa sahip bulunduğu göz önüne alındığında, hem sanayi üretiminin önemli girdilerinden birisi olan, hem ulaştırma maliyetlerinde büyük yer tutan, hem de ticarethanelerden konutlara kadar pek çok yerde halkın doğrudan kullanıldığı ve maliyetini karşıladığı enerjinin verimli kullanılması daha da önemli hale gelmektedir (Alptekin ve Çanakçı 2006).

Dünyada içten yanmalı motorların gelişimini başlıca iki husus yönlendirmektedir. Bunlardan ilkinin ozon tabakası üzerine etki eden nitrojen oksit emisyonlarının salınımı sonucu artan küresel ısınma oluşturmaktadır. İkincisini ise insan sağlığında toksik etkisi gösteren partikül emisyonlar oluşturmaktadır. En son 1997'de küresel ısınmada sera etkisi gösteren karbon dioksit (CO<sub>2</sub>) emisyonunun azaltılması için 30 endüstriyel devlet tarafından Japonya'nın Kyoto şehrinde, Kyoto Protokolü imzalanmıştır. 2004 yılında Rusya da bu protokolü imzalamış, ancak ABD ve Avustralya gibi gelişmiş ülkeler ise imzalamamıştır. Türkiye ise şubat 2009 yılında alınan meclis kararı ile 2013 yılına kadar karbon salınımında azaltıma gitmemek kaydı ile Kyoto Protokolünü imzalamıştır. Kyoto protokolü ile 2012 yılına kadar sera etkisi gösteren emisyonlarda ciddi bir azalma hedeflenmektedir. Ayrıca, AB komisyonu da 2010 yılına kadar yenilenebilir enerji pazar payını %12'ye çıkarmayı önermektedir. AB komisyonu şu an için %2 oranına sahip (biyodizel + standart dizel yakıtı) karışımlarının kullanılmasını önerirken, bu oranın 31 Aralık 2010'a kadar %5,75'lere, 2012 itibarı ile %18 karışım oranlarına çekilmesini istemektedir. AB bu önerisi ile 2030 yılına kadar dünya ulaşım sektöründe kullanılacak yakıtın %4'ünün biyoyakıt kaynaklarından sağlanmasını planlanmaktadır. AB komisyonu ilk adım olarak 8 Mayıs 2003'de, ulaşım sektöründe kullanılmak üzere biyoyakıt üretimini teşvik eden 2003/30/EC sayılı direktifi yayımlamıştır. Bu direktifler doğrultusunda Avrupa'da biyodizel üretimi 2005 yılı itibarı ile 3,2 milyon tona ulaşmıştır (Özsezen 2007).

### 1.1. Biyodizelin Dünya ve Türkiye'deki Gelişimi

Biyodizelin tarihi 1892' de Diesel motorun keşfiyle başlar. Buharla işleyen motorların tekeline son vermek üzere termal mühendis Rudolph Diesel tarafından Diesel motoru geliştirilmiş ve 1898'te Paris Dünya Fuarı'nda yer fıstığı yağını yakıt olarak kullanan motorunu sergilemiştir. Rudolph Diesel 1911'de bitkisel yağların motor yakıtı olarak kullanımının ülkelerin tarımının gelişiminin ciddi bir katkısı olacağını ve 1912'de bitkisel yağların motorlarda kullanımı günümüzde önemsiz görülebileceğini, ancak bitkisel yağların zamanla petrol ve kömür katranı kadar önem kazanacağını ifade etmiştir (Alprigay 2006).

Petrol kökenli yakıtların uzun yıllar boyunca ucuz ve bol miktarda bulunabilir olması, motorun bu yakıt ile uyum sağlayacak biçimde geliştirilmesine neden olmuştur. Biyodizel olarak ise, ilk önce Güney Afrika'da II. Dünya Savaşı'ndan önce büyük ve güçlü motorlarda kullanılmış ve daha sonra çevresel, stratejik ve ekonomik sebeplerden dolayı tüm dünyaya yayılmıştır. Günümüzde 2002 yılı verilerine göre Avrupa Birliği'nin biyodizel üretimi kapasitesi 2 milyon tona ulaşmıştır (Öğüt ve ark. 2005).

The American Society for Testing and Materials (ASTM) biodizeli, bitkisel veya hayvansal yağlardan türetilen yağ asidi zincirinin mono alkil esteri olarak tanımlamaktadır. Baştaki "Bio" kelimesi yakıtın yenilenebilir ve biyolojik olduğu, "Diesel" kelimesi ise dizel motorlarında kullanımını ifade etmektedir (Çanakçı 2004).

Dünyada 28 ülkede biyodizel üretimi ve bu yakıtların dizel motorlarında kullanımı ile ilgili çalışmalar yoğun olarak sürmektedir. Fransa ve Almanya, bu ülkeler arasında Avrupa'daki en büyük üreticilerdir. 2000 yılında Fransa'da 250 bin ton, Almanya'da 230 bin tonun üzerinde biyodizel üretimi gerçekleştirilmiştir (Çildir ve Çanakçı 2006).

Türkiye biyodizel ile ilgili ilk çalışmasını AB'den önce 1934 yılında "Bitkisel Yağların Tarım Traktörlerinde Kullanımı" adı altında Atatürk Orman Çiftliğinde yapılmıştır. Ülkemizde biyodizel üretimi için herhangi bir engel yoktur. Fakat satılması için, Enerji Piyasası Düzenleme Kurulu 05.01.2006 tarih ve 630/26 sayılı kararı ile biyodizel üreticilerine "işleme lisansı" alma zorunluluğu getirmiştir. Lisans koşulu ile birlikte, biyodizel üreticisi üretmiş olduğu yakıtı doğrudan satması yasaklanmıştır. Üretici firma ürettiği biyodizeli lisans sahibi firmalara teslim etmesi gerekmektedir (Afacan 2005).

Avrupa Birliğinin 2003/30/EC Direktifi ile 2005 yılı sonunda piyasaya arz edilen fosil yakıtlarına %2 oranında biyoyakıt konulması zorunluluğunu getirmiştir. Bu oranın; 2006 yılında %2,75, 2007 yılında %3,50, 2008 yılında % 4,25, 2009 yılında %5, 2010 yılında %5,75 olması hedeflenmektedir. Bu yüzden, 2005 yılı verilerine göre yılda 12 milyon ton motorin kullanan Türkiye'nin 240 bin ton, 2006 yılı verilerine göre ise 330 bin ton biyodizeli ulaşımda kullanması gerekmektedir. 2010 yılına kadar ulaşımda kullanılan motorin miktarı değişmez ise 2010 yılında kullanılması gerekli biyodizel miktarı 690 bin ton olacaktır. (Çanakcı 2004).

Biyodizelin, dizel yakıtına alternatif olmasının en büyük etkeni ise atık bitkisel yağlardan üretilebiliyor olmasıdır. Ülkemizde her yıl yaklaşık 1,5 milyon ton bitkisel yağ tüketilmektedir. Özellikle kızartma işlemlerinden sonra 300–350 bin ton civarında kızartmalık atık bitkisel yağ olduğu tahmin edilmektedir (Altınsoy 2007).

INE (Spanish National Institute of Statistic)'in 2001 raporuna göre, İspanya'da her yıl yaklaşık 74 bin ton atık zeytinyağı toplanmakta, bu değerden çok daha fazlası da kanalizasyon şebekesine atık olarak dökülmektedir. Yine aynı rapora göre 2001 yılında İspanya'daki 2 Numaralı dizel yakıt tüketimi yaklaşık 24 milyon ton'dur. Japonya'da yapılan bir çalışmada, Japonya'nın yıllık 400 ile 600 bin ton arasında atık mutfak yağına sahip olduğu belirtilmiştir. Bu miktarın yaklaşık 250 - 260 bin tonu endüstri vb. gibi kısımlarda, 150 - 180 bin tonu hayvan yemlerine katkı olarak, 50 - 60 bin tonu yağ asitlerine dönüştürülerek kullanılmıştır. Bu atık yakıt kaynağının harekete geçirilmesi hem alternatif yakıt kaynakları açısından hem de çevresel açıdan önemli bir avantajdır. Bu nedenle, atık bitkisel yağlardan üretilen

biyodizelin, Avrupa ve Amerika'daki yakıt istasyonlarında dizel motorları için alternatif yakıt olarak satılması ticari hayata katkı sağlanmıştır. Şimdiye kadar Türkiye'de ise atık yağların sadece küçük bir yüzdesi toplanarak sabun üretiminde kullanılmıştır (Özsezen 2007).

## 1.2. Biyodizelin Üstünlükleri ve Sakıncaları

Biyodizelin, motorine göre üstünlükleri (Aras 2008);

- Yenilenebilir karakterlidir, yerel imkânlarla üretilebilir.
- Dünyanın sadece bazı yerlerindeki kaynaklara bağlı olmadığı ve gerekli ağaçlar ve bitkiler tekrar yetiştirilebildiği için ekonomik ve ulusal çıkarlara çok uygundur.
  - Biyolojik olarak ayrışabilir ve zehirli değildir.
  - Motorinle karşılaştırıldığında CO<sub>2</sub> atmosferde birikime ve bunun sonucunda da sera etkisine neden olmaz. Çünkü biyodizelin yanması sonucu oluşan CO<sub>2</sub> biyodizelin elde edildiği bitkiler tarafından kullanılır.
    - Parlama noktası motorine göre daha yüksektir. Bu özellik biyodizeli taşıma ve kullanımda güvenli yapar.
    - Biyodizel, motorine göre daha iyi bir yağlayıcı olduğundan motor ömrünü uzatır.
    - Atık bitkisel ve hayvansal yağlardan üretilebilir
    - Anti-toksin etkilidir, kanserojen madde ve kükürt içermez.
    - Yağlayıcılık özelliği performansı mükemmeldir.
    - Biyodizelin setan sayısı dizelin setan sayısından daha yüksek olduğu için motor daha az vuruntulu ve daha az hararetle çalışır.

Biyodizelin, motorine göre sakıncaları ise;

- Isıl değeri motorine göre biraz düşüktür. Bu durum motordaki yanma sonucunda bir miktar güç düşmesine yol açar.

- Soğuk hava şartlarından motorine göre daha çabuk etkilenir. Bu durum biyodizelin soğuk iklim bölgelerinde kullanımını sınırlandırıcı bir faktördür.
- Azot oksit (NO<sub>x</sub>) emisyonları motorine göre daha yüksektir.
- Saf (B100) kullanım durumunda motor malzemelerinde özellikle yakıt donanımındaki hortum, bağlantı elemanı ve contaların uygun malzeme ile değiştirilmesi gerekir.
- İyot sayısı yüksektir, bu da motorda tahribat yapar.

### 1.3. Bitkisel Yağlar

Yağlar, bitkisel ve hayvansal kaynaklardan değişik yöntemler kullanılarak elde edilmektedir. Bitkisel yağların yağ asidi kompozisyonu bitkinin genetik çeşitliliği, yetiştirildiği mevsim, iklim şartları, toprak tipi gibi koşullara bağlı olarak değişmektedir.

Bitkisel yağlar, bazı tarım ürünlerinin meyve, çekirdek ve tohumlarının işlenmesi neticesinde elde edilmektedir. Bunlar petrol esaslı yağlardan farklı kimyasal yapıya sahiptirler. Dizel yakıtı büyük oranlarda parafinler ve aromatiklerden oluşmasına karşılık, bitkisel yağlar yağ asitlerinin gliserinle yapmış olduğu esterlerdir. Bu esterlere gliserid adı verilir. Gliserin molekülünü oluşturan 3 alkol grubu yağ asitlerinin esterleşmesi ile trigliserid adını alır. Trigliseriddeki doymamış yağ asitlerinin cinsi ve miktarı, bitkisel yağın özelliklerini oluşturmaktadır (Erdoğan ve Mohammed 1997).

Yağ asitleri yapısının, yağın fiziksel özelliklerine çok büyük etkisi vardır. Katı ve sıvı yağların yağ asidi kompozisyonu oda sıcaklığında fiziksel olarak farklılık göstermelerine neden olmaktadır. Çift bağ içermeyen yağ asitleri doymuş yağ asitleridir ve genellikle katıdır. Çift bağ içeren yağ asitleri ise doymamış olarak adlandırılırlar ve genellikle sıvıdırlar.

### 1.3.1. Yağların Sınıflandırılması

Yağlar esas itibariyle iki sınıf altında toplanmaktadır. Bunlar;

1. **Hayvansal kökenli yağlar**; büyükbaş ve küçükbaş hayvanlar ve bunların sütleri ile çeşitli balıklardan elde edilen yağlardır.

2. **Bitkisel kökenli yağlar**; bitkilerin tohumları ve meyvelerinden elde edilen yağlardır. Bitkisel yağlar katı ve sıvı yağlar olarak iki gruba ayrılmaktadır. Katı bitkisel yağlar, genellikle tropik bölgelerde yetişen, kakao, hindistan cevizi ve palm bitkilerinin meyvelerinden elde edilen bitkisel yağlardır. Bu bitkisel yağlar oda sıcaklığında katı halde bulunan, bileşimlerinde yüksek miktarda doymuş yağ asitleri ihtiva eden yağlardır.

Bitkisel sıvı yağların hidrojene edilmesi ile elde edilen yağlar ile içinde emülsiyon halinde su veya süt bulunan margarin yağlar da bu grup içinde yer almaktadır.

Sıvı bitkisel yağlar ise kuruma özelliğine göre 3 tiptedir.

1. **Sikatif yağlar**; grubundaki bu yağlar hava ile temasında oksijen alarak kurumakta ve esnek bir film (zar) meydana getirmektedir. Keten ve haşhaş bu grup yağ elde edilen bitkilerin başlıcalarıdır. Daha çok boya, vernik, mürekkep ve yumuşak sabun üretiminde kullanılmaktadır. Bunlardan keten yağı Türkiye’de bezir yağı adıyla ticari işlem görmektedir.

2. **Yarı sikatif yağlar**; gerek hava temasında, gerekse ısıtma işleminde desidasyona uğramayan ve dolayısıyla kurumayan yağlardır. Sikatif olmayan yağların başlıcaları zeytinyağı, bademyağı, yer fıstığı yağı olup bunlardan zeytinyağı dünya ticaretinde önemli yer tutmaktadır.

Bitkisel yağlar elde edildikleri bitki ve üretim özelliklerine göre sınıflandırılarak da incelenebilir.

Zeytinyağı; natürel, rafine ve yemeklik olmak üzere 3 ana grupta piyasada yer almaktadır.

Natürel zeytinyağı olgun zeytin tanelerinde yalnız fiziki işlemlerle çıkarılan ve hiçbir kimyasal işlem görmeyen yağlardır.



Rafine zeytinyağları, serbest yağ asitleri ve duyuşal özellikleri nedeniyle doğal halinde gıda olarak tüketilmeyen natürel zeytinyağlarının, doğal trigliserid yapısında değişikliğe yol açmayan metotlarla rafine edilmeleri sonucunda elde edilen, berrak tortusuz ve serbest yağ asitleri %0.3ü geçmeyen zeytinyağlarıdır.

Yemeklik tip (rafine + natürel ) zeytinyağları, içerdiği serbest yağ asitleri miktarına göre üç türe ayrılmaktadır. Riviera tipinde serbest yağ asitleri % 1'i, A tipinde % 1.52'u ve B tipinde %2,5 'i geçmemektedir.

3. *Prina Yağı*; zeytin küşpesinin (prina) işlenmesiyle elde edilen ve genellikle yüksek oranda asit ihtiva eden zeytinyağıdır. Türkiye'de yemeklik olarak tüketilmesi yasaklanmış olup tamamen sanayide kullanılmaktadır (Anonim 2009a) .

### 1.3.2. Yağ Asitleri

Yağ asitleri, genellikle çift sayıda karbon atomu veya başka bir deyişle tek karboksil grubu içeren organik asitlerdir. Günümüzde yapıları açıklığa kavuşturulmuş yağ asitlerinin sayısı 200 civarında olup, en az iki ve en çok yirmi altı karbon atomu içerirler. Daha uzun zincirli yağ asitleri ise genellikle mumların yapısında yer almaları nedeniyle mum asitleri olarak adlandırılırlar. Yağ asitleri, zinciri oluşturan karbon atomları arasındaki bağ sayısı ile, iki karbon atomu arasındaki bağ sayısının birden fazla olması halinde, bu bağların yer ve adedine bağlı olarak, değişik düzeylerde doymamışlık gösterirler. Doymamış yağ asitleri, aynı zincir uzunluğundaki doymuş yağ asitlerine kıyasla, fiziksel ve kimyasal özellikler yönünden büyük farklılıklar ortaya koyarlar (Danışman 2008).

Yağ asitlerinin bileşen olarak yer aldığı canlı yapısındaki tüm yağ ve yağ benzeri maddeler, genellikle zincir yapısı dallanma göstermeyen doymuş ve doymamış yağ asitlerini ester formunda içerirler.

### 1.3.2.1. Doymuş yağ asitleri

Kapalı formülleri  $C_nH_{2n}O_2$  şeklinde gösterilen bu yağ asitlerinin en küçük molekülü üyesinin iki karbonlu asetik asit olacağı düşünülse de, doğada trigliseritlerin yapısında bu bileşiğe rastlanılmamıştır. Doymuş yağ asitlerinin en küçük molekülü üyesinin bütirik asit olduğu görülmüştür. Doğada günümüze kadar saptanan doymuş yağ asitlerinin sistematik ve yaygın isimleri ile buldukları yerler Çizelge 1.1’de verilmiştir (Nas ve ark. 1992).

Çizelge 1. 1. Doğada Bulunan Başlıca Doymuş Yağ Asitleri (Nas ve ark. 1992)

| Yaygın Adı           | Sistematik Adı     | Kapalı Formülü    | Doğada Bulunduğu Yerler                  |
|----------------------|--------------------|-------------------|--|
| <b>Bütirik asit</b>  | Tetranoik asit     | $C_4H_8O_2$       | %2,5-4,5 inek sütünde                    |
| <b>Kaproik asit</b>  | Heksanoik asit     | $C_6H_{12}O_2$    | %1-2 inek sütü, eser palm çekirdeği yağı |
| <b>Kaprilik asit</b> | Oktanoik asit      | $C_8H_{16}O_2$    | %1-2 inek sütü, %6-8 koko yağı           |
| <b>Kaprik asit</b>   | Dekanoik asit      | $C_{10}H_{20}O_2$ | Memeli süt yağı ve palm yağı             |
| <b>Laurik asit</b>   | Dodekanoik asit    | $C_{12}H_{24}O_2$ | Defne yağı, süt yağı ve palm yağı        |
| <b>Miristik asit</b> | Tetradekanoik asit | $C_{14}H_{28}O_2$ | Pek çok bitkisel ve hayvansal yağda      |
| <b>Palmitik asit</b> | Heksadekanoik asit | $C_{16}H_{32}O_2$ | Farklı oranlarda pek çok yağda           |
| <b>Stearik asit</b>  | Oktadekanoik asit  | $C_{18}H_{36}O_2$ | Çoğunlukla hayvan depo yağlarında        |
| <b>Araşidik asit</b> | Aykosanoik asit    | $C_{20}H_{40}O_2$ | Yaklaşık %3 yer fıstığı yağında          |
| <b>Behenik asit</b>  | Dokosanoik asit    | $C_{22}H_{44}O_2$ | %1’den az yer fıstığı ve kolza yağında   |

### 1.3.2.2. Doymamış yağ asitleri

Doğal yağlarda bulunan doymamış yağ asitleri, zincir yapısında bir veya birkaç çift bağ ya da üçlü doymamış bağın yer alması ile karakterize edilir. Bu yağ asitleri vücudumuzda sentezlenemediği için dışarıdan sağlanmaktadır.

Çift bağ içeren doymamış yağ asitleri: doymamış yağ asitleri içerisinde doğada çok yaygın olarak bulunurlar.

Yapısında tek çift bağ bulunan yağ asitleri monoenik yağ asitleri olarak adlandırılırken, iki veya daha fazla çift bağ içeren yağ asitleri poliyenik yağ asitleri olarak adlandırılır. Monoenik grubun tipik ve en yaygın olan iki üyesi palmitoleik asit ile oleik asittir. Doğada yer alan bazı monoenik yağ asitleri ve buldukları yerler Çizelge 1.2’de verilmiştir (Nas ve ark. 1992).

Çizelge 1. 2. Doğada Bulunan Başlıca Bir Çift Bağlı (Monoenik) Yağ Asitleri (Nas ve ark. 1992)

| Yaygın Adı               | Sistemik Adı           | Kapalı Formülü    | Bulunduğu Yerler  |
|--------------------------|------------------------|-------------------|---|
| <b>Miristoleik asit</b>  | 9-tetradesenoik asit   | $C_{14}H_{26}O_2$ | Balık ve balina yağında                                 |
| <b>Palmitoleik asit</b>  | 9-heksadesenoik asit   | $C_{16}H_{30}O_2$ | Balık, balina tereyağı ve bitkisel yağlar               |
| <b>Petroselinik asit</b> | Tr-6-oktadesenoik asit | $C_{18}H_{34}O_2$ | Şemsiyegiller familyası tohum yağlarında (yaban havucu) |
| <b>Oleik asit</b>        | 9-oktadesenoik asit    | $C_{18}H_{34}O_2$ | Tüm bitkisel ve hayvansal yağlarda                      |
| <b>Erusik asit</b>       | 13-dokosenoik asit     | $C_{22}H_{42}O_2$ | Haçlıgiller familyası tohum yağlarında (kolza)          |

Poliyenik yağ asitleri arasından en önemlileri ise linoleik ve linolenik asitlerdir. Bir yağdaki poliyenik yağ asitlerinin çeşit ve miktarı, o yağın kuruyan

veya yarı kuruyan karakterde olmasını belirlediği gibi, konjuge veya isolen yapı kazanması gibi özelliklerini de etkilemektedir.

### 1.3.2.3. Diğer yağ asitleri

Bu grup yağ asitlerinin yapısına oksijen (hidroksi), epoksi veya okso (keto) formunda olmak üzere oksijen bağlanmıştır. Doğada bulunan en yaygın keto yağ asidi likanik asittir. Hidroksi asitler içinde en tanınmış olanı ise risinoleik asittir. Çizelge 1.3’de doğada bulunan bazı oksijen yağ asitleri kapalı formülleri ile verilmiştir (Nas ve ark. 1992).

Çizelge 1. 3. Doğada Bulunan Başlıca Oksijen Yağ Asitleri (Nas ve ark. 1992)

| Yaygın Adı         | Sistemantik Adı                  | Kapalı Formülü    |
|--------------------|----------------------------------|-------------------|
| Vernolik asit      | 10-oksijen-8-oktadesenoik asit   | $C_{18}H_{34}O_3$ |
| Dioksistearik asit | 9,10-dioksijen-oktadekanoik asit | $C_{18}H_{36}O_4$ |
| Risinoleik asit    | 12-oksijen-9-oktadesenoik asit   | $C_{18}H_{34}O_3$ |
| Epoksiolik asit    | 12,13-epoksi-9-oktadesenoik asit | $C_{18}H_{32}O_3$ |
| Serebronik asit    | 2-oksijen-tetrakosanoik asit     | $C_{24}H_{48}O_3$ |

### 1.4. Bitkisel Yağların Yakıt Özelliklerini İyileştirme Yöntemleri

Yağların trigliserit yapısındaki karboksil grubu veya yağ asitleri farklı ortam koşullarında reaksiyonlara katılarak, değişik sektörlerde kullanım alanları bulan ürünlerin elde edilmesini sağlamaktadır. Kimya sektöründe yağlara uygulanan en yaygın kimyasal reaksiyonlar; hiroliz, esterleştirme, sabunlaşma, hidrojenasyon, dehidrasyon, piroliz, polimerizasyon ve transesterifikasyondur.

### **1.4.1. Hidroliz**

Uygun koşullar sağlandığında, yağın yapısında bulunan trigliseritler hidrolize uğrayarak serbest yağ asidi ve gliserol oluşmaktadır. Birkaç basamaktan oluşan hidroliz tersinir bir reaksiyondur. Yüksek basınç ve yüksek sıcaklık hidroliz reaksiyonunu hızlandırır. Reaksiyon sıcaklığı yağın doymamış ve konjuge yağ asitleri içeriğine bağlı olarak belirlenmektedir. Hidroliz reaksiyonu için çoğunlukla asit, emülsifiyer ve lipaz katalizörler tercih edilmektedir (Danışman 2008).

### **1.4.2. Esterleştirme**

Alkol, glikol ve gliserol varlığında yağ asitleri esterleştirilebilmektedir. Tersinir bir reaksiyon olan esterleştirme, basitçe hidrolizin tersi olarak bilinmektedir. Asit katalizörlerin reaksiyonda etkili olmasının yanı sıra alkali bileşikler de esterleşmeyi sağlamaktadır.

### **1.4.3. Sabunlaşma**

Geniş anlamda hidroliz şeklinde vurgulanan sabunlaşma tepkimesi esnasında yağ, su yerine alkali bir bileşik ile reaksiyona girmektedir. Sabunlaşma işlemi sonucu gliserol ve sabun (alkali metal tuzu) elde edilmektedir.

Sabunlaşma tepkimelerinden yağ sanayinde sabun üretimi ve ham yağlardaki serbest asitliğin giderilmesinde yaygın bir şekilde yararlanılmaktadır.

### **1.4.4. Hidrojenasyon**

Nikel, platin veya paladyum gibi uygun bir katalizör varlığında, hidrojenin doymamış yağ asitlerinin yapısındaki çift bağlara katılarak doymuş yağ asitlerinin elde edildiği reaksiyonlar hidrojenasyon olarak bilinmektedir. Yağların

katılaştırılmasında yararlanılan bu teknik, seçici hidrojenasyon, kademeli hidrojenasyon, kısmi hidrojenasyon ve tam hidrojenasyon şekillerinde uygulanabilirse de, özellikle seçici hidrojenasyon söz konusu olduğunda sıcaklık, hidrojen basıncı ve karıştırma hızı gibi diğer işlem parametreleri yanında, kullanılan katalizörün seçiciliğinin ve miktarının da büyük rolü vardır.

#### **1.4.5. Dehidrasyon**

Hint yağında olduğu gibi, kimi yağların trigliserit molekülleri risinoleik asit gibi oksitleri içerirler. Bu yağlar asidik ortamda tepkimeye sokulduklarında, içerdikleri oksitler bir su molekülünün ayrılması sonucu daha doymamış bir yapıya dönüşürler. Genellikle asidik nitelikteki kimi bileşikler tarafından katalizlenen bu tepkimeden yararlanılarak, hint yağından değişik doymamış asitler ve bunların gliserinle esterleştirilmeleri sonucunda, değişik yağlar elde edilebilmektedir.

#### **1.4.6. Piroliz**

Piroliz bir bileşiğin, ısı veya ısı artı katalizör etkisiyle havasız ortamda başka bir bileşiğe dönüşmesidir. Aynı anda veya peş peşe gerçekleşen birçok farklı reaksiyondan oluşması nedeniyle piroliz işlemi tam olarak açıklığa kavuşturmak oldukça güçtür (Akçay 2006).

#### **1.4.7. Polimerizasyon**

Yüksek sıcaklıklarda ve oksijensiz ortamda, doymamış yağ asitleri polimerizasyona uğramaktadır. Reaksiyon koşulları ve doymamış yağ asidinin bağlı olduğu alkol tipi, oluşan polimer yapısında etkili olan en önemli parametrelerdir. Üç veya daha fazla hidroksil grubu içeren ester yapıları doğal trigliseritlere oranla daha

hızlı polimerize olmaktadır. Konjuge yağlar ise 300°C de 12 dakika ila 12 saat içinde polimer oluşturabilmektedir (Akçay 2006).

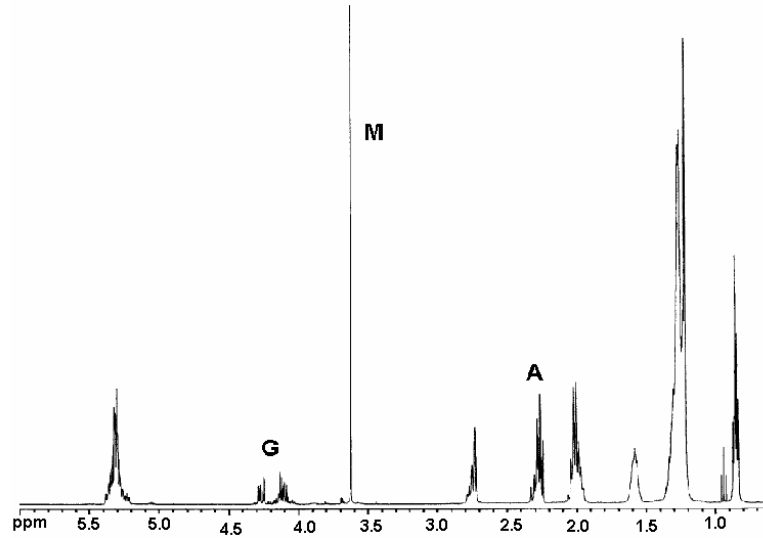
#### 1.4.8. Transesterifikasyon

Transesterifikasyon reaksiyonunda yağ, kısa zincirli bir alkolle (etanol, metanol), katalizör (asidik, bazik katalizörler ile enzimler) varlığında ana ürün olarak yağ asidi esterleri ve gliserin vererek esterleşir. Ayrıca esterleşme reaksiyonunda ürün karışımında metil esterlerin yanı sıra, di- ve monogliseridler, reaktan fazlası ve serbest yağ asitleri bulunur. Bitkisel yağların transesterifikasyon reaksiyonu ile biyodizel elde edilmektedir.

Biyodizel üretiminin çeşitli metotlarla olmakla birlikte, günümüzde en yaygın olarak kullanılan yöntem transesterifikasyon yöntemidir. Bu yöntem; yağ asitlerinin (bitkisel yağlar, evsel atık yağlar, hayvansal yağlar) bazik bir katalizör eşliğinde alkol ile esterleştirme reaksiyonudur. Biyodizelin üretilmesi; alkol ve katalizörün karıştırılması, reaksiyon, ayırma, yıkama, kurutma ve depolama olmak üzere 6 aşamadan oluşmaktadır (Türkay 2005).

Transesterifikasyon yönteminde alkol olarak metanol, etanol, bütanol ve amyl alkol kullanılmaktadır. Metanol ve etanol en yaygın kullanılanlarıdır. Özellikle metanol ucuz olması, fiziksel ve kimyasal açıdan avantajlı olmasından dolayı en çok kullanılındır. Transesterifikasyon işlemini hızlandırmak için asidik ve bazik katalizörler ile enzimler kullanılmaktadır (Akçay 2006).

Bir bitkisel yağın metil esterine dönüşümü reaksiyon süresi sonunda kaydedilen 1H NMR spektrumu Şekil 1.1'de verilmiştir.



Şekil 1. 1, Bir bitkisel yağın metil esterine dönüşümü reaksiyonunda 5 dakika reaksiyon süresi sonunda kaydedilen  $^1\text{H}$  NMR spektrumu (A:  $\alpha\text{-CH}_2$ , G: gliseridik, M: metil ester protonlarına ait pikler)(Akçay 2006).

**Asit katalizörde;** katalizör olarak sülfonik veya sülfürik asit kullanılır. Esterleşme dönüşümünde çok yüksek verim vardır fakat reaksiyon çok yavaş ve yüksek sıcaklıkta olması gerekir.

Transesterifikasyon işleminin verimliliği ve reaksiyon hızı kullanılan reaktanların kimyasal bileşimlerine, reaktanların mol oranlarına, katalizörün cinsi ve miktarına ve reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak değişmektedir. Bu nedenle bu parametreler hassas olarak ayarlanmalıdır (Akçay 2006).

**Bazik katalizörde;** asit katalizöre göre reaksiyon 4000 kat daha hızlıdır. Baz katalizör transesterifikasyon reaksiyonunda, hayvansal veya bitkisel yağ metanol veya etanol ile baz katalizör içeren bir ortamda reaksiyona girerek biyodizel ve gliserin oluşturur. Katalizör olarak genelde metanol ile karıştırılmış sodyum veya potasyum hidroksit kullanılır. Alkol ortamdaki reaksiyonu hızlandırması için fazla miktarda verilir ve reaksiyon sonucunda geri alınır.

Transesterifikasyonda metanolün kullanılması proses için kısmen kolaylık sağlar. Biyodizel üretiminde etanol kullanılması metanolün kullanımı kadar yaygın değildir. Bitkisel yağların etil esterleri de metil esterler gibi elde edilirler. Ancak



etanol kullanıldığında operasyon şekli ve reaktanların özelliklerine göre bazı ek önlemler göz önünde bulundurulmalıdır. Saf etanol kullanılmalı ve yağ da az asidik olmalıdır. Katalizör, ısıl dengeyi esterlerin oluşumu yönünde kaydırmalıdır. Ayrıca alkol gliserin çökmeden önce buharlaştırılmalıdır (Akçay 2006).

### **1.5. Biyodizelin Fiziksel, Kimyasal ve Yakıt Özellikleri**

Biyodizel üretiminde yakıt kalitesini etkileyen parametreler; üretimde kullanılan hammaddelerin özellikleri, üretim prosesi ve üretim akışıdır. Biyodizelin dizel ile homojen olarak karışa bilmesi ve dizel motorlarda sorunsuz olarak kullanılabilmesi için esterleşmenin tamamlanması, içerisindeki gliserin ve alkol gibi safsızlıkların uzaklaştırılması gerekmektedir.

Biyodizel imalatında kullanılacak hammaddenin kalitesini belirleyen parametreler su içeriği, serbest yağ asitleri, kükürt ve iyot sayısıdır. Hammaddenin su içeriği sabun oluşumuna ve esterleşme reaksiyonunun tamamlanmamasına neden olur. Bu nedenle hammadde %1'den fazla su içermemelidir. Yüksek oranda serbest yağ içeren hammadde fazla miktarda baz katalizörü harcayacak ve sabun oluşturacaktır. Yan ürün olarak su oluşur ve uzaklaştırılması gerekir. Hammadde %1'den fazla serbest yağ asidi içermemelidir.

Biyodizelde kaliteyi belirleyen faktörler; ester içeriği, yoğunluk, parlama noktası, kükürt içeriği, setan sayısı, esterleşme reaksiyonunun tamamlanması, serbest gliserol, alkol ve katalizör kalıntısı, viskozite, iyot sayısı, asit değeri, su muhtevası, oksidasyon kararlılığı ve depolama şartları gibi sıralanabilir (Öğüt 2007).

Yağların ester değişim reaksiyonu sonucundaki yakıt özellikleri yağın fiziksel ve kimyasal özelliğine göre değişmektedir. Yağların ester reaksiyonu sonucundaki yakıt özellikleri Çizelge 1.4'de verilmiştir.

Çizelge 1. 4. Ester Değişimi Reaksiyonunda Kullanılan Bazı Yağların Yakıt Özellikleri (Akçay 2006)

| Yağın Çeşidi                      | Fındık Yağı | Zeytin Yağı | Mısır Yağı | Soya Yağı |
|-----------------------------------|-------------|-------------|------------|-----------|
| Yoğunluk 15°C kg/m <sup>3</sup>   | 924         | 915         | 922        | 915       |
| Viskozite 40°C mm <sup>2</sup> /s | 29,65       | 26,12       | 26,06      | 25,15     |
| Bulutlanma Noktası °C             | -14         | -5          | -1         | -4        |
| Akma Noktası °C                   | <20         | -14         | <20        | -12       |
| Üst Isıl Değer MJ/Kg              | 40,348      | 39,896      | 40,057     | 39,541    |
| İyot Sayısı                       | 84,67       | 80,996      | 116,57     | 132,69    |

### 1.5.1. Ester Muhtevası

Biyodizelin ester içeriği üretildiği bitkisel yağa göre değişmektedir. Biyodizel üretiminde en önemli reaksiyon esterleşme reaksiyonudur. Bu deney sonucuna bakılarak elde edilen ürünün biyodizel olup olmadığına karar verilir.

Gaz kromatografisi cihazında biyodizel numunelerinde ester içeriği tayini prEN 14103 standart metoduna göre EN ISO 5508'e uygun olarak yapılmaktadır.

Deney yöntemi EN 14103'e göre yapılan ester muhtevası alt sınır değeri, TS EN 14214 göre en az 96,5 % (m/m) olması gerekmektedir.

### 1.5.2. Yoğunluk

Yoğunluk, biyodizel için en önemli parametrelerden birisidir. Yoğunluğun yüksek çıkması, prosten gliserinin yeterince uzaklaştırılmadığının göstergesidir. Yoğunluk analizi, deney yöntemi EN ISO 3675 ve EN ISO 12185'e göre yapılmaktadır.

Uluslararası standartlarda yoğunluk sınır değerleri; TS EN 14214 için 860 – 900 kg/m<sup>3</sup>, DIN E 51606 için 875 – 900 kg/m<sup>3</sup>, ASTM D6751 için ise 860 – 900 kg/m<sup>3</sup> olarak verilmektedir.

### **1.5.3. Kinematik Viskozite**

Kinematik viskozite; bir akışkanın yer çekimi etkisi altında, akmaya karşı gösterdiği dirençtir.

Biyodizelin viskozitesi petrol kaynaklı dizelin viskozitesinden daha yüksektir. Yüksek viskozite yakıt düzgün biçimde püskürtülmesini engeller. Biyodizel ve karışımlarının viskozitesi sıcaklık ve doymamışlık arttıkça azalır. Monogliseritlerin varlığı da metil esterlerinin viskozitesini belirgin şekilde artırır. Viskozitenin yüksek çıkması; transesterifikasyon işleminin başarıyla tamamlanamadığının bir göstergesidir (Anonim 2009b). Kinematik viskozite analizi, deney yöntemi EN ISO 3140'a göre yapılmaktadır.

Uluslararası standartlarda kinematik viskozite sınır değerleri; TS EN 14214 için 3,5 – 5,0 mm<sup>2</sup>/s, DIN EN 51606 için 3,5 – 5,0 mm<sup>2</sup>/s, ASTM D6751 için ise 1,9 - 6,0 mm<sup>2</sup>/s olarak verilmektedir.

### **1.5.4. Parlama Noktası**

Parlama noktası yakıt buharının yakıt üzerindeki hava ile yanıcı bir karışım meydana getirmesi için yakıtın ulaşması gereken sıcaklığın ölçüsüdür. Biyodizelin içerisinde metanol bulunması halinde daha düşük parlama noktaları gözlemlenebilir. Bu özellik biyodizelin depolama, taşıma kolaylığı ve güvenliğini beraberinde getirmektedir. Parlama noktası analizi, deney yöntemi EN ISO 3679'a göre yapılmaktadır.

Uluslararası standartlarda parlama noktası sınır değerleri; TS EN 14214 için 120 min °C, DIN E 51606 için 100 min °C, ASTM D6751 için ise 130 min °C olarak verilmektedir.

#### **1.5.5. Su Muhtevası**

Bu testte yakıttaki su miktarı tespit edilmektedir. Yakıtlarda bulunan su kullanıldıkları motorun bazı parçalarının işlevini olumsuz yönde etkileyebilirler. Motorun performansını düşürebilirler (Anonim 2009b). Su muhtevası analizi, deney yöntemi EN ISO 12937'ye göre yapılmaktadır.

Uluslararası standartlarda su muhtevası sınır değeri en fazla; TS EN 14214 için 500 mg / kg, DIN E 51606 için 300 mg/kg, ASTM D6751 için ise 0,05 % vol. olarak verilmektedir.

#### **1.5.6. Bakır Çubuk Korozyonu**

Bakır çubuk korozyon testinde, yakıtların metaller üzerindeki korozyon etkisi tespit edilmektedir (Anonim 2009b). Bakır çubuk korozyon testi analizi, deney yöntemi EN ISO 2160'a göre yapılmaktadır. Uluslararası standartlarda bakır şerit korozyonu sınır değerleri en fazla; TS EN 14214 için Class 1 mg / kg, DIN E 51606 için 1,0 mg/kg, ASTM D6751 için ise No.3 % vol olarak verilmektedir.

#### **1.5.7. Asit Sayısı**

1 g biyodizel numunesi içerisindeki serbest yağ asidini nötralize etmek için gerekli olan KOH miktarının mg cinsinden ifadesidir. Asit sayısı, serbest yağ asitlerinin düzeyini belirlemede kullanılır. Asit sayısının yüksek olması yakıt sisteminde tortu oluşumunun ve korozyonun artacağını gösterir (Anonim 2009b). Asit sayı analizi, deney yöntemi EN 14104'e göre yapılmaktadır.

Uluslararası standartlarda asit sayısı üst sınırı, TS EN 14214 göre 0,50 mgKOH/g olarak verilmektedir

### **1.5.8. İyot Sayısı**

Metil esterlerin dizel motorlarda kullanımı yakıtın motor yağını inceltmesine sebep olabilir. Esterdeki yüksek doymamış asit miktarı, yüksek iyot numarası ile açıklanır ve motor yağının polimerleşme tehlikesini yükseltir. Motor yağının incelmesi viskozitenin düşmesine öncülük eder (Anonim 2009b).

Doymamışlık, tortu ve depolama stabilitesi problemlerini ortaya çıkarmaktadır. Yapılan araştırmalar sonucunda, 115 'ten yüksek iyot sayısı, aşırı karbon kalıntısı oluşumu nedeniyle önerilmemektedir. İyot sayısı analizi, deney yöntemi EN 14111'e göre yapılmaktadır.

Uluslararası standartlarda iyot sayısı sınır değerleri en fazla; TS EN 14214 için 120 g iyot/100g, DIN E 51606 için 115 g iyot/100g olarak verilmektedir.

### **1.5.9. Kalori Değeri**

Kalori değeri motorun optimum çalışması için önemlidir ve yakıt kalitesi kriteridir. Genellikle biyodizelin kalori değeri 35 Mj/kg dan daha büyüktür. Kalori değeri analizi, deney yöntemi DIN 51900-1, DIN 51900-2, DIN 51900-3'e göre yapılmaktadır.

Uluslararası standartlarda kalori değeri alt değerleri en az; TS EN 14214 için 35 Mj/kg olarak verilmektedir.

### 1.5.10. Biyodizelin Soğuk Akış Özellikleri

Biyodizel üretiminde özellikle ucuz maliyeti sebebi ile kullanılan hayvansal yağlar ve kızartma yağları, yüksek miktarlarda doymuş yağ asitleri içerdiği için, çok yüksek sıcaklıklarda kristalize olurlar. Bu özellik, iklim şartlarından etkilenerek donmalarına; depolama ve kullanım esnasında problemlerin ortaya çıkmasına neden olmaktadır.

Biyodizelin soğuk akış özellikleri; bulutlanma noktası ( BN), akma noktası (AN), soğuk filtre tıkanma noktası (SFTN) kavramları ile açıklanmaktadır.

#### 1.5.10.1. Bulutlanma noktası ( BN)

Belirlenmiş standart şartlar altında soğutulduğunda parafin (wax) kristallerinden oluşan bir sis (veya bulut)`in gözlemlendiği ilk sıcaklıktır. Analiz metodunda numune belirli bir hızda soğutulur ve belirli aralıklarla gözlenir. Deney tüpünde ilk sis (veya bulut) `in ilk gözlemlendiği sıcaklık bulutlanma noktası olarak kaydedilir. Bulutlanma noktasının yağın doymuş ve doymamış yağ asit içeriği ile ilgisi Çizelge 1.5’de görülmektedir.

Çizelge 1. 5. Yağın Yapısına Bağlı Olarak Bulutlanma Noktasını Değişimi (Öğüt ve ark.2007)

|                    | Doymuş                                | Tekli doymamış        | Çoklu Doymamış |
|--------------------|---------------------------------------|-----------------------|----------------|
| Yağ asidi cinsi    | 12:0, 14:0, 16:0,<br>18:0, 20:0, 22:0 | 16:1, 18:1, 20:1,22:1 | 18:2, 18:3     |
| Bulutlanma noktası | Yüksek                                | Orta                  | Düşük          |

Çizelge 1.5’den de görüldüğü üzere yağ içerisindeki doymamış yağ asitlerinin % si arttıkça bulutlanma noktası açısından olumsuzluklar ortaya çıkmaktadır.

### 1.5.10.2. Akma noktası (AN)

Numunenin belirlenmiş standart şartlar altında soğutulurken akıcılığını devam ettirdiği en düşük sıcaklığı ifade eder.

Standart analiz metodunda ön ısıtmadan sonra numune belirli bir hızda soğutulur ve akış karakteristikleri için 3 °C aralıklarla kontrol edilir. Numune hareketinin gözlenebildiği en düşük sıcaklık akma noktası olarak kaydedilir.

### 1.5.10.3. Soğuk Filtre Tıkanma Noktası (SFTN)

20 mL'lik numunenin 60 saniyelik sürede filtreden güvenle geçebildiği sıcaklık değerini ifade eder ve bulutlanma noktasında oluşan wax kristallerinin sıcaklığın daha da düşmesi ile kümeleştiği noktadır. Bu durumda filtre tıkanır.

SFTN dizel motor yakıtının soğukta akış özelliklerini bulutlanmaya göre daha iyi karakterize eder. Burada belirtilen özelliklerden SFTN, TS EN 14214 ve TS 3082 EN 590 da yer almaktadır.

AB'ne üye ülkelere SFTN için Milli Ek yapma imkanı vermiştir. Ülkemizde yaz mevsimi için (1 Nisan – 30 Eylül  $\pm 15$  gün) Tip A, kış mevsimi için de (1 Ekim – 31 Mart  $\pm 15$  gün) Tip E kabul edilmiştir. Tip A'nın standarttaki değeri  $+5^{\circ}\text{C}$ , Tip E'nin değeri ise  $-15^{\circ}\text{C}$ 'dir (Anonim 2009a).

TS EN 14214'e göre Tip E için bildirilen  $-15^{\circ}\text{C}$  değerinden dolayı katkı maddesi olmaksızın biyodizelin ülkemizde kış şartlarında saf (B100) olarak kullanılamayacağını göstermektedir (Öğüt 2006).

Burada ilk seçenek biyodizeli saf kullanmak yerine motorinle karıştırarak kullanmak akla gelen ilk yoldur. Motorinle her %10'luk hacimsel karışım BN ve SFTN da yaklaşık  $2^{\circ}\text{C}$  artış sağlayabilmektedir (Öğüt 2006).

## 1.6. Biyodizel Standartları

Uluslar arası Standart Teşkilatı (ISO)'nın “ Belirli bir çalışmanın, o çalışma ile ilgili çevrelerin ve özellikle ekonominin yararına yapılabilmesi için tüm tarafların, katkı ve işbirliği ile belirli kurallar koyma ve bu kuralları uygulama işlemi” olarak tanımladığı Standardizasyon diğer alanlarda olduğu gibi Biyodizel alanında da ihtiyaç olarak ortaya çıkmaktadır. Bu amaçla Avrupa Standardizasyon Teşkilatı CEN (Committee for European Normalisation) 1997 yılında Yağ Asidi Metil Esterlerin yakıt olarak dizel motorlarda kullanımı için standart geliştirmiştir. Bu alandaki öneriler, biyodizelle ilgili çalışmaları desteklemek ve biyodizel kullanan, motor parçalarının garantisini sağlamaya yönelik olmuştur. Biyodizel alanındaki standardizasyon çalışmaları, ekolojik özelliklerin yakıt özelliklerini sıklıkla etkilemesinden kaynaklanmış ve yakıt özelliklerini stabil hale getirme alanında olmuştur.

Biyodizelin dizel yakıtlara alternatif olabilmesinin şartı, kalite değerlerinin motorin ile rekabet edebilir olmasıdır. İyi bir üretim prosesi ile biyodizel, motorine yakın değerler göstermektedir.

Biyodizel bir dizel motorunda saf halde ve petrol kökenli dizel yakıtı ile çeşitli oranlarda harmanlanarak kullanılabilir. Karışımdaki biyodizel yüzdesi "BXX" olarak ifade edilmektedir. Buradaki "XX" karışımda kullanılan biyodizel oranını göstermektedir. Örneğin; B20 oranında bir karışım, %20 biyodizel ile %80 petrol kökenli dizel yakıtını göstermektedir. B100 ise saf halde biyodizel kullanımını ifade etmektedir (Özsezen 2007).

Biyodizel kullanımının yaygınlaşması bunlarla ilgili standartları da beraberinde getirmiştir. Bir çok ülke biyodizel ile ilgili standartlarını hazır hale getirmiştir. Ülkemizde ise saf biyodizel ile ilgili standartlar 29.06.2009 tarihinde TS EN 14214 nolu standart (Çizelge 1.6) kabul edilmiş ve Türk Standartları arasına girmiştir.



Çizelge 1. 6. TS EN 14214 sayılı Otomotiv Yakıtları - Yağ Asidi Metil Esterleri (YAME-Biyodizel)(Anonim 2009a)

| Özellik                                      | Birim               | Limitler |        | Test Yöntemi                 |
|--|---------------------|----------|--------|------------------------------|
|  |                     | En az    | En çok |                              |
| Ester muhtevası                              | %(m/m)              | 96,5     | -      | EN 14103                     |
| Yoğunluk 15 °C de                            | kg/m <sup>3</sup>   | 860      | 900    | EN ISO 3675<br>EN ISO 12185  |
| Viskozite 40 °C de                           | mm <sup>2</sup> /sn | 3,50     | 5,00   | EN ISO 3104                  |
| Parlama noktası                              | °C                  | 101      | -      | EN ISO 3679                  |
| Kükürt muhtevası                             | mg/kg               | -        | 10,0   | EN ISO 20846<br>EN ISO 20884 |
| Karbon kalıntısı (% 10 damıtma kalıntısında) | %(m/m)              | -        | 0,30   | EN ISO 10370                 |
| Setan sayısı                                 |                     | 51,0     | -      | EN ISO 5165                  |
| Sülfatlanmış kül muhtevası                   | %(m/m)              | -        | 0,02   | ISO 3987                     |
| Su muhtevası                                 | mg/kg               | -        | 500    | EN ISO 12937                 |
| Toplam kirlilik                              | mg/kg               | -        | 24     | EN 12662                     |
| Bakır şerit korozyonu (50°C'ta 3 saat)       | Derece              | Sınıf 1  |        | EN ISO 2160                  |
| Oksidasyon kararlılığı 110 °C'ta             | H                   | 6,0      | -      | EN 14112                     |
| Asit sayısı                                  | mgKOH/g             | -        | 0,5    | EN 14104                     |
| İyot sayısı                                  | g iyot/100g         | -        | 120    | EN 14111                     |
| Linolenik Asit Metil Esteri                  | %(m/m)              | -        | 12,0   | EN 14103                     |
| Çoklu doymamış (>=4 çift bağ) metil ester    | %(m/m)              | -        | 1,0    |                              |
| Metanol muhtevası                            | %(m/m)              | -        | 0,20   | EN 14110                     |
| Monogliserit muhtevası                       | %(m/m)              | -        | 0,80   | EN 14105                     |
| Diğliserit muhtevası                         | %(m/m)              | -        | 0,20   | EN 14105                     |
| Trigliserit muhtevası                        | %(m/m)              | -        | 0,20   | EN 14105                     |
| Serbest Gliserol                             | %(m/m)              | -        | 0,20   | EN 14105<br>EN 14106         |
| Toplam Gliserol                              | %(m/m)              | -        | 0,25   | EN 14105                     |
| Grup I metaller (Na+K)                       | mg/kg               | -        | 5,0    | EN 14108<br>EN 14109         |
| Grup II metaller (Ca+Mg)                     | mg/kg               |          | 5,0    | prEn 14538                   |
| Fosfor muhtevası                             | mg/kg               | -        | 4,0    | EN 14107                     |

### 1.7. Zeytin (*Olea europaea* L.)

Dünyanın en sağlıklı ve doğal bitkisel yağ kaynağı olarak bilinen zeytinin tarihi, günümüzden 10 bin yıl öncesine kadar dayanır. Günümüzde kullanılan sınıflandırma sistemlerine göre zeytin, 20-29 cinse sahip olan Oleaceae familyasına dahildir (Parlak 2007).



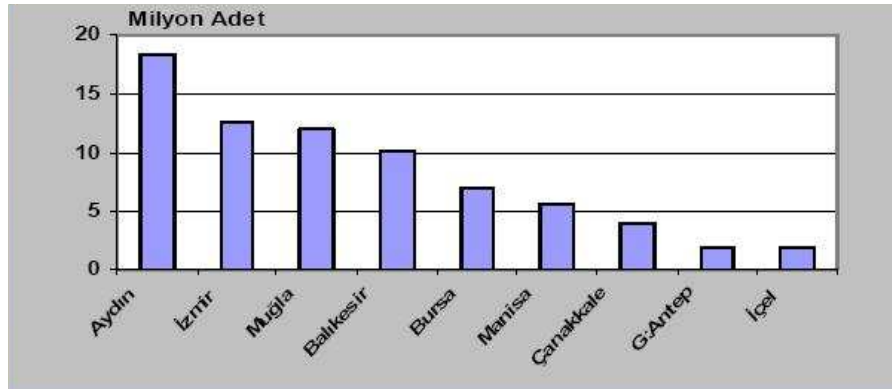
Şekil 1. 2. Zeytin (a) Çiçek ve (b) Meyve Genel Görünümü (Parlak 2007)

*Olea* cinsi, nispeten güç yetiştirme şartlarına sahip sahalardan çıkan çeşitli tür ve alt türleri içermektedir. Bunların çoğu çalılar ve ağaçlardır. Yenilebilir meyvesi olan tek tür, kültür zeytininin de dahil olduğu *Olea europaea* L.'dir ve sınıflandırması aşağıdaki şekilde yapılmıştır.

|               |                           |
|---------------|---------------------------|
| Alem          | : Yeşil bitkiler          |
| Alt alem      | : Tracheobionta           |
| Superdivision | : Spermatophyta           |
| Division      | : Magnoliophyta           |
| Sınıf         | : Magnoliopsida           |
| Alt sınıf     | : Asteridae               |
| Ordo          | : Lamiales                |
| Aile          | : Oleacea                 |
| Cins          | : <i>Olea</i>             |
| Tür           | : <i>Olea europaea</i> L. |

Zeytin Akdeniz iklimine özgü bir ağaç türüdür. Akdeniz ülkelerinde milyonlarca insanın geçim kaynağını sağlayan, 2003 yılı istatistiklerine göre 17,168,915 ton olan Dünya zeytin üretiminin % 98'i Akdeniz'e kıyısı olan ülkelerden elde edilmektedir.

Dünyada yaklaşık 10 milyon hektar alan üzerinde 890 milyon zeytin ağacı yetiştirilmekte olup, tarımı ekonomik olarak Türkiye'nin de içinde bulunduğu Akdeniz havzası ülkelerinde yapılmaktadır. Türkiye'de yıllar itibari ile baktığımızda zeytin ağaç sayısı ve zeytin üretimi sürekli olarak artış göstermektedir. Ağaç varlığına göre en önemli iller; Aydın, İzmir, Muğla, Balıkesir, Bursa ve Manisa'dır (Şekil 1.3) (Karahocagil ve ark. 2003).



Şekil 1. 3. Türkiye de Önemli Zeytinci İllerin Ağaç Sayıları (Karahocagil ve ark. 2003).

Dünya toplam zeytin üretiminin %10'u sofralık, geriye kalan kısmı ise yağlık olarak değerlendirilmektedir (Duman 2003).

Dünyada 37 ülkede ekonomik anlamda zeytin üretimi yapılmaktadır. 9,8 milyon hektar dünya zeytin üretim alanlarının % 95'i kuzeyde Akdeniz bölgesinde yer aldığı görülmektedir. Yaklaşık 13 milyon ton olan dünya dane zeytin üretiminin % 86'sı, altı tipik Akdeniz ülkesinde yoğunlaşmıştır. Sırasıyla, üretiminin % 26'sı

İspanya, % 23'ü İtalya, % 15'i Yunanistan, % 9'u Türkiye, % 8'i Tunus ve % 5'i Fas tarafından sağlanmaktadır. Görüldüğü gibi Türkiye, ortalama 1 milyon tonu aşan dane zeytin üretimi ile dünyada üretici ülkeler arasında 4. sırada yer almaktadır (Parlak 2007).

Türkiye'de toplam 81 ilimizin % 45'inde (36 il) zeytin üretimine rastlanmaktadır. 595 bin hektar olan Türkiye zeytin alanları, toplam tarım alanlarının % 2'sini ve bağ-bahçe alanlarının ise % 22'sini oluşturmaktadır. Zeytinliklerin yaklaşık % 75'i dağlık kır arazilerde olup ancak % 8'i sulanmaktadır. Sulanan zeytinliklerin çoğunda sofralık üretim hakimdir. 2000 yılı itibariyle 1,8 milyon ton olan Türkiye dane zeytin üretiminin yarısından fazlası (% 55), sırasıyla Aydın (% 24), Balıkesir (% 17) ve İzmir (% 14) illerinde yapılmaktadır. Yaklaşık 98 milyon olan ağaç sayısı giderek artmaktadır (Parlak 2007).

Zeytin ağacı gerek kuzey gerek güney yarım kürelerde  $30^0 - 45^0$  enlemler arasında yıllık ortalama sıcaklığın  $16-22^0C$ 'de seyrettiği, kışın en düşük sıcaklığın  $-8^0C$ 'nin üstünde olduğu yerlerde en uygun koşullarını bulmuştur. Bu kuşaklar içinde yer alan Akdeniz ve buna bağlı denizlerde zeytin için özel bir iklim oluşmuştur (Karahocagil ve ark. 2003).



Şekil 1. 4. Dünyada Zeytinin Yetiştirildiği Bölgeler ( Anonymous 2009a)

Zeytin sık dallı, yayvan tepeli, yaz kış yeşil yapraklı bir ağaçtır. Geniş, kıvrımlı, yumru yumru bir gövdesi vardır. Ağaç yaşlandıkça, düzgün gri renkli gövde kabuğu giderek çatlar. Ağacın tacı (tepesi), yaklaşık olarak artan boy kadar her sene genişler. Verimli topraklarda taç açık ve asimetric, verimsiz topraklarda ise daha yoğun ve yuvarlaktır. Sürgünleri gri renkli, dikensiz ve hemen hemen üç köşelidir.

Mızraksı, çok kısa saplı, deri gibi sert yaprakları sürgünlere karşılıklı çiftler halinde dizilmiştir. Yaprakları basit, tam kenarlı ve kenarlar alt yüze doğru hafif kıvrıktır. Yaprığın boyu 20-86 mm, genişliği de 5-17 mm'dir. Yaprakların ucunda sivri bir çıkıntı bulunur. Yaprığın üst yüzü koyu gri-yeşil ve tüysüz, alt yüzü mavimsi gümüşü renkte ve beyaz sık ipeksi tüylerle kaplıdır.

Baharın sonlarına doğru yaprakların koltuğunda seyrek salkımlar halinde açan, küçük beyazımsı-sarı renkli, kokulu çiçekleri vardır. Rüzgarların taşıdığı çiçek tozlarıyla döllenmiş çiçekler etli ve yağlı meyve verir. Meyve önce yeşil, olgunlaştıktan sonra da parlak siyah bir renk alır. Etili meyvenin içinde sert bir çekirdek vardır. Meyvenin etli kısmından ve çekirdeğinden elde edilen yağı bakımından çok değerli bir ağaçtır. Aynı zamanda ağacının çok heybetli ve estetik bir görünümü vardır. Odunu çürümeye karşı son derece dayanıklıdır.

Azami 2000 m yüksekliğe kadar çıkar. Sıcaklık 16-22 C (kışın -8)de nemsiz rüzgarsız toprak killi kalkerli sulu yerleri sever. -12C'de kurur. Kuraklığa dirençlidir. Yağışı 500-800 mm'dir. Ağacı dayanıklı uzun ömürlüdür. Kışın yaprak dökmez. Fidanlar en az 5 yılda meyve verir. Tam büyümesi 20 yıldır. 150 yılda yaşlanır. Boyu 20m çapı 2m'ye ulaşır. Gövde dik yuvarlaktır yaşlanınca çatlar eğilir. Sürgünlerden yeni gövdeler oluşabilir. Ana dalların üzerinde yapraklı dallar ve meyveli dalları vardır. Ağaç silueti taç şemsiyedir. Meyveler 2 yıllık dallarda olur. 1 yıl bol 1 yıl az mahsul verir. Buna periyodisite denir.

## 1.8. Zeytinyağı ve Özellikleri

Zeytinyağı (olivae oleum); zeytin ağacının, doğrudan meyvesinden sıkılarak; hiçbir kimyasal işlem görmeden, katkı maddesi içermeden, doğal hali ile elde edilen, oda sıcaklığında sıvı olarak tüketilebilen, yeşilimsi, sarımtırak renkte, sıvı bir yağdır. Ayçiçeği, soya, pamuk çekirdeği, mısırözü gibi bitkisel yağlardan farkı da, doğal yollardan üretilmesidir.

Zeytinyağı, zeytinin etli meyvesinin, çekirdeğiyle birlikte sıkılmasıyla elde edildiği için, tohumlardan elde edilen diğer yemeklik yağların aksine; bir meyve suyudur. Zeytinin, ezilen ve parçalanan tane hücreleri; patlayarak, yağını dışarı verir. Taze sıkılmış portakal ya da vişne suyu gibi, çiğ ve saftır.

### 1.8.1. Zeytinyağı Kimyasal Özellikleri

Zeytinyağının karakteri, üreticinin beyanına bağlı kalmaması için bazı kimyasal ve fiziksel ölçümlere ve uzmanların tat değerlendirmesine göre sınıflandırılmıştır.

Zeytinin sıkılması ile elde edilen ve başka bir işleme tabi tutulmamış yağa Naturel denmektedir. İçerdiği asit ve peroksit düzeyine göre Ekstra Naturel Sızma, Naturel Birinci ve Naturel İkinci Zeytinyağ olmak üzere üç grupta değerlendirilir.

Zeytinyağının karakteristik özelliklerini belirleyen kimyasal analizler; serbest yağ asitleri, peroksit sayısı, U.V.'de özgül soğurma olarak söylenebilir (Çizelge 1.7).

Çizelge 1.7. Zeytinyağının Kimyasal Sınıflandırılması

| Taranan Kimyasal /Fiziksel Karakterler          | Ekstra Naturel Sızma Zeytinyağı | Naturel Birinci Zeytinyağı | Naturel İkinci Zeytinyağı |
|---|---------------------------------|----------------------------|---------------------------|
| Serbest Yağ Asitleri (% Oleik Asit cinsinden) * | ≤ 1                             | ≤ 2                        | ≤ 3,3                     |
| Peroksit (meq aktif oksijen/kg yağ)             | 20                              | 20                         | 20                        |
| U.V.'de Özgül Soğurma (270 nm'de O.D. ve ÄK)    | ≤ 0,25<br>≤ 0.01                | ≤ 0,25<br>≤ 0.01           | ≤ 0,30<br>≤ 0.01          |
| * IOOC'ye göre %0,8                             |                                 |                            |                           |

**Serbest Yağ Asitleri(Asidite):** Yüzyılın başında objektif değerlendirme için kullanılmaya başlayan ilk kriterdir. Yüzde oleik asit olarak verilir. Zeytinyağında bulunan serbest asit miktarını gösterir.

**Peroksit değeri:** Zeytinyağında lipid peroksidasyonunun ölçümüdür. Hidroksiperoksidaz yöntemi kullanılarak belirlenir ve bir kilogram zeytinyağında bulunan toplam milieküvolant aktif oksijen olarak verilir.

**U.V.'de özgül soğurma (270 nm'de):** Spektrofotometrik metodlar zeytinyağının saflığını ve kalitesini belirlemek için yaygın olarak kullanılan yöntemlerdir. Yüksek UV değerleri oksidasyonun, depolamadan kaynaklanan problemlerin veya zeytinyağına uygulanan rafinasyon işleminin sonunda oluşur.

### 1.8.2.Zeytinyağının Bileşenleri

Zeytinyağının, sabit bir bileşimi yoktur. Çünkü zeytinyağı, kullanılan zeytinlerin; türüne, üretim yılına, zeytinin geldiği bölgeye ve zeytinin sıkılma yöntemine göre değişir. Ayrıca yıldan yıla da farklılık gösterir. Zeytinyağı; yağ asitleri, vitaminler, uçucu bileşenler, suda eriyen bileşenler ve mikroskobik zeytin parçacıklarından oluşan, karmaşık bir bileşimdir.

Çizelge 1.8. TS 341'e göre Zeytinyağının Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri ( Anonim 2004)

| Özellikler  | Değerler  |         |                    |        |         |
|---|---|---------|--------------------|--------|---------|
|   | Naturel   |         |                    | Rafine | Riviera |
|   | Sızma   | Birinci | İkinci             |        |         |
| Kırılma indisi, $n_D$ 20°C  | 1,4677 - 1,4700   |         |                    |        |         |
| İyot sayısı   | 78 - 88   |         |                    |        |         |
| Sabunlaşma sayısı, mg KOH/g   | 184 - 196   |         |                    |        |         |
| Sabunlaşmayan madde, g/kg, en çok   | 15  |         |                    |        |         |
| Yağ asitleri bileşimi, % (m/m) (toplam metil esteri yönünden)   |   |         |                    |        |         |
| - Miristik asit (C14:0), en çok   | 0,05  |         |                    |        |         |
| - Palmitik asit (C16:0)   | 7,5 - 20,0  |         |                    |        |         |
| - Palmitoleik asit (C16:1)  | 0,3 - 3,5   |         |                    |        |         |
| - Heptadekanoik asit(C17:0), en çok   | 0,3   |         |                    |        |         |
| - Heptadekanoik asit (C17:1), en çok  | 0,3   |         |                    |        |         |
| - Stearik asit (C18:0)  | 0,5 - 5,0   |         |                    |        |         |
| - Oleik asit (C18:1)  | 55,0 - 83,0   |         |                    |        |         |
| - Linoleik asit (C18:2)   | 3,5 - 21,0  |         |                    |        |         |
| - Linolenik asit (C18:3), en çok  | 0,9   |         |                    |        |         |
| - Araşidik asit (C20:0), en çok   | 0,6   |         |                    |        |         |
| - Gadoleik asit (C20:1), en çok   | 0,4   |         |                    |        |         |
| - Behenik asit (C22:0), en çok  | 0,2   |         |                    |        |         |
| - Lignoserik asit (C24:0), en çok   | 0,2   |         |                    |        |         |
| Trans yağ asitleri, % (m/m) (metil esteri olarak)   |   |         |                    |        |         |
| - C 18:1T, en çok   | 0,05  |         |                    | 0,20   | 0,20    |
| - C 18:2T + C 18:3T, en çok   | 0,05  |         |                    | 0,30   | 0,30    |
| <sup>4)</sup> Trigliseritlerin 2-konumunda stearik ve palmitik asit toplamı, % (m/m), metil esteri olarak, en çok                   | 1,5   |         |                    | 1,8    | 1,8     |
| <sup>4)</sup> Sterol bileşimi (Toplam sterolüzerinden kütlece yüzdesi)  |   |         |                    |        |         |
| - Kolesterol, en çok  | 0,5   |         |                    |        |         |
| - Brassikasterol, en çok  | 0,1   |         |                    |        |         |
| - Kampesterol, en çok   | 4,0   |         |                    |        |         |
| - Stigmasterol  | Kampesterol için bulunan değerden daha küçük olmalıdır. |         |                    |        |         |
| - Delta-7-stigmasterol, en çok  | 0,5   |         |                    |        |         |
| - Beta-sitosterol + delta-5 avenasterol + delta-5,23-stigmastadienol + klerosterol + sitostanol + delta 5,24-stigmastadienol, en az | 93  |         |                    |        |         |
| - Eritrodil + uvaol (toplam steroller içerisinde), % (m/m), en çok  | 4,5   |         |                    |        |         |
| - Toplam sterol, mg/kg, en az   | 1000  |         |                    | 1000   | 1000    |
| <sup>4)</sup> Stigmastadienler, mg/kg, en çok   | 0,15  |         |                    | 50     | 50      |
| - R1 <sup>1)</sup> oranı, en az   | -   |         |                    | 12     | 12      |
| Gerçek ve teorik ECN 42 <sup>2)</sup> trigliserit içeriği arasındaki en büyük fark  | 0,2   |         |                    | 0,3    | 0,3     |
| <sup>4)</sup> Mumsu maddeler (C <sub>40</sub> +C <sub>42</sub> +C <sub>44</sub> +C <sub>46</sub> ), mg/kg, en çok                   | 250   |         |                    | 350    | 350     |
| Bellier indisi, en çok  | 17,0  |         |                    |        |         |
| Yarı kuruyan yağ  | Bulunmamalı   |         |                    |        |         |
| Prina yağı  | Bulunmamalı   |         |                    |        |         |
| Pamuk yağı  | Bulunmamalı   |         |                    |        |         |
| Kolza (Rapiska) yağı  | Bulunmamalı   |         |                    |        |         |
| Mineral yağ   | Bulunmamalı   |         |                    |        |         |
| Serbest yağ asitleri (oleik asit cinsinden), % (m/m), en çok  | 1,0   | 2,0     | 3,3                | 0,3    | 1,5     |
| Peroksit sayısı, milieşdeğer O <sub>2</sub> /kg, en çok   | 20,0  |         |                    | 5,0    | 15,0    |
| UV ışığında özgül soğurma, 270 nm'de, en çok<br>$E_{1\text{cm}}^{1\%}$  | 0,25  | 0,25    | 0,30 <sup>3)</sup> | 1,10   | 0,90    |
| $\Delta E$ (yaklaşık 270 nm'de UV ışığında özgül soğurmadaki değişim), en çok   | 0,01  |         |                    | 0,16   | 0,15    |
| Rutubet ve uçucu madde, % (m/m), en çok   | 0,2   |         |                    | 0,1    | 0,1     |
| Sabun   | Bulunmamalı   |         |                    |        |         |
| Çözünmeyen safsızlıklar, (m/m) %, en çok  | 0,1   |         |                    | 0,05   | 0,05    |
| <sup>4)</sup> Tokoferol, mg/kg, en çok  | Bulunmamalı   |         |                    | 200    | 200     |
| <sup>4)</sup> Demir, mg/kg, en çok  | 3,0   |         |                    | 3,0    | 3,0     |
| <sup>4)</sup> Bakır, mg/kg, en çok  | 0,1   |         |                    | 0,1    | 0,1     |

<sup>1)</sup> R1 oranı: Stigmasta-3,5-dien / kampesta-3,5-dien'dir ve stigmastadien içeriği 4 mg/kg'dan fazla olan yağlara uygulanır.

<sup>2)</sup> Eş değer karbon sayısı 42 olan trigliserit

<sup>3)</sup> 270 nm dalga boyunda UV ışığında özgül soğurma 0,25'den çok olan naturel yağların aktif alüminyum oksitten geçirildikten sonra ölçülen UV ışığında özgül soğurması 0,11'e eşit veya daha az ise, yine naturel yağ olarak kabul edilir.

<sup>4)</sup> Bilgi için verilmiştir.



Gıdalarımızda yer alan, iç yağı, kuyruk yağı, tereyağı, ayçiçek ve zeytinyağı gibi yağlar, kendine özgü bir metabolizmaya sahiptir ve farklı yapısal özellikleri vardır. Bu farklılığın nedeni, yapılarındaki değişik yağ asitleridir. Bu yağ asitleri, molekül yapısındaki hidrojen sayısına göre; doymuş ve doymamış yağları oluşturur.

Zeytinyağının kimyasal yapısı; doymuş yağ asitleri (%14), çoklu doymamış yağ asitleri (%12) ve temel olarak da, tekli doymamış yağ asitlerinden (% 72) oluşur (Çizelge 1.9). Zeytinyağının, yağ asidi bileşiminin ana özelliği; tekli doymamış asit düzeyinin, yüksek olmasıdır.

Çizelge 1. 9. Zeytinyağının Kimyasal Bileşenleri (Köse Baran, 2006)

| <b>Zeytinyağının Kimyasal Bileşimi</b> |             |
|--|-------------|
| <b>Bileşimler</b>                      | <b>Oran</b> |
| Trigliseritler                         | % 99.8      |
| - Doymuş yağ asitleri                  | % 14        |
| -Palmitik asit (C 16:0)                | % 7.5-20    |
| -Stearik asit (C 18:0)                 | % 0.5-5.0   |
| - Tekli doymamış yağ asitleri          | % 72        |
| -Oleik asit (C 18:1, n-9)              | % 55-83     |
| -Palmitoleik asit (C 16:1)             | % 0.3-3.5   |
| - Çoklu doymamış yağ asitleri          | % 12        |
| -Linoleik asit (C 18:2, n-6)           | % 3.5-21    |
| -Linolenik asit (C 18:2, n-3)          | % 0.0-1.5   |
| Trigliserit olmayan öğeler             | % 0.2       |
| Tokoferollar (Vitamin E)               | 150 mg/kg   |
| Polifenoller                           | 300 mg/kg   |
| Kolesterol                             | 0           |

Diğer yemeklik yağlarla karşılaştırıldığında zeytinyağında, tekli doymamış yağ asitlerinden oleik asidin, çok yüksek oranlarda bulunduğu görülmüştür.

Ülkemizde gıda amacı ile kullanılmayan bitkisel yağ miktarı günden güne artmaktadır. Bu yağların bir bölümü kullanım sonucu gıda özelliğini kaybetmiş yağlar olmakla birlikte diğer bir bölümü ise gıda amacı ile üretilip üretim sırasındaki problemler sonucunda gıda amacı için kullanılmayan yağlardır. Bu yağlardan biride gıda niteliği olmayan zeytinyağıdır.

Zeytin meyvesinin hasadı kış aylarında yapıldığı için elde edilen ürünün % 20 – 30 arası yağlık zeytin olarak ayrılır. Ayrılan bu zeytinlerden elde edilen zeytinyağının %8 – 10 arası gıda niteliği olmayan atık zeytinyağı olarak elde edilir.

Bu şekilde ele edilen zeytinyağların kullanılması için alternatif alan ihtiyacı duyulmaktadır. Elindeki üründen faydalanmak isteyen üreticiler alternatif bir üretim alanı bulamadıkları için bu gıda niteliği olmayan yağları rafine yağlarla karıştırıp satmaktadırlar. Bu durum zeytinyağı kalitesini düşürmekle birlikte zehirlenmelere kadar gidebilecek zararları ortaya koyacağı düşünülmektedir. Gıda niteliği olmayan zeytinyağın diğer atık yağlar gibi toplanarak biyodizel üretiminde kullanılması ülke ekonomimize katkı sağlayacak ve zeytinyağındaki kaliteyi de artıracaktır.

Bu tezin amacı, gıda niteliği olmayan atık zeytinyağının gıda amaçlı kullanılan zeytinyağının içerisine karıştırılarak kullanılmasının engelleyerek çevresel olmayan yöntemlerle berterafının önüne geçmek ve atıl durumda olan gıda niteliği olmayan zeytinyağının kullanılması için alternatif bir alan oluşturup ülke ekonomisine fayda sağlamaktır.

## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Bitkisel yağların ve yağ esterlerinin dizel motorlarında yakıt olarak kullanımı dünyada birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir.

Bitkisel yağların direk olarak, seyreltme tekniği kullanılarak ve esterleşme reaksiyonları ile yakıt üretilerek dizel motorlarında yakıt olarak kullanım olanakları ile ilgili yapılan araştırmalardan bazıları sıra ile aşağıda verilmiştir.

Vitaglione ve ark. (1960)'a göre zeytinyağı çeşitlerinin yağ asidi bileşimi yaygın olarak iklim, toprağın işlenmesine, meyvenin olgunluğuna, yüksekliğe ve çeşitli diğer faktörlere bağlı olarak değişmektedir (Duman 2003).

Rakopoulos (1992), zeytinyağını dizel yakıtı ile % 25/75 ve %50/50 oranlarında karıştırarak DIESEL (Direct Injection) ve IDI (Indirect Injection) motorlarda denemiş, bu motorların performans ve emisyon değerlerini mukayese etmiştir. Sonuçta da DI ve IDI motorlar arasında karışımların yakıt olarak kullanılmasının önemli bir farklılığın olmadığı, en iyi sonucun % 50/50 oranlarında elde ettiğini, bunun tarım sektöründe kullanılabileceğini ifade etmiştir.

Gümüskesen, A. (1999), zeytinyağının zeytin ağacının dolgun meyvelerinden mekanik yolla elde edilerek presleme yöntemi ile yağı çıkarılan, oda sıcaklığında sıvı olan, renginin berrak yeşilden sarıya değişen, kendine özgü tat ve kokusu olan, doğal olarak tüketilebilen önemli bitkisel yağ olduğunu belirtmektedir. Ayrıca zeytin meyvesi; % 1 – 2'sinin meyve kabuğu (epikarp), % 63 – 86'sının meyve eti (mesokarp), %10 – 30'nun meyve çekirdeği (endokarp) ve % 2 – 6'sının çekirdek içerdiğini belirtmiştir.

Zhang (2002), biyodizel üretim maliyetinin %75-95'i ham materyalin fiyatına bağlı olduğunu, ekonomik biyodizel üretmek için ham materyal temini probleminin çözülmesi gerektiğini belirtmiştir.

Al-Vidyan ve ark. (2002), restoranlardan toplanan atık palmiye yağları transesterifikasyon yöntemiyle etil alkol esterine dönüştürülerek dizel yakıtıyla

çeşitli oranlarda karıştırılıp tek silindirli bir dizel motorunda test edildiğini belirtmişlerdir. Elde edilen karışımlar, %100 dizel yakıtına göre daha iyi bir yakıt ekonomisine ve daha düşük CO, HC emisyon değerlerine sahip olduğunu tespit etmişlerdir. Genel olarak %100 ester ve 75:25 ester/dizel [25D] karışımlarıyla en iyi performans değerleri elde edildiğini vurgulamışlardır.

Demirel ve Şensöz (2004), yenilenebilir enerji kaynağı olarak zeytin ve fındık küspeleri üzerindeki çalışmalarında, 500°C sıcaklıkta ve 10°C/dk ısıtma hızında proliz yöntemi ile biyoyakıt elde etmişlerdir. Bu yakıtların fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirleyerek petrol türevi yakıtlarla mukayeselerini yapmışlar ve sonuçların biyoyakıt açısından oldukça ümit verici olduğunu belirtmişlerdir.

Oğuz (2004), ürettiği fındık yağı biyodizelinin dizel motorlarda yakıt olarak güvenle kullanılabileceğini belirtmiştir. Fındık, diğer yağ bitkilerine oranla ortalama % 63,6 gibi yüksek oranda yağ içerdiğini, elde edilen yağın oleik ve linoleik yağ asidi oranlarının biyodizel yapımı için uygun olduğunu vurgulamıştır. Ham yağın viskozitesi düşük olduğu için transesterifikasyon işleminin kolay gerçekleştiğini ve elde edilen biyodizelin viskozitesi başta olmak üzere fiziksel ve kimyasal özelliklerinin dizel yakıtına oldukça benzediğini saptamıştır.

Petrol kökenli dizel yakıtının uzun yıllar boyunca ucuz ve bol miktarda bulunur olması, dizel motorunun petrol kökenli yakıtlar ile uyum sağlayacak biçimde geliştirilmesine neden olmuştur. Günümüzde ise dizel motorlarında biyodizel kullanımı tekrar gündeme gelmiş ve biyodizel kullanımı için 2002 yılı verilerine göre Avrupa Birliğinin Biyodizel üretim kapasitesi yıllık 2 milyon tona ulaşmıştır (Öğüt ve ark. 2005).

Tillem (2005), atık bitkisel yağ, ham kanola yağı ve nötr pamuk yağından metil alkol ve sodyum hidroksit kullanılarak standart alkali transesterifikasyon metodunu kullanarak biyodizel üretmiştir. Elde ettiği biyodizellerin yoğunluk ve viskozite değerlerini karşılaştırarak aralarında farklılıklar olduğunu belirtmiştir.

Akçay (2006), kullanılmış kızartma yağlarından biyodizel üretilebildiğini, asidik katalizli esterleştirme reaksiyonuyla yağ içinde bulunan yağ asitlerinin metil

esterine dönüştürülebildiğini ve normal bazik katalizli ester değişimi işlemiyle biyodizel elde edilebileceğini bildirmiştir.

Ögüt ve ark. (2006), B100 biyodizelin hortum ve contalarla uyumlu olmadığını, bu elemanları yumuşattığını belirtmişlerdir. Ayrıca B100 biyodizelin bakır, bronz, pirinç, kurşun ve galvanize yüzeylerle uyumlu olmadıklarını, polietilen ve polipropilen gibi plastik malzemenen yapılmış depolarda depolanmaması gerektiğini vurgulamışlardır.

Keskin ve ark. (2006), tall yağı biyodizelinin dizel yakıtı ile %90 oranındaki karışımının dizel motorlarda herhangi bir modifikasyona gidilmeden, alternatif yakıt olarak kullanılabilmesi sonucuna ulaşmışlardır. Karışım yakıtın çok az kükürt içermesi, setan sayısının yüksek olması, ısıl değer, yoğunluk, viskozite, akma noktası ve bulutlanma noktası gibi yakıt özelliklerinin, dizel yakıtı değerlerine yakın olmasının önemli avantajlar sağladığını, ayrıca ham tall yağı fiyatlarının, biyodizel üretiminde kullanılan diğer yağların fiyatlarından çok daha ucuz olmasının ekonomik olarak da fayda sağladığını belirtmişlerdir.

Ögüt ve Oğuz (2006), biyodizelin paslanmaz çelik, karbon çeliği ve alüminyum ile uyumlu pirinç, bronz bakır, kurşun, kalay ve çinko ile uyumsuz olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca doğal kauçukla uyumsuz Viton kauçuğu ile uyumlu olduğunu vurgulamışlardır.

Alpgiray (2006), yeniden esterleşme yönteminin kanola yağına uygulanması sonucu bitkisel yağların viskozitelerinin azaldığı, ısıl değerlerinde bir miktar artış olduğu ve özgül ağırlıklarının azaldığını belirterek bu özellikleri ile kanola yağı metil esterinin dizel yakıtına daha yakın özellikler gösterdiğini vurgulamıştır.

Uslan ve ark. (2007), biyodizel üretiminde maliyeti etkileyen önemli etkenin ham yağ fiyatı olduğunu belirterek, bu maliyetin düşürülmesi için restoranlardan, yemek fabrikalarından, otellerden ve evlerden çıkan yemeklik atık yağların toplanarak kullanılması gerektiğini belirtmişlerdir. Türkiye’de yılda 350 bin ton atık yağ meydana geldiğini vurgulayarak bu yağların ekonomik olarak kullanılabilmesini belirtmişlerdir.

Ögüt ( 2007), biyoyakıtların motorlarda kullanımıyla ilgili iki yaklaşımın söz konusu olduğunu belirtmiştir. Bunlar, motorun yakıtı uydurulması ya da yakıtın motora uydurulması olarak nitelendirmiştir. Bitkisel yağlar direkt olarak püskürtmeli motorlarda kullanıldığında; yanma odası, piston, supap vb. de kalıntılar oluşturduğunu ve bu yağların yüksek viskozitelerinin pompalama ve yanma açısından da sorun oluşturduğunu belirtmiştir. Bunların dışında; motor yağında seyrelme, malzeme uyumsuzluğu ve soğuk akış özelliklerinin kötüleşmesi gibi olumsuzlukların görüldüğünü vurgulamıştır.

### 3. MATERYAL ve METOT

#### 3.1. Materyal

Bu tezde, ülkemizde yemeklik olarak kullanılması uygun olmayan yani gıda niteliği taşımayan zeytinyağından biyodizel üretimi gerçekleştirilmiştir.

Zeytinin hasat zamanı bölgelere, çeşide ve iklim şartlarına göre değişmekle birlikte Kasım-Şubat ayları arasında yapılır.

Üretim maliyetinde büyük bir orana sahip olan zeytin hasadında geleneksel yöntemler olan sırıkların kullanılması dal, sürgün, yaprak ve tomurcuk yaralanmalarına yol açar. Vurma şiddetiyle zedelenen ve doğal olarak yere dökülmüş olan meyvelerin, bütün ürünün içine karıştırılması sonucunda, yağı işlenene kadar çürümenin ve bozulmanın artmasına neden olur. Zeytinin ne kadar hassas bir meyve olduğunun bilinmemesi nedeniyle, hasadın ve işletmeye taşıma işlerinin kasalar yerine çuvallarda yapılıyor olması da hasat sırasında zedelenecek ve berelenmiş zeytinler ile beraber altta kalan zeytinlerin ezilmeleri nedeniyle bozulmaların hızlanmasına sebep olur. Ezilen zeytinin yağları doku dışına çıkarak bakteri ve mantarların kolaylıkla faaliyet göstermesine yol açar. Yağ işleme tesislerine mevcut kapasitesi üzerinde, çuvallar içerisinde gelecek olan ürün, çok kısa sürede işlenemeyerek işletmede sırasını bekler. Çevre şartlarının etkisiyle de bekleme süresince zeytinlerde ezilme ve bozulmaların meydana gelme süresi hızlanır (Anonim 2009c).

Ülkemizde, kanunlara göre ambalajlanmamış zeytinyağı satışı yasak olmasına rağmen, işlenmiş zeytinyağının aynı fabrikada ambalajlanması her zaman mümkün olmadığından, zeytinyağı ambalajlanmamış (dökme zeytinyağı) olarak değerlendirilmek zorunda kalmaktadır.

Ülkemizdeki mevcut zeytinyağı işleme tesislerimizin ilkel teknoloji, altyapı eksikliği ve sayıca yetersiz olmasının yanı sıra, işletmecilerin eğitimsizliklerinden kaynaklanan birçok hata ile de yağın verim ve kalitesinin düşmesine neden olmaktadır.

Önemli olan bir diğer nokta ise yağların üretimden sonra satış veya ambalajlanmaya kadar olan süre için muhafazasıdır. Bu süre piyasa fiyatlarının dalgalanmasına bağlı olarak uzayabilir. Eğer depolama şartları uygun değilse, zeytinyağının asitlik ve duyuşsal özellikleri olumsuz etkilenecek, kalite düşecektir. Yağların depolanması sırasında dikkat edilmesi gereken birçok faktör vardır. Bunlar; saklanan yerin sıcaklığı, ışığın varlığı, madeni kapların demir veya bakır içerme durumu ve nem oranıdır. Uygun olmayan şartlarda depolamada oksidasyon yağ asitlerindeki çift bağlarda başlar. Oksijen çeken yağda peroksit oluşur. Peroksit ise diğer yağ asitlerini parçalar. Sonuçta yağda acılaşıma (ransidite) olur ve yağın tadı ağırlaşır. Nem ise aslında zeytinyağının yağ asitleri ve gliserole hidrolizinde etkili olduğu halde acılaşmayı da çabuklaştırır.

Genellikle ransidite olarak bilinen yağların oksidasyonu, yağ ve oksijen arasındaki biyokimyasal reaksiyonla oluşur. Bu süreçte, uzun-zincirli yağ asitleri parçalanır ve kısa-zincirli bileşikler oluşur. Ayrıca, usulüne uygun olarak saklansa bile natürel zeytinyağları özelliklerini kaybetmeden 2 yıl; riviera ve rafine zeytinyağları 1,5 yıl dan fazla dayanamazlar (Anonim 2009c).

Bu sebeplerden dolayı yapılan bu çalışmada biyodizel üretimi için gıda niteliği olmayan zeytinyağı seçilmiştir.

Yapılan çalışmada kullanılan zeytinyağı Bursa Orhangazi Üreğil Köyünden elde edilmiş gıda niteliği olmayan atık yağdır.

Gıda niteliği olmayan zeytinyağından biyodizel üretimi transesterifikasyon yöntemi ile DPT 2004/7 nolu proje kapsamında kurulan Biyodizel Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir.



### 3.1.1. Araştırmada Kullanılan Alet ve Cihazlar

#### 3.1.1.1. Otomatik yoğunluk ölçme cihazı



Şekil 3. 1. Otomatik yoğunluk ölçme cihazı

Gıda niteliği olmayan zeytinyağı, B100, B50, B20, B5, B2 ve Opet Eurodizel yakıtının, yoğunluklarının ölçümü için, Biyodizel Laboratuvarı'nda bulunan ölçüm aralığı 0 ile 2 g/cm<sup>3</sup>, ölçüm sıcaklığı aralığı 0 ile 40°C hassasiyeti  $\pm 0.001$  g/cm<sup>3</sup> olan Kem Kyoto marka DA-130N model cihaz kullanılmıştır. Cihaz EN 61326 standarda göre yoğunluk ölçümü yapmaktadır. Cihaz ölçüm yaptığı sıcaklığı 15 °C'ye çevirerek g/cm<sup>3</sup> olarak değer vermektedir.

### 3.1.1.2. Kinematik viskozimetre



Şekil 3. 2. Kinematik viskozite cihazı

Gıda niteliği olmayan zeytinyağı, B100, B50, B20, B5, B2 ve Opet Eurodizel yakıtının viskozitelerinin ölçümü 40 °C’ de Biyodizel Laboratuvarı’nda bulunan çalışma sıcaklığı 25°C ile 150°C arasında, sıcaklık derecesi hassasiyeti  $\pm 0.01$  olan Koehler marka K23377 model cihaz kullanılmıştır. Cihaz ASTM D 445, DIN 51550 ve ISO 3104 standartlarına göre viskozite ölçümü yapılabilmektedir.

### 3.1.1.3. Parlama noktası tayin cihazı



Şekil 3. 3. Parlama noktası tayin cihazı

Gıda niteliği olmayan zeytinyağı, B100, B50, B20, B5, B2 ve Opet Eurodizel yakıtının parlama noktalarının tayini için, Biyodizel Laboratuvarı'nda bulunan Koehler marka K16270 model cihaz kullanılmıştır. Cihaz ASTM D 93, DIN 51758 ve ISO 2719 standartlarına göre parlama noktası tayini yapılabilmektedir.

#### 3.1.1.4. Su muhtevası tayin (karl-fischer titrasyon) cihazı



Şekil 3. 4. Su muhtevası tayin cihazı

Gıda niteliği olmayan zeytinyağı, B100, B50, B20, B5, B2 ve Opet Eurodizel yakıtlarının su muhtevalarını tayin etmek için, Kem Kyoto Electronics marka MKC-501 model cihaz kullanılmıştır. Ölçüm aralığı 10 mikrogram – 100 mg su aralığındadır. Ölçüm sıcaklığı 5°C - 35°C arasında ve 16 karakterli LCD ekranlıdır.

Su tayini Karl-Fischer kalorimetrik Titrasyon metodu ile yapılır. Bu metotla Kaynama sıcaklığı 390 °C'den düşük olan petrol ürünlerindeki, kütlece % 0,003 - 0,100 aralığındaki su miktarı tayini yapılabilir.

### 3.1.1.5. Bakır şerit korozyonu test cihazı



Şekil 3. 5. Bakır şerit korozyonu test cihazı

Gıda niteliği olmayan zeytinyağı, B100, B50, B20, B5, B2 ve Opet Eurodizel yakıtının korozif etkisinin tayini için, Biyodizel laboratuvarında bulunan, Koehler marka K25330 model cihaz kullanılmıştır. Banyo sıcaklığı kontrollü olarak 190°C'ye çıkabilmektedir ve doğruluğu  $\pm 1^\circ\text{C}$ 'dir. Cihazda ASTM D 130, ISO 2160 ve DIN 51759 standartlarına göre ölçüm yapılabilmektedir.

### 3.1.1.6. Asit ve iyot değeri tayin cihazı (potansiyometrik titratör)



Şekil 3. 6. Asit ve iyot değeri tayin cihazı (potansiyometrik titratör)

Gıda niteliği olmayan zeytinyağı ve B100 asit sayısı ve iyot sayısı tespitinde Kem Kyoto marka AT-500N-1 model cihaz kullanılmıştır. Asit-baz, redox, fotometrik, polarizasyon ve çöktürme titrasyonu tiplerinde çalışır. Blank, otomatik hız kontrollü, sabit hız oranlı titrasyon modlarında sonuç verir. Belleği, 4'ü standart, 16'sı kullanıcı yüklemeli 20 metod kapasitelidir. Petrol ürünleri, kimyasal ürünler, biyoyakıtlar gibi pek çok alanda her türlü titrasyon için otomatik tespit aygıtıdır. İkinci büret ile de iyot sayısı tespiti yapılmaktadır.

### 3.1.1.7. Otomatik soğuk filtre tıkanma noktası (SFTN) tayin cihazı



Şekil 3. 7. Otomatik soğuk filtre tıkanma noktası (SFTN) tayin cihazı

B100, B50, B20, B5, B2 ve Opet Eurodizel yakıtlarının soğuk filtre tıkanma noktasının tespitinde TANAKA marka AFP-102 model cihaz kullanılmıştır. ASTM D 6371 test standardına göre petrol türevi ve biyoyakıtlar da soğuk filtre tıkanma noktası testi otomatik olarak yapılır. Tek pozisyonlu, masa üstü tip ve sıvı soğutkanlı peltier soğutma ünitesidir. Soğutmalı sirkülör ünitesi ile  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' ye kadar kontrol edilebilir. VFD ekran modüllü kontrol ünitesinde sonuç otomatik olarak alınmaktadır.

### 3.1.1.8. Bulutlanma ve akma noktası test cihazı



Şekil 3. 8. Bulutlanma ve akma noktası test cihazı

B100, B50, B20, B5, B2 ve Opet Eurodizel yakıtlarının bulutlanma ve akma noktalarının tespitinde Biyodizel Laboratuvarı'nda bulunan Koehler marka, K46000 model cihaz kullanılmıştır. Cihazda ASTM D97 standardına göre ölçüm yapılmaktadır.



### 3.1.1.9. Kalorimetre cihazı



Şekil 3. 9. Kalorimetre cihazı

Gıda niteliği olmayan zeytinyağı, B100, B50, B20, B5, B2 ve Opet Eurodizel yakıtlarının kalori değerlerini tespit etmek için Biyodizel Laboratuvarı'nda bulunan IKA marka, ölçüm aralığı 40.000 Joule' e kadar olan kalorimetre cihazıdır. Cihaz EN 61010, EN 50082, EN 55014 ve EN 60555 standartlarına göre ölçüm yapılmaktadır.

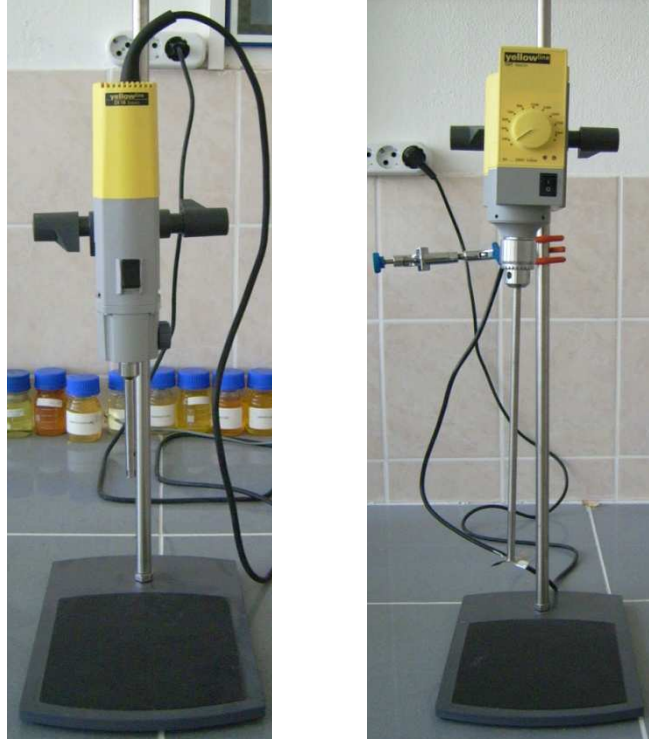
### 3.1.1.10. Otomatik renk ölçüm cihazı



Şekil 3. 10. Otomatik renk ölçüm cihazı

Gıda niteliği olmayan zeytinyağı, B100, B50, B20, B5, B2 ve Opet Eurodizel yakıtlarının renk tayininde LOVIBONT marka PFX195 model, dijital otomatik renk ölçüm cihazı kullanılmıştır. Saybolt, ASTM, CIE, Pt-Co/Hazen/APHA renk skalalarına göre ölçüm yapmaktadır.

### 3.1.1.11. Homejenizatör ve Laboratuar tipi karıştırıcı



Şekil 3. 11, Homejenizatör ve Laboratuar tipi karıştırıcı

B100, B50, B20, B5, B2 yakıtlarının karışımlarının oluşturulması için, IKA marka Yellow line OST basic model laboratuar tipi karıştırıcı kullanılmıştır. Suya göre 20 litreye kadar sıvı karıştırma kapasitelidir. Devri 50-2000 1/min aralığında 10000 mpa's'a kadar yoğunluğa sahip sıvılarda kullanılabilir. Standı, pervaneli tip karıştırıcı mili ve tutucusu ile komple bir settir.

Yine bu yakıtlarının karışımında homojenlik sağlanması ve su muhtevasının tayininden önce, Yellow line marka DI 18 basic model 24000 1/min'e kadar karıştırma devir sayısına sahip homejenizatör kullanılmıştır.

### 3.1.1.12. pH metre



Şekil 3. 12. pH metre

B100, B50, B20, B5, B2 yakıtlarının pH değerlerinin ölçülmesinde Hanna Instruments marka HI 8314 membrane pHmeter model, pH, mV, °C ölçümleri yapabilen pH metre kullanılmıştır.

### 3.1.1.13. Hassas terazi

Biyodizel üretim aşamasında kullanılacak katalizör madde miktarı, yakıt numuneleri, Biyodizel Laboratuvarında bulunan Shimadzu marka BL-220H model, 220g kapasiteli, 0.001g hassasiyetli terazi kullanılmıştır.

### 3.1.1.14. Kronometre

Kinematik viskozitenin hesaplanmasında gerekli olan zaman ölçümünde Hanhart 7 Jewels Shockproof marka, 15 dakika kapasiteli, 0.1 saniye hassasiyetli kronometre kullanılmıştır.

### 3.1.1.15. Termometre

Çalışmada sıcaklık ölçümleri için dijital ve cıva sütunlu termometreler kullanılmıştır. Dijital termometre Hanna Checktemp marka 0.1 °C hassasiyetlidir. Cıva sütunlu termometreler ise -5 ila 110 °C ve 90-370 °C' e arası ölçüm yapabilen 1°C hassasiyetli termometrelerdir.

### 3.1.2. Araştırmada kullanılan kimyasal maddeler

#### 3.1.2.1. Metil alkol ve katalizör



Şekil 3. 13. Biyodizel üretiminde kullanılan metil alkol ve katalizör

Gıda niteliği olmayan zeytinyağından biyodizel elde etmek için, çalışmada kullanılan metil alkol  $\text{CH}_3\text{OH}$  kimyasal formüle sahip Merck markadır. Metil alkolün 20 °C deki yoğunluğu 0.791-0.793 kg/l ve moleküler ağırlığı 32.04 g/mol dür.

Biyodizel üretiminde katalizör olarak Tekkim marka ve moleküler ağırlığı 56.11 g/mol olan potasyum hidroksit (KOH) kullanılmıştır.

### 3.2. Metot

Yapılan çalışmada, gıda niteliği olmayan zeytinyağından biyodizel elde etmek amacıyla;

- Bursa Orhangazi Üreğil Köyünde elde edilen bozuk, küflü ve çürük zeytin aynı köyde bulunan Elibol Yağ fabrikasında işlenerek asitliği yüksek gıda niteliği olmayan zeytin yağı elde edilmiştir.
- Elde edilen gıda niteliği olmayan zeytinyağı Selçuk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarım Makinaları Bölümü Biyodizel Laboratuvarı'nda transesterifikasyon yöntemiyle biyodizel elde edilmiştir.
- Gıda niteliği olmayan zeytinyağından elde edilen biyodizeli ile Opet Eurodizel marka dizel yakıtı %2, % 5, %20 ve %50 lik oranlarda homejenizatör ve laboratuvar tipi karıştırıcıda karıştırılmıştır.
- Elde edilen gıda niteliği olmayan biyodizel (B100), B50, B20, B5, B2 ve Opet Eurodizel in analizleri yapılmıştır.
- Yapılan analizler sonucunda yakıt özellikleri edilen yakıtların mukayeseleri yapılarak değerlendirilmiştir.

#### 3.2.1. Gıda Niteliği Olmayan Zeytinden Yağ Elde Edilmesi

Yapılan tez çalışmasında, gıda niteliği olmayan zeytinyağından biyodizel üretmek amacıyla, gıda niteliği olmayan zeytinden yağ elde edilmiştir.

Fakat zeytinyağı üretim aşamasında kullanılan hammadde olan zeytinin çürük ve küflü zeytinlerden olmasından dolayı elde edilen yağın peroksit sayısı ve asitliği yüksek olmuştur.

İşlem sonucunda elde edilen gıda niteliği olmayan zeytinyağı üretim yapılmak üzere laboratuvar ortamına aktarıldı.

### 3.2.2. Gıda Niteliği Olmayan Zeytinyağı Metil Esterinin Üretilmesi

Gıda Niteliği Olmayan Zeytinyağından biyodizel üretmek için, yağ biyodizel laboratuvarında bulunan laboratuvar tipi otomatik ısı kontrollü karıştırıcı ile dizel motorda kullanılacak hale gelinceye kadar aşağıdaki işlem basamakları gerçekleştirilmiştir.

- 1 litre gıda niteliği olmayan zeytinyağı reaksiyonun yapılacağı numune kabına konuldu. Burada yağ en uygun reaksiyon sıcaklığı olan 55°C'ye kadar ısıtılır. Termostat kontrolü sayesinde reaksiyon boyunca sıcaklığın sabit tutulması ve karıştırılan yağın sıcaklığının her yerde homojen olması sağlandı.

- Kullanılan gıda niteliği olmayan zeytinyağının hacimsel olarak, toplam %20'sine tekabül eden 200 ml metanol ve yağ 3,5 g/litre oranında 3,5 gram KOH katalizör maddesi kullanılmıştır. Reaksiyon tek kademedeyle gerçekleştirildi.

- Karıştırma işleminde karıştırıcının devir sayısı otomatik kontrollü ısıtıcı karıştırıcı sisteminde 80 1/min'e ayarlandı. Reaksiyon karışımı 90 dakika karıştırılır. Sonra ısıtıcı karıştırıcı durduruldu. Gliserinin çökmesi için 14 saat beklendi ve 200 ml gliserin alındı. Daha sonra ortamdaki alkolün uzaklaştırma işlemine geçildi.

- Elde edilen gıda niteliği olmayan zeytinyağı biyodizeli alkolün buharlaşma sıcaklığı olan 65°C yi geçecek sıcaklıkta ısıtılarak içerisinde bulunan alkol ortamdan uzaklaştırıldı.

- Elde edilen gıda niteliği olmayan zeytinyağı biyodizelinin pH değerine bakıldı. Reaksiyon bazik karakterli olduğu için nötrleşinceye kadar saf su kullanılarak, sisleme yöntemi ile yıkamaya tabi tutuldu. Yıkamanın amacı, biyodizel içerisinde reaksiyona girmeyen ve ısıtma ile uzaklaştırılmayan alkol, kalan yağ asitleri, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> iyonlarını, katalizör madde ve ayrıştırma esnasında bünyede kalma ihtimali olan gliserinin uzaklaştırılmasıdır. Yıkama sırasında biyodizel sıcaklığı 23°C ve yıkamada kullanılan saf suyun sıcaklığı da 23°C dir. Elde edilen biyodizelin % 50 miktarı olan 500 ml saf su kullanılarak yıkama işlemi gerçekleştirildi. Yıkama işleminden sonra suyun çökmesi için 12 saat beklenildi. Çöken su, çökeltme yöntemi ile ortamdan uzaklaştırıldı.



Şekil 3. 14. Gıda niteliği olmayan zeytinyağından biyodizel üretimi



(a)



(b)

Şekil 3. 15. (a); Yıkama işleminin sonucunda su ve biyodizelin ayrışması, (b);  
Kurutma işleminden sonra biyodizel

- Elde edilen yıkanmış biyodizel suyun kaynama noktası olan 100°C i geçirilerek biyodizel içerisinde çökelme ile alınamayan su ortamdan uzaklaştırılır.



Biyodizel için 120°C de 1 saat kurutma işlemi yapılır. Kurutma işlemi tamamlanan biyodizel kapalı ortamda soğumaya bırakılır. Böylece gıda niteliği olmayan zeytinyağından biyodizel üretimi gerçekleşmiş oldu.

### 3.2.3. Gıda Niteliği Olmayan Zeytinyağı Metil Esterinin B2, B5, B20 ve B50 Yakıt Karışımlarının Hazırlanması

Üretimi yapılan gıda niteliği olmayan zeytinyağı biyodizeli ile motorin hacimsel olarak %2, %5, %20 ve %50'lik karışım oranlarda karıştırılmıştır. Karışım işlemi yapılırken ilk önce numune kaplarına %2, %5, %20 ve %50'lik biyodizel konulmuş üzerine karışımı sağlayacak miktarda %98, %95, %80 ve %50'lik motorin ilave edilmiştir.



Şekil 3. 16. Gıda Niteliği Olmayan Zeytinyağı Biyodizeli, B2, B5, B20, B50, B100 ve Motorin Yakıtı

Karıştırma işlemi önce laboratuvar tipi karıştırıcı ile 1500 1/min'de 7,5 dakika, sonra homejenizatör ile 24000 1/min'de 7,5 dakika olmak üzere toplam 15 dakika

karışım homojen hale getirilmeye çalışılmıştır. Böylece B2, B5, B20 ve B50 karışımları elde edilmiştir. Biyodizel karışımlarının analizleri TS 3082 EN 590'a göre yapılmaktadır. Karışım miktarları Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3. 1. Gıda Niteliği Olmayan Zeytinyağı Biyodizelinin Karışım Oranları

|      | BİYODİZEL | MOTORİN   | TOPLAM MİKTAR |
|------|-----------|-----------|---------------|
| B2   | 4.5 ml    | 220,5 ml  | 225 ml        |
| B5   | 11.25 ml  | 213,75 ml | 225 ml        |
| B20  | 45 ml     | 180 ml    | 225 ml        |
| B50  | 112.5 ml  | 112,5 ml  | 225 ml        |
| B100 | 225 ml    | -         | 225 ml        |

#### **3.2.4. Gıda Niteliği Olmayan Zeytinyağı, B2, B5, B20, B50, B100 ve Motorinin Kalite Kontrol Testleri**

Üretilen biyodizelin TS EN 14214 ve TS 3082 EN 590 standartlarına uygun olup olmadığı bu standartlarda verilen testlerin yapılması ile biyodizelin kalitesi belirlenebilir.

##### **3.2.4.1. Gıda niteliği olmayan zeytinyağı metil esterinin ester muhtevasının tespiti**

Biyodizelin ester tayini gaz kromatografisi cihazında prEN 14103 standardına göre yapılmaktadır. Yöntem olarak numunelerdeki yağ asidi metil esterleri internal kalibrasyon (metil heptadekonat) ile gaz kromatografisinde tayin edilir.

### **3.2.4.2. Gıda niteliği olmayan zeytinyağı, B2, B5, B20, B50, B100 ve motorinin yoğunluklarının tespiti**

Yakıtların yoğunlukları, yakıtlar oda sıcaklığından alınarak önce yoğunluğu ölçülecek yakıtla cihazın içerisi temizlenmiş, daha sonra ölçümlerine geçilmiştir. Cihaz otomatik olarak 15°C sıcaklıktaki  $g/cm^3$  olarak değerleri vermektedir. Elde edilen biyodizel, karışımlarının ve motorinin yoğunluk değerleri bu yöntem ile belirlemiştir.

### **3.2.4.3. Gıda niteliği olmayan zeytinyağı, B2, B5, B20, B50, B100 ve motorinin kinematik viskozitelerinin incelenmesi**

Cihaz ölçüm başlamadan önce, ölçüm yapılacak sıcaklık olan 40°C ayarlanıp ısıtma işlemi yapılır. Cihazın içerisinde daldırılmış durumda olan cam ölçüm tüpü viskozitesi ölçümü yapılacak numune ile temizlendikten sonra tekrar numune ile doldurulur. Cam ölçüm tüpü içerisindeki numune sıcaklığının ölçüm sıcaklığına gelmesi için bir 15 dakika beklenilir.

Cam ölçüm tüpü özel imal edilmiş ters akış özelliğine göre çalışmakta olup üzerinde hacimsel kısmı geniş bir balon bulunmaktadır. Puar yardımıyla balon doldurulup ters akışa bırakılır. İki ölçüm çizgi arasındaki akma süresi bir kronometre ile ölçüldükten sonra cam ölçüm tüpünün belli sıcaklıklara ait katsayıları ile çarpılıp viskoziteleri belirlenir. Elde edilen biyodizel, karışımlarının ve motorinin kinematik viskozite değerleri bu yöntem ile hesaplanmıştır.

#### **3.2.4.4. Gıda niteliği olmayan zeytinyağı, B2, B5, B20, B50, B100 ve motorinin parlama noktalarının belirlenmesi**

Biyodizelin motorin karşısındaki başlıca üstün özelliklerinden birisi de parlama noktasının yüksek olmasıdır. Bu özellik biyodizelin depolama, taşıma kolaylığı ve güvenliğini beraberinde getirmektedir.

Deney kabı önceki deneyden kalan artıkların temizlenmesi için temizleyici karışımları hazırlanarak temizlenir. Parlama noktası belirlenecek yakıt, 120 mL'lik deney kabının 75 mL'sinde bulunan ölçü çizgisine kadar doldurulur. Deney kabı cihaz içerisine konulur. Üzerinde karıştırıcı ve alev bulunan kapak deney kabının üzerine kapatılır. Cihazın mikseri ve ısıtıcısı çalıştırılarak yakıtın karıştırılması, ısıtılması sağlanır. Cihaz üzerinde bulunan deney alevi yakılarak yakıtın tahmini parlama noktası sıcaklığına yakın derecelerde deney numunesine uygulanır ve parlamasının oluşup oluşmadığı gözlenir. Elde edilen biyodizel, karışımlarının ve motorinin parlama noktası bu yöntem ile belirlenmiştir.

#### **3.2.4.5. Gıda niteliği olmayan zeytinyağı, B2, B5, B20, B50, B100 ve motorinin su muhtevalarının belirlenmesi**

Analizi yapılacak numuneler hazırlanarak Karl Fischer titratör cihazı açılır ve pre-titrasyon işlemi başlatılır. Sonra temiz bir şırınga ile homojen haldeki yakıtlardan 3-5 mL kadar yakıt numunesi şırıngaya doldurulur, bu numune şırınga ile birlikte tartıldı ağırlığı not edilir. Cihazda numuneyi gir ifadesi görüldüğünde numune Karl Fischer cihazının titrasyon kabına enjekte edilir. Boş şırınga tekrar terazide tartılır boş ağırlık not edilir. Cihazda birinci ağırlığı gir ifadesi çıktığında not edilen dolu ağırlık girilir. Sonra ikinci ağırlığı gir ifadesinde ise boş şırınga ağırlığı girilir. Sonuçta yakıttaki su miktarı ppm (mg/kg) olarak ekranda görüntülenir. Elde edilen biyodizel, karışımlarının ve motorinin su muhtevası bu yöntem ile belirlenmiştir.

### 3.2.4.6. Gıda niteliği olmayan zeytinyağı, B2, B5, B20, B50, B100 ve motorinin bakır şerit korozyon testi

Deneyde kullanılan bakır şeritler, düzgün yüzeyli, %99.9'dan daha saf dır. Şerit ölçüleri 75 x 12.5 x 2.5 mm dir. Şeritler kül bırakmayan süzgeç kağıdı ile tutularak dairesel hareketlerle 65µm incelikte silisyum-karbür zımpara kağıdı ile yüzeyleri parlatılır. Bakır şerit korozyon test cihazı açılarak, deney sıcaklığı olan 50°C banyo sıcaklığına getirilir ve sıcaklığın banyonun her yerinde homojen olması için mikser çalıştırılır. Anma boyutları 25 x 150 mm cam deney tüpleri içerisine 30 mL'lik yakıtlar konulur ve bakır şerit içerisine kısıkaçla deney tüpünün altı kırılmasın diye yavaş bir şekilde bırakılır ve ağzı mantar tapalarla kapatılarak test cihazı banyosuna konur. 3 saat 50°C'de banyoda tutulan deney numuneleri süre bitimi sonunda içlerindeki bakır şeritler pens yardımıyla çıkarılır ve süzgeç kağıdı ile hafif hafif dokunarak silmeden kurulanır ve referans korozyon şeritleri (Şekil 3.17) ile karşılaştırılarak renk değişikliği ve korozyon belirtileri bakımından muayene edilir. Referans korozyon şeritlerinin derecelendirilmesi ve tarifi Çizelge 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3. 17. Referans Korozyon Şeritleri

Çizelge 3. 2. TS 2741 EN ISO 2160 Referans Korozyon Şeritlerinin Derecelendirilmesi

| Derece   | Adı                 | Tarif <sup>1)</sup>   |
|--|---------------------|---|
| Yeni parlatılmış şerit   | -                   | - <sup>2)</sup>   |
| 1  | Hafif renk değişimi | a. Açık turuncu, yeni parlatılmış şerit ile hemen hemen aynı renk<br>b. Koyu turuncu  |
| 2  | Orta renk değişimi  | a. Bordo<br>b. Eflatun<br>c. Eflatun mavisi ve/veya bordo üzerinde yer alan gümüş renginden oluşan karışık renk<br>d. Gümüş rengi<br>e. Pirinç veya altın rengi |
| 3  | Koyu renk değişimi  | a. Pirinç rengi üzerine morumsu kırmızı kaplama<br>b. Kırmızı ve yeşil görünümlü, içinde gri olmayan karışık renk (tavus)                                       |
| 4  | Korozyon            | a. Şeffaf siyah, koyu gri veya hafifçe tavus yeşili ihtiva eden kahverengi renk<br>b. Grafit rengi veya parlak olmayan siyah<br>c. Parlak veya kehribar siyahı  |
| <sup>1)</sup> Referans korozyon şeritleri, burada verilen tariflere uygun şeritlerden meydana gelmelidir.<br><sup>2)</sup> Yeni parlatılmış şerit, referans korozyon şeritleri arasına sadece deneyden önce, deney şeridinin uygun olarak parlatılıp parlatılmadığının kontrolü için dahil edilmiştir. Bu şerit renginin, korozyon yapmayan bir numune ile deneye tabi tutulsa dahi aynen elde edilebilmesi mümkündür. |                     |   |

Karşılaştırma esnasında hem referans korozyon şeritleri hem de deney şeridi ışığın yaklaşık 45° açıyla yansımaları sağlayacak şekilde tutulur. Elde edilen biyodizel, karışımlarının ve motorinin bakır şerit korozyonu bu yöntem ile belirlenmiştir.

### 3.2.4.7. Gıda niteliği olmayan zeytinyağının ve B100'ün asit sayısı tayini

Asit sayılarının tayini için, 250 mL'lik beher teraziye konularak darası alındıktan sonra içerisine 0.2 gram yakıt konulur. Üzerine hazırladığımız solventten (500 mL toluen ve 5 mL saf su 1 litrelik balonjojeye konur ve üzerine 495 mL 2 propanol eklenerek 1 litreye tamamlanır) 100 mL eklenir ve cihazda 0.1 mol/L KOH

ile titre edilir. Sonuç olarak cihazın ekranında harcanan KOH miktarı çıkar. Aşağıdaki eşitlik ile asit sayısı belirlenir.

$$A.S = (\text{Harcanan KOH miktarı} * 0.9999 * 56.11) / (\text{Numune ağırlığı} * 1000)$$

Elde edilen biyodizelin ve gıda niteliği olmayan zeytinyağının asit sayısı değeri bu yöntem ile hesaplanmıştır.

#### **3.2.4.8. Gıda niteliği olmayan zeytinyağının ve B100'ün iyot sayısı tayini**

İyot sayılarının tayini için, 250 mL'lik beher teraziye konularak darası alındıktan sonra içerisine 0.3 gram yakıt konulur. Üzerine 10 mL sikloheksan eklenir. Üzerine asetik asit karışımından (7.9 gram iyot triklorit ve 8.9 gram iyot, asetik asit ile 1 litreye tamamlanarak karıştırılır) 25 mL eklenerek karıştırılır. Oda sıcaklığında, karanlık ortamda, ağzı kapalı olarak 1 saat bekletilir. Sonra üzerine 20 mL 100g/L'lik potasyum iyodür çözeltisi eklenir ve üzerine 100 mL saf su eklenerek, cihazda 0.1 mol/L sodyum tiyosülfat ile titre edilir ve kullanılan miktar ekranda çıkar. Aşağıdaki eşitlik ile iyot sayıları belirlenir.

$$İ.S = (\text{Harcanan miktarı} * 0.9931 * 1.269) / (\text{Numune ağırlığı})$$

Elde edilen biyodizelin ve gıda niteliği olmayan zeytinyağının iyot sayısı değeri bu yöntem ile hesaplanmıştır.

### **3.2.4.9. Gıda niteliği olmayan zeytinyağı, B2, B5, B20, B50, B100 ve motorinin bulutlanma, akma ve soğuk filtre tıkanma noktalarının belirlenmesi**

Bulutlanma ve akma noktasının belirlenmesi için bulutlanma ve akma noktası tayin cihazı açılarak Ø32x115mm olan deney tüpünün içerisine ölçü çizgisine kadar 45mL yakıt numunesi konur. Deney tüpü cihaz içerisine yerleştirilir. Deney numunesi belirli bir hızda soğutulurken 3°C aralıklarla gözlenir. Deney tüpünün dibinde gözlenen bir sisin (wax kristallerinden oluşan bulutun) oluşturduğu sıcaklık, bulutlanma noktası olarak belirlenir. Soğutmaya devam edilir, akıcılığını devam ettirdiği en düşük sıcaklık ve kristal kümeleşmenin daha da büyüdüğü nokta da akma noktasıdır. Yakıt her 3°C'lik soğumada incelenir ve yakıt örneğinin 5 saniye sonra akıcılığının gözlemlenemediği an test durdurulur ve akıcılığın gözlemlenmediği sıcaklığa 3°C eklenerek test tekrarlanır, akıcılığın elde edildiği andaki en düşük sıcaklık akma noktası olarak belirlenir.

Soğuk filtre tıkanma noktasının belirlenmesinde ise, cihaz açılarak deney tüpünün içerisine 45mL yakıt numunesi konarak cihaz içerisine yerleştirilir. 20mL'lik yakıt numunesi 60 saniyelik sürede filtreden güvenle geçebildiği sıcaklık değeri soğuk filtre tıkanma noktası olarak ekranda görüntülenir.

Elde edilen biyodizel, karışımlarının ve motorinin soğuk akış özellikleri bu yöntemler ile belirlenmiştir.



#### **3.2.4.10. Gıda niteliği olmayan zeytinyağı, B2, B5, B20, B50, B100 ve motorinin kalori değerlerinin belirlenmesi**

Kalorimetre cihazı açılır. Hassas terazide numune kabının (kroze) darası alınarak içine oda sıcaklığında olan 0.1 gram numune konarak içerisine yakma ipi daldırılır. Kroze bomba içerisine konulur, ağzı sıkı bir şekilde kapatılır. Bomba içerisine 28 bar (max. 30 bar) oksijen basılır ve kalorimetre cihazı içerisine yerleştirilir. Kalorimetre cihazına yaklaşık 2 litre, sıcaklığı  $22 \pm 3$  °C olan çeşme suyu doldurulur. Cihazın kapağı kapatılır. Cihaz ekranında Prepare (F<sub>2</sub>) tuşuna basılarak numune miktarı (0,1 g) ekrana girilerek Ok tuşuna basılır ve 8 dakika sonra ekranda sonuç (cal/g) olarak görüntülenir. Sonuç (MJ/kg)'a çevrilir.

Elde edilen biyodizel, karışımlarının ve motorinin kalori değerleri bu yöntem ile belirlenmiştir.

#### **3.2.4.11. Gıda niteliği olmayan zeytinyağı, B2, B5, B20, B50, B100 ve motorinin ASTM renk tayini değerlerinin belirlenmesi**

Gıda niteliği olmayan zeytinyağı ve yakıtların ASTM renk değerini tayin etmek için, renk tayin cihazı açılarak 30 dakika ısınması beklenir. Cihazın kapağı açılarak 33x16x38mm ölçülerindeki cam kroze içerisine 15 mL yakıt numunesi konarak cihaz içerisinde sağa dayalı bir şekilde yerleştirilir, kapak kapatılır ve oku tuşuna basılarak ASTM renk değeri ekranda okunur.

Elde edilen biyodizel, karışımlarının ve motorinin renk tayini bu yöntem ile belirlenmiştir.

#### 4. SONUÇ ve TARTIŞMA

Gıda niteliği olmayan zeytinyağının transesterifikasyon işlemi sonucunda elde edilen biyodizel analiz değerleri Çizelge 4.1’de, B2, B5, B20, B50 karışımlarının analiz değerleri Çizelge 4.2’de verilmiştir. Çizelge 4.1’de B100’den elde edilen değerler TS EN 14214 standardı ile Çizelge 4.2 de elde edilen karışım değerleri ise TS 3082 EN 590 standardı ile karşılaştırılmıştır.

Çizelge 4. 1. Gıda Niteliği Olmayan Zeytinyağından Elde Edilen Biyodizelin Yakıt Özelliklerinin TS EN 14214’e göre Karşılaştırılması

| Özellik                                   | Birim              | SONUÇLAR<br>B100 | TS EN 14214 |        |
|---|--------------------|------------------|-------------|--------|
|   |                    |                  | En az       | En çok |
| Ester muhtevası                           | %(m/m)             | 97,6             | 96,5        | -      |
| Yoğunluk, 15 °C’ta                        | kg/m <sup>3</sup>  | 878,6            | 860         | 900    |
| Viskozite, 40 °C’ta                       | mm <sup>2</sup> /s | 4,821            | 3,5         | 5      |
| Parlama noktası                           | °C                 | 122              | 120         | -      |
| Su muhtevası                              | mg/kg              | 156,10           | -           | 500    |
| Bakır şerit korozyonu,<br>50 °C’ta 3 saat | Derece             | Sınıf 1          | Sınıf 1     |        |
| Asit sayısı                               | mg KOH/g           | 0,1014           | -           | 0,5    |
| İyot sayısı                               | g iyot/100 g       | 100,395          | -           | 120    |
| pH  |                    | 5                | -           | -      |
| Renk Tayini                               |                    | < 0.5            | -           | -      |
| Kalori Değeri                             | mj/kg              | 41,164           | 35          | -      |
| Bulutlanma Noktası                        | °C                 | 5                | -           | -      |
| Akma Noktası                              | °C                 | -6,5             | -           | -      |
| Soğuk Filtre Tıkanma Noktası              | °C                 | 4                | Yazlık      | Kışlık |
|   |                    |                  | + 5         | - 15   |

**Ester Muhtevası;** gıda niteliği olmayan zeytinyağının transesterifikasyonu sonucu elde edilen biyodizelin ester muhtevası % 97,6 m/m olarak ölçülmüştür. Bu sonuca göre saf biyodizelin ester muhtevası TS EN 14214 standartlarına uygun olduğu görülmektedir.

Çizelge 4. 2. Gıda Niteliği Olmayan Zeytinyağından Elde Edilen Biyodizel Karışımlarının Yakıt Özelliklerinin TS 3082 EN 590'e göre Karşılaştırılması

| Özellik                                | Birim              | SONUÇLAR |        |        |        | TS 3082 EN 590 |        |
|--|--------------------|----------|--------|--------|--------|----------------|--------|
|  |                    | B50      | B20    | B5     | B2     | Sınırlar       |        |
|  |                    |          |        |        |        | En az          | En çok |
| Yoğunluk, 15 °C'ta                     | kg/m <sup>3</sup>  | 851,9    | 844,4  | 836,7  | 828,9  | 820            | 845    |
| Viskozite, 40 °C'ta                    | mm <sup>2</sup> /s | 3,682    | 3,113  | 2,849  | 2,785  | 2              | 4,5    |
| Parlama noktası                        | °C                 | 74       | 70     | 68     | 62     | 55             | -      |
| Su muhtevası                           | mg/kg              | 119,66   | 99,608 | 46,635 | 43,713 | -              | 200    |
| Bakır şerit korozyonu, 50 °C'ta 3 saat | Derece             | Sınıf 1  |        |        |        | Sınıf 1        |        |

**Yoğunluk;** hazırlanan B2, B5, B20, B50 ve B100 numunelerinin ölçülen yoğunluk değeri Çizelge 4.3'de görülmektedir. Buna göre karışımlarda biyodizel oranı arttıkça doğal olarak yoğunluk da artmaktadır. Ancak elde edilen değerler TS 3082 EN 590 ve TS EN 14214'de belirlenen sınırlar arasında kaldığı görülmektedir. Bu değerler sonucunda filtre tıkanmalarının oluşmayacağını vurgulayabiliriz.

Çizelge 4. 3. Gıda Niteliği Olmayan Zeytin Yağı ve Yakıtların Yoğunlukları

| Sıcaklık (°C) | Yoğunluk Değerleri (kg/ m <sup>3</sup> ) |       |       |       |       |       |         |          |
|---------------|--|-------|-------|-------|-------|-------|---------|----------|
|               | Gıda Niteliği Olmayan Zeytin Yağı        | B100  | B50   | B20   | B5    | B2    | Motorin | Gliserin |
| 15°C          | 914,5                                    | 878,6 | 851,9 | 844,4 | 836,7 | 828,9 | 826,3   | 1050,2   |

**Kinematik viskozite;** hazırlanan B2, B5, B20, B50 ve B100 numunelerinin ölçülen kinematik viskozite değeri Çizelge 4.4'de görülmektedir. Buna göre karışımlarda biyodizel oranı arttıkça doğal olarak kinematik viskozite de artmaktadır. Ancak artan bu değerler, TS 3082 EN 590 ve TS EN 14214'de belirlenen sınır değerler arasında kaldığı görülmektedir. Bu değerlerin standartlarda belirtilen sınırlar arasında olması sonucu, motorda kötü yanmanın, enjektörlerin tıkanmasının, segmanlarda karbon birikmesinin ve yağlama yağının bozulmasının oluşmayacağını belirtebiliriz.

Çizelge 4. 4. Gıda Niteliği Olmayan Zeytin Yağı ve Yakıtların Kinematik Viskoziteleri

| Sıcaklık<br>(°C) | Kinematik Viskozite Değerleri (mm <sup>2</sup> /s) |       |       |       |       |       |         |          |
|------------------|--|-------|-------|-------|-------|-------|---------|----------|
|                  | Gıda<br>Niteliği<br>Olmaya<br>n Zeytin<br>Yağı     | B100  | B50   | B20   | B5    | B2    | Motorin | Gliserin |
| 40°C             | 35,642   | 4,821 | 3,682 | 3,113 | 2,849 | 2,785 | 2,748   | 80,852   |

**Parlama Noktası;** hazırlanan B2, B5, B20, B50 ve B100 numunelerinin ölçülen parlama noktası değeri Çizelge 4.5'de görülmektedir. Buna göre karışımlarda biyodizel oranı arttıkça doğal olarak parlama noktası da artmaktadır. Elde edilen değerler TS 3082 EN 590 ve TS EN 14214'de belirlenen sınırlara uygun olduğu görülmektedir. Bu değerler sonucunda, atık zeytinyağından elde edilen biyodizelin depolama ve taşıma açısından emniyetli olduğunu söyleyebiliriz.

Çizelge 4. 5. Gıda Niteliği Olmayan Zeytin Yağı ve Yakıtların Parlama Noktaları

| Parlama noktası (°C)                    |      |     |     |    |    |         |
|---|------|-----|-----|----|----|---------|
| Gıda Niteliği<br>Olmayan<br>Zeytin Yağı | B100 | B50 | B20 | B5 | B2 | Motorin |
| 280                                     | 122  | 74  | 70  | 68 | 62 | 59      |

**Su Muhtevası;** hazırlanan B2, B5, B20, B50 ve B100 numunelerinin ölçülen su muhtevası değeri Çizelge 4.6'da görülmektedir. Buna göre karışımlarda biyodizel oranı arttıkça doğal olarak su muhtevası da artmaktadır. Ancak elde edilen değerler TS 3082 EN 590 ve TS EN 14214'de belirlenen sınırlar arasında kalmaktadır. Bu değerlere göre; elde edilen biyodizelin kullanımında motor parçalarında olumsuz etki yapmayacağı ve araca zarar vermeyeceğini vurgulayabiliriz.

Çizelge 4. 6. Gıda Niteliği Olmayan Zeytin Yağı ve Yakıtlara Ait Su Muhtevaları

| Su Muhtevası (mg/kg)                    |        |        |        |        |        |         |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|---------|
| Gıda Niteliği<br>Olmayan<br>Zeytin Yağı | B100   | B50    | B20    | B5     | B2     | Motorin |
| 321.43                                  | 156,10 | 119,66 | 99,608 | 46,635 | 43,713 | 29,167  |

**Bakır şerit korozyonu;** hazırlanan B2, B5, B20, B50 ve B100 numunelerinin ölçülen bakır şerit korozyon testi sonuçları Çizelge 4.7'de görülmektedir. Buna göre karışımlardaki bakır şerit korozyon değerleri değişmemektedir. Elde edilen değerler TS 3082 EN 590 ve TS EN 14214'de belirlenen sınır değerler içerisinde bulunmuştur. Bu sonuçlara göre; elde edilen biyodizel ve karışımlarının kullanımı sonucunda motor ve ekipmanlarda korozif etkinin oluşmayacağı söylenebilir.

Çizelge 4. 7. Gıda Niteliği Olmayan Zeytin Yağı ve Yakıtların Bakır Şerit Korozyonu

| Bakır şerit korozyonu (50°C'de 3 saat)  |      |     |     |    |    |         |
|---|------|-----|-----|----|----|---------|
| Gıda Niteliği<br>Olmayan Zeytin<br>Yağı | B100 | B50 | B20 | B5 | B2 | Motorin |
| 1a                                      | 1a   | 1a  | 1a  | 1a | 1a | 1a      |

**Asit Sayısı;** elde edilen B100 ve gıda niteliği olmayan zeytinyağının asit sayısının analiz sonuçları Çizelge 4.8’de görülmektedir. Elde edilen değerler TS 3082 EN 590 ve TS EN 14214’de belirlenen sınır değerleri içerisindedir. Bu sonuçlara göre; transesterifikasyon sonucunda B100’ün asit sayısı değeri gıda niteliği olmayan zeytinyağının asit sayısı değerine göre % 50 den fazla bir düşüş göstermiştir.

Çizelge 4. 8. Gıda Niteliği Olmayan Zeytin Yağı ve Metil Esterinin Asit Sayıları

| Asit Sayısı (mg KOH/g)            |        |
|-----------------------------------|--------|
| Gıda Niteliği Olmayan Zeytin Yağı | B100   |
| 0,2697                            | 0,1014 |

**İyot Sayısı;** elde edilen B100 ve gıda niteliği olmayan zeytinyağının iyot sayısı sonuçları Çizelge 4.9’da görülmektedir. Elde edilen değerler TS 3082 EN 590 ve TS EN 14214’de belirlenen sınırlar içerisindedir. Bu sonuçlara göre; elde edilen biyodizel iyot sayısı ile gıda niteliği olmayan zeytinyağının iyot sayısı değerleri değişmemektedir. Gıda niteliği olmayan zeytinyağında elde edilen biyodizel ve karışımlarının araçlarda kullanımı sonucunda enjektörde tıkanma ve yanma odasında hasar meydana gelmeyeceği söylenebilir.

Çizelge 4. 9. Gıda Niteliği Olmayan Zeytin Yağı ve Metil Esterinin İyot Sayıları

| İyot Sayısı (g iyot/100g)         |         |
|-----------------------------------|---------|
| Gıda Niteliği Olmayan Zeytin Yağı | B100    |
| 100,395                           | 100,395 |



**Soğuk Akış Özellikleri;** hazırlanan B2, B5, B20, B50 ve B100 numunelerinin bulutlanma, akma ve soğuk filtre tıkanma noktası değeri Çizelge 4.12’de görülmektedir.

Çizelge 4. 12. Gıda Niteliği Olmayan Zeytinyağı Biyodizeli ve Karışımlarının Bulutlanma, Akma ve Soğuk Filtre Tıkanma Noktası

| Özellik | Bulutlanma, Akma ve Soğuk Filtre Tıkanma Noktası (°C) |       |       |     |     |         |
|---------|---|-------|-------|-----|-----|---------|
|         | B100  | B50   | B20   | B5  | B2  | Motorin |
| BN      | 5   | -4,5  | -5    | -8  | -10 | -12     |
| AN      | -6,5  | -17,5 | -22,5 | -25 | -26 | -28     |
| SFTN    | 4   | -6    | -9    | -10 | -11 | -11     |

Biyodizelin hammaddesinin bitkisel veya hayvansal kökenli yağlar olması sonucu elde edilen yakıtın birçok özelliği de kullanılan hammaddenin özelliğine göre değişim göstermektedir. Bu nedenle kullanılan yağların serbest yağ asidi bileşenlerine elde edilen biyodizelin soğuk akış özelliklerine etki etmektedir.

Yağlar cinslerine göre ısı düşüşlerinden yüksek oranda etkilenerek yoğunlukları artar ve şekil değişimine uğrarlar. Yağlarda oluşan bu dezavantaj da nihai ürün olarak elde edilen biyodizel de görülmektedir. Bu yüzden elde edilen biyodizelin kullanım zamanını belirlemek için soğuk akış özelliklerinin belirlenmesi gerekmektedir. Bu değerleri kesinleştirmek için TS 3082 EN 590 standardında iklime bağlı yakıt özellikleri deney yöntemlerinden ılıman iklime uygun Tip A yaz mevsimi için +5°C, Tip E kış mevsimi için – 15 °C olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.12’ye göre karışımların biyodizel oranı artıkça bulutlanma, akma ve soğuk filtre tıkanma noktaları yükselmektedir. Bu değerlere göre elde edilen B100 ve karışımları Tip A yaz mevsimi yakıtı olarak kullanılabilir.

Sonuç olarak; gıda niteliği olmayan zeytinyağından elde edilen biyodizel ve Opet Eurodiesel ile karışımı yapılan B2, B5, B20 ve B50 karışımlarının dizel



araçlarda kullanıma uygun olduğu düşünülmektedir. Opet Eurodiesel ile biyodizelin karışımında olumsuzluk gözlenmemiş homojen bir şekilde karışım gerçekleşmiş ve bekleme sonucunda ayrışma gerçekleşmemiştir.

Analiz sonuçlarının standart değerler içerisinde bulunması bizi, gıda niteliği olmayan zeytinyağının diğer atık yağ veya endüstriyel yağlarla karıştırılarak biyodizel üretiminde kullanılabilirliği sonucuna ulaştırmıştır.

Bu sonuçlar genel olarak değerlendirildiğinde, gıda niteliğini kaybetmiş zeytinlerden elde edilen yağların biyodizel üretiminde kullanılabilmesi ve elde edilen biyodizel ve karışımlarının yakıt özelliklerinin standartlara uyduğu belirtilebilir.

## 5. KAYNAKLAR

Afacan T., Türkiye’de Biyodizel, Biyoyakıt (Biyodizel-Biyoetanol) Sempozyumu. s 68-72, TÜBİTAK, Bursa.

Akçay, H., T. 2006. Bazı Bitkisel Yağlardan Biyodizel Üretimi. Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Trabzon.

Alpgiray, B. 2006. Kanola Yağının Diesel Motorunun Performansına ve Emisyon Karakteristiklerine Etkilerinin Belirlenmesi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tarım Makinaları Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.

Altınsoy, A. S. 2007. Biyodizel Üretimi Motorlarda Kullanımı ve Türkiye deki Kaynakların İncelenmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makina Mühendisliği Anabilim Dalı Otomotiv Programı, Yüksek Lisans Tezi.

Alptekin, E., Çanakçı, M. 2006. “Biyodizel ve Türkiye deki Durum”, Mühendislik ve Makine, Sayı 561. Cilt 47. S 57 – 64. Ankara.

Al-Vidyan, M. I., Tashtoush, G., Abu-Qudais, M. 2002. Utilization of Ethyl Ester of Waste Vegetable Oils as Fuel in Diesel Engines, Fuel Processing Technology.

Anonim 2004, TSE 341/Nisan 2004. Yemeklik Zeytinyağı Standartları. Ankara.

Anonymous 2009a, Integrated Waste Management For The Olive Oil Pressing Industries In Lebanon, Syria And Jordan “Guidelines To Produce A Better Olive Oil Quality”, Prepared By Youssef Fares, June, 2008

Anonim, 2009a, Otomotiv Yakıtları – Yağ Asidi Metil Esterleri (YAME) - Dizel Motorlar İçin – Özellikler ve Deney Yöntemleri. TS EN 14214. Türk Standardları Enstitüsü. Ankara

Anonim 2009b, ([www.egebiyoteknoloji.com.tr](http://www.egebiyoteknoloji.com.tr))

Anonim 2009c; (<http://www.gemlikzeytini.com/zeytinyagi-teknolojisi-zeytinyaginin-depolanmasi.html>)

Aras, S. 2008. Yağ Asidi Metil Esteri (Yame) Kullanımının Dizel Motor Yakıt Sistemi Malzemelerine Etkisinin Araştırılması, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Otomotiv Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Konya.

Çanakçı, M. 2004. Atık Hayvansal ve Bitkisel Yağlardan Üretilen Biyodizelin Motor Performans ve Emisyonlarına Etkisinin İncelenmesi, V. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, 78 – 95, İstanbul.

Çildir,O. Çanakçı, M. 2006. Çeşitli Bitkisel Yağlardan Biyodizel Üretiminde Katalizör Ve Alkol Miktarının Yakıt Özellikleri Üzerine Etkisinin İncelenmesi, Gazi Üniversitesi, Mühendis Mimarlık Fakültesi Dergisi, Cilt 21, 367-372.

Danışman, A. 2008. Bitkisel Yağlardan Değerli Kimyasallar Ve Biyodizel Üretimi. Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.

Demirel, İ., Şensöz, S. 2004 Zeytin Ve Fındık Küspelerinden Elde Edilen Biyoyakıtın Karakterizasyonu, Biyoenerji Sempozyumu, Ege Üniversitesi.

Duman, S. 2003. Dünya Sofralık Zeytin Üretimi, Dış Ticareti ve Son Dönemdeki Gelişmeler, Türkiye I. Zeytinyağı Ve Sofralık Zeytin Sempozyumu Bildirileri, 125-132, İzmir.

Erdoğan, E., Mohammed, A. A. 1997. Yakıt Olarak Kullanılan Bazı Bitkisel Yağların Dizel Motor Performansına Etkileri. Tarımsal Mekanizasyon 17. Ulusal Kongresi 17-19 Eylül. s 886-893. Tokat.

Gümüskesen, A. 1999. Bitkisel Yağ Teknolojisi, Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü, İzmir.

Karaosmanoğlu, F. 2002. Türkiye İçin Çevre Dostu Yenilenebilir Bir Yakıt Adayı: Biyomotorin. Ekojenerasyon Dünyası. Kojenerasyon Dergisi.ICCI. s: 50-56, İstanbul.

Karahocagil, P., Tunalıoğlu, R., Tan, M. 2003. Dünyada ve Türkiye’de Zeytinyağı ve Sofralık Zeytin Durum-Tahmin Ve Öngörü, Ankara.

Keskin, A., Altıparmak, D., Gürü, M., 2006. Tall Yağı Biyodizelinin Dizel Yakıtı ile % 90 Oranındaki Karışımının Alternatif Yakıt Olarak İncelenmesi, Gazi Üniversitesi Makine Eğitimi Bölümü Teknik Eğitim Fakültesi, Ankara.

Köse Baran, E. 2006. (N,N’-bis (salisiliden)-2,2’-dimetil-1,3’propandiamin) Komplekslerinden Yararlanılarak Zeytinyagında Metal Analizleri. Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir.

Nas S., Gökalp H Y., Ünsal M., 1992, Bitkisel Yağ Teknolojisi, Atatürk Üniversitesi Yayınları, No 723, Ziraat Fakültesi, No 312, Ders Kitapları Serisi, No; 64, Erzurum.

Oğuz, H. 2004. Tarım Kesiminde Yaygın Olarak Kullanılan Dizel Motorlarında Fındık Yağı Biyodizelinin Yakıt Olarak Kullanım İmkanlarının İncelenmesi. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi. Konya.

Öğüt, H., Ulusoy, Y., Oğuz, H., Eryılmaz, T. 2005. Türkiye’de Biyodizel Üretim Teknolojileri ve Uygulamaları. Uluslar arası Çalıştay. Ulusal Yakıt: Biyodizel. Ankara.

Öğüt H., Oğuz H., Eryılmaz T., 2006., Biyodizelin Soğuk Akış Özellikleri, Biyodizel Teknik Kursu, G.Y.T.E.Selçuk Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarım Makineleri Bölümü, KONYA.

Öğüt H., Oğuz H. 2006. Üçüncü Milenyum Yakıtı Biyodizel. 2.Baskı Nobel Yayın Dağıtım ISBN:975-591-730-6.

Öğüt, H., 2006. Tarımsal Üretimde Biyoyakıt Kullanım İmkanları, Uluslararası Çalıştayı, Biyoyakıtlar ve Türkiye (Biyodizel-Biyoetanol),Konya.

Öğüt H. 2007. Motor Yakıtı Olarak Biyoyakıtlar, Türkiye Odalar ve Borsalar Birliği, Ankara.

Öğüt, H., Eryılmaz, T., Oğuz, H. 2007. Bazı Aspir (*Carthamus Tinctorius L.*) Çeşitlerinden Üretilen Biyodizelin Yakıt Özelliklerinin Karşılaştırmalı Olarak İncelenmesi, 1.UlusalYağlı Tohumlu Bitkiler ve Biyodizel Sempozyumu, Samsun.

Ölçüm, T. 2006. Biyodizel Teknolojisi. Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Makina Mühendisliği Anabilim Dalı, Enerji Makinaları Programı, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.

Özsezen, A., N. 2007. Atık Palmiye Yağından Üretilen Biyodizelin Motor Performans ve Emisyon Karakterleri Üzerine Etkisinin İncelenmesi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makina Eğitimi Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli.

Parlak, S. 2007. Marmara Bölgesinde Yetiştirilen Bazı Zeytinlerin (*Olea Europaea L.*) Moleküler Sistemik Analizi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir.

Rakopoulos, C.D. 1992. Comparative performance and emission studies when using olive oil as a fuel supplement in DI and IDI diesel engines. *Renewable Energy* vol.2, No.3, 57-78.

Tillem, İ. 2005. Dizel Motorlar İçin Alternatif Yakıt Olarak Biyodizel Üretimi ve Kullanımı. Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makina Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Denizli.

Türkay S. 2005. Biyodizel Üretim Teknolojileri, İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Metalurji Fakültesi, Tübitak M.A.M., Enerji Enstitüsü, Ankara.

Uslan, M., Dizge, N., Keskinler, B., Yemeklik Atık Yağların Biyodizel Üretiminde Değerlendirilmesi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Çevre Mühendisliği, Muallimköy Kampüsü, Gebze, 2007

Yavuz, H. 2007. Ön Isıtma Uygulamasının Farklı Biyodizel Yakıtlarında Motor Performans ve Emisyonlarına Etkisi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makina Eğitimi Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.

Zhang, Y. 2002. Design and Economic Assesment of Biodiesel Production from Waste Cooking Oil Master Thesis of Applied Science Chemical Engineering Department of Chemical Engineering University of Ottawa. Canada.