

**T.C.  
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BALIK ATIKLARINDAN YAĞ ELDESİ VE BİYODİZEL ÜRETİMİ**

**Hilal Burcu ÖZALP**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**2011**

**T.C.  
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BALIK ATIKLARINDAN YAĞ ELDESİ VE BİYODİZEL ÜRETİMİ**

**Hilal Burcu ÖZALP**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**2011**

**T.C.**  
**AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BALIK ATIKLARINDAN YAĞ ELDESİ VE BİYODİZEL ÜRETİMİ**

**Hilal Burcu ÖZALP**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**Bu tez 25/02/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından 85 (seksen beş) not taktir edilerek oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.**

**Yrd. Doç. Dr. Numan HODA (Danışman)**

**Yrd. Doç. Dr. Günseli TURGUT CİN**

**Doç. Dr. Mustafa ÜNLÜSAYIN**

## ÖNSÖZ

Dünyada enerjiye olan talep hızla büyük ölçüde artmaktadır. Petrol, kömür ve doğal gaz gibi çoğu enerji kaynağının yenilenemez oluşu, araştırmacıları alternatif enerji kaynakları aramaya yönlendirmiştir. Bu fosil yakıtların doğaya olan zararlı etkileri de göz önüne alındığında alternatif olacak kaynağın toksik olmayan ve yenilenebilir olması oldukça önem taşımaktadır. Bu sebeplerden dolayı biyodizel oldukça geniş kullanım alanı bulmuştur. Petrol yakıtlara olan bağıllığı azaltmak için birçok ülke biyodizel kullanımını ve üretimini teşvik etmektedir. Biyodizelin üretim kaynakları oldukça geniştir. Biyodizel, bitkisel, hayvansal ve endüstriyel atık yağlarından üretilebilen dizel alternatif olan yakıt türüdür. Bitkisel üretiminde, kanola, aspir, soya, pamuk, ayçiçeği ve hurma yağları hayvansal olarak, mezbaha, balık ve tavuk yağları ayrıca evsel ve endüstriyel atık yağları kullanılır. Üretimde düşük miktarlarda kullanımı ve yüksek kinetik aktivitesi nedeniyle en çok kullanılan katalizör NaOH'tir. Çalışmamızda atık balıktan elde edilen yağa rafinasyon işlemi uygulamadan rafine edilmiş bir yağ olan kanola yağı ile karıştırarak biyodizel üretimini gerçekleştirildi ve fazladan zaman kazanıp, maliyeti düşürerek %50-70 aralığındaki verim ile biyodizel üretimi sağlandı. Ham yağdan biyodizel eldesi zor olmasından dolayı bunu bitkisel rafine bir yağ ile karıştırdığımız zamanki avantajlar ve hangi oranlarda optimum değere ulaşarak en iyi verim sağlanacağı tespit edilerek literatürde henüz balık atık yağından rafinasyon işlemi uygulanmadan biyodizel üretimi ile ilgili bir yayın olmadığından bilimsel açıdan böyle bir açığı kapatarak çalışmalara katkısı olabileceği kanısındayım.

Bana çalışmalarımda yardımcı olan danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Numan HODA'ya (A.Ü.F.F.), laboratuvar çalışmalarımda benden yardımını hiçbir zaman esirgemeyen arkadaşlarım Yüksek Lisans Öğrencisi Sayın Leyla BUDAMA'ya (A.Ü.F.F.) ve Yüksek Lisans Öğrencisi Sayın Burçin ACAR'a (A.Ü.F.F.), maddi ve manevi yardımını gece gündüz eksik etmeyen babam Sayın Mustafa ÖZALP'e, annem Sayın Alev ÖZALP'e ve kardeşim Sayın Banuçiçek ÖZALP'e, her zaman yanımda olan ve beni destekleyen tüm arkadaşlarıma teşekkürü bir borç bilirim.

## ÖZET

### BALIK ATIKLARINDAN YAĞ ELDESİ VE BİYODİZEL ÜRETİMİ

**Hilal Burcu ÖZALP**

**Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı**

**Danışman: Yrd. Doç. Dr. Numan HODA**

**Ocak 2011, 68 sayfa**

Bu çalışmada, balık atıklarından yağ elde ederek bu yağdan biyodizel üretmeyi, elde edilen yağ ile rafine edilmiş bir yağı karıştırarak biyodizel üretimi amaçlanmıştır. Elde edilen atık balık yağı ile rafine bir yağ olan kanola karıştırılarak karışımın serbest yağ içeriği azaltılarak baz katalizör varlığında biyodizel üretilmiştir. Birçok balık türlerinden oluşan balıkların baş, kuyruk ve iç organ atıkları toplanarak öncelikle bunlardan yağ eldesi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra bu yağa; molekül ağırlığı, asitlik, yoğunluk ve viskozite gibi karakteristik analiz testleri uygulanmıştır. Elde edilen balık atık yağı ile gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonunda katalizör olarak NaOH ve alkol olarak da metanol kullanılmıştır. Ağırlıkça farklı yüzde oranlarında katalizör denemeleri yapılmıştır. Bu denemelerde %0,5, %0,8, %1, %1,2 ve %1,5 oranlarında NaOH katalizörü kullanılarak biyodizel üretimi sonucundaki verimler hesaplanmıştır. Bu denemeler sonucunda en ideal katalizör miktarının %1 NaOH olduğu bulunmuştur. Reaksiyonda yağ:alkol oranı 1:6 olarak sabit tutulmuştur. Katalizör miktarı da sabitlendikten sonra balık atık yağını rafine etmeden biyodizele dönüştürmek için bitkisel bir yağ olan kanola yağı ile karışımı yapılarak transesterifikasyon reaksiyonu ağırlıkça her oranda (%90, %80, %70, %60, %50, %40, %30, %20, %10 ) ayrı ayrı denenmiştir.

Deneyler sonucunda balık atık yağı miktarı arttıkça üretilen biyodizelin standartlar dışında kaldığı gözlenmiştir. Bu nedenle katalizör oranı %1,5 NaOH olarak belirlenerek deneyler yenilenmiştir. Yüksek katalizör oranında elde edilen verimlerin ve karakterizasyon test sonuçlarının daha iyileştiği tespit edilmiştir. %90 ve %80 kanola yağı içeriklerinde transesterifikasyon reaksiyonu sonucu elde edilen verimlerin ve karakteristik analiz sonuçlarının biyodizel standartına uygun olduğu, balık atık yağı oranı arttıkça serbest yağ

asitlerinin yüksek olması sabunlaşmanın artmasına neden olarak katılaşma meydana gelmesi nedeniyle %90 ve %80 kanola yağı içeriği dışında istenilen standartlara ulaşamamıştır.

ANAHTAR KELİMELELER: biyodizel, balık atığı yağı, kanola yağı, transestrifikasyon, baz katalizör.

JÜRİ: Yrd. Doç. Dr. Numan HODA (Danışman)

Yrd. Doç. Dr. Günseli TURGUT CİN

Doç. Dr. Mustafa ÜNLÜSAYIN

## **ABSTRACT**

### **PRODUCTION OF OIL FROM WASTE FISHES AND CONVERSION TO BIODIESEL**

**Hilal Burcu ÖZALP**

**M. Sc. Thesis in Chemistry**

**Adviser: Assistant Prof. Dr. Numan HODA**

**January 2011, 68 pages**

In this study, the purpose is the production of oil from waste of fishes and to convert it to biodiesel after mixing it with refined oil. The waste fish oil and refined canola oil was mixed to reduce free fatty acid content to produce biodiesel by using base catalyst. Firstly, oil was produced from collected fish wastes then, molecular weight, acidity, density and viscosity of the oil were analyzed. Transesterification reaction carried out with this raw oil using NaOH as catalyst and methanol. In these experiments 0,5%, 0,8%, 1%, 1,2% and 1,5% (w/w) catalyst ratios were used for the transesterification keeping oil:methanol ratio as 1:6. As a result of these attempts is the ideal amount of catalyst was found to be 1% NaOH. Then to improve biodiesel quality and also transesterification, different ratios of raw oil were mixed with refined canola oil.

It was observed that with 1% catalyst, 10% of addition of raw oil in refined oil provided biodiesel produced was in the range of standards. But increasing the amount of raw oil in the refined oil after 10%, it caused the biodiesel characteristics out of biodiesel standards. Therefore, catalyst amount was increased to 1,5% to get good result for higher percent of raw oil. With this percent, it was obtained good results for 20% raw oil mixing.

**KEY WORDS:** Biodiesel, fish waste oil, canola oil, transesterification, base catalyst.

COMMITTEE: Asst. Prof. Dr. Numan HODA (Adviser)

Asst. Prof. Dr. Günseli TURGUT CİN

Assoc. Prof. Dr. Mustafa ÜNLÜSAYIN



## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ .....	i
ÖZET .....	ii
ABSTRACT .....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	x
1. GİRİŞ .....	1
1.1. Biyodizel .....	1
1.1.1. Tanımları .....	1
1.1.2. Tarihsel gelişimi .....	2
1.1.3. Avantajları .....	4
2. KURUMSAL BİLGİLER VE KAYNAK TARAMALARI .....	6
2.1. Dünya ve Türkiye'deki üretimi .....	6
2.1.1. Dünyadaki üretimi .....	6
2.1.2. Türkiye'deki üretimi .....	11
2.2. Biyodizel üretim yöntemleri .....	15
2.2.1. Bazık katalizör ile biyodizel üretimi .....	17
2.2.2. Asidik katalizör ile biyodizel üretimi .....	19
2.2.3. Enzimatik katalizör ile biyodizel üretimi .....	21
2.2.4. Hetero katalizör ile biyodizel üretimi .....	23
2.3. Literatür .....	25
2.4. Yağlar .....	28
2.4.1. Tanımları .....	28
2.4.2. Yağların sınıflandırılması .....	29
2.4.2.1. Yağ asitleri .....	29
2.4.3. Yağ kompozisyonu .....	32
3. MATERYAL ve METOT .....	36
3.1. Materyal .....	36

3.1.1. Atık balık örneklerinin temini .....	36
3.1.2. Kimyasallar .....	36
3.1.3. Cihazlar .....	36
3.2. Metot .....	37
3.2.1. Atık balıkların toplanması .....	37
3.2.2. Yağ eldesi .....	37
3.2.3. Yağın yıkanması .....	37
3.2.4. Yağ analiz yöntemleri .....	38
3.2.4.1. Molekül ağırlığı tayini .....	38
3.2.4.2. Viskozite tayini .....	39
3.2.4.3. Asitlik sayısı tayini .....	39
3.2.4.4. Yoğunluk tayini .....	40
3.2.4.5. Nem içeriği tayini .....	41
3.2.5. Biyodizel üretimi .....	42
3.2.6. Biyodizel analiz yöntemleri .....	42
3.2.6.1. Viskozite tayini .....	42
3.2.6.2. Yoğunluk tayini .....	43
3.2.6.3. Nem içeriği tayini .....	43
4. BULGULAR ve TARTIŞMA .....	44
5. SONUÇ .....	48
6. KAYNAKLAR .....	49
ÖZGEÇMİŞ	

## **SİMGELER VE KISALTMALAR**

### **Simgeler**

w/w	Ağırlıkça oran
C	Derişim
g	Gram
V	Hacim
v	Kinematik Viskozite
m	Kütle
mg	Miligram
ml	Mililitre
mol	Mol sayısı
M	Molar
rpm	<a href="#">Revolutions Per Minute</a> (dakikadaki devir sayısı)
s	Saniye
°C	Santigrad Derece
K	Kelvin
k	Viskozimetre Sabiti
t	Zaman

### **Kısaltmalar**

ABD	Amerika Birleşik Devletleri
AB	Avrupa Birliği
dk	Dakika
Dr	Doktor
f.f.	Fenolftalein
GAP	Güneydoęu Anadolu Projesi
Mln	Milyon
M <sub>A</sub>	Molekül Ağırlığı
OPEC	Organization of Petroleum Exporting Countries (Petrol İhraç Eden Ülkeler Örgütü)
ÖTV	Özel Tüketim Vergisi

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Dünya ülkelerinde 1991-2005 yılları arasından biyodizel üretimindeki artış trendi.....	9
Şekil 2.2. Dünyadaki toplam yakıt tüketimleri ve bitkisel yağ üretimi .....	10
Şekil 2.3. Dünyada biyodizel üretimi ve hedefler .....	11
Şekil 2.4. Türkiye'deki toplam yakıt tüketimi ve biyodizel üretimi.....	12
Şekil 2.5. Türkiye'deki 2006 yılı yağ bitkileri üretim miktarı.....	13
Şekil 2.6. Türkiye'deki yağ bitki çeşitlerinin yüzdece miktarları.....	14
Şekil 2.7. Tarım bölgelerine göre ürün deseni ve biyodizel potansiyelimiz.....	15
Şekil 2.8. Yağların transesterifikasyon reaksiyonu .....	15
Şekil 2.9. Yaların transesterifikasyon mekanizması .....	16
Şekil 2.10. Yağların ayrışma reaksiyonu .....	28
Şekil 2.11. Doymuş yağ asidi .....	30
Şekil 2.12. Doymamış yağ asidi .....	31
Şekil 3.1. Oswald viskozimetresi .....	39
Şekil 3.2. Anton Paar DSA 5000 cihazı .....	41
Şekil 3.3. Karl Fischer cihazı .....	41

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. Yağ analiz sonuçları .....	44
Çizelge 4.2. Atık balık yağı ile farklı katalizör oranlarında biyodizel üretimi .....	44
Çizelge 4.3. TS EN 14214 biyodizel standartları .....	45
Çizelge 4.4. %1 NaOH kullanılarak üretilen kanola yağı metil esteri .....	45
Çizelge 4.5. %1 NaOH kullanılarak atık balık yağı-kanola yağı karışımlarından üretilen biyodizeller .....	46
Çizelge 4.6. %1,5 NaOH kullanılarak, atık balık yağı-kanola yağı karışımlarından üretilen biyodizeller .....	47

# 1. GİRİŞ

## 1.1. Biyodizel

### 1.1.1. Tanımları

Bitkisel, hayvansal yağlar ve evsel–endüstriyel atık yağlarının bir katalizör eşliğinde kısa zincirli bir alkol ile gerçekleştirdiği transestrifikasyon reaksiyonu sonucunda oluşan ürüne ‘Biyodizel’ denir. Yani trigliseritlerin transestrifikasyonu sonucunda meydana gelen bir yakıttır. Ayrıca, yenilenebilir yağ kaynaklarından türetilen uzun zincirli yağ asitlerinin monoalkil esterleridir. (Karaosmanoğlu 2002, Çelikten ve Arslan 2008)

Biyodizel üretiminde bitkisel olarak; kanola, aspir, soya, pamuk, ayçiçeği ve palm yağları, hayvansal olarak; mezbaha, balık yağı ve tavuk yağı ayrıca evsel ve endüstriyel atık yağları kullanılabilir. Alkol olarak daha çok tercih edilen kısa zincirli metil ya da etil alkoldür. Katalizör olarak alkali yapılı hidroksitler tercih edilir. Reaksiyonun sonunda bir ester (biyodizel) ve gliserin oluşur. Gliserin ayrıştırılarak birçok sektörde kullanılır. (Akgün vd 2009)

Biyodizel normal yakıt alternatif olan dizel yakıt türüdür. Petrol içermez. Biyodizel saf olarak veya her oranda petrol kökenli bir dizel yakıtla karıştırılarak yakıt olarak kullanılmaktadır. Bu karıştırma oranı; yanma özelliği, gaz emisyonu, ekonomi gibi birçok faktöre bağlıdır. Modifiye edilmiş veya edilmemiş tüm dizel motorlarda çalışabilir.

Biyodizelin dizel yakıt ile karışım oranları bazında aşağıdaki gibi adlandırılmaktadır: (Karaosmanoğlu 2001)

B5 : %5 Biyodizel + %95 Dizel

B20 : %20 Biyodizel + %80 Dizel

B50 : %50 Biyodizel + %50 Dizel

B100 : %100 Biyodizel

### 1.1.2. Tarihsel gelişimi

Petrol yakıtlarının gelişim tarihine bakacak olursak politik ve ekonomik değişimleri teknolojik açıdan değişimlere göre daha çok önem kazanmıştır. Alternatif dizel yakıtı, biyodizel, büyük ilgiyi 1970'lerde yaşanan enerji krizi ile tekrar kazanmıştır. Aslında bitkisel yağların transesterifikasyonu gliserin elde etmek amaçlı olarak 1800'lerden beri uygulanmaktadır. Organik yağlardan transesterifikasyonla üretilen metil veya etil esterler, biyodizel, ana amaç gliserin elde etmek olduğundan o günlerde yan ürün olarak alınıyordu.

1900'lerde dizel motorun icat edilişi ile bitkisel yağ ve türevlerinin dizel yakıt olarak kullanımı başlamıştır. Dr. Rudolf Diesel mineral ve bitkisel yağlar gibi çeşitli yakıtlarla çalışabilen dizel motorunu icat etmiştir. Dr. Diesel'in ilk deneyleri ciddi hatalarla sonuçlanmıştır. Fakat Rudolf Diesel, dizel motorun mucidi, 1898 de Paris'de Dünya Sergisinde icadını % 100 yer fıstığı yağı (ilk biyodizel) ile çalıştırarak tanıtmıştır. Rudolf Diesel ayrıca bir açıklamasında "Dizel motorlar bitkisel yağlarla çalıştırılabilir ki bu durum ülkelerin tarımını geliştirmelerine yardımcı olacaktır" sözü ile biyodizelin önemini vurgulamaktadır. (Krawczyk ve T. 1996)

Rudolf Diesel'in bitkisel yağların motor yakıtı olarak kullanılabilirliğinin keşfinden sonra 1911'li yıllarda bu yakıtın tarım alanında gelişmelere katkıda bulunacağını söylemiş ve 1912'de 'Bitkisel yağların motorlarda kullanımı günümüzde önemsiz görünebilir, ancak bitkisel yağlar zamanla petrol ve kömür katranı kadar önem kazanacak' ifadesini kullanmıştır. (Akgün vd 2009)

Rudolf Diesel dışında Henry Ford'da ulaşım sektöründe biyoyakıtların önem kazanmasıyla 1908'den sonraki otomobil modellerini tasarlarken etanol kullanımına uyumlu modeller yapılmasını sağlamıştır. Fakat Rudolf Diesel ve Henry Ford tarafından geliştirilen yenilenebilir kaynaklardan elde edilen yakıtın siyasi ve ekonomik yönden bu kadar önemli olmasına rağmen gereken ilgiyi ve önemi görmemesi şaşırtıcı olmuştur. Hatta II. Dünya Savaşı sırasında Nazi Almanya'sı ve müttefiklerinin biyoyakıtı kullanmalarına rağmen gelişim gösterememiştir.

1920'lere kadar yakıt olarak kullanılan bitkisel yağlar yerini aynı yıllarda bir tür petrol artığı olan, No2 adı altındaki dizel yakıtı bırakmıştır ve dizel motorlarda bu yakıt kullanacak

şekilde motorlar modifiye edilmiştir. Kolay bulunulabilirliği, ekonomik oluşu ve devlet desteği sayesinde petrol dizeli tercih edilen dizel yakıtı haline gelmiştir.

1970'lerde iki büyük ekonomik kriz yaşanmıştır. Bunlardan birincisi 1973'de ikincisi ise 1978'de yaşanmıştır. 1973'de dünya petrol durumunu kontrol eden OPEC'in petrol girişini kısıtlamasıyla fiyatların birden yükselmesi ile ilk kriz yaşanmıştır. 1978'de yaşanan ikinci krizde ise otomobil kullanıcıları dizel yakıtı tercih ederek biyoyakıtlardan kendileri dizel yakıt üretmeye başlamışlardır ve böylece biyoyakıt petrol yakıt yanında tekrar gündeme gelmiştir. (Hatunoğlu 2010)

1980'lerde, yenilenebilir ve alternatif bitkisel yağların yüksek viskoziteye sahip olmalarına karşın bu yağların metil alkol ile reaksiyonu sonucunda düşük viskoziteye sahip metil esterlerinin yani biyodizelin yakıt olabileceği görülerek ilk defa biyodizel ismi telaffuz edilmiştir.

Tüm dünya genelinde ve başta Avrupa ülkeleri olmak üzere 1990'lı yıllarda biyodizel uygulaması artmış ve günümüzde 'Ticari Başarıyı Yakalamış Tek Alternatif Dizel Yakıtı' konumunda bulunmaktadır. Biyodizel ismi ilk olarak [1992](#) yılında '[Amerika Ulusal SoyDiesel Geliştirme Kuruluşu](#)' tarafından kullanılmıştır. (Çelikten ve Arslan 2008)

Biyodizelin yenilenebilir, temiz emisyonlu, çevreye dost bir yakıt olması nedeniyle günümüzde yaşanan küresel ısınma sorunu, hava, su ve çevre kirliliğiyle gelen insan sağlığı sorunlarına çözüm olması amacıyla kullanımını hızla artış göstermektedir.

Amerika' da, çiftçilerin 'kendi yakıtını kendin yap' sloganıyla biyodizeli üretmeleri ve kullanmaları yaygınlaştırarak petrol dizelinin yüksek fiyatlarından ve olabilecek enerji krizlerinden korunmalarını sağlayacak çalışmalar sürdürülmektedir.

Ekonomik ve siyasi açıdan artık fosil kökenli yani petrol yakıtlara alternatif olabilecek yakıtları destekler niteliktedir. Çeşitli dönüşüm süreçlerinde yararlanılarak Avrupa'da temiz enerji kaynağı olan biyoyakıt elde edilmektedir. Bu yakıt Avrupa Birliği ve Amerikan standartlarınca da öngörülmüş olup tüm dünya ülkelerinde yaygın kullanım alanına sahiptir. Ülkemiz ekonomisi ve geleceği açısından da çok önemli bir yakıt konumundadır.



### 1.1.3. Avantajları

Yenilenebilir yağ kaynaklarında üretilen ve çevre dostu olan biyodizelin avantajlarını aşağıdaki gibi sıralayabiliriz:

1) Bir dizel motorunda biyodizel kullanmak için herhangi bir değişiklik yapmaya gerek yoktur. Doğrudan kullanılabilir.

2) Dizele yakın bir yakıt verimi vardır.

3) Hayvansal ve bitkisel yağlardan elde edilir.

4) CO<sub>2</sub> egzoz emisyonunu %80'e kadar azaltır.

5) CO emisyonunu %21, hidrokarbon emisyonunu %47 oranında düşürür.

6) Biyodizel, petrol esaslı dizelden daha az oranda SO<sub>2</sub> üretir ve SO<sub>2</sub> asit yağmurlarının en önemli bileşenidir.

7) Egzoz dumanı (partiküller) emisyonunu %75'e kadar azaltır ve böylece dizel yakıtta görmeye alışık olduğumuz siyah duman ortadan kalkar.

8) Biyodizelin egzoz kokusu petrol dizelinkinden çok daha iyidir. Eğer biyodizel atık bitkisel yağlardan yapılmış ise bazen patlamış mısır gibi ya da gözleme gibi kokabilir.

9) Biyodizel yakıtın, aracın yakıt tankına konulması petrodizele göre yaklaşık 80°C daha yüksek alevlenme noktasından dolayı güvenlidir.

10) Tabiattaki bozunabilirliği dizelinkine göre 4 kat daha hızlıdır. Biyodizel şekerden daha çabuk olarak 28 gün içerisinde biyolojik parçalanır.

11) Petrodizele göre önemli oranda daha iyi yağlama sağlar ve böylece motorun ömrü uzar ve doğru katkıların ilavesiyle motor performansı iyileşir.

12) Zehirli atık içermez.

13) Mevcut dizel ile %5-20 oranlarında karıştırılabilir.

14) Mevcut depolama alt yapısında herhangi bir değişiklik gerektirmez.

15) Enerji tarımı için iş gücü ve ekonomik sektör oluşturur.

16) Bir ülkenin dışa bağımlı olmadan üretebileceği bir yakıttır.

## 2. KURAMSAL BİLGİLER VE KAYNAK TARAMALARI

### 2.1. Dünya ve Türkiye'deki üretimi

#### 2.1.1 Dünyadaki üretimi

Dünyadaki birçok ülkede özellikle gelişmiş ülkelerde enerji kaynaklarının zamanla tükenmesinden kaynaklı yenilenebilir enerji kaynaklarına yöneliminin arttırılmasına çalışılmaktadır ve bu nedenle ekonomik ve hammadde yönünden destek sağlanarak teşvik yasaları gündeme getirilmiştir. Almanya, İtalya, İngiltere, Yunanistan, Bulgaristan, İrlanda, Norveç, İsveç, Polonya, Finlandiya, Slovakya ve Çek Cumhuriyeti'nde ülkelerinde biyodizel vergiden muaf tutulurken; ABD, Belçika ve İspanya'da vergi teşviği uygulanmaktadır. Bu ülkelerde uygulanan teşvik ve uygulamalara bakacak olursak; (Gizlenci ve Acar 2008)

**ABD:** Üretim maliyetini düşürmeyi amaçlayan teşviklerle değişik vergi ve biyoenerji kredi programlarıyla desteklenmektedir. Yasalarda düzenlemeler daha çok taşıtların alternatif yakıtlarla çalışmasına yönelik olarak düzenlenmektedir ve teşvikler eyaletlere göre değişiklik göstermektedir.

**Almanya:** Biyodizel saf veya karışım olsun tüketim vergilerinden muaf olup vergi kredileri uygulanabilmekte ve ayrıca %100 biyodizel kullanılabilir. 2003 yılında Almanya'da 715,000 ton biyodizel üretilmiştir.

**Fransa:** Vergi teşviği olarak litre başına 0,35 avro uygulanmaktadır. Kısmen gümrük vergi muafiyeti uygulamaktadır. %5'e kadar petrol ürünleriyle karıştırılabilirken 2003 yılında 357,000 ton biyodizel üretimi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca dağıtıcılar, 2005'de %1,2, 2006'da %1,75, 2007 yılında %3,5, 2008 yılında %5,57, 2009 yılında %6,25, 2010 yılında da % 7 biyoyakıt karıştırmak zorundadırlar.

**İtalya:** Belli kapasitelere sahip tesislere belirli zamanlarda vergi muafiyeti uygulanmaktadır. Gümrük vergisi muafiyeti ise kısmen uygulanmaktadır. 2000'li yılların başında 273,000 ton civarında biyodizel üretimi yapılırken genelde ev ısıtma yakıtı olarak

kullanılmaktadır. 1 Ocak 2006 yılından itibaren, taşımacılıkta kullanılan yakıtlarda %1 oranında biyoyakıt kullanımı zorunlu hale getirilmiştir. Bu zorunlu kullanım oranı, her yıl %1 oranında arttırılarak 2010 yılına kadar uygulanacaktır.

**Belçika:** Bazı özel durum ve çalışmalarda vergi teşviği uygulanırken Yakıt olarak biyodizelin kullanımına tam olarak izin verilmiştir.

**Finlandiya:** Vergi teşviği uygulanmaktadır.

**Yunanistan ve Bulgaristan:** Biyodizelden vergi alınmamakta fakat biyodizel üretim teşviği verilmemektedir.

**İspanya:** Bilimsel çalışmalarda kullanılan biyodizele vergi indirimi yapılırken maddi olarak ek bir destek sağlanmamaktadır. Bu yüzden 2000'li yıllardaki üretim miktarı 6,000 ton civarında seyretmektedir. Gümrük vergi muafiyeti uygulanmaktadır. Biyodizel kullanımı zorunlu değildir fakat 2010 yılında ulaşımda toplamda %5,85'inin biyoyakıt kullanımı hedeflenmiştir. Önümüzdeki beş yıl boyunca da biyodizel üreticilerine 2,85 milyar avro vergi indirimi yapılarak destek sağlamak amaçlanmıştır.

**Avusturya:** Hükümet tarafından her türlü kolaylık sağlanmış %100 biyodizel kullanımına izin verilmiş ve vergiden muaf tutulmuştur. Ayrıca biyodizel ham maddelerinden vergi alınmamaktadır. 32,000 ton civarında üretim kapasitesine sahiptir. Gümrükte vergi muafiyeti kısmen uygulanmaktadır. Ülkede kullanılan toplam yakıt miktarının; 1 Ocak 2005 tarihinden itibaren %2,5, 1 Ocak 2007 tarihinden itibaren %4,3, 1 Ocak 2008 tarihinden itibaren %5,75 oranında biyoyakıt olması zorunluluğu getirilmiştir ve 2010 yılına kadar %5,75 oranında biyoyakıt kullanımının uygulanması hedeflenmiştir.

**İngiltere:** Genel olarak vergiden muafır ve 2003 yılında 9,000 ton civarında biyodizel üretimi gerçekleştirilmiştir. Kısmi olarak gümrük vergi muafiyeti uygulanır. 2008 yılından itibaren taşımacılıkta biyoyakıt kullanımı mecburi hale gelecektir. Kullanılan toplam yakıt miktarının; 2008 yılında %2,5'i, 2009 yılında %3,75'i, 2010 yılında %5'inin biyoyakıtlardan oluşması gerektiği zorunlu olacaktır.

**Hollanda:** Gümrük vergi muafiyeti kısmen uygulanmaktadır. 1 Ocak 2007'den itibaren %2 oranında biyoyakıt kullanımı zorunlu olmasıyla birlikte 2010 yılında bu oranın %5,75'e yükselmesi amaçlanmıştır.

**İsveç:** Gümrük vergi muafiyeti vardır. Biyodizel kullanımı 1 Ocak 2009 yılı itibariyle zorunlu hale gelmiştir.

**Avustralya:** Avustralya'da biyodizel üretimi için mali teşvik uygulaması yapılmaktadır. Biyodizel üretiminin 2010 yılında 350 milyon litre olması hedeflenmektedir.

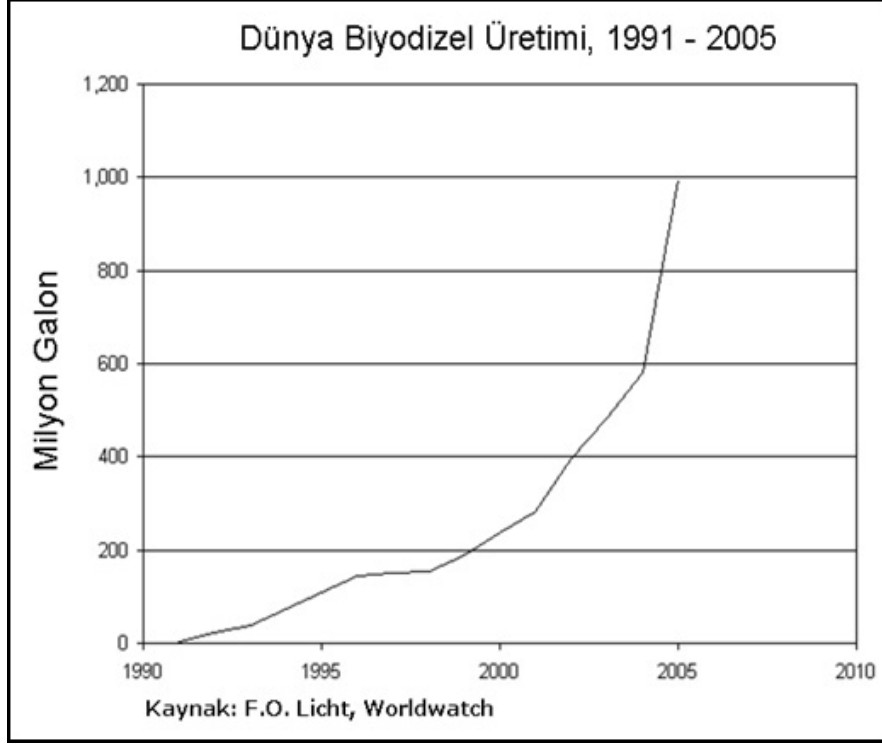
**Brezilya:** Biyodizel kullanımı 2008 yılında zorunlu hale getirilmiştir ve maddi açıdan teşvik uygulaması yapılmaktadır. Eskiden %2 oranında kullanım zorunluluğu var iken 2013 yılında bu oranın %5 (B5) çıkarılması öngörülmüştür.

**Kanada:** Kanada bölgesinde mali teşvik uygulanmakta ve bazı eyaletlerinde ÖTV muafiyeti sağlanmaktadır. 2010 yılındaki biyoyakıt kullanım oranları %5 olmuştur.

**Endonezya:** Endonezya'da maddi açıdan bir teşvik uygulanamazken tüketilen yakıt miktarının 2010 yılında %2'sinin, 2025 yılında %5'inin biyoyakıtlardan karşılanması gerçekleştirilmeye çalışılmaktadır.

**Malezya:** Malezya'da maddi olarak teşvik sağlanmamaktadır fakat "Ulusal Biyoyakıt Programı" göre toplam yakıt tüketiminin %5'ni biyodizel kullanımı ile sağlamayı hedeflemiştir.

**Yeni Zelanda:** Mali teşvik uygulaması yapılmaktadır. Buna rağmen; 2012 yılında biyodizel üretimi 65 milyon litre olarak hedeflenmiştir.



Şekil 2.1. Dünya ülkelerinde 1991-2005 yılları arasından biyodizel üretimindeki artış trendi

Petrol krizinin 1970'lerde ortaya çıkmasıyla birlikte Avrupa'da biyodizel araştırmaları ve üretimleri artış göstermiştir. Kyoto protokolü ve küresel ısınmanın etkilerinden kaynaklanan biyodizel verilen önem artmıştır. Şekil 2.1'de görüldüğü gibi 1991-2005 yılları arasında biyodizel üretim miktarında hızlı bir artış görülmüş ve 3 milyon galondan 1000 milyon galona kadar yükselmiştir.

AB Tarım Bakanları tarafından; 1995-1996 yıllarında Avrupa'da yağlı tohum fiyatlarının artmasıyla üretim alanları 0,9 hektara ulaşınca biyodizel üretimini arttırmak amacıyla hektar başına 45 avro subvansiyon verilmesi öngörülmüştür.

Amerika'daki tüm bitkisel ve hayvansal yağları toplarsak yaklaşık olarak yılda 88 milyar galon üretim yapılabilir. Bu üretimin yaklaşık 4,6 milyar galonunu biyodizel oluşturur. Fakat Amerika'daki yıllık yakıt tüketimi yaklaşık 33 milyar galon olduğundan biyodizel üretimi bu miktarın ancak %14'nü karşılayabilmektedir. Amerika'daki bugünkü üretim miktarları yılda 20-25 milyon galon civarındadır. Avrupa'da bu miktar yılda 500 milyondan 1

milyar galona kadar yükselebilir. Dünyadaki toplam akaryakıt tüketimi ve buna karşılık bitkisel yağ üretim miktarı Şekil 2.2’de gösterilmiştir.



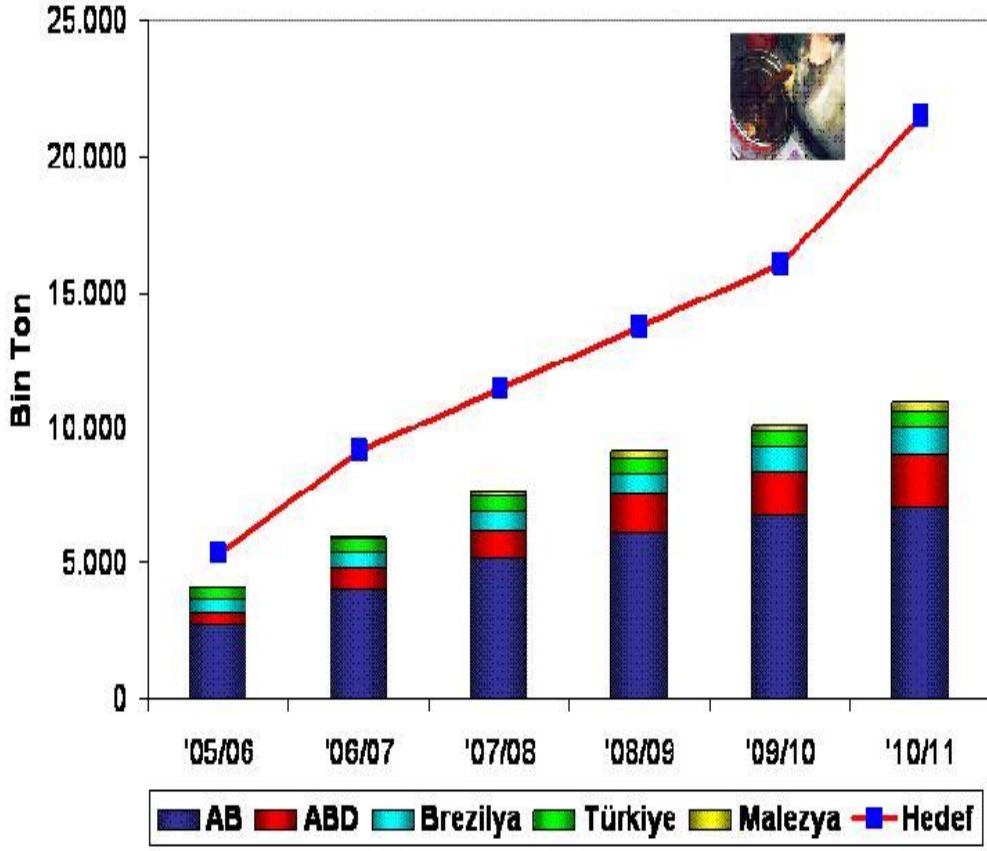
Şekil 2.2. Dünyadaki toplam yakıt tüketimleri ve bitkisel yağ üretimi  
([www.albiyobir.org.tr](http://www.albiyobir.org.tr))

Biyodizele en büyük önemi veren İsveç 2020 yılında petrol günlük hayattan tamamen çıkarmayı planlayarak ülkedeki iki büyük otomobil üreticisi olan Saab ve Volvo ile ortak ARGE projelerini gerçekleştirmektedir. Başta Almanya, Avusturalya, İtalya olmak üzere tüm Avrupa ve Amerika’da biyodizel üretimi ve tüketimi hızla artmaktadır. Almanya’daki biyodizel üretimi son yıllarda 2 milyon tona ulaşırken yeni tesisler açılmaya devam edilmektedir. İskoçya’da da çiftliklerde ölen hayvanlardan biyodizel üretim çalışmaları yapılmaktadır.

Kaliforniya’daki Bakersfield tesisi dünyadaki en büyük biyodizel üretim yapıldığı tesistir. 1999 yılında 500 bin galon, 2002 yılında 15 milyon galon iken 2003 yılındaki üretimi 35 milyon galon civarındadır.

2005 yılından itibaren AB topluluğunca petrol yakıtlarına belirli oranlarda biyoyakıtların katılmasını zorunlu hale getirilmiştir. AB süresince ve Kyoto protokolüne göre Őuan %2 olan

biyodizel kullanım mecburiyeti, 2010 yılında %10'a kadar artırılması öngörülmüştür. Dünya ve Türkiye'deki biyodizel üretim miktarları ve hedefleri Şekil 2.3'de belirtilmiştir.



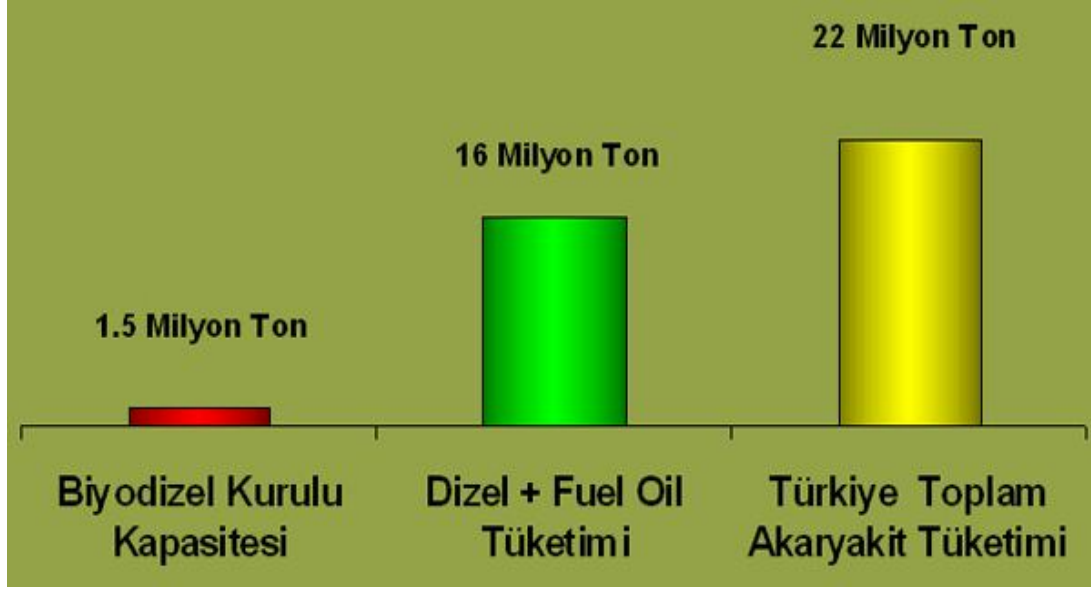
Şekil 2.3. Dünyada biyodizel üretimi ve hedefler (Karaosmanoğlu 2002)

### 2.1.2. Türkiye'deki üretimi

Türkiye'de, AB'den önce ilk biyodizel çalışmasını "Bitkisel Yağların Tarım Traktörlerinde Kullanımı" adı altında Atatürk Orman Çiftliğinde yapmıştır.

Türkiye dünyadaki biyodizel gelişmelerinden 2000'li yıllarda etkilenmeye başlayarak 2001 yılında Sanayi ve Ticaret Bakanlığı'nda Biyodizel Çalışma Grubu oluşturularak araştırmalara hız kazandırıldı. Şekil 2.4'de Türkiye'deki toplam akaryakıt tüketimi ve buna karşılık biyodizel üretim miktarları sunulmuştur.



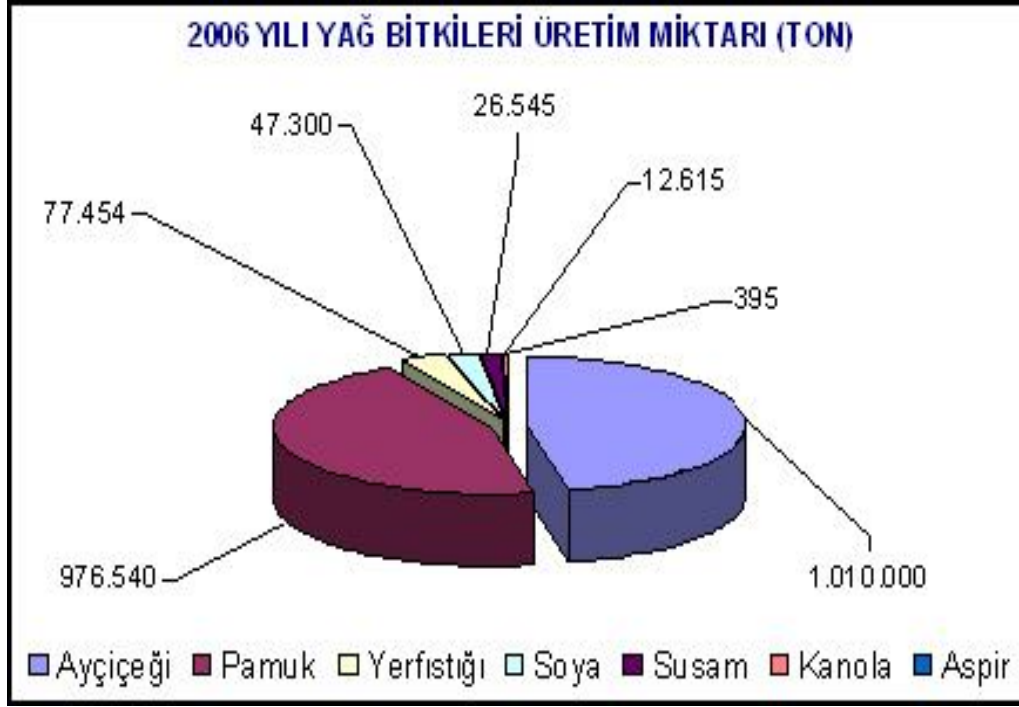


Şekil 2.4. Türkiye’deki toplam yakıt tüketimi ve biyodizel üretimi  
(www.enerjikaynaklari.net)

Biyodizel ismi ilk olarak 4.12.2003 tarihinde [5015 Sayılı Petrol Piyasası Kanunu](#)’nda harmanlanan ürünler arasında yer almıştır. “Bu Kanunun amacı; yurt içi ve yurt dışı kaynaklardan temin olunan petrolün doğrudan veya işlenerek güvenli ve ekonomik olarak rekabet ortamı içerisinde kullanıcılara sunumuna ilişkin piyasa faaliyetlerinin şeffaf, eşitlikçi ve istikrarlı biçimde sürdürülmesi için yönlendirme, gözetim ve denetim faaliyetlerinin düzenlenmesini sağlamaktır” diyen bir kanun içinde ve “Ürün: Fiziksel veya kimyasal işlem, rafinaj veya diğer yöntemlerle ham petrol ve/veya ürünlerinden elde edilen ürün veya ara ürün herhangi bir hidrokarbonu, ifade eder” şeklinde tanımlanan ürün içinde değerlendirilmiştir. 10.09.2004 tarihli ve 25579 sayılı Resmi Gazetede “[Petrol Piyasasında Uygulanacak Teknik Kriterler Hakkında Yönetmelik](#) ve 17/06/2004 tarihli [Petrol Piyasası Lisans Yönetmeliği](#) ile “biyodizel” akaryakıt olarak kabul edilmiş ve ithalatı, dağıtımı, taşınması ve son kullanıcıya satışı lisans kapsamına alınmıştır. (Gizlenci ve Acar 2008)

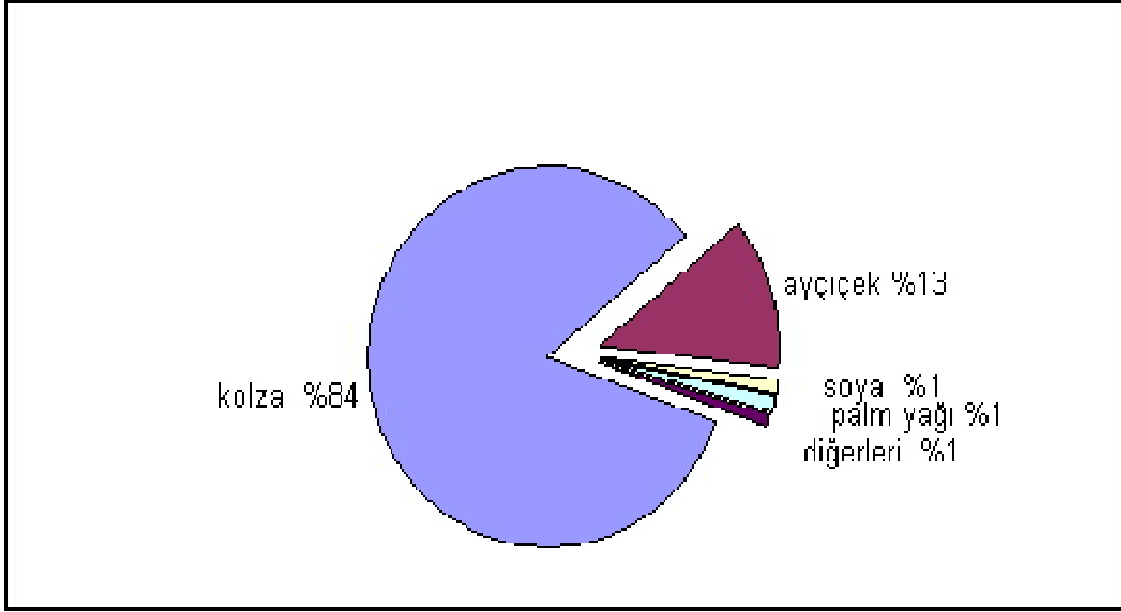
Türkiye’de biyodizelin hayata geçirilmesinde önceliğin kırsal bölgelere verilerek tarım makine ve araçlarında biyodizel kullanımı hedeflenmiştir. Türkiye’nin imkanları bu yapılaşmaya uygundur ve geliştirebilecek teknolojiye sahiptir. Bu yapılaşma kapsamında ilk olarak petrol yakıtlarına % 5-50 arasında değişen oranlarda biyodizel katarak kullanıp yakıtta kademeli geçiş sağlamaktır. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı ile Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı’nın “Yağlı Tohum Bitkileri İçin Sözleşmeli Tarım Modeli Uygulaması” ve kanola

ekiminin artırılması çalışmalarının yanısıra Sanayi ve Ticaret Bakanlığı'nda da "Yağlı Tohum Bitkilerinin Alternatif Alanlarda Değerlendirilmesi" çalışmaları devam ettirilmektedir. Bu çalışmalar sonucunda 2006 yılında üretilen yağ bitki çeşitlerinin ton cinsinden miktarları Şekil 2.5'de belirtilmiştir.



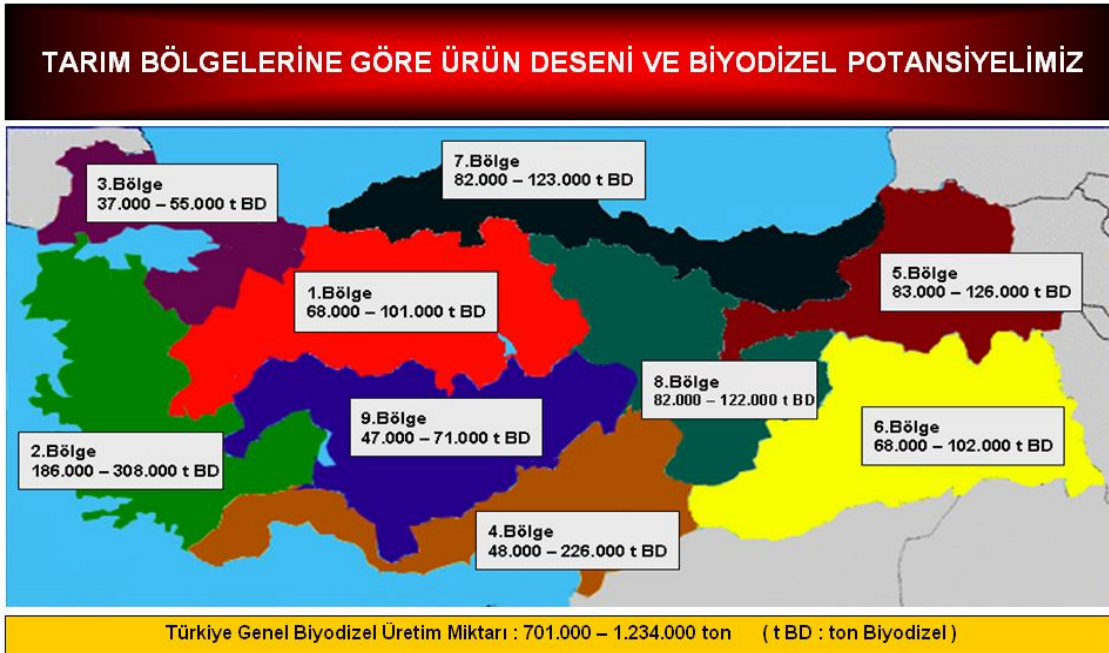
Şekil 2.5. Türkiye'deki 2006 yılı yağ bitkileri üretim miktarı

Türkiye'de en çok kanola, ayçiçek, soya, aspir gibi yağlı tohum bitkilerinin üretimi enerjiye dönüşüm amaçlı olarak üretimleri gerçekleştirilmektedir. Bu üretimlerin yüzde miktarları Şekil 2.6'da verilmektedir. Son yıllarda Türkiye'de kanola ve soya ekimine ağırlık verilmesi öngörülerek çiftçilerin bu kapsam dahilinde üretimi gerçekleştirmeleri önerilmiştir. Türkiye'deki biyodizel üretimi için çiftçilerin kullanacağı bitkinin en uygunu kanoladır. Çünkü maliyeti oldukça düşük ve tarımsal açıdan sorunsuz bir üründür. GAP Bölgesi'nde 10 Milyon Dekar alanda sulu tarım olanağı vardır; bölgede pamuk yanı sıra dönüşümlü olarak kanola ve/veya soya ekimi olumlu olacaktır. GAP Bölgesi'nde kanola ve/veya soya ekimi ve biyodizel üretimi ile yılda 1,5 milyon ton biyodizel üretilbileceği söylenebilir. (Karaosmanoğlu 2002)



Şekil 2.6. Türkiye’deki yağ bitki çeşitlerinin yüzdece miktarları (Karaosmanoğlu 2002)

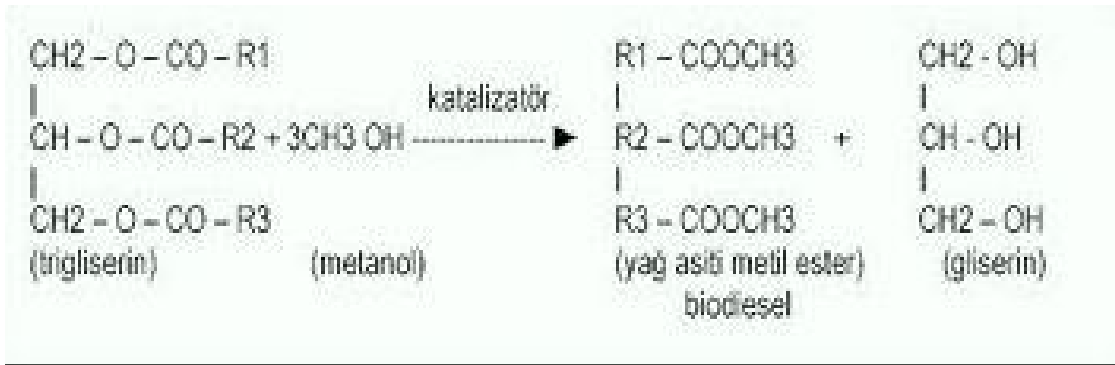
Türkiye’de 1998 yıllarında Bursa’da küçük bir işletme ile başlayarak biyodizel üretimi ticari anlamda başlamıştır. Bugün ise İstanbul Tuzla deri sanayinde 2 tesis, Bursa, Pendik ve Ankara’da 2 tesis, Aksaray, Mersin, Tarsus, Gaziantep, Nizip Batman ve Urfa’da olmak üzere irili ufaklı 25 kadar tesis olmuştur. Tüm Türkiye’deki biyodizel üretim miktarları bölge bölge ayrılarak Şekil 2.7’de gösterilmiştir.



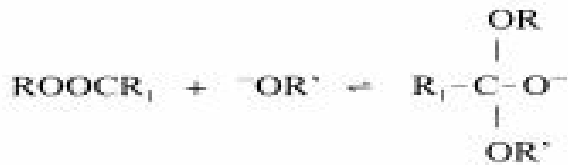
Şekil 2.7. Tarım bölgelerine göre ürün deseni ve biyodizel potansiyelimiz (www.eie.gov.tr)

## 2.2. Biyodizel üretim yöntemleri

Biyodizel üretiminde yağ kaynağı olarak bitkisel yağlar, hayvansal yağlar veya evsel-endüstriyel atık yağlar kullanılmaktadır. Transesterifikasyon reaksiyonunda yağ, alkol ile katalizör eşliğinde karışarak reaksiyonun sonunda gliserin ve bir ester yani biyodizel oluşmaktadır. Aşağıdaki Şekil 2.8’de biyodizel üretim reaksiyonu ve Şekil 2.9’da reaksiyon mekanizması gösterilmektedir:



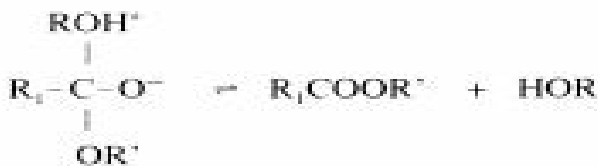
Şekil 2.8. Yağların transesterifikasyon reaksiyonu



1. Adım



2. Adım



3. Adım

Şekil 2.9. Yağların transesterifikasyon reaksiyon mekanizması

Biyodizel üretiminde bitkisel olarak; kanola, aspir, soya, pamuk, ayçiçeği ve palm yağları kullanılırken hayvansal olarak; mezbaha, balık yağı ve tavuk yağı ayrıca evsel ve endüstriyel atık yağları kullanılabilir. Alkol olarak daha çok kısa zincirli metil, etil ve bütil alkol tercih edilmektedir. Bunun nedeni; uzun zincirli alkolün aktiviteyi düşürmesi hatta inaktiviteye neden olmasıdır. Katalizör olarak ise bazik, asidik, enzimatik ve hetero katalizörler kullanılabilir. Bazik katalizör olarak en çok alkali yapılı olan sodyum ve potasyum hidroksit kullanılmaktadır. Asidik katalizör olarak ise hidroklorik asit ve sülfirik asittir. Bunun yanında enzim yapılı enzimatik katalizörler ve birbiriyle karışmayan 2 veya daha çok katalizörden oluşan hetero katalizörler ile de biyodizel üretimi gerçekleştirilmektedir.

Yukarıdaki Şekil 2.8'deki reaksiyonda da görüldüğü gibi yağ:alkol oranı 1:3 iken biyodizel üretiminde daha çok tercih edilen yağ : alkol oranı 1:6'dır. Bunun nedeni; reaksiyonun sağa yani ürünler bölümüne kaymasını sağlayarak reaksiyonun geri dönmesini engellemek, hammaddenin tamamının alkol ile reaksiyona girerek tam bir dönüşüm sağlayabilmek ve maksimum verim elde edebilmektir. Biyodizel üretiminde önem arz eden parametreler sıcaklık, alkol tipi, katalizör şekli, alkol:yağ oranı, reaktantların saflığı, yağın nem ve serbest yağ asidi içerikleridir.

Biyodizel üretiminde belirleyici olan yağ cinsine göre seçilen katalizör türüdür. Bu nedenle katalizör türlerine göre biyodizel üretim yöntemleri çeşitlilik göstermektedir.

### **2.2.1. Bazik katalizör ile biyodizel üretimi**

Bazik katalizör, serbest yağ asidi miktarı az olan yağların transesterifikasyonu için uygundur. Bazik katalizörün reaksiyon şartları oldukça elverişlidir. Düşük sıcaklıklarda ve kısa zaman dilimlerinde kolaylıkla gerçekleşebilen bir reaksiyon sağlamaktadır. Alkol miktar oranları değiştirilerek verim arttırılabilir. Bu özellikleri nedeniyle biyodizel üretiminde en çok tercih edilen katalizör türüdür.

Bazik katalizörler ile birçok çalışma yapılmıştır. [Ikwaagwu vd (2000), Antolín vd (2002), Vicente vd (2004), Puhan vd (2004), Bouaid vd (2005), Karmee ve Chadha (2005), Ramadhas vd (2005), Stavarache vd (2005), Lapuerta vd (2005), Arzamendi vd (2006), Wang vd (2006), Zhu vd (2006), Meher vd (2006), Felizardo vd (2006), Liu vd (2007), Encinar vd (2007),

Chongkhong vd (2007), Alamu vd (2007), Akgün ve İşcan (2007), Hernando vd (2007), Stamenkovic vd (2007), Rashid ve Anwar (2008), Liu vd (2008), Qian vd (2008), Shi ve Bao (2008), Rashid vd (2008), Luo vd (2008), Kouzu vd (2008), Dias vd (2008), Sinha vd (2008), Hanh vd (2009), Georgogianni vd (2008, 2009), Kawashima vd (2009), Karavalakis vd (2010), Ye vd (2010), Kiss vd (2010), Lam vd (2010), Chung vd (2010)]. Örneğin, Felizardo vd (2005) tarafından atık kızartma yağlarından biyodizel eldesi hakkında bir çalışma yapılmıştır. Biyodizel sentezinde metanol ve katalizör olarak KOH kullanılmıştır. Reaksiyon sırasında bazı parametreler değiştirilmiştir. Metanol:yağ oranı 3,6 ve 5,4 mol aralığında ve %0,2 - %1,0 gibi farklı katalizör oranlarında sentezler yapılmış ve reaksiyon süresi hepsinde sabit tutularak 1 saat olarak ayarlanmıştır. Elde edilen sonuçlar grafiğe geçirilmiştir. Sonuç olarak da en iyi metanol:yağ oranının 4,8 mol ve katalizör:yağ oranının %0,6 olduğu bunun sonucunda %98 oranında verim ile biyodizel elde ettiklerini görmüşlerdir. Görüldüğü gibi kullanılan katalizör oranı oldukça düşük fakat elde edilen verim maksimum düzeydedir. Aynı yılda yapılan bir başka çalışma ise Karmee ve Chadha (2005) tarafından yapılan ham Pangamia yağı ile biyodizel üretimi olmuştur. Bu çalışmada farklı katalizör miktarları ve çeşitleri ile biyodizel üretimi gerçekleştirilmiştir. KOH katalizörü kullanılarak yapılan reaksiyonda %1 oranında KOH kullanılmış, yağ:metanol oranı da 1:10 olarak ayarlanarak ve 60°C sıcaklıkta transestrifikasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Sonuçta, %92 verimle biyodizel elde edilmiştir. Ayrıca ZnO, H $\beta$  – Zeolit ve montmorilonite K-10 hetero katalizörleri kullanılarak biyodizel üretilmiştir fakat reaksiyon 24 saatte gerçekleşmiştir. Ayrıca verim %60 ile %83 aralığında kalmıştır. Bu nedenle KOH katalizörün en iyi sonucu verdiği görülmüştür. Bir diğer çalışmaya bakacak olursak, yine aynı yıl Nijerya'da yapılan araştırmada ise Alumu vd (2007) Nijerya hurma çekirdeği yağından KOH katalizörü varlığında biyodizel üretilmiştir. Reaksiyon %20 etanol varlığında 60°C'de ve 120 dk'da farklı konsantrasyonlardaki KOH miktarına göre üretilmiştir ve verim sonuçları değerlendirilmiştir. Yağa göre %0,5, %0,75, %1, %1,25, %1,5, %1,75 ve %2,0 oranlarında KOH miktarına göre sırasıyla, %90,5, %95,0, %95,8, %85,2, %73,3, %71,1 ve %71,3 olduğunu bulmuşlar. Buna göre en ideal katalizör miktarının %1,0 KOH varlığında %95,8 verim elde edildiği bulunmuştur. Pakistan Üniversitesi'nin Ziraat ve Kimya Fakültelerinde Rashid ve Anwar (2007) tarafından kolza yağı ile biyodizel üretimi yapılmıştır. İlk olarak farklı bazik katalizörler olan NaOH, KOH, NaOCH<sub>3</sub> ve KOCH<sub>3</sub> katalizörleri ile ayrı ayrı transesterifikasyon reaksiyonu gerçekleştirilerek katalizörlerin verim oranları karşılaştırılmıştır. En iyi verimi sağlayan katalizör olarak KOH seçildikten sonra bu katalizörün ideal miktarının %1 olduğu tespit edilmiştir. Katalizör miktarı ve 65°C'de sabit

tutulan sıcaklıkta farklı alkol (metanol) oranları denenerek en iyi sonucu 6:1 alkol:yağ oranında reaksiyon süresinin 2 saat olduğu koşulda %96 verim ile biyodizel üretimi gerçekleştirilmiştir. Sinha vd (2007) tarafından yapılan çalışmada pirinç kepek yağından biyodizel üretilmiş ve elde edilen yakıtın karakterizasyonu ve özellikleri belirlenmiştir. Bu çalışmada amaç, ideal sıcaklıkta, katalizör konsantrasyonunu, metanol miktarını ve reaksiyon süresini optimize şartlarda gerçekleştirmektir. Yapılan deneyler sonucunda 9:1 metanol:yağ oranında, %0,75 NaOH varlığında 55°C'de ve 1 saatte maksimum verimde olan %90,18 biyodizel elde edilmiştir. Daha sonra elde edilen biyodizel karakterizasyonu testleri uygulanmıştır. Dizel yakıtı göre avantajları karşılaştırılmıştır.

Bu çalışmalarda da görüldüğü gibi baz katalizörün reaksiyon şartları oldukça avantajlıdır. Ayrıca baz katalizörü korozif etki yaratmaz. Bu nedenle en çok tercih edilen katalizör türü olmuştur.

### **2.2.2. Asidik katalizör ile biyodizel üretimi**

Katalizör olarak H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> veya HCl kullanılır. Kullanılan trigliseritin içinde yüksek oranda serbest yağ asitleri mevcut ise asidik katalizör tercih edilir. Sebebi, bazik katalizör kullanıldığında başlangıçta nötralizasyon işlemi için harcanacağından çok fazla miktarda katalizör sarfiyatına neden olur. Asidik katalizörün dezavantajı reaksiyon süresinin daha uzun olması ve korozyona neden olmasıdır. Asidik katalizör sabunlaşmaya pek neden olmaz. Asidik katalizör varlığında reaksiyon yüksek sıcaklıkta gerçekleşir.

Asit katalizör varlığında birçok çalışma yapılmış istenilen niteliklerde ve verimlerde biyodizel üretimi sağlanabilmiştir [Alcantara vd (2000), Crabbe vd (2001), Al-Widyan vd (2002), Zhang vd (2003), Mbaraka vd (2003), Vicente vd (2004), Tashtoush vd (2004), Ramadhas vd (2004), Kusdiana ve Saka (2004), Mbaraka ve Shanks (2005), Ramadhas vd (2005), Serio vd (2005), Ghadge ve Raheman (2005), Kusunoki vd (2005), Demirbas vd (2006), Miao ve Wu (2006), Liu vd (2006), Morin (2007), Wu (2007), Dubé (2007), Ngo vd (2007), Zheng vd (2007), Tiwari vd (2007), López vd (2005, 2007), Chongkhong vd (2007), Peng vd (2008), Kelkar vd (2008), Lou vd (2008), Melero vd (2008), Zhang (2008), Bhatti (2008), Naik (2008), Miao vd (2009), Guan vd (2009). Hanh vd (2009), Dias vd (2009), Granjo vd (2009), Soriano Jr. vd (2009), Enweremadu ve Mbarawa (2009), Han vd (2009)]. Bunlardan bazıları şunlardır, Japonya'da Crabbe vd (2001) tarafından gerçekleştirilen

çalışmada ham hurma yağından biyodizel eldesinden ve bunun bütanol ile ekstraksiyonunda, özelliklerinden bahsedilmiştir. Ham hurma yağının metanol ve asit katalizör olan  $H_2SO_4$  ile transesterifikasyonu sonucunda biyodizel elde edilmiştir. Reaksiyon koşullarına bakacak olursak, 40:1 metanol:yağ oranı ve %5  $H_2SO_4$  katalizörünün kullanıldığını görüyoruz. Ayrıca reaksiyon  $95^{\circ}C$ 'de, 9 saatte gerçekleşiyor ve bunun sonucunda %97 oranında biyodizel elde ediliyor. Bu üretim sonucunda çözgen ekstraksiyonu farklı çözgenler kullanılarak yapılmış ve yakıtın özellikleri belirlenmiştir. Chongkhong vd (2007) tarafından Tayland'ta damıtılmış hurma yağı asitinden biyodizel üretimi yapılmıştır. Çalışmada farklı sıcaklık aralıkları, kullanılan metanol ve asit katalizörün farklı miktarları ile üretim yapılmış, ayrıca sonuçlar incelenmiştir. Metanol:yağ oranı olarak en idealin 8:1 olduğu, katalizörün %1,834  $H_2SO_4$  kullanıldığında en iyi sonucu elde ettikleri görülmüştür. Ayrıca reaksiyonun  $70^{\circ}C$ 'de ve 60 dk'da sonlandırılarak %93 verim elde etmişlerdir. Elde edilen biyodizele daha sonra nötralizasyon işlemi uygulanarak karakter analizi yapılmıştır. Tashtoush vd (2007) yapmış olduğu çalışmada atık hayvansal yağlardan biyodizel üretimi ve bunun özellikleri, analizleri verilmiştir. Transesterifikasyonda katalizör olarak asit katalizör olan  $H_2SO_4$  kullanılmıştır ve konsantrasyon sabit tutularak 2,25 M olarak belirlenmiştir. Reaksiyon 2 ve 3 saat sürelerinde, sıcaklık  $50-70-90^{\circ}C$  olarak 3 farklı değerde ve alkol:yağ oranı 1:1, 1:1,5, 1:2 oranlarında tepkimeye sokularak verimler gözlenmiştir. Alkol olarak hem etanol, hem metanol ile reaksiyon gerçekleştirilmiştir ve etanolün düşük viskoziteye sahip olması nedeniyle daha iyi sonuç verdiği görülmüştür. Reaksiyon  $50^{\circ}C$  de iki saatte 1:1,5 yağ: etanol oranında en yüksek %82 verim sağlamıştır. Kanada'da Zheng vd (2007) tarafından yayınlanan diğer bir çalışmada atık kızartma yağı ile asit katalizör varlığında biyodizel üretilmiştir. Reaksiyonda alkol ve katalizör miktarları değiştirilerek iki farklı sıcaklık aralığında ( $70$  ve  $80^{\circ}C$ 'de) üretim yapılmıştır. Karıştırma hızı olarak 100-600 rpm aralığı denenmiş 400 rpm hızı en iyi sonucu sağlamıştır.  $70^{\circ}C$ 'de yağ:metanol:katalizör oranları 1:245:3,8 ve  $80^{\circ}C$ 'de 1:74:1,9 ile %98,8, 1:245:3,8 oranlarıyla %99,4 verimle 4 saatte reaksiyon gerçekleştirilerek biyodizel üretilmiştir. Asit katalizör varlığında yapılan diğer bir çalışmaya bakacak olursak, Bhatti vd (2008) tarafından atık tavuk ve koyun donyağı ile biyodizel üretilmiştir. Katalizör olarak  $H_2SO_4$  seçilmiştir. Burada asit katalizörünün seçilme nedeni, kullanılan yağın karakterinde serbest yağ asit miktarının yüksek olmasıdır. Reaksiyon şartlarına bakacak olursak; tavuk donyağı için %40, koyun donyağı için %50 oranında katalizör kullanılmıştır ve bu oran baz katalizöre göre oldukça yüksektir. Reaksiyon sıcaklıkları  $50$  ve  $60^{\circ}C$  iken, alkol:yağ oranı 30:1 ve süre 24 saattir. Bu çalışmada baz katalizör ile biyodizel üretimi denenmiş ve %1,6



oranında katalizör, yağ:alkol oranı 4:1 olarak belirlenmiştir. Reaksiyon 30°C'de bir saatte sonlanmıştır.

Yapılan çalışmaları değerlendirecek olursak; asit katalizör varlığında verimlerin daha yüksek olduğunu görmekteyiz. Bunun nedeni de asit katalizörün, baz katalizörde olduğu gibi nötralizasyonda harcanmamasından kaynaklanmaktadır. Katalizörün tümü hem trigiliseritler hem de serbest yağ asitleriyle reaksiyona girmesinden dolayı verim artmaktadır. asit katalizörün bu avantajının yanında, baz katalizöre göre daha yüksek miktarlarda kullanılması ve ayrıca asit katalizör ile gerçekleştirilen reaksiyonların daha uzun sürelerde sonlanması gibi dezavantajları bulunmaktadır.

### **2.2.3. Enzimatik katalizör ile biyodizel üretimi**

Enzimatik transesterifikasyon hücre dışı (reaksiyon ortamında immobilize enzim olarak) ve son yıllarda hücre içi (reaksiyon ortamında direkt mikrobial hücre olarak) şekilde uygulanmaktadır. Reaksiyon sonucu oluşan yan ürün gliserolün üründen kolay ayrılmasını sağlar. Yağdaki mevcut yağ asitlerinin tümünün metil estere dönüşebilmesini sağlar. Yağda bulunması muhtemel suyun reaksiyonu olumsuz etkilememesine yardımcı olur. Kullanılan alkol oranı diğer katalizörlere oranla daha düşüktür. Kararlılıkları yüksektir ve yüksek saflıkta verim elde edilir. Rejenerasyon süresi uzundur.

Son yıllarda Biyodizel üretiminde kullanılabilecek enzim katalizörlerinden, doğal substratı yağlar olan lipazlar yaygın bir şekilde araştırılmaktadır. Lipazlar, altı enzim sınıfının üçüncü sırasında yer alan hidrolazlar sınıfının triaçil gliserol hidrolazları gurubuna geçer. Lipazların doğal fonksiyonları canlı organizmalarda lipidleri tersinir olarak hidrolizini katalize eden enzimlerdir. Suda çözünmeyen lipidin bulunduğu organik faz ile enzimin bulunduğu sulu fazın ara yüzeylerinde ester bağlarını hidrolizler, yüzey aktif madde olan safra tuzları lipidleri emilsiyon halinde tutarak hidrolizi kolaylaştırır. Susuz ortamda hidrolizin tersi olarak sentez reaksiyonlarını katalizlemektedirler. Günümüzde lipazlar serbest ve immobilize formda; özel öneme sahip yağ cinsleri ve yağ asitleri, yüzey aktif maddeler, deterjanlar, parfümeri, kozmetik, gıda katkı maddeleri, yüksek basınç kaydırıcıları gibi alanlarda endüstriyel kullanımı en çok olan enzimlerdir.

Enzimatik katalizör varlığında biyodizel üretimi üzerine yapılan çalışmalar son yıllarda hız kazanmıştır [Kaieda vd (1999), Uosukainen vd (1999), Iso vd (2001), Watanabe vd (2002), Köse vd (2002), Ban vd (2002), Shimada vd (2002), Pizarro vd (2003), Soumanou ve Bornscheuer (2003), Chen ve Wu (2003), Lara ve Park (2004), Hama vd (2004), Madras vd (2004), Du vd (2004, 2005), Nouredini vd (2005), Oda vd (2005), Li vd (2006, 2007), Park vd (2006), Xu vd (2005, 2006), Zeng vd (2006), Nie vd (2006), Wang vd (2006), Su vd (2007), Yang vd (2007), Mu vd (2008), Macario vd (2008), He vd (2008), Wang vd (2008), Ting vd (2008), Dizge ve Keskinler (2008), Pessoa vd (2009), Salis vd (2005, 2009), Al-Zuhair vd (2009), Dizge vd (2009), Robles-Medina vd (2009), Gao vd (2009)]. Buradaki bazı çalışmaları incelersek, Köse vd (2002) tarafından birincil ve ikincil alkoller kullanılarak Türkiye’de üretilen pamuk yağından transesterifikasyonla immobilize edilmiş Novazyan 435 enzimi varlığında biodizel üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemle biodizel üretimi için en uygun şartlar 50°C sıcaklık, yağ:alkol oranı 1:4 ve %30 immobilize enzim ve 7 saat reaksiyon süresi olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda gerçekleşen transesterifikasyon reaksiyonu sonucu %94 verim ile biodizel elde edilmiştir. Su vd (2007) tarafından yapılan çalışmada, *Candida sp.99-125* lipaz katalizörü ile bitkisel yağ ve atık yağ kullanılarak metanol varlığında ayrı ayrı biyodizel üretimi gerçekleştirilmiştir. Öncelikle, yağ:alkol oranı 1:3 olarak sabit tutularak uygun sıcaklık değeri belirme çalışmaları yapılarak ideal değer her iki reaksiyon içinde 40°C olarak belirlenmiştir. Daha sonra bitkisel yağ için 30 saat reaksiyon süresinde %93 verim elde edildiği, atık yağ için 22 saat reaksiyon süresinde %92 verim sağlanarak biyodizel üretimi gerçekleştirilmiştir. Dizge vd (2009) tarafından Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü’nde, aldehit fonksiyonel grubu ihtiva eden mikro poroz polimerik enzim reaktörüne (MPPER) *Thermomyces lanuginosus* lipaz (Lipozyme), %106 aktivite verimiyle immobilize edilerek ayçiçek yağı ve metanolün transesterifikasyonu ile biyodizel üretiminde kullanılmıştır. Biyodizel üretimi; yağ ve metanol karışımının, 1 saat süreyle peristaltik pompa yardımıyla sürekli olarak MPPER’den sirküle edilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Bunun sonucunda %76 verim ile biyodizel elde edilmiş ve biyoreaktörün 30 tekrar kullanımı sonunda, immobilize enzimin aktivitesinde belirgin bir azalma olmadığı gözlenmiştir. Enzim aktivite ölçümünde oluşan biyodizelin ince tabaka kromatografisi ile kullanılabileceği gösterilmiştir.

#### 2.2.4. Hetero katalizör ile biyodizel üretimi

Hetero katalizör kullanılarak üretilen biyodizel reaksiyon ortamından kolay ayrılır. Yıkama işlemine gerek kalmaz ve rejenerasyon ya da geri kazanım gerçekleştirilebilir. Aynı zamanda, korozif etki yaratmaz, sabunlaşma önlenmiş olur, yüksek aktivite ve seçicilik sağlar.

Özellikle son yıllarda farklı türlerde hetero katalizörler kullanılarak birçok çalışmalar yapılmış ve biyodizel üretimi aşamasında yeni kapılar açarak katalizörün dezavantajları minimuma indirgenmeye çalışılmıştır. Ayrıca katalizörlerin geri dönüşüm ve tekrar tekrar kullanımıyla ilgili araştırmalar yapılmıştır. Hetero katalizör alanında literatürde yer alan çalışma yer almaktadır [Garcia vd (1995, 2008), Furuta vd (2004), Kim vd (2004), Ramu vd (2004), Karmee ve Chadha (2005), Xie ve Schlaf (2005), Cantrell vd (2005), Ebiura vd (2005), Abreu vd (2005), Bournay vd (2005), Furuta vd (2006), Xie ve Li (2006), Dossin vd (2006), Zhu vd (2006), Sreeprasanth vd (2006), Cozzolino vd (2006), Xie vd (2007), Shibasaki-Kitakawa vd (2007), Arzamendi vd (2007), Narasimharao vd (2007), Lopez vd (2007), Li vd (2007), Kamashima vd (2008), Wang vd (2008), MacLeod vd (2008), Almeida vd (2008), Marchetti vd (2008), Alsalme vd (2008), Park vd (2008), Bansal vd (2008), Silva vd (2008), Albuquerque vd (2008), Boey vd (2009), Zabeti vd (2009), Noiroj vd (2009), Kolaczowski vd (2009), Sree vd (2009), Sharma vd (2010), Hsieh vd (2010), Semwal vd (2010), Lee vd (2010)]. Bunlar arasında, Kim vd (2004)'nin yapmış olduğu çalışmada Na/NaOH/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'den oluşan hetero katalizörlerin öncelikle hangisinin yüksek aktivite ve bazlık gösterdiğini bularak daha sonra biyodizel üretimindeki katkısını görmek hedeflenmiştir. Burada 4 çeşit katalizör bulunmaktadır;  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NaOH/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Na/NaOH/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörleridir. Bunlardan en yüksek aktiviteyi ve bazlık değerini Na/NaOH/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hetero katalizörü sağlamıştır. Reaksiyon gerçekleştirilirken her parametrenin farklı değerleri denenerek sonuçlar karşılaştırılmıştır. Transesterifikasyonda metanol/yağ oranı 9:1, 1 g katalizör, sıcaklık 60°C ve reaksiyon 2 saatte sonlanarak %94 verim ile biyodizel elde edilmiştir. Xie vd (2005) tarafından yapılan çalışmada soya yağında KF/ZnO hetero katalizörünün karışım oranları, hangi sıcaklıkta ne kadar yüksek aktivite gösterdiği tespit edilmektedir. Öcelikle KF ve ZnO 'in ideal karışım oranı belirlenmek istenmiş ve %15 KF'de yüksek bazlık özellik taşıyarak en iyi aktivasyonu gösterdiği tespit edilmiştir. Bu değer belirlendikten sonra ZnO ile 873°K sıcaklığında 5 saat sonunda yakılarak hetero kataliz elde edilmiştir. Reaksiyon sırasında yağ:metanol oranı 1:10, katalizör miktarı %3, reaksiyon sıcaklığı 63°C ve süre 9 saat olarak belirlenmiştir. Bu şartlarda elde edilen

biyodizel %87 verime sahip olmuştur. Macedo vd (2006) çalışmasında farklı alkol zincir yapılarının  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{AlNO}_3$  ve  $\text{ZnSO}_4$  metallerin  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ve  $\text{NaOH}$  ile bazik hetero katalizörlerini elde ederek bu katalizörlerin soya yağındaki etkisini belirlemek amaçlanmıştır. Öncelikle bu metallerin hetero katalizör olan  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_4(\text{SnO})$  ve  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_4(\text{ZnO})$  hazırlanmaktadır. 10 g yağ karşılık 1,5 g alkol (farklı zincir uzunluklu) ve 0,5 g katalizör kullanılarak  $60^\circ\text{C}$ 'de ve 4 saatte transesterifikasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Sonuçta kısa zincirli alkol ile yapılan biyodizelde %80 verim elde edilmiştir. Li vd (2007) yapmış olduğu çalışmada süper bazik  $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  hetero katalizörü kullanılarak soya yağından biyodizel üretilmiştir. Buradaki reaksiyon şartları, metanol/yağ oranı 6:1, sıcaklık  $70^\circ\text{C}$ , reaksiyon süresi 8 saat ve katalizör miktarı yağ göre %10 olarak tespit edilmiştir. Bu koşullarda üretilen en yüksek biyodizel verimi %63 olmuştur. Daha sonra katalizörün rejenerasyon süresi analizi yapılmış ve 5 kere kullanımından sonra katalitik aktivitesini kaybettiği görülmüştür.

Yapılan çalışmalardaki reaksiyon şartlarında da görüldüğü gibi hetero katalizörü ortamdan uzaklaştırmak ve rejenerasyon sağlayarak tekrar kullanabilmek gibi avantajlar sağlarken reaksiyon süresi fazla oluşu, katalizör miktarının diğer katalizörlere oranla yüksek oluşu ve çok yüksek oranlarda verim elde edilememesi gibi dezavantajları bulunmaktadır.

### 2.3. Literatür

Hayvansal yağlardan biyodizel genel olarak asit katalizörü kullanılarak üretilir. Hayvansal yağların serbest yağ asitlerinin fazla olmasından dolayı daha az zaman alan, düşük maliyetli baz katalizörünü kullanarak üretmek uygun değildir. Ayrıca hayvansal yağların biyodizele dönüştürülmesinde baz katalizör kullanıldığında reaksiyona eklenen bazın fazla olması gerekir. Bunun nedeni eklenen bazın bir kısmının hayvansal yağda bulunan serbest yağ asitlerinin nötralizasyonu için harcanmasıdır. Bu nötralizasyon sonucu sabunlaşma gerçekleşir ve reaktörde bulunan karışımın kıvamının artmasına neden olarak reaksiyon hızını azaltır. Nötralizasyon sonucunda ortaya su çıkmaktadır ve suyun transesterifikasyon reaksiyonlarında bulunması reaksiyonu negatif yönde etkiler.

Hayvansal yağ ile biyodizel üretimi ile ilgili çalışmalar 2004 yılından itibaren hız kazanmıştır ve çok çeşitli hayvansal yağlarla biyodizel üretimi gerçekleştirilmiştir

[Muniyappa vd (1996), Ma vd (1999), Tashtoush vd (2004), Reyes ve Sepúlveda (2006), Nelson vd (2006), Liu vd (2007), Canakci vd (2007), Bhatti vd (2008), Altun vd (2008), El-Mashad vd (2008), Meng vd (2009), Phalakornkule vd (2009), Georgogianni vd (2009), Öner vd (2009), Cunha vd (2009), Akgün vd (2009), Aryee vd (2009), Lin ve Li (2009), Jeong vd (2009), Wei vd (2009), Chung vd (2009), Andersen vd (2010), Gürü vd (2009, 2010), Alptekin ve Canakci (2010), Thompson vd (2010), Karmakar vd (2010)]. Ürdün’de Tashtoush vd (2004) tarafından yapılan çalışmada atık hayvansal yağlar kullanılarak biyodizel üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu üretim sırasında hem metanol hemde etanolle üretim yapılmış ve etanolün daha yüksek verim sağladığı, yüksek aktivite ve düşük viskozite seviyeleriyle en iyi sonucuna ulaşılmıştır. Reaksiyon asit katalizör olan  $H_2SO_4$  ile  $50^{\circ}C$ ’de ve 2 saatte gerçekleştirilmiştir. Sonuçta %78 oranında verim elde edilmiştir. ABD’de Nelson vd (2005) tarafından sığır donyağı ile biyodizel üretimi hakkında bir çalışma yapılmıştır. Bu çalışmada amaç yenmez sığır donyağının geri kullanılabilirliği, enerji verimi ve ekonomik olabirliğinin dizel yakıya göre kıyaslaması yapılmıştır. Sonuç olarak biyodizel yakıtının her açıdan petrol dizeline göre daha avantajlı olduğu görülmüştür. Liu vd (2007) tarafından ABD’de sunulan makalede kümes hayvanları yağ ile metanol ve katı baz Mg-Al hidrotalsit katalizörü kullanılmıştır.  $120^{\circ}C$ ’de 30:1 metanol:yağ oranında ve %10 katalizör varlığında en iyi verime ulaşılmıştır. Bu çalışmada ayrıca katalizörün geri kazanımı ve verimi hakkında önemli sonuçlar elde edilmiştir. Son yıllarda yapılan bazı çalışmalar ise şöyledir: Kore’de Chung vd (2008) tarafından ördek donyağı ile biyodizel üretimiyle ilgili bir çalışma yayınlanmıştır. Ördek don yağı, metanol ve KOH varlığında biyodizel elde edilmiş ve sonuçta %97 verim sağlanmış. Bunun sonucunda BD100 standardında biyodizel elde edildiği görülmüştür. Taiwan’da Lin vd (2008) tarafından yapılan çalışmada deniz balığı hammaddesinden ham balık yağı elde edilmiştir. Bu ham yağa rafinasyon işlemi uygulandıktan sonra transesterifikasyon uygulanarak biyodizel elde edilmiştir. İlk olarak amaçlanan ham yağ eldesidir. Ham yağ elde edildikten sonra  $4^{\circ}C$ ’de vinterizasyon işlemi uygulanarak yağ rafine edilmiştir. Bu yöntem ile ham yağın %85’i rafine edilebilinmiştir. Rafine edilen yağ, metanol ve alkali katalizör kullanılarak biyodizele dönüştürülmüştür ve bunun sonucunda %92 verim elde edilmiştir. Biyodizel eldesinden sonra balıkyağı biyodizeli ile atık kızarmış yağdan elde edilen biyodizelin özellikleri incelenmiştir. Balık yağının asit sayısının daha yüksek olduğu, parlama noktası sıcaklığının daha düşük olduğu, peroksit değerinin çok düşük olduğu bunun yanında peroksidizasyon olayının zamana bağlı olarak arttığı gözlenmiştir. Bir başka çalışma ise Jeong vd (2009) tarafından yapılan domuz yağı ile biodizel eldesi üzerine bir çalışma yayınlanmıştır. Bu çalışmada domuz yağından metanol ve alkali katalizör olan KOH

kullanılarak üretim gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon 65°C de %1,26 KOH katalizörü varlığında 7,5:1 yağ:alkol oranında 20dk da gerçekleşmiştir ve sonuçta %98,6 verim elde edilmiştir.

Türkiye’de yapılan hayvansal yağ ile biyodizel üretimi çalışmalarından da bahsedecek olursak; Koca vd (2009) tarafından gerçekleştirilen ortak çalışmada atık hayvansal yağlar ile biyodizel üretimi sağlanmıştır ve bunun dizel yakıtla %20 oranında karıştırarak verimini test etmek amaçlanmıştır. B20 yakıtının yüksek setan sayısına sahip, daha ekonomik ve dizel yakıtına alternatif olduğu sonucuna varılmıştır. Yine aynı yıl yapılan bir başka çalışma ise, Fırat Üniversitesi’nden Öner vd (2009)’nin hayvansal don yağı ile biyodizel üretimini gerçekleştirerek yayınlamışlardır. Biyodizel üretiminde yenmez hayvansal donyağı ile birlikte metanol ve katalizör olarak NaOH kullanmışlardır. Daha sonra elde ettikleri biyodizel yakıtı %5, %20 ve %50 oranlarında karıştırarak yakıt verimi test edilmiştir.

Literatürde geçen makalelerden çıkarılan sonuçlara bakacak olursak; hayvansal donyağı biyodizeli dizel yakıtına göre daha yüksek viskozite ve yoğunluğa sahiptir. Soğuk havalarda donyağı biyodizeli por deliklerinin azlığı nedeniyle yüksek donma noktasına sahiptir. Bu nedenle soğuk havalarda dizel yakıt ile karıştırılarak kullanılmalıdır. Motor performansları, karışım yakıt ile saf dizel ile karşılaştırılabilir düzeydedir. Egzos emisyonu bakımından biyodizel ile karışım hali saf dizel yakıtına göre daha düşük olduğu görülmüştür.

Bu çalışmalardan da anlaşılacağı gibi baz katalizör biyodizel üretim için en avantajlı katalizördür. Ayrıca hayvansal yağlar yüksek serbest yağ asidi değerine sahiptir ve birçoğu rafinasyon işleminden sonra transesterifikasyon işlemine tabi tutulmaktadır.

Hayvansal veya atık yağlara rafinasyon işlemi uygulamak yerine bu yağlar rafine edilmiş bir yağ ile belirli oranlarda karıştırılarak rafinasyona gerek duyulmadan transesterifikasyon işlemi yüksek verimlerde gerçekleştirilebilmektedir. Bu konuyla ilgili birçok çalışma bulunmaktadır [Pizarro vd (2003), Usta vd (2005), Jin vd (2007), Issariyakul vd (2008), Jena vd (2010), Barbosa vd (2010), Teixeira vd (2010), Berchmans vd (2010)]. Issariyakul vd (2008) tarafından yapılan çalışmada; kanola yağı ve kızartma yağı karışımıyla biyodizel üretimi gerçekleştirilmiştir. Öncelikle yağların metilesterlerinin mi yoksa etilesterlerinin mi daha yüksek aktivite gösterdiği tespit edilmiş ve etilesterlerinin maksimum aktivite sağladığı görülmüştür. Daha sonra yağlar farklı oranlarda karıştırılarak verim oranları belirlenmiştir. Kızartma yağının kanola yağı ile %40 oranında karışımıyla saf olarak elde edilen biyodizel

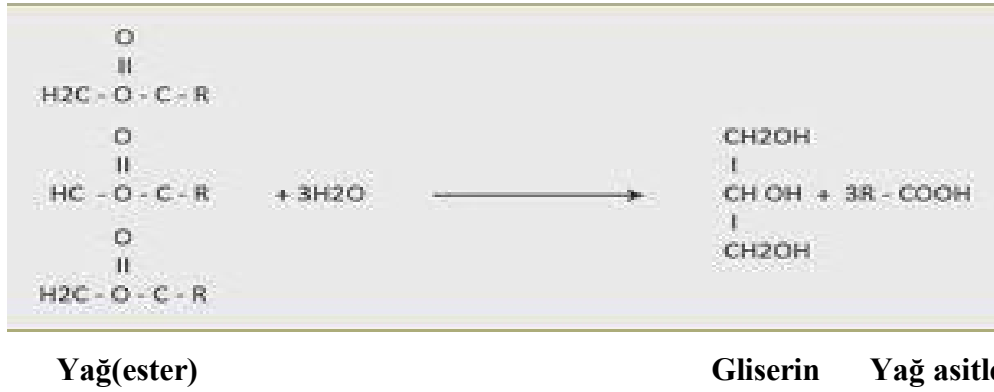
verim miktarına göre %20'lik bir artış olduğu tespit edilmiştir. Berchmans vd (2010)'nin çalışmasında hint fıstığı yağı ile atık yemek yağının karışımıyla biyodizel elde etmişlerdir. Burada katalizör olarak %1 oranında KOH tercih edilmiştir ve yağ:metanol oranı 1:6 olarak sabit tutulmuştur. Farklı karıştırma hızları ve farklı sıcaklık değerlerindeki biyodizel üretimleri yapılarak sonuçlar değerlendirilmiştir. En iyi karıştırma hızı olarak 900 rpm ve 50°C sıcaklıkta 2 saat sonunda elde edilen biyodizelden %97,1 verim elde edilmiştir. Teixeira vd (2010)'nin yapmış olduğu çalışmada, sığır donyağı ile soya yağı karıştırılarak biyodizel üretilmiştir. İlk olarak her iki yağ içinde karakterizasyon testleri yapılmıştır. Daha sonra sığır donyağı biyodizeli ile soya yağı biodizei karışımı sonunda sığır don yağı biyodizeli üzerindeki aktivite değişiklikleri gözlenmiştir.

Yaptığımız çalışmada atık balıktan elde edilen yağa rafinasyon işlemi uygulanmadan rafine edilmiş bir yağ olan kanola yağı ile karıştırarak biyodizel üretimini gerçekleştirmek ve ekstra zaman kazanıp, maliyeti düşürerek maksimum verimde biyodizel üretimi sağlayabilmektir. Katalizör olarak bazik yapılı NaOH ve alkol olarak metanol tercih edilmiştir. Ham yağdan biyodizel eldesi zor olduğundan dolayı bunu bitkisel bir yağ ile karıştırdığımız zamanki avantajlar ve hangi oranlarda optimum değere ulaşarak en iyi verim sağlanacağı tespit edilmeye çalışılmıştır.

## **2.4. Yağlar**

### **2.4.1. Tanımları**

Yağlar, doymuş ve doymamış yağ asitlerinin gliserinle esterleşmesinden oluşan trigliseritlerdir. Yağlar genel olarak suda çözünmeyen eter, kloroform, benzen ve aseton gibi organik çözücülerde çözünebilen organik biyomoleküllerdir. Yağ asitleri 4-24 karbon ihtiva ederler. Saf yağın bileşiminde C, H, O elementleri bulunur. (Ölmez 1987, Acar 2004)



Şekil 2.10. Yağların ayrışma reaksiyonu

Yağlar, çok geniş ve karmaşık bir grup olan lipidlerin en büyük sınıfını teşkil ederler. Yağın %95-99'unu trigliseritler, %1-5'ini de mono ve digliseritler, fosfatitler, serbest yağ asitleri, steroller, yağda çözünen vitaminler ve diğer maddeler oluşturur.(Ölmez 1987)

En yüksek kalori değerine sahip gıdalardır. Protein ve karbonhidratların 1 gramında 4 kalori var iken yağların 1 gramında 9 kalori vardır. Hücre zarı yapı taşı ve enerji deposudurlar. Hidrofobik olup çok az su içerirler. Membranların komponentidirler. Yağda eriyen vitaminlerin taşıyıcı olarak faydalıdır. Organizmayı ısı, ışık, elektrik ve fiziksel şoklardan korurlar. Bazı vitamin ve hormonların yapısında görev alır. Bir kısım yağların beslenme değerlerinin diğerlerinden üstün olmasının sebebi bünyelerini teşkil eden yağ asitlerinin farklılığıdır. (Acar 2004, Konuk ve Cenkçi)

Trigliseridi oluşturan yağ asitleri yağların özelliğini belirler. Yağ asitlerinin çoğu doymuş ise katı, doymamış ise sıvı halde bulunurlar. Yağların yoğunlukları 0,9-0,95 g/cm<sup>3</sup> arasındadır. Yağların sabunlaşmasıyla serbest yağ asitleri, yükseltgenmesiyle aldehit ve ketonlar oluşur. Bu reaksiyonlar sonucunda yağların lezzeti bozulur ve acılaşırlar. Saf yağ renksiz ve kokusuz bir maddedir. Ancak tabii yağların renkli olması, krotin ve ksantofilden, kokulu olması ise bazı aromatik maddelerden ileri gelmektedir. (Ölmez 1987)

#### 2.4.2. Yağların sınıflandırılması

- \* Yağ asitleri (Doymuş ve Doymamış yağ asitleri)
- \* Gliserin taşıyan yağlar

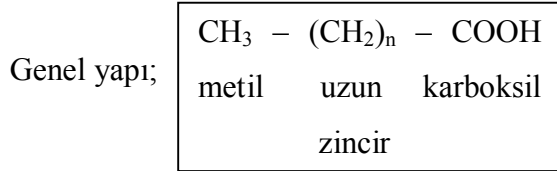


\* Gliserin taşımayan yağlar

\* Kompleks yağlar

### 2.4.2.1. Yağ asitleri

Uzun zincirli hidrokarbonların karboksilik asit türevleridir.

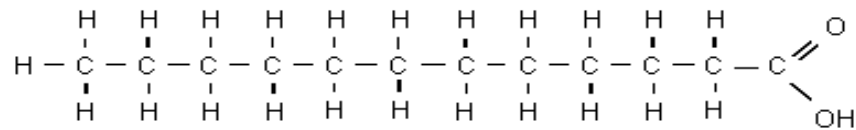


#### Bilinen yağ asitleri:

n=4	Bütirik asit	n=16	Palmitik asit
n=6	Koproik asit	n=18	Stearik asit
n=8	Kaprilik asit	n=20	Arakhidik asit
n=10	Kaprik asit	n=22	Behenik asit
n=12	Laurik asit	n=24	Lignosenik asit
n=14	Miristik asit	n=26	Kerotik asit

#### Doymuş yağ asitleri:

Karbon atomlarının tutabilecekleri tüm hidrojenlere ve sıkıca paketlenmiş düzenli bir konfigürasyona sahiptirler. Karbon atomları arasında tek bağ vardır. Zincirler arasında güçlü bir çekim gücü vardır. Erime dereceleri yüksektir. Bir yağda doymuş yağ asitleri ne kadar fazla ise oda sıcaklığında o ölçüde katıdır ve genel olarak sağlığa o ölçüde zararı artar. Laurik asit (C12:0), Miristik asit (C14:0), Palmitik asit (C16:0), Stearik asit (C18:0), Arasidik asit (C20:0) ve Behenik asit (C22:0) bitkisel yağlarda bulunan en önemli doymuş yağ asitleridir. (Acar 2004, Konuk ve Cenkçi)

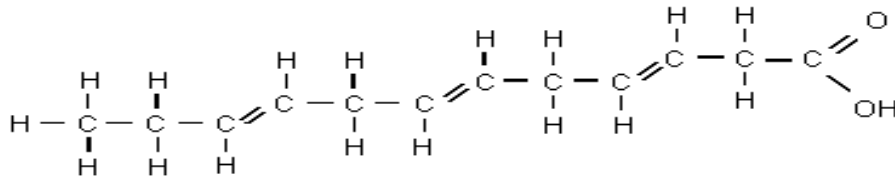


Şekil 2.11. Doymuş yağ asidi

## Doymamış yağ asitleri:

Tekli doymamış yağ asitleri: Çift bağ, doğal yağ asitlerinde daima 'cis' pozisyonunda bulunur. Bu durum erime noktasını düşürür. Oda sıcaklığında sıvı ancak soğutulduğunda katılaşmaya başlar. Bu grubun en önemli iki üyesi, palmitoleik asit (C16:1) ile oleik asittir (C18:1). (Acar 2004, Konuk ve Cenkçi)

Çoklu doymamış yağ asitleri: Birden fazla doymamış bağa sahiptirler. Non-lineer zincir yapısı molekülleri sıkı paketlenmesine izin vermez. Zincirler arasında çok az bir etkileşim vardır. Ergime dereceleri düşüktür. Çoklu doymamış yağlar oda sıcaklığında ve buzdolabında sıvıdırlar. Linoleik (C18:2), linolenik (C18:3), araşhidonik (C20:4), eikosapentaenoik (C22:5) ve dokosaheptaenoik (C22:6) asitler çoklu doymamış yağ asitlerinin en önemlileridir. (Acar 2004, Konuk ve Cenkçi)



Şekil 2.12. Doymamış yağ asidi

Yağları birbirinden ayırmada kullanılan beş önemli sayı vardır: (Konuk ve Cenkçi)

1. Sabunlaşma sayısı
2. İyot sayısı
3. Asetil sayısı
4. Asit sayısı
5. Uçucu yağ asidi sayısı

**1. Sabunlaşma sayısı:** Bir gram yağı sabunlaştırmak için gerekli olan KOH miktarının tespit edilmesidir. Yağlar değişik karbon zinciri uzunluğunda yağ asitlerine sahiptir. Bu yüzden sabunlaşma sayısı yağ asitlerinin molekül ağırlığını ortalama olarak gösteren bir indeks olarak değerlendirilir.

$$\text{Sabunlaşma sayısı} = C \cdot (V_1 - V_2) \cdot 56,1 / m$$

**2. İyot sayısı:** 100 g yağ tarafından absorbe edilen iyodun gram cinsinden ifadesidir. Yağların nispi doymamışlıklarının tayininde en önemli kriter iyot sayılarıdır.

$$\text{İyot sayısı} = C \cdot (V_1 - V_2) \cdot 12,69 / m$$

**3. Asetil sayısı:** Yapılarında hidroksil grubu ihtiva eden yağ asitlerini bulunduran yağlar asetik anhidrit ile ester oluştururlar. Bir gram asetilleşmiş yağın sabunlaşması ile açığa çıkan asetik asidi nötralize etmek için gerekli KOH'ın mg cinsinden miktarıdır.

**4. Asit sayısı:** Yağlarda meydana gelen acılaştırmanın tayininde kullanılan asit sayısı; 1 g yağda mevcut serbest yağ asitlerini nötralize etmek için gerekli KOH'ın mg cinsinden miktarıdır.

$$\text{Asit sayısı} = (56,1 \cdot V \cdot C) / m$$

**5. Uçucu yağ asidi sayısı:** Yağdaki uçucu yağ asidi sayısı da yağların niteliklerinin belirlenmesindeki en önemli karakteristiklerden birisidir.

### 2.4.3. Yağ kompozisyonu

Gıda olarak kullanılan katı ve sıvı yağların ağırlığının % 95'ten fazlasını trigliseridler oluşturur. Diğer % 5'lik kısmı da minor bileşikler olarak adlandırılan mono ve digliseridler, serbest yağ asitleri, fosfatidler, steroller, yağ asitleri, yağda çözünen vitaminler ve diğer maddeler bulunur.

#### **Ana Bileşen:**

**Trigliseritler:** Bu trigliseridler, gliserol ve üç yağ asidinin esterleşmesi ile oluşmuştur. Trigliseridler yapılarındaki yağ asitlerinin kompozisyonuna göre ikiye ayrılırlar. Trigliseridin yapısındaki yağ asitlerinin üçü de aynı ise "basit trigliserid" olarak isimlendirilir. Eğer iki veya üç farklı yağ asidinden oluşuyorsa bu tip trigliseridlere "karışık trigliserid" denir.

## **Minor Bilesenler:**

**a. Mono ve Digliseridler:** Mono ve digliseridler yağ asitleri ile gliserolün oluşturduğu mono ve dioesterlerdir. Mono ve digliseridler “emulsifler” olarak önem arz eden bileşiklerdir. Bu amaçla gıdalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Mono ve digliseridler, gliserol ile trigliseridlerin reaksiyon ortamında yağ asidi değişimi yoluyla veya gliserol ile yağ asitlerinin esterifikasyonu ile ticari ölçekte üretilmektedir. Sindirim sisteminde trigliseridlerin normal parçalanması ile mono ve digliseridler meydana gelmektedir. Hayvansal ve bitkisel yağlarda ise çok az miktarlarda doğal olarak oluşurlar. Endüstriyel ölçekte hazırlanan mono ve digliseridler, gliserolle esterifikasyon yoluyla hazırlanan mono-, di-, trigliseridlerin karışımı halindedir. Bunlar serbest gliserol de içerebilen gıda emulsiflerinin önemli bir sınıfıdır. Dondurma, fıstık ezmesi ve diğer alanlarda kullanılırlar. Monogliseridlerin hazırlanmasında diğer bir yöntem de transesterifikasyondur. Saf monogliseridlerin hazırlanması için daha özel işlemler gereklidir.  $\alpha$ -monogliseridler,  $\beta$  izomerlerinden daha stabildir.

**b. Serbest yağ asitleri:** Yağ içerisinde gliserol ile esterleşmemiş halde bulunan yağ asitleridir. Rafine edilmemiş bazı yağlarda serbest yağ asitleri normalden birkaç kat daha fazla bulunabilir. Bu yağ asitlerinin seviyesi rafinasyon işleminde azaltılır. Gıda olarak kullanılan rafine katı ve sıvı yağlar genellikle çok az düzeyde serbest yağ asidi içerirler.

**c. Fosfatidler:** Fosfatidler, polihidrik alkol (genellikle) gliserol içeren bileşiklerdir. Yapılarında gliserole ilaveten, yağ asitleri, fosforik asit ve nitrojen içeren bir bileşik bulunur. Yemelik yağlarda genel olarak bulunan fosfatid, lesitin ve sefalindir.

**d. Steroller:** Steroller, steroid alkoller olarak da tarif edilirler. Steroller, steroid iskeletine ilaveten 8-10 karbonlu bir yan zincir ve bir alkol grubu içeren bileşiklerdir. Yağlarda serbest halde, yağ asidi esterleri olarak ve glukosidler olarak bulunurlar ve birçok katı ve sıvı yağın sabunlaşmayan maddelerinin büyük bir kısmını teşkil ederler. Bitkisel steroller bir bütün olarak fitosteroller olarak bilinen bir karışımdan ibarettir.

**e. Yağ alkolleri:** Yemelik yağların buyu bir kısmında uzun zincirli yağ alkollerinin önemi çok azdır. Bazı bitkisel sıvı yağlarda yağ asitleri ile yağ alkollerinin esterleri olan mumlar çok az miktarda bulunur. Ancak bazı morina yağlarında çok daha fazla mum içeriğine

rastlanmıştır. Bunlar kara hayvanı yağlarında veya bitkisel sıvı yağlarda büyük bir önemi sahip değildir.

**f. Tokoferoller:** Tokoferoller, pek çok bitkisel yağda doğal olarak bulunan önemli izobileşenlerdir. Bunlar bitkisel yağların oksidatif stabiliteyi yönünden yardımcı olan başlıca tabii antioksidanlar olarak kabul edilmektedir. Ayrıca yağda çözünen vitamin E'nin kaynağıdır. Evans ve birlikte çalıştığı diğer araştırmacılar (1936), bazı bitkisel yağların sabunlaşmayan fraksiyonundan, kimyasal bakımdan birbirlerine benzeyen fakat farklı E vitamini (şimdi  $\alpha$ ,  $\beta$  ve tokoferoller olarak bilinen) aktivitesine sahip 3 tane bileşiği ilk defa izole eden araştırmacılar. Pennock ve arkadaşları (1964) çeşitli yağlarda bulunan diğer benzer tokoferollerini tanımlamışlardır. Doymamış yan zincirleri olan bu izomerlere "tokotrienoller" denmektedir. Scher ve İvanov (1973, 1976) tokotrienollerin kendilerine tekabül eden tokofenollerden daha iyi antioksidan aktiviteye sahip olduklarını göstermişlerdir.

**g. Karotenoidler ve klorofil:** Karoteinoidler, katı ve sıvı yağlarda tabii olarak bulunan renkli bileşiklerdir. Renk aralığı sarıdan koyu kırmızıya kadar değişir. Bunlarda rengi veren yapılarındaki konjuge çift bağlardır. Karotenoidler alkali rafinasyonla yağdan ayrılmazlar. Fakat hidrojenasyon işleminde çift bağlar indirgenir ve sonuçta da renk açılır. Karotenoidler ısıya dayanıksız olduklarından dolayı buharlı deodorizasyon işleminde de yağın rengi açılabilir. Karotenoidler sınıfından en yaygın olarak bulunan ve tanınmış bileşikler karotenlerdir. Yağların sarı renklerini bu bileşikler vermektedir. Karotenler A vitamini provitaminidirler. En önemli izomeri  $\beta$ -karotendir. Zeytinyağının yeşilimsi rengi, yeşil soya fasulyesinden elde edilmiş soya yağının rengi, olgun olmayan kolzadan elde edilen kolza yağının rengi, klorofilin mevcudiyeti yüzündendir. Pritchett ve arkadaşları (1947), normal soya yağının litrede 1,5 mg'a kadar klorofil ihtiva edebileceğini belirtmektedir. Bu pigmentler ve pamuk yağında bulunan gossypol tipi pigmentler gibi diğer renk verici bileşikler, yağların rafinasyonu sırasında önemli miktarlarda azaltılmaktadır.

**h. Vitaminler:** Yağlar, yağda çözünen A, D, E, K vitaminlerinin insanlar tarafından alınmasını sağlarlar. Katı ve sıvı yağların çoğu, vitamin E bakımından iyi bir kaynaktır. Diğer vitaminler için ise bu söz konusu değildir. Bu nedenle yağda çözünen A ve D vitaminler margarin ve sütte olduğu gibi bazı yağlı gıdalara dışarıdan ilave edilmektedir.

**1. Mineraller:** Kaliteli ve iyi rafine edilmiş ticari katı ve sıvı yağlar, fosfatid kalıntılarından dolayı fosforiz düzeyinde içerir. Yine, alkali rafinasyon sonunda kalabilen sodyum sabunlarını da az miktarda (5-20 ppm) içerebilirler. Bazı ham bitkisel yağlarda çinko 0,85-1,1 ppm, bakır 0,005-1 ppm, sodyum 0,03 - 5 ppm, brom 0,01-4 ppm düzeyinde belirlenebilmektedir. Ayrıca demir, mangan, nikel gibi mineraller de yağlarda çok az miktarda (1 ppm'den çok düşük) bulunabilmektedirler.

### **3. MATERYAL ve METOT**

#### **3.1. Materyal**

##### **3.1.1. Atık balık örneklerinin temini**

Bu çalışmada kullanılan atık balıklar, balık pazarında bir balıkçı reyonundaki çeşitli türdeki balıkların temizlenme aşamasında baş, kuyruk ve iç organlarından oluşan atıklarının toplandığı yerden temin edilmiştir.

##### **3.1.2. Kimyasallar**

NaOH ve metanol (Merck) katalizör hazırlanmasında kullanılmıştır. KOH (Merck), Al (toz) (Merck) ve Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Merck) molekül ağırlığı tayininde kullanılmıştır. HCl (Merck) yıkama işleminde ve molekül ağırlığı tayininde kullanılmıştır. Dietileter (Merck), etanol (Merck) ve fenolftalein (f.f.) (Merck) asitlik sayısı tayininde ve MgSO<sub>4</sub> (Merck) kurutma işleminde kullanılmıştır. Bitkisel yağ olarak da kanola yağı kullanılmıştır.

##### **3.1.3. Cihazlar**

Karıştırıcılı su banyosu; biyodizel üretiminde, etüv; yağ süzme işleminde, Karl Fisher Cihazı; nem içeriği ölçümünde, Oswald Viskozimetresi; viskozite ölçümünde, Anton Paar DSA 5000; yoğunluk ölçümünde, karıştırıcılı ısıtıcı; yağ yıkama işleminde, basınçlı kap; yağ eldesinde, santrifuj; kurutucunun ayrıştırılmasında, kronometre; viskozite ölçümünde, buzdolabı; örneklerin saklanması ve hassas tereazi; tartım işlemlerinde kullanılmıştır.

#### **3.2. Metot**

##### **3.2.1. Atık balıkların toplanması**

Atık balıklarının toplanmasında, balık pazarında bulunan bir balıkçı reyonundaki çeşitli türdeki balıkların temizlenme aşamasında baş, kuyruk ve iç organlarından oluşan atıklarının toplandığı yerden temin edilerek, kilolar halinde kovalara toplanmıştır. Toplanan atık balıklar 1 gün buzdolabının derin dondurucusunda (-18°C) saklanmıştır.

### 3.2.2. Yağ eldesi

Derin dondurucudan çıkarılan atık balıklar basınçlı kap içerisine aktırıldı ve üzerine kabın 2/3'ü dolacak şekilde su ilave edildi. Kabın ağzı sıkıca kapatıldı ve bek alevi üzerine yerleştirildi. Su kaynayana kadar yüksek ateşte bekletildi. Su kaynadıktan sonra ateş kısıldı ve bu şekilde 30 dakika boyunca kaynatıldı. Kaynatma işlemi sona erdikten sonra kap öncelikle soğutularak yavaşça kapağı açıldı. Bir delikli süzgeç yardımıyla yağlar süzülerek atık balıkların posa kısmı ayırıldı. Süzülerek ayrılan yağlar bir huni yardımıyla ayırma hunilerine aktarıldı. Aktarılan yağların soğuması ve suyundan ayrılması için bir gece oda sıcaklığında bekletildi. 1 gün bekletilen yağlar, ertesi gün artık posa ve suyunda ayrılarak biriktirme kabına alındı.

### 3.2.3. Yağın yıkanması

Biriktirme kabında bekleyen yağlar içindeki polimerik maddelerden ve vakslardan uzaklaştırma amacıyla atık balık yağına yıkama işlemi uygulandı. 1:1 oranla yağ ve su bir behere alınarak karıştırıcı ısıtıcı yardımıyla 100°C'de ve 1000 rpm hızında 1 saat karıştırıldı. 1 saat sonunda karıştırıcı ısıtıcı üzerinden alınarak yağın soğuması ve diğer maddelerden ayrılması için oda sıcaklığında ve karanlık bir ortamda 1 gece bekletildi. 1 gece bekletilen atık balık yağı, ertesi gün artık kısımlar olan polimerlerden ve vakslardan ayrılarak ayrı bir kaptaki muhafaza edildi.

### 3.2.4. Yağ analiz yöntemleri

#### 3.2.4.1. Molekül ağırlığı tayini

Öncelikle distile edilmiş alkollü KOH çözeltisi hazırlandı. 600 ml etanol, 4,9501 g KOH ve 3,02 g Al (toz) balonda karıştırıldı, kaynadıktan sonra 30 dk reflaks edildi. Üzerine 39,95 g daha KOH eklendi. Soğuduktan sonra destile edildi. 0,5 M HCl çözeltisi hazırlandı, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 'a karşı f.f. varlığında ayarlandı. ( $M_1 \cdot V_1 = M_2 \cdot V_2$ ).

Balona 50 ml alkollü KOH, 50 ml etanol ve 2,5 g yağ numunesi alındı, kaynadıktan sonra 30 dk reflaks edildi. Üzerine 5 damla f.f. indikatöründen ilave edildi ve soğumadan büretteki ayarlı 0,5 M HCl ile titre edildi ve sonra kör denemede yapıldı. Kör deneme; balona 50 ml



alkollü KOH ve 50 ml etanol alınarak yağ ilave edilmeden reflaks edildi, elde edilen çözeltiye 5 damla f.f. indikatörü eklendi, 0,5 M HCl ile titrasyon yapılarak gerçekleştirildi. Kör denemenin amacı; yağ için harcanan net sarfiyatın bulunmasıdır. Sabunlaşma değeri elde edilirken kör deneme için harcanan titrant hacmi ile reaksiyonda harcanan titrant hacmi arasındaki fark alındı, bu fark değeri ile titrantın derişimi çarpılarak 56,1 katı alındı ve daha sonra bu değer numune kütlesine oranlanarak sabunlaşma değeri bulundu.

**Sabunlaşma Sayısı:** 1 gr yağı sabunlaştırmak için gerekli olan KOH'in mg cinsinden ağırlığıdır.

$$\text{Sabunlaşma değeri} = (V_0 - V_1) \cdot C \cdot 56,1 / m$$

mg KOH/ g => mol KOH/ 3 = mol yağ

$V_0$  = Kör deneme için harcanan titrant hacim

$V_1$  = Reaksiyonda harcanan titrant hacmi

Burada; 1g yağ için kaç mol yağ elde edildi ise, 1 mol için kaç gr yağ elde edileceği yani yağın  $M_A$ 'sı hesaplandı.

Molekül ağırlığı tayini hem atık balık yağı hem de kanola yağı için ayrı ayrı uygulanmıştır.

### 3.2.4.2. Viskozite tayini

Oswalt viskozimetresi kullanılarak ölçüm yapıldı. 10 ml yağ viskozimetrenin haznesine dolduruldu. Viskozimetre 40°C'ye ayarlı su banyosunda denge sıcaklığına gelinceye kadar bekletildi (~10 dk). Yağ, viskozimetrenin üst çizgisinin üstüne çıkacak kadar yukarı çekilerek yükseltildi. Serbest bırakıldığında sıvı ince boruda akmaya başladı. İki çizgi arasındaki geçiş süresi kronometre ile saniye cinsinden ölçüldü.

**Kinematik Viskozite =>  $v = k \cdot t$**

(k: Viskozimetre sabiti mm<sup>2</sup>/s (0,01515 mm<sup>2</sup>/s), t: iki çizgi arasını geçiş süresi s)



Şekil 3.1. Oswald viskozimetresi

Viskozite tayini hem atık balık yağı hem de kanola yağı için ayrı ayrı uygulanmıştır.

### 3.2.4.3. Asitlik sayısı tayini

Alkol- Eter Karışımı: 50 ml eter, 50 ml etilalkol ile erlende karıştırılarak 5 g yağın içine konuldu. Bu karışımdan 40 ml alınarak üzerine 30 ml eter ve 30 ml etilalkol ilave edildi. Üzerine 5 damla f.f. indikatöründen damlatıldı. Büret içine 0,1 M olacak şekilde metanolde çözülmüş NaOH katısından oluşan ayarlı 0,1 M NaOMe çözeltisi konularak titre edildi. Kör deneme yapıldı ve harcanan miktar 0,26 ml olarak bulundu. Kör deneme yapılırken alkol-eter karışımına yağ ilavesi yapılmadan f.f. indikatörü varlığında NaOMe sarfiyatı tespit edildi. Bunun nedeni; yağ varlığındaki net hacimsel tüketimi tespit etmektir. Sonuç “asit sayısı” ve “asitlik” şeklinde aşağıdaki eşitliklerle elde edildi. Asitlik değerini hacim-derişim ve molekül ağırlığının çarpımının, numune kütlesinin 10 katına oranlandığında elde edilen değerdir. Buradaki hacim ml cinsinden titrant hacmini, derişim titrantın derişimini temsil etmektedir. Asit sayısı ise, titrantının derişimi ve hacminin çarpımının 56,1 katının, numune kütlesine oranlanması ile elde edildi. Asit sayısındaki hacim değeri reaksiyondaki hacimle kör denemedeki hacim arasındaki farktır.

$$\text{Asitlik} = (V \cdot C \cdot M) / (10 \cdot m)$$

$$\text{Asit sayısı} = (56,1 \cdot V \cdot C) / m \quad \text{mg KOH/ g}$$

M: yağın moleküler ağırlığı (oleik asit için 282 olacak)

m: numune kütlesi

V: ml titrant hacmi

V : ml titrant hacmi

C: titrantın derişimi

C: titrantın derişimi

m: numune kütlesi

$$V = V_{reak.} - V_{kör}$$

**Asitlik:** Serbest yağ asitlerinin kütlece yüzde olarak ifadesidir. Sonuç oleik asit cinsinden olarak kabul edildi.

**Asit Sayısı (değeri):** Katı ve sıvı yağların 1 gramında bulunan serbest yağ asitlerini nötralize etmek için gerekli KOH (mg) miktarıdır.

Asitlik sayısı tayini hem atık balık yağı için hem de kanola yağı için ayrı ayrı uygulanmıştır.

#### 3.2.4.4. Yoğunluk tayini

Yağın yoğunluğu “Anton Paar DSA 5000 Sound and Density Analyzer” adlı cihaz kullanılarak ölçüldü. Ölçüm yapılacak sıcaklık 25°C olarak cihaza girildi. 2 ml yağ cihaza enjekte edildi ve ölçüm sonucu cihazın ekranından okundu.



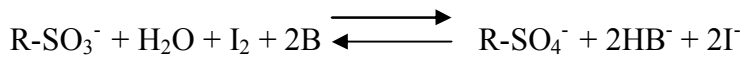
Şekil 3.2. Anton Paar DSA 5000 cihazı

Yoğunluk tayini hem atık balık yağı hem de kanola yağı için ayrı ayrı uygulanmıştır.

#### 3.2.4.5. Nem içeriği tayini

Nem içeriği analizi Karl Fischer Nem Tayin Cihazı ile yapıldı. Karl Fischer reaktifi kükürt dioksit, iyot ve metanol karışımından oluşmaktadır. Bu metot Karl Fischer reaktifi ve numunede bulunan eser miktardaki su arasındaki iyodometrik reaksiyona dayanır.

Karl Fischer reaksiyonu 2 basamaktan oluşmaktadır:



Karl Fischer reaksiyonu pH 5-7 arasında gerçekleşmektedir. Eğer pH bu değerden düşük ise dönüm noktasının görülmesi zorlaşır. Eğer pH bu değerden yüksek ise yan reaksiyonlar oluşarak reaksiyonun stokiyometrisi bozulur.

Atık balık yağı cihazın haznesine enjekte edilir ve 15-20 dk içinde reaksiyon gerçekleşerek nem içeriği sonucu cihazdan okunmaktadır.



Şekil 3.3. Karl Fischer cihazı

Nem içeriği tayini hem atık balık yağı hem de kanola yağı için ayrı ayrı uygulanmıştır.

### 3.2.5. Biyodizel üretimi

İlk olarak; NaOH katalizörü ile metanol bir erlene katalizör oranına göre belirlenen metanol miktarı ile çözülerek homojen bir karışım sağlanmıştır. Transesterifikasyon reaksiyonu; yağ:metanol oranı 1:6 ve sıcaklık 60°C olacak şekilde sabit tutularak gerçekleştirildi. Erlene alınan 60 g yağ numunesinin üzerine, belirlenen NaOH katalizör miktarına göre metanolden hazırlanmış NaOMe çözeltisi ve metanolün fazlası ilave edildi. Bu karışım 1 saat karıştırıcılı su banyosunda 60°C'de bekletildi. Bu işlem sonucunda gliserin ve biyodizel fazları oluştu. Karışım bir ayırma hunisine alındı ve faz ayrımı için 1 gece bekletildi. Bekleme sonucunda alttaki faza gliserin ayrıldı ve bu faz biyodizelden ayrıştırıldı. Elde edilen biyodizel fazı HCl içeren 60°C su ile 1 kere, sadece sıcak su ile 3 defa yıkama işlemi yapıldı. Bu işlem nötralizasyon için gerçekleştirildi. Daha sonra yıkama suyunu tutmak için 4 g susuz MgSO<sub>4</sub> ile 5 saat boyunca karıştırılarak kurutuldu. 5 saat sonunda biyodizel santrifuj ile MgSO<sub>4</sub>'tan ayrıldı ve analizleri yapılmak üzere şişelenerek saklandı.

Bu üretim yöntemi atık balık yağı, kanola yağı ve atık balık yağı – kanola yağı karışımlarının (90:10, 80:20, 70:30, 60:40, 50:50, 40:60, 30:70, 20:80, 10:90 (w/w)) her biri

için ayrı ayrı uygulanmıştır. Ayrıca başlangıçta atık balık yağı ile %0,5, %0,8, %1, %1,2 ve %1,5 gibi farklı katalizör oranları denenmiş ve ideal oran tespit edilmiştir.

### **3.2.6. Biyodizel analiz yöntemleri**

Biyodizel analiz yöntemleri atık balık yağından, kanola yağından ve atık balık yağı – kanola yağı karışımlarından elde edilen tüm biyodizellere ayrı ayrı uygulanmıştır.

#### **3.2.6.1. Viskozite tayini**

Viskozite tayini atık balık yağı, kanola yağı ve karışım olarak üretilen biodizel için ayrı ayrı uygulanmıştır.

Yağ analiz yöntemleri bölümünde anlatıldığı gibi yapılmaktadır.

#### **3.2.6.2. Yoğunluk tayini**

Yoğunluk tayini atık balık yağı, kanola yağı ve karışım olarak üretilen biodizel için ayrı ayrı uygulanmıştır.

Yağ analiz yöntemleri bölümünde anlatıldığı gibi yapılmaktadır.

#### **3.2.6.3. Nem içeriği tayini**

Nem içeriği tayini atık balık yağı, kanola yağı ve karışım olarak üretilen biodizel için ayrı ayrı uygulanmıştır.

Yağ analiz yöntemleri bölümünde anlatıldığı gibi yapılmaktadır.

#### 4. BULGULAR ve TARTIŞMA

Atık balıklar tek bir balıkçıdan toplanmıştır. Buradaki ortalama günlük atık balık oranı 80-100 kg olarak belirlenmiştir. Bu oran şehir bazında düşünülürse küçümsenemeyecek bir değere ulaşır ve bu da çalışmamızın amacına uygun olduğunu ve kullanılabilirliğini göstermektedir. Yağ elde etme işlemi sonucunda, 10 kg atık balık numunesinin %11,2'si kadar yağ çıkarılabildiği tespit edilmiştir. Bu oran balık atıklarında kayda değer miktarda hayvansal yağ içeriği olduğunu göstermektedir.

Atık balık yağına ve kanola yağına; viskozite, yoğunluk,  $M_A$  tayini, nem içeriği tayini ve asitlik tayinleri uygulanmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.1'de verilmektedir.

Çizelge 4.1. Yağların analiz sonuçları

Yağ Cinsi	Viskozite (mm <sup>2</sup> /s)	Yoğunluk (g/ml)	$M_A$ (g/mol)	Asitlik	Nem İçeriği
Atık balık yağı	23,77	0,8961	980	38,32	%0,74
Kanola yağı	25,63	0,8753	813	0,06	%0,19

Çizelge 4.1'de de görüldüğü gibi atık balık yağının yoğunluk ve asitlik değeri hayvansal yağ ve ham yağ olması nedeniyle oldukça yüksektir. Fakat nem içeriği %1'in altında olması ideal bir durumdur.

Çizelge 4.2. Atık balık yağı ile farklı katalizör oranlarında biyodizel üretimi

Katalizör miktarı	Viskozite (mm <sup>2</sup> /s)	Yoğunluk (g/ml)	% Verim
%0,5 NaOH	-----	-----	-----
%0,8 NaOH	-----	-----	-----
%1,0 NaOH	30,66	0,9157	% 69
%1,2 NaOH	32,04	0,9166	% 67
%1,5 NaOH	30,48	0,9145	% 72

Asitlik değerinin yüksek olması nedeniyle metanol:yağ oranı 6:1 olarak sabit tutulurken, NaOH katalizörünün farklı konsantrasyonları deneyerek verimdeki değişim gözlenmiştir.

Katalizör konsantrasyonu olarak %0,5-%0,8-%1-%1,2-%1,5 NaOH varlığında atık balık yağı ile biyodizel üretimleri ve sonuçları Çizelge 4.2’de verilmektedir.

%0,5 ve %0,8 NaOH varlığında her biri için 3’er tane deney düzeneği kurulmuş fakat biyodizel dönüşümü tam olarak gerçekleşmemiş gliserin ayrımı gözlenememiş ve sabunlaşma meydana gelmiştir. Bunun nedeni ise; katalizörün tamamının nötralizasyon işlemi için harcanması ve biyodizel dönüşümüne yetecek kadar ortamda katalizörün bulunmamasından kaynaklı olup sabunlaşmanın meydana gelmesidir. %1,0-%1,2-%1,5 NaOH varlığında dönüşüm sağlanabilinmiş ve gliserin faz ayrımı gerçekleşmiştir. 3 set halinde deneyler uygulanmış Çizelge 4.2’de ortalama verimler, viskozite ve yoğunluk değerleri gösterilmiştir. Görüldüğü üzere yoğunluk ve viskozite değerleri oldukça yüksektir. Bunlar içinden en ideal katalizör miktarı olarak, ilk olarak faz ayrımının gözlemlendiği %1 NaOH içeriği tercih edilmiştir. Çünkü bu orandaki viskozite ve yoğunluk değerleri diğer oranlardaki değerlere çok yakın olduğu için katalizör oranının yükseltilmesine gerek duyulmamış ve fazla miktarda katalizör tüketmemek amacıyla %1 NaOH oranı katalizör miktarı olarak tercih edilmiştir.

Çizelge 4.3. TS EN 14214 biyodizel standartları

TS EN 14214	Viskozite (mm <sup>2</sup> /s)	Yoğunluk (g/ml)
Biyodizel	3,5-5,0	0,860-0,900

Biyodizelin viskozite ve yoğunluk değerlerinin TS EN 14214 standartına göre Çizelge 4.3’de yer aldığı gibi olması gerekmektedir. Bu ideal değerleri yakalayabilmek amacıyla atık balık yağı, kanola yağı ile bir seri oranda karıştırılarak ideal karışım oranları saptanmaya çalışılmıştır.

Çizelge 4.4. %1 NaOH kullanılarak üretilen kanola yağı metil esteri

Yağ Tipi	Viskozite (mm <sup>2</sup> /s)	Yoğunluk (g/ml)	% Verim
%100 Kanola yağı	4,78	0.8770	%94

Katalizör oranı belirlendikten sonra kanola yağı ile aynı miktarlar göz önünde bulundurularak biyodizel üretimi gerçekleştirilmiştir ve sonuçlar Çizelge 4.4’de sunulmuştur.

Bu çizelgede bitkisel bir rafine yağ olan kanola yağının metil esterinin (biyodizel) viskozite, yoğunluk ve verim değerleri biyodizel standartlarına uygun olduğu görülmektedir.

Atık balık yağı ve kanola yağının %1 NaOH katalizörü varlığında biyodizel üretimlerinin gerçekleştirilmesinin ardından bu yağlar yukarıda da belirtildiği gibi belirli oranlardaki (90:10, 80:20, 70:30, 60:40, 50:50, 40:60, 30:70, 20:80, 10:90 (a/a)) karıştırılarak sonuçları gözlemlenmiştir.

Atık balık yağı:kanola yağı oranının 90:10, 80:20, 70:30, 60:40, 50:50, 40:60 olduğu %1 NaOH içeren karışım biyodizel üretim reaksiyonlarında faz ayrımı gözlenememiş ve biyodizel elde edilememiştir. Atık balık yağı:kanola yağı oranının 30:70, 20:80, 10:90 olduğu değerlerde reaksiyon ürünler yönüne doğru ilerlemiş ve biyodizel gliserinden ayrılarak faz ayrımı elde edilmiştir. Bu oranlarda elde edilen biyodizele viskozite ve yoğunluk analizleri yapılmış ve verimleri hesaplanarak Çizelge 4.5’de sonuçlar verilmiştir.

Çizelge 4.5. %1 NaOH kullanılarak atık balık yağı-kanola yağı karışımlarından üretilen biyodizeller

Yağ Tipleri	Viskozite (mm <sup>2</sup> /s)	Yoğunluk (g/ml)	% Verim
%10 Atık balık yağı	4,94	0,8773 gr/ml	%62
% 20 Atık balık yağı	10,57	0,8965 gr/ml	%46

Çizelge 4.5’de görüldüğü üzere atık balık yağı oranı arttıkça viskozite ve yoğunluk artış göstermiştir ve TS EN 14214 standartlarının dışında kalmaya başlamıştır. Sadece %10 atık balık yağından elde edilen biyodizel bu standartlar dahilinde olduğu için %20’den sonraki analiz sonuçları hakkında değerlendirme yapmaya gerek görülmemiştir. Çünkü Atık balık miktarı arttıkça verim düşerken özellikle viskozite artış göstermektedir. Bu nedenle NaOH katalizör miktarı %1,5’a arttırılarak biyodizel üretilmiş, atık balık yağı oranının arttığı değerlerde sonuç elde edilmeye çalışılmıştır. Yapılan çalışmadaki sonuçlar aşağıdaki çizelgede verilmektedir.



Çizelge 4.6. %1,5 NaOH kullanılarak, atık balık yağı-kanola yağı karışımlarından üretilen biyodizeller

Yağ Tipleri	Viskozite(mm <sup>2</sup> /s)	Yoğunluk (g/ml)	% Verim	Nem içeriği
%100 Kanola	4.31	0,8757	%92	%0
%90 Kanola	4.48	0,8758	%65	%0
%80 Kanola	4.62	0,8769	%54	%0,012
%70 Kanola	-----	-----	-----	-----

Çizelge 4.6’da görüldüğü gibi katalizör miktarı %1,5’e çıkarıldığında %100 ve %90 kanola yağı içeriklerindeki viskozite ve yoğunluk değerlerinde küçümsenemeyecek miktarda bir iyileşme gözlenmiştir. Ayrıca %1 NaOH varlığında %80 kanola yağında standartlar yakalanamazken %1,5 NaOH varlığında üretilen %80 kanola yağı içeriğinde viskozite ve yoğunluk değerleri TS EN 14214 biyodizel standartlarına ulaşılmıştır. %70 kanola yağı içeriğinde aynı deneme yapılmış (Çizelge 4.6’da görüldüğü gibi) fakat balık atık yağı miktarının artmasıyla reaksiyon sırasında sabunlaşma artmış ve katılaşma meydana gelmiştir. Bu nedenle faz ayırımı gözlenememiş ve biyodizel elde edilememiştir.

%70 kanola yağı içeriğinde sonuç elde edip edemeyeceğimi öğrenmek için katalizör miktarı %2’ye çıkarılmıştır. Fakat bu oranda da serbest yağ asit içeriğinin fazlalığına yenik düşülerek yine sabunlaşma ve katılaşmaya maruz kalınmıştır.

Bu deneyler sonunda, %1,5 NaOH katalizör miktarında %90 ve %80 kanola yağı içeriklerinde biyodizel standartları yakalanabilmiş fakat katalizör miktarı arttırılsa da daha yüksek balık atık yağı miktarlarında biyodizel üretimi gerçekleştirilememiş ve daha yüksek katalizör miktarları denenmeye gerek görülmemiştir.

## 5. SONUÇ

Bu çalışmadaki sonuçlarımızı değerlendirecek olursak; ilk olarak balık atıklarında yağ elde etme aşamasında oldukça iyi bir sonuç ortaya çıkmıştır. Her partide toplanan balık atıkları miktarının %11,2'si yağ olarak elde edilmiştir. Ayrıca bir balıkçı tezgahından günde en az 80-100 kg balık atığı çıkmaktadır. Bu miktarı şehir ve ülke bazında düşünecek olursak oldukça yüksek oranlarda hammadde elde edilebilmekte ayrıca hiçbir ücret ödenmeden bu hammaddeye sahip olunmaktadır. Bu durum ekonomik açıdan oldukça yarar sağlamakta, ayrıca bu hammaddeden %11,2 gibi yüksek oranda yağ elde edilebilmesi çalışmamıza yön vermesi açısından oldukça geçerli bir durum teşkil etmekte ve yüksek oranda kazanç sağlamaktadır. Diğer bir elde edilen veri ise, balık atık yağının ancak %1 NaOH katalizör varlığı ve üzeri katalizör miktarı değerlerinde biyodizel dönüşümü sağlanabildiği tespit edilmiştir. %1 NaOH katalizörü varlığında sadece %90 kanola yağı içeriğinde biyodizel dönüşümünden verim elde edilebilmiş ve standart değerler sağlanabilmiştir fakat verim %62 gibi düşük bir oranda kalmıştır. Daha yüksek balık atık yağı içeriği oranlarında biyodizel elde edilebilmek ve verimi arttırabilmek için katalizör miktarı %1,5'e çıkarılmış ve %90 ve %80 kanola yağı içereklere biyodizel elde edilebilmiş, standart değerler yakalanabilmiştir. Verim açısından değerlendirecek olduğumuzda %90 kanola yağı içeriğinde verimin ancak %65'e, %80 kanola yağı içeriğinde ise verimin %54'lerde kaldığı görülmüştür. Daha yüksek balık atık yağı içerik miktarlarında dönüşüm sağlanamamıştır. %80 kanola yağı yani %20 balık atık yağı içeriğinde biyodizel dönüşümü sağlanması, balık atık yağına hiçbir rafinasyon ve nötralizasyon işlemi uygulamadan ham yağ ile bu sonucun elde edilmesi biyodizel kalitesi açısından oldukça büyük kazançlar sağlamanın yanında verimlerin düşük değerlerde seyretmesi ekonomik açıdan yeterli değere ulaşamadığı görülmüştür. Sonuç olarak atık balık yağı rafine kanola yağına katılarak elde edilen biyodizel standartlara uygun ama verim bakımından düşük olması nedeniyle uygulanan yöntemin ekonomik olarak uygun olmadığı tespit edilmiştir.

## 6. KAYNAKLAR

- ABREU, F.R., ALVES, M.B., MACEDO, C.C.S., ZARA, L.F., SUAREZ, P.A.Z. 2005. New multi-phase catalytic systems based on tin compounds active for vegetable oil transesterification reaction *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 227, 263–267.
- ACAR, A. 2004. Bitkisel yağlarda yağ asitleri ve sterol kompozisyonu. İzmir İl Kontrol Laboratuvar Müdürlüğü.
- AKGÜN, G., BAYINDIR, H., AYDIN, H. ve DÜZ, Z. 2009. Hayvansal Yağlardan Biodizel Üretimi ve Teknik Değerlerinin Belirlenmesi Üzerine Bir Çalışma. V. Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu – Diyarbakır.
- AKGUN, N., ISCAN, E. 2007. Effects of process variables for biodiesel production by transesterification. *Eur J Lipid Sci Technol* 109:486–492.
- ALAMU, O.J., WAHEED, M.A., JEKAYINFA, S.O. 2007. Biodiesel production from Nigerian palm kernel oil: effect of KOH concentration on yield. *Energy for Sustainable Development* Volume XI No. 3.
- ALBUQUERQUE, M.C.G., GONZALEZ, J.S., ROBLES, J.M.M., TOST, R.M., CASTELLON, E.R., LOPEZ, A.J., AZEVEDO, D.C.S., CAVALCANTE JR., C.L., TORRES, P.M. 2008. MgM (M = Al and Ca) oxides as basic catalysts in transesterification processes. *Applied Catalysis A: General* 347, 162–168.
- ALCANTARA, R., AMORES, J., CANOIRA, L., FIDALGO, E., FRANCO, M.J., NAVARRO, A. 2000. Catalytic production of biodiesel from soy-bean oil, used frying oil and tallow. *Biomass and Bioenergy* 18, 515-527.
- ALMEIDA, R.M., NODA, L.K., GONCALVES, N.S., MENEGHETTI, S.M.P., MENEGHETTI, M.R. 2008. Transesterification reaction of vegetable oils, using superacid sulfated TiO<sub>2</sub>-base catalysts. *Applied Catalysis A: General* 347, 100–105.
- ALPTEKİN, E., CANAKCI, M. 2010. Optimization of pretreatment reaction for methyl ester production from chicken fat. *Fuel* 89, 4035–4039.
- ALSALME, A., KOZHEVNIKOVA, E.F., KOZHEVNIKOV, I.V. 2008. Heteropoly acids as catalysts for liquid-phase esterification and transesterification. *Applied Catalysis A: General* 349, 170–176.
- ALTUN, S., BULUT, H., ONER, C. 2008. The comparison of engine performance and exhaust emission characteristics of sesame oil–diesel fuel mixture with diesel fuel in a direct injection diesel engine. *Renewable Energy* 33, 1791–1795.

- AL-WIDYAN, M.I., TASHTOUSH, G., ABU-QUDAIS, M. 2002. Utilization of ethyl ester of waste vegetable oils as fuel in diesel engines. *Fuel processing technology* 76, 91– 103.
- AL-ZUHAIR, S., DOWAIDAR, A., KAMAL, H. 2009. Dynamic modeling of biodiesel production from simulated waste cooking oil using immobilized lipase. *Biochemical engineering journal* 44, 256–262.
- ANDERSEN, O., ERIKWEINBACH, J.E. 2010. Residual animal fat and fish for biodiesel production. Potentials in Norway. *Biomass and Bioenergy* 34, 1183-1188.
- ANTOLIN, G., TINAUT, F.V., BRICENO, Y., CASTANO, V., PEREZ, C., RAMIREZ, A.I. 2002. Optimisation of biodiesel production by sunflower oil transesterification. *Bioresource Technology* 83, 111–114.
- ARYEE, A.N.A., VOORT, F.R., SIMPSON, B.K. 2009. FTIR determination of free fatty acids in fish oils intended for biodiesel production. *Process Biochemistry* 44, 401–405.
- ARZAMENDI, G., CAMPO, I., ARGUINARENA, E., SANCHEZ, M., MONTES, M., GANDIA, L.M. 2007. Synthesis of biodiesel with heterogeneous NaOH/alumina catalysts: comparison with homogeneous NaOH. *Chemical Engineering Journal* 134, 123–130.
- ARZAMENDI, G., ARGUINARENA, E., CAMPO, I., GANDIA, L.M. 2006. Monitoring of biodiesel production: Simultaneous analysis of the transesterification products using size-exclusion chromatography. *Chemical Engineering Journal* 122, 31–40.
- BAN, K., HAMA, S., NISHIZUKA, K., KAIEDA, M., MATSUMOTO, T., KONDO, A., NODA, T., FUKUDA, T. 2002. Repeated use of whole-cell biocatalysts immobilized within biomass support particles for biodiesel fuel production. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 17, 157–165.
- BANSAL, K., MCCRADY, J., HANSEN, A., BHALERAO, K. 2008. Thin layer chromatography and image analysis to detect glycerol in biodiesel. *Fuel* 87, 3369–3372.
- BARBOSA, D.C., SERRA, T.M., MENEGHETTI, S.M.P., MENEGHETTI, M.R. 2010. Biodiesel production by ethanolysis of mixed castor and soybean oils. *Fuel* 89, 3791–3794.

- BASU, A.K. (1967). Treatment of Effluents from the Manufacture of Soup and Hydrogenated Vegetable Oil. *Journal W.P.C.F.* Vol. 39. No 10. Part 1. p.1653-1658.
- BERCHMANS, H.J., MORISHITA, K., TAKARADA, T. 2010. Kinetic study of hydroxide-catalyzed methanolysis of *Jatropha curcas*–waste food oil mixture for biodiesel production. *Fuel* xxx, xxx–xxx.
- BHATTI, H.N., HANIF, M.A., QASIM, M., REHMAN, A. 2008. Biodiesel production from waste tallow. *Fuel* 87, 2961–2966.
- BOEY, P.L., MANIAM, G.P., HAMID, S.A. 2009. Biodiesel production via transesterification of palm olein using waste mud crab (*scylla serrata*) shell as a heterogeneous catalyst. *Bioresource Technology* 100, 6362–6368.
- BOUAID, A., DIAZ, Y., MARTINEZ, M., ARACIL, J. 2005. Pilot plant studies of biodiesel production using *Brassica carinata* as raw material. *Catalysis Today* 106, 193–196.
- BOURNAY, L., CASANAVE, D., DELFORT, B., HILLION, G., CHODORGE, J.A. 2005. New heterogeneous process for biodiesel production: A way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants. *Catalysis Today* 106, 190–192.
- CANAKCI, M. 2007. The potential of restaurant waste lipids as biodiesel feedstocks. *Bioresource Technology* 98, 183–190.
- CANTRELL, D.G., GILLIE, L.J., LEE, A.F., WILSON, K. 2005. Structure-reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis. *Applied Catalysis A: General* 287, 183–190.
- CHEN J.W. AND WU, W.T. 2003. Regeneration of immobilized candida antarctica lipase for transesterification. *Journal of Bioscience and Bioengineering* Vol.95, No.5, 466-469.
- CHONGKHONG, S., TONGURAI, C., CHETPATTANANONDH, P., BUNYAKAN, C. 2007. Biodiesel production by esterification of palm fatty acid distillate. *Biomass and Bioenergy* 31, 563–568.
- CHUNG, K.H. 2010. Transesterification of *Camellia japonica* and *Vernicia fordii* seed oils on alkali catalysts for biodiesel production. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 16, 506–509.
- CHUNG, K.H., KIM, J., LEE, K.Y. 2009. Biodiesel production by transesterification of duck tallow with methanol on alkali catalysts. *BIOMASS AND BIOENERGY* 33, 155–158.

- COZZOLINO, M., TESSER, R., SERIO, M., LEDDA, M., MINUTILLO, G., SANTACESARIA, E. 2006. Preparation, characterization and catalytic performances of highly dispersed supported  $TiO_2/SiO_2$  catalyst in biodiesel production. *Scientific Bases of the Preparation of Heterogeneous Catalysts* E.M. Gaigneaux et al.
- CRABBE, E., HIPOLITO, C.N., KOBAYASHI, G., SONOMOTO, K., ISHIZAKI, A. 2001. Biodiesel production from crude palm oil and evaluation of butanol extraction and fuel properties. *Process biochemistry* 37, 65–71.
- CUNHA, M.E., KRAUSE, L.C., MORAES, M.S.A., FACCINI, C.S.F., JACQUES, R.A., ALMEIDA, S.R., RODRIGUES, M.R.A., CARAMÃO, E.B.C. 2009. Beef tallow biodiesel produced in a pilot scale. *Fuel processing Technology* 90, 570–575.
- ÇELİKİTEN, İ. ve ARSLAN, M.A. 2008. Dizel yakıtı, kanola yağı ve soya yağı metilesterlerinin direk püskürtmeli bir dizel motorunda performans ve emisyonuna etkilerinin incelenmesi. *Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der. Cilt 23, No 4*, 829-836.
- DEMIRBAS, A. 2006. Biodiesel production via non-catalytic SCF method and Biodiesel fuel characteristics. *Energy Conversion and Management* 47, 2271–2282.
- DIAS, J.M., ALVIM-FERRAZ, M.C.M., ALMEIDA, M.F. 2008. Comparison of the performance of different homogeneous alkali catalysts during transesterification of waste and virgin oils and evaluation of biodiesel quality. *Fuel* 87, 3572–3578.
- DIAS, J.M., ALVIM-FERRAZ, M.C.M., ALMEIDA, M.F. 2009. Production of biodiesel from acid waste lard. *Bioresource Technology* 100, 6355–6361.
- DIZGE, N., AYDINER, C., İMER, D.Y., BAYRAMOĞLU, M., TANRISEVEN, A., KESKİNLER, B. 2009. Biodiesel production from sunflower, soybean, and waste cooking oils by transesterification using lipase immobilized onto a novel microporous polymer. *Bioresource Technology* 100, 1983–1991.
- DIZGE, N., KESKİNLER, B. 2008. Enzymatic production of biodiesel from canola oil using immobilized lipase. *Biomass and bioenergy* 32, 1274–1278.
- DOSSIN, T.F., M.F., REYNIERS, MARIN, G.B. 2006. Kinetics of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification. *Applied Catalysis B: Environmental* 61, 35–45.

- DU, W., XU, Y.Y., LIU, D.H., LI, Z.B. 2005. Study on acyl migration in immobilized lipozyme TL-catalyzed transesterification of soybean oil for biodiesel production. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 37, 68–71.
- DU, W., XU, Y., LIU, D., ZENG, J. 2004. Comparative study on lipase-catalyzed transformation of soybean oil for biodiesel production with different acyl acceptors. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 30, 125–129.
- DUBE, M.A., TREMBLAY, A.Y., LIU, J. 2007. Biodiesel production using a membrane reactor. *Bioresource technology* 98, 639–647.
- EBIURA, T., ECHIZEN, T., ISHIKAWA, A., MURAI, K., BABA, T. 2005. Selective transesterification of triolein with methanol to methyl oleate and glycerol using alumina loaded with alkali metal salt as a solid-base catalyst. *Applied Catalysis A: General* 283, 111–116.
- EL-MASHAD, H.M., ZHANG, R., AVENA-BUSTILLOS, R.J. 2008. A two-step process for biodiesel production from salmon oil. *Biosystems Engineering* 99, 220 – 227.
- ENCINAR, J.M., GONZÁLEZ, J.F., RODRIGUEZ-REINARES, A. 2007. Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization. *Fuel Processing Technology* 88, 513–522.
- ENWEREMADU, C.C., MBARAWA, M.M. 2009. Technical aspects of production and analysis of biodiesel from used cooking oil – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13, 2205–2224.
- FELIZARDO, P., CORREIA, M.J.N., RAPOSO, I., MENDES, J.F., BERKEMEIER, R., BORDADO, J.M. 2006. Production of biodiesel from waste frying oils. *Waste Management* 26, 487–494.
- FURUTA, S., MATSUHASHI, H., ARATA, K. 2006. Biodiesel fuel production with solid amorphous-zirconia catalysis in fixed bed reactor. *Biomass and Bioenergy* 30, 870–873.
- FURUTA, S., MATSUHASHI, H., ARATA, K. 2004. Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure. *Catalysis Communications* 5, 721–723.
- GAO, B., SU, E., LIN, J., JIANG, Z., MA, Y., DONGZHÍWEI, D. 2009. Development of recombinant *Escherichia coli* whole-cell biocatalyst expressing a novel alkaline lipase-coding gene from *Proteus* sp. for biodiesel production. *Journal of Biotechnology* 139, 169–175.

- GARCIA, C.M., TEIXEIRA, S., MARCINIUK, L.L., SCHUCHARDT, U. 2008. Transesterification of soybean oil catalyzed by sulfated zirconia. *Bioresource Technology* 99, 6608–6613.
- GARCIA, R., BESSON, M., GALLEZOT, P. 1995. Chemoselective catalytic oxidation of glycerol with air on platinum metals. *Applied Catalysis A: General* 127, 165-176.
- GEORGOGIANNI, K.G., KATSOULIDIS, A.K., POMONIS, P.J., MANOS, G., KONTOMINAS, M.G. 2009. Transesterification of rapeseed oil for the production of biodiesel using homogeneous and heterogeneous catalysis. *Fuel Processing Technology* 90, 1016–1022.
- GEORGOGIANNI, K.G., KONTOMINASA, M.G., POMONISA, P.J., AVLONITISB, D., GERGISC, V. 2008. Conventional and in situ transesterification of sunflower seed oil for the production of biodiesel. *Fuel Processing Technology* 89, 503-509.
- GHADGE, S.V., RAHEMAN, H. 2005. Biodiesel production from mahua (*Madhuca indica*) oil having high free fatty acids. *Biomass and Bioenergy* 28, 601–605.
- GİZLENCİ, Ş. ve ACAR, M. 2008. Enerji Bitkileri ve Biyoyakıtlar – Samsun.
- GRANJO, J.F.O., DUARTE, B.P.D., OLIVEIRA, N.M.C. 2009. Kinetic models for the homogeneous alkaline and acid catalysis in biodiesel production. Elsevier B.V. All rights reserved.
- GUAN, G., KUSAKABE, K., SAKURAI, N., MORIYAMA, K. 2009. Transesterification of vegetable oil to biodiesel fuel using acid catalysts in the presence of dimethyl ether. *Fuel* 88, 81–86.
- GURU, M., KOCA, A., CAN, O., CINAR, C., SAHIN, F. 2010. Biodiesel production from waste chicken fat based sources and evaluation with Mg based additive in a diesel engine. *Renewable Energy* 35, 637–643.
- GURU, M., ARTUKOĞLU, B.D., KESKIN, A., KOCA, A. 2009. Biodiesel production from waste animal fat and improvement of its characteristics by synthesized nickel and magnesium additive. *Energy Conversion and Management* 50, 498–502.
- HAMA, S., YAMAJI, H., KAIEDA, M., ODA, M., KONDO, A., FUKUDA, H. 2004. Effect of fatty acid membrane composition on whole-cell biocatalysts for biodiesel-fuel production. *Biochemical Engineering Journal* 21, 155–160.
- HAN, M., YI, W., WU, Q., LIU, Y., HONG, Y., WANG, D. 2009. Preparation of biodiesel from waste oils catalyzed by a Brønsted acidic ionic liquid. *Bioresource technology* 100, 2308–2310.



- HANH, H.D., DONG, N.T., OKITSU, K., NISHIMURA, R., MAEDA, Y. 2009. Biodiesel production through transesterification of triolein with various alcohols in an ultrasonic field. *Renewable Energy* 34, 766–768.
- HANH, H.D., DONG, N.T., OKITSU, K., NISHIMURA, R., MAEDA, Y. 2009. Biodiesel production by esterification of oleic acid with short-chain alcohols under ultrasonic irradiation condition. *Renewable Energy* 34, 780–783.
- HATUNOĞLU, E.E. 2010. Biyoyakıt politikalarının tarım sektörüne etkileri. DPT Uzmanlık Tezleri, İktisadi Sektörler ve Koordinasyon Genel Müdürlüğü.
- HE, Q., XU, Y., TENG, Y., WANG, D. 2008. Biodiesel Production Catalyzed by Whole-Cell Lipase from *Rhizopus chinensis*. *Chin J Catal*, 29(1): 41–46.
- HERNANDO, J., LETON, P., MATIA, M.P., NOVELLA, J.L., ALVAREZ-BUILLA, J. 2007. Biodiesel and FAME synthesis assisted by microwaves: Homogeneous batch and flow processes. *Fuel* 86, 1641–1644.
- HSIEH, L.S., KUMAR, U., WU, J.S.C. 2010. Continuous production of biodiesel in a packed-bed reactor using shell–core structural  $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2/\text{CaCO}_3$  catalyst. *Chemical Engineering Journal* 158, 250–256.
- CHUNG, K.H., KIM, J., YOUNGLEE, K.Y. 2009. Biodiesel production by transesterification of duck tallow with methanol on alkali catalysts. *Biomass and Bioenergy* 33, 155–158.
- IKWUAGWU, O.E., ONONOGBU, I.C., NJOKU, O.U. 2000. Production of biodiesel using rubber [*Hevea brasiliensis* (Kunth. Muell.)] seed oil. *Industrial Crops and Products* 12, 57–62.
- ISO, M., CHEN, B., EGUCHI, M., KUDO, T., SHRESTHA, S. 2001. Production of biodiesel fuel from triglycerides and alcohol using immobilized lipase. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 16, 53–58.
- ISSARİYAKUL, T., KULKARNĪ, M.G., MEHER, L.C., DALAĪ, A.K., BAKHSHĪ, N.N. 2008. Biodiesel production from mixtures of canola oil and used cooking oil. *Chemical Engineering Journal* 140, 77–85.
- JENA, P.C., RAHEMAN, H., KUMAR, G.V.P., MACHAVARAM, R. 2010. Biodiesel production from mixture of mahua and simarouba oils with high free fattyacids. *Biomass and Bioenergy* 34, 1108 – 1116.
- JEONG, G.T., YANG, H.S., PARK, D.H. 2009. Optimization of transesterification of animal fat ester using response surface methodology. *Bioresource Technology* 100, 25–30.

- JIN, B., ZHU, M., FAN, P., YU, L.J. 2008. Comprehensive utilization of the mixture of oil sediments and soapstocks for producing FAME and phosphatides. *Fuel Processing Technology* 89, 77- 82.
- KAIEDA, M., SAMUKAWA, T., MATSUMOTO, T., BAN, K., KONDO, A., SHIMADA, Y., NODA, H., NOMOTO, F., OHTSUKA, K., IZUMOTO, E. AND FUKUDA, H. 1999. Biodiesel fuel production from plant oil catalyzed by *Rhizopus oryzae* lipase in a water-containing system without and organic solvent. *Journal of Bioscience and Bioengineering* Vol. 88, No. 6, 627-631.
- KALAT, D. 2011. Bitkisel yağ sanayi rafinasyon atık sularının anaerobik mezofilik ve termofilik şartlarda arıtılabilirliği. Çukurova Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, doktora tezi.
- KARAOSMANOĞLU, F. 2002. Türkiye için Çevre Dostu – Yenilenebilir Bir Yakıt Adayı : Biyomotorin. *Ekojenerasyon Dünyası-Kojenerasyon Dergisi*, ICC1 2002 Özel Sayısı, 10, 50-56, İstanbul.
- KARAVAKİS, G., ANASTOPOULOS, G., KARONIS, D., STOURNAS, S. 2010. Biodiesel production using tetramethyl- and benzyltrimethyl ammonium hydroxides as strong base catalysts. *Fuel Processing Technology* 91, 1585–1590.
- KARMAKAR, A., KARMAKAR, S., MUKHERJEE, S. 2010. Properties of various plants and animals feedstocks for biodiesel production. *Bioresource Technology* 101, 7201–7210.
- KARMEE, S.K., CHADHA, A. 2005. Preparation of biodiesel from crude oil of *Pongamia pinnata*. *Bioresource Technology* 96, 1425–1429.
- KAWASHIMA, A., MATSUBARA, K., HONDA, K. 2009. Acceleration of catalytic activity of calcium oxide for biodiesel production. *Bioresource Technology* 100, 696–700.
- KAWASHIMA, A., MATSUBARA, K., HONDA, K. 2008. Development of heterogeneous base catalysts for biodiesel production. *Bioresource Technology* 99, 3439–3443.
- KELKAR, M.A., GOGATE, P.R., PANDIT, A.B. 2008. Intensification of esterification of acids for synthesis of biodiesel using acoustic and hydrodynamic cavitation. *Ultrasonics sonochemistry* 15, 188–194.
- KENNETH, S.W. and MEIERHOEFER, C.H. (1976). Use of Disposal of By-Products and Spend Material from the Vegetable Oil Processing Industry in the U.S. *J.A.M.Oil Chemists' Soc.* Vol.53, 437-442.

- KIM, H.J., KANG, B.S., KIM, M.J., PARK, Y.M., KIM, D.K., LEE, J.S., LEE, L.Y. 2004. Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst. *Catalysis Today* 93–95, 315–320.
- KISS, F.E., JOVANOVIĆ, M., BOŠKOVIĆ, G.C. 2010. Economic and ecological aspects of biodiesel production over homogeneous and heterogeneous catalysts. *Fuel Processing Technology* 91, 1316–1320.
- KITAKAWA, N.S., HONDA, H., KURIBAYASHI, H., TODA, T., FUKUMURA, T., YONEMOTO, T. 2007. Biodiesel production using anionic ion-exchange resin as heterogeneous catalyst. *Bioresource Technology* 98, 416–421.
- KOLACZKOWSKI, S.T., ASLI, U.A., DAVIDSON, M.G. 2009. A new heterogeneous ZnL<sub>2</sub> catalyst on a structured support for biodiesel production. *Catalysis today* 147S, S220–S224.
- KONUK, M., CENKÇİ, S. [www2.aku.edu.tr/~mkonuk/lipidler.pdf](http://www2.aku.edu.tr/~mkonuk/lipidler.pdf).
- KOUZU, M., KASUNO, T., TAJIKA, M., SUGIMOTO, Y., YAMANAKA, S., HIDAKA, J. 2008. Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production. *Fuel* 87, 2798–2806.
- KOSE, O., TUTER, M., AKSOY, H.A. 2002. Immobilized candida antarctica lipase-catalyzed alcoholysis of cotton seed oil in a solvent-free medium. *Bioresource Technology* 83, 125–129.
- KRAWCZYK, T. 1996. Biodiesel—alternative fuel makes inroads but hurdle remains. *INFORM* 7:801-815.
- KUSDIANA, D., SAKA, S. 2004. Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment. *Bioresource Technology* 9, 289–295.
- KUSUNOKI, Y., MIYAZAWA, T., KUNIMORI, K., TOMISHIGE, K. 2005. Highly active metal–acid bifunctional catalyst system for hydrogenolysis of glycerol under mild reaction conditions. *Catalysis Communications* 6, 645–649.
- LAM, M.K., LEE, K.T., MOHAMED, A.R. 2010. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. *Biotechnology Advances* 28, 500–518.
- LAPUERTA, M., ARMAS, O., BALLESTEROS, R., FERNANDEZ, J. 2005. Diesel emissions from biofuels derived from Spanish potential vegetable oils. *Fuel* 84, 773–780.

- LARA, P.V., PARK, E.Y. 2004. Potential application of waste activated bleaching earth on the production of fatty acid alkyl esters using *Candidacylindracea* lipase in organic solvent system. *Enzyme and Microbial Technology* 34, 270–277.
- LEE, J.S., SAKA, S. 2010. Biodiesel production by heterogeneous catalysts and supercritical Technologies. *Bioresource Technology* 101, 7191–7200.
- LI, W., DU, W., LIU, D. 2007. *Rhizopus oryzae* IFO 4697 whole cell catalyzed methanolysis of crude and acidified rapeseed oils for biodiesel production in tert-butanol system. *Process Biochemistry* 42, 1481–1485.
- LI, X., LU, G., GUO, Y., GUO, Y., WANG, Y., ZHANG, Z., LIU, X., WANG, Y. 2007. A novel solid superbase of  $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  and its catalytic performance for the transesterification of soybean oil to biodiesel. *Catalysis Communications* 8, 1969–1972.
- LI, L., DU, W., LIU, D., WANG, L., LI, Z. 2006. Lipase-catalyzed transesterification of rapeseed oils for biodiesel production with a novel organic solvent as the reaction medium. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 43, 58–62.
- LIN, C.Y., LI, R.J. 2009. Fuel properties of biodiesel produced from the crude fish oil from the soapstock of marine fish. *Fuel Processing Technology* 90, 130–136.
- LIU, X., HE, H., WANG, Y., ZHU, S., PIAO, X. 2008. Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst. *Fuel* 87, 216–221.
- LIU, Y., LOTERO, E., GOODWIN JR., J.G., LU, C. 2007. Transesterification of triacetin using solid Brønsted bases. *Journal of Catalysis* 246, 428–433.
- LIU, Y., LOTERO, E., GOODWIN JR., J.G., MO, X. 2007. Transesterification of poultry fat with methanol using Mg–Al hydrotalcite derived catalysts. *Applied Catalysis A: General* 331, 138–148.
- LIU, Y., LOTERO, E., GOODWIN JR. J.G. 2006. Effect of carbon chain length on esterification of carboxylic acids with methanol using acid catalysis. *Journal of catalysis* 243, 221–228.
- LÓPEZ, D.E., GOODWIN JR., J.G., BRUCE, D.A. 2007. Transesterification of triacetin with methanol on Nafion acid resins. *Journal of Catalysis* 245, 381–391.
- LÓPEZ, D.E., SUWANNAKARN, K., BRUCE, D.A., GOODWIN JR., J.G. 2007. Esterification and transesterification on tungstated zirconia: Effect of calcination temperature. *Journal of Catalysis* 247, 43–50.

- LOPEZ, D.E., GOODWIN JR., J.G., BRUCE, D.A., LOTERO, E. 2005. Transesterification of triacetin with methanol on solid acid and base catalysts. *Applied catalysis A: General* 295, 97–105.
- LOU, W.Y., ZONG, M.H., DUAN, Z.Q. 2008. Efficient production of biodiesel from high free fatty acid-containing waste oils using various carbohydrate-derived solid acid catalysts. *Bioresource Technology* 99, 8752–8758.
- LUO, N., FU, X., CAO, F., XIAO, T., EDWARDS, P.P. 2008. Glycerol aqueous phase reforming for hydrogen generation over Pt catalyst – Effect of catalyst composition and reaction conditions. *Fuel* 87, 3483–3489.
- MA, F., HANNA, M.A. 1999. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology* 70 1-15.
- MACARIO, A., MOLINER, M., DIAZ, U., JORDA, J.L., CORMA, A., GIORDANO, G. 2008. Biodiesel production by immobilized lipase on zeolites and related materials. *Zeolites and related materials: trends, targets and challenges. Proceedings of 4th International FEZA Conference* 1011-1016.
- MACLEOD, C.S., HARVEY, A.P., LEE, A.F., WILSON, K. 2008. Evaluation of the activity and stability of alkali-doped metal oxide catalysts for application to an intensified method of biodiesel production. *Chemical Engineering Journal* 135, 63–70.
- MADRAS, G., KOLLURU, C., KUMAR, R. 2004. Synthesis of biodiesel in supercritical fluids. *Fuel* 83, 2029–2033.
- MARCHETTI, J.M., MIGUEL, V.U., ERRAZU, A.F. 2007. Heterogeneous esterification of oil with high amount of free fatty acids. *Fuel* 86, 906–910.
- MBARAKA, I.K., SHANKS, B.H. 2005. Design of multifunctionalized mesoporous silicas for esterification of fatty acid. *Journal of catalysis* 229, 365–373.
- MBARAKA, I.K., RADU, D.R., LIN, V.S.Y. AND SHANKS, B.H. 2003. Organosulfonic acid-functionalized mesoporous silicas for the esterification of fatty acid. *Journal of Catalysis* 219, 329–336.
- ROBLES-MEDINA, A., GONZALES-MORENO, P.A., ESTEBAN-CERDÁN, L., MOLINA-GRIMA, E. 2009. Biocatalysis: Towards ever greener biodiesel production, *Biotechnology Advances* 27, 398–408.
- MEHER, L.C., SAGAR, D.J., NAIK, S.N. 2006. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 10, 248–268.

- MELERO, J.A., BAUTISTA, L.F., MORALES, G., IGLESIAS, J., SÁNCHEZ-VÁZQUEZ, R. 2010. Biodiesel production from crude palm oil using sulfonic acid-modified mesostructured catalysts. *Chemical engineering journal* 161, 323–331.
- MENG, X., YANG, J., XU, X., ZHANG, L., NIE, Q., XIAN, M. 2009. Biodiesel production from oleaginous microorganisms – Review. *Renewable Energy* 34, 1–5.
- MIAO, X., LI, R., YAO, E. 2009. Effective acid-catalyzed transesterification for biodiesel production. *Energy Conversion and Management* 50, 2680–2684.
- MIAO, X., WU, Q. 2006. Biodiesel production from heterotrophic microalgal oil. *Bioresource Technology* 97, 841–846.
- MORIN, P., HAMAD, B., SAPALY, G., ROCHA, M.G., PRIES DE OLIVEIRA, P.G., GONZALEZ, W.A., SALES, E.A., ESSAYEM, N. 2007. Transesterification of rapeseed oil with ethanol I. Catalysis with homogeneous Keggin heteropolyacids. *Applied Catalysis A: General* 330, 69–76.
- MU, Y., XIU, Z.L., ZHANG, D.J. 2008. A combined bioprocess of biodiesel production by lipase with microbial production of 1,3-propanediol by *Klebsiella pneumoniae*. *Biochemical Engineering Journal* 40, 537–541.
- MUNIYAPPA, P.R., BRAMMER, S.C. AND NOUREDDINI, H. 1996. Improved conversion of plant oils and animal fats into biodiesel and co-product. *Bioresource Technology* 56, 19-24.
- NAIK, M., MEHER, L.C., NAIK, S.N., DAS, L.M. 2008. Production of biodiesel from high free fatty acid Karanja (*Pongamia pinnata*) oil. *Biomass and bio energy* 32, 354-357.
- NARASIMHARAO, K., BROWN, D.R., LEE, A.F., NEWMAN, A.D., SIRIL, P.F., TAVENER, S.J., WILSON, K. 2007. Structure–activity relations in Cs-doped heteropolyacid catalysts for biodiesel production. *Journal of Catalysis* 248, 226–234.
- NELSON, R.G., SCHROCK, M.D. 2006. Energetic and economic feasibility associated with the production, processing, and conversion of beef tallow to a substitute diesel fuel. *Biomass and Bioenergy* 30, 584–591.
- NIE, K., XIE, F., WANG, F., TAN, T. 2006. Lipase catalyzed methanolysis to produce biodiesel: optimization of the biodiesel production. *Journal of molecular catalysis B: enzymatic* 43, 142–147.

- NOIROJ, K., INTARAPONG, P., LUENGNARUEMITCHAI, A., JAI-IN, S. 2009. A comparative study of KOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and KOH/NaY catalysts for biodiesel production via transesterification from palm oil. *Renewable Energy* 34, 1145–1150.
- NOUREDDINI, H., GAO, X., PHILKANA, R.S. 2005. Immobilized pseudomonas cepacia lipase for biodiesel fuel production from soybean oil. *Bioresource Technology* 96, 769–777.
- ODA, M., KAIEDA, M., HAMA, S., YAMAJI, H., KONDO, A., IZUMOTO, E., FUKUDA, H. 2005. Facilitatory effect of immobilized lipase-producing rhizopus oryzae cells on acyl migration in biodiesel-fuel production. *Biochemical Engineering Journal* 23, 45–51.
- ONER, C., ALTUN, S. 2009. Biodiesel production from inedible animal tallow and an experimental investigation of its use as alternative fuel in a direct injection diesel engine. *Applied Energy* 86, 2114–2120.
- ÖLMEZ, H. 1987. Ondokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları No: 28.
- PARK, Y.M., LEE, D.W., KIM, D.K., LEE, J.S., LEE, K.Y. 2008. The heterogeneous catalyst system for the continuous conversion of free fatty acids in used vegetable oils for the production of biodiesel. *Catalysis Today* 131, 238–243.
- PARK, E.Y., SATO, M., KOJIMA, S. 2006. Fatty acid methyl ester production using lipase-immobilizing silica particles with different particle sizes and different specific surface areas. *Enzyme and Microbial Technology* 39, 889–896.
- PENG, B.X., SHU, Q., WANG, J.F., WANG, G.R., WANG, D.Z., HAN, M.H. 2008. Biodiesel production from waste oil feedstocks by solid acid catalysis. *Process safety and environment protection* 86, 441–447.
- PESSOA, F.L.P., MAGALHÃES, S.P. AND FALCÃO, P.W.C. 2009. Kinetic Study of Biodiesel Production by Enzymatic Transesterification of Vegetable Oils. 10th international symposium on process systems engineering - PSE2009, 1809-1814.
- PHALAKORNKULE, C., PETIRUKSAKUL, A., PUTHAVITHI, W. 2009. Biodiesel production in a small community: Case study in Thailand. *Resources, Conservation and Recycling* 53, 129–135.
- PIZARRO, AV.L., PARK, E.Y. 2003. Lipase-catalyzed production of biodiesel fuel from vegetable oils contained in waste activated bleaching earth. *Process Biochemistry* 38, 1077\_ 1082.

- PUHAN, S., VEDARAMAN, N., RAM, B.V..B., SANKARNARAYANAN, G., JEYCHANDRAN, K. 2005. Mahua oil (Madhuca Indica seed oil) methyl ester as biodiesel-preparation and emission characteristics. *Biomass and Bioenergy* 28, 87–93.
- QIAN, J., WANG, F., LIU, S., YUN, Z. 2008. In situ alkaline transesterification of cottonseed oil for production of biodiesel and nontoxic cottonseed meal. *Bioresource Technology* 99, 9009–9012.
- RAMADHAS, A.S., JAYARAJ, S., MURALEEDHARAN, C. 2005. Biodiesel production from high FFA rubber seed oil. *Fuel* 84, 335–340.
- RAMADHAS, A.S., JAYARAJ, S., MURALEEDHARAN, C. 2004. Use of vegetable oils as I.C. engine fuels – A Review. *Renewable Energy* 29, 727–742.
- RAMU, S., LINGAIAH, N., DEVI, B.L.A.P., PRASAD, R.B.N., SURYANARAYANA, I., PRASAD, P.S.S. 2004. Esterification of palmitic acid with methanol over tungsten oxide supported on zirconia solid acid catalysts: effect of method of preparation of the catalyst on its structural stability and reactivity. *Applied Catalysis A: General* 276, 163–168.
- RASHID, U., ANWAR, F. 2008. Production of biodiesel through optimized alkaline-catalyzed transesterification of rapeseed oil. *Fuel* 87, 265–273.
- RASHID, U., ANWAR, F., MOSER, B.R., ASHRAF, S. 2008. Production of sunflower oil methyl esters by optimized alkali-catalyzed methanolysis. *Bio Mass and Bioenergy* 32, 1202–1205.
- REYES, J.F., SEPULVEDA, M.A. 2006. PM-10 emissions and power of a Diesel engine fueled with crude and refined Biodiesel from salmon oil. *Fuel* 85, 1714–1719.
- SALIS, A., BHATTACHARYYA, M.S., MONDUZZI, M., SOLINAS, V. 2009. Role of the support surface on the loading and the activity of pseudomonas fluorescens lipase used for biodiesel synthesis. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 57, 262–269.
- SALIS, A., PINNA, M., MONDUZZI, M., SOLINAS, V. 2005. Biodiesel production from triolein and short chain alcohols through biocatalysis. *Journal of Biotechnology* 119, 291-299.
- SEMWAL, S., ARORA, A.K., BADONI, R.P., TULI, D.K. 2010. Biodiesel production using heterogeneous catalysts. *Bioresource Technology* xxx, xxx–xxx.



- SERIO, M.D., TESSER, R., DIMICCOLI, M., CAMMAROTA, F., NASTASI, M., SANTACESARIA, E. 2005. Synthesis of biodiesel via homogeneous Lewis acid catalyst *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 239, 111–115.
- SHAHIDI F. 2005. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, Memorial University of Newfoundland, 6. Basim, A John Wiley&Sons, Inc., Publication.
- SHARMA, Y.C., SINGH, B., KORSTAD, J. 2010. Latest developments on application of heterogenous basic catalysts for an efficient and eco friendly synthesis of biodiesel: A review. *Fuel* xxx, xxx–xxx.
- SHI, H., BAO, Z. 2008. Direct preparation of biodiesel from rapeseed oil leached by two-phase solvent extraction. *Bioresource Technology* 99, 9025–9028.
- SHIMADA, Y., WATANABE, Y., SUGIHARA, A., TOMINAGA, Y. 2002. Enzymatic alcoholysis for biodiesel fuel production and application of the reaction to oil processing - Review. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 17, 133–142.
- SHREVE and BRINK 1985. *Chemical proces Industries II*. Mc Graw-Hill Book Company A:Division of Mc Graw-Hill Inc.
- SILVA, R.B., NETO, A.F.L., SANTOS, L.S.S., LIMA, J.R.O., CHAVES, M.H., SANTOS JR., J.R., LIMA, G.M., MOURA, E.M., MOURA, C.V.R. 2008. Catalysts of Cu(II) and Co(II) ions adsorbed in chitosan used in transesterification of soy bean and babassu oils – A new route for biodiesel syntheses. *Bioresource Technology* 99, 6793–6798.
- SINHA, S., AGARWAL, A.K., GARG, S. 2008. Biodiesel development from rice bran oil:Transesterification process optimization and fuel characterization. *Energy Conversion and Management* 49, 1248–1257.
- SORIANO JR., N.U., VENDITTI, R., ARGYROPOULOS, D.S. 2009. Biodiesel synthesis via homogeneous Lewis acid-catalyzed transesterification. *Fuel* 88, 560–565.
- SOUMANOU, M.Y., BORNSCHEUER, U.T. 2003. Improvement in lipase-catalyzed synthesis of fatty acid methyl esters from sunflower oil. *Enzyme and Microbial Technology* 33, 97–103.
- SREE, R., BABU, N.S., PRASAD, P.S.S., LINGAIAH, N. 2009. Transesterification of edible and non-edible oils over basic solid Mg/Zr catalysts. *Fuel Processing Technology* 90, 152 – 157.

- SREEPRASANTH, P.S., SRIVASTAVA, R., SRINIVAS, D., RATNASAMY, P. 2006. Hydrophobic, solid acid catalysts for production of biofuels and lubricants. *Applied Catalysis A: General* 314, 148–159.
- STAMENKOVIC, O.S., LAZIC, M.L., TODOROVIC, Z.B., VELJKOVIC, V.B., SKALA, D.U. 2007. The effect of agitation intensity on alkali-catalyzed methanolysis of sunflower oil. *Bioresource Technology* 98, 2688–2699.
- STAVARACHE, C., VINATORU, M., NISHIMURA, R., MAEDA, Y. 2005. Fatty acids methyl esters from vegetable oil by means of ultrasonic energy. *Ultrasonics sonochemistry* 12, 367–372.
- SU, E.Z., ZHANG, M.J., ZHANG, J.G., GAO, J.F., WEI, D.Z. 2007. Lipase-catalyzed irreversible transesterification of vegetable oils for fatty acid methyl esters production with dimethyl carbonate as the acyl acceptor. *Biochemical Engineering Journal* 36, 167–173.
- TASHTOUSH, G.M., AL-WIDYAN, M.I., AL-JARRAH, M.M. 2004. Experimental study on evaluation and optimization of conversion of waste animal fat into biodiesel. *Energy conversion and management* 45, 2697–2711.
- TEIXEIRA, L.S.G., COUTO, M.B., SOUZA, G.S., FILHO, M.A., ASSIS, J.C.R., GUIMARAES, P.R.B., PONTES, L.A.M., ALMEIDA, S.Q., TEIXEIRA, J.S.R. 2010. Characterization of beef tallow biodiesel and their mixtures with soybean biodiesel and mineral diesel fuel. *Biomass and Bioenergy* 34, 438 – 441.
- THOMPSON, W., MEYER, S., GREEN, T. 2010. The U.S. biodiesel use mandate and biodiesel feedstock markets. *BIO MASS AND BIOENERGY* 34, 883 – 889.
- TING, W.J., HUANG, C.M., GIRIDHAR, N., WU, W.T. 2008. An enzymatic/acid-catalyzed hybrid process for biodiesel production from soybean oil. *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers* 39, 203–210.
- TIWARI, A.K., KUMAR, A., RAHEMAN, H. 2007. Biodiesel production from jatropha oil (*Jatropha curcas*) with high free fatty acids: An optimized process. *Biomass and bioenergy* 31, 569–575.
- UOSUKAINEN, E., LAMSA, M., LINKO, Y.Y., LINKO, P., LEISOLA, M. 1999. Optimization of enzymatic transesterification of rapeseed oil ester using response surface and principal component methodology. *Enzyme and Microbial Technology* 25, 236–243.

- USTA, N., OZTURK, E., CAN, O., CONKUR, E.S., NAS, S., CON, A.H., CAN, A.C., TOPCU, M. 2005. Combustion of biodiesel fuel produced from hazelnut soapstock/waste sunflower oil mixture in a Diesel engine. *Energy Conversion and Management* 46, 741–755.
- WANG, Y., OU, S., LIU, P., XUE, F., TANG, S. 2006. Comparison of two different processes to synthesize biodiesel by waste cooking oil. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 252, 107–112.
- WANG, L., DU, W., LIU, D., LI, L., DAI, N. 2006. Lipase-catalyzed biodiesel production from soybean oil deodorizer distillate with absorbent present in tert-butanol system. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 43, 29–32.
- WANG, Y., WU, H., ZONG, M.H. 2008. Improvement of biodiesel production by lipozyme TL IM-catalyzed methanolysis using response surface methodology and acyl migration enhancer. *Bioresource Technology* 99, 7232–7237.
- WANG, Y., ZHANG, F., XU, S., YANG, L., LI, D., EVANS, D.G., DUAN, X. 2008. Preparation of macrospherical magnesia-rich magnesium aluminate spinel catalysts for methanolysis of soybean oil *Chemical Engineering Science* 63, 4306 – 4312.
- WATANABE, Y., SHIMADA, Y., SUGIHARA, A., TOMINAGA, Y. 2002. Conversion of degummed soybean oil to biodiesel fuel with immobilized candida antarctica lipase. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 17, 151–155.
- WEI, Z., XU, C., LI, B. 2009. Application of waste eggshell as low-cost solid catalyst for biodiesel production. *Bioresource Technology* 100, 2883–2885.
- WU, Y.G., LIN, Y., CHANG, C.T. 2007. Combustion characteristics of fatty acid methyl esters derived from recycled cooking oil. *Fuel* 86, 2810–2816.
- THOMPSON, W., MEYER, S., GREN, T. 2010. The U.S. biodiesel use mandate and biodiesel feedstock markets. *biomass and bioenergy* 34, 883 – 889.
- XIE, W., HUANG, X., LI, H. 2007. Soybean oil methyl esters preparation using NaX zeolites loaded with KOH as a heterogeneous catalyst. *Bioresource Technology* 98, 936–939.
- XIE, W., LI, H. 2006. Alumina-supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 255, 1–9.

- XIE, Z., SCHLAF, M. 2005. Direct transformation of terminal *vic*-diols to primary alcohols and alkanes through hydrogenation catalyzed by [*cis*-Ru(6,6-Cl<sub>2</sub>-bipy)<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in acidic medium. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 229, 151–158.
- XU, G.Z., ZHANG, B.L., LIU, S.Y. AND YUE, J.Z. 2006. Study on immobilized lipase catalyzed transesterification reaction of tung oil. *Agricultural sciences in China* 5(11): 859-864.
- XU, Y., DU, W., LIU, D. 2005. Study on the kinetics of enzymatic interesterification of triglycerides for biodiesel production with methyl acetate as the acyl acceptor. *Journal of molecular catalysis B: enzymatic* 32, 241–245.
- VICENTE, G., MARTINEZ, M., ARACIL, J. 2004. Integrated biodiesel production: a Comparison of different homogeneous catalysts systems. *Bioresource Technology* 92, 297–305.
- YANG, J., GUO, D., YAN, Y. 2007. Cloning, expression and characterization of a novel thermal stable and short-chain alcohol tolerant lipase from *Burkholderia cepacia* strain G63. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 45, 91–96.
- YE, J., TU, S., SHA, Y. 2010. Investigation to biodiesel production by the two-step homogeneous base-catalyzed transesterification. *Bioresource. Technology* 101, 7368–7374.
- ZABETI, M., DAUD, W.M.A.W., AROUA, M.K. 2009. Optimization of the activity of CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for biodiesel production using response surface methodology. *Applied Catalysis A: General* 366, 154–159.
- ZENG, J., DU, W., LIU, X., LIU, D., DAI, L. 2006. Study on the effect of cultivation parameters and pretreatment on *Rhizopus oryzae* cell-catalyzed transesterification of vegetable oils for biodiesel production. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 43, 15–18.
- ZHU, H., WU, Z., CHEN, Y., ZHANG, P., DUAN, S., LIU, X., MAO, Z. 2006. Preparation of biodiesel catalyzed by solid super base of calcium oxide and its refining process. *Chin J Catal*, 27(5): 391–396.
- ZHANG, J., JIANG, L. 2008. Acid-catalyzed esterification of *Zanthoxylum bungeanum* seed oil with high free fatty acids for biodiesel production. *Bioresource technology* 99, 8995–8998.

ZHANG, Y., DUBE, M.A., MCLEAN, D.D., KATES, M. 2003. Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis. *Bioresource technology* 90, 229–240.

ZHENG, M., SKELTON, R.L. AND MACKLEY, M.R. 2007. Biodiesel reaction screening using oscillatory flow meso reactors.

ZHU, H., WU, Z., CHEN, Y., ZHANG, P., DUAN, S., LIU, X., MAO, Z. 2006.

Preparation of biodiesel catalyzed by solid super base of calcium oxide and its refining process. *Chin J Catal*, 27(5): 391–396.

ZENG, J., DU, W., LIU, X., LIU, D., DAI, L. 2006. Study on the effect of cultivation parameters and pretreatment on *Rhizopus oryzae* cell-catalyzed transesterification of vegetable oils for biodiesel production. *Journal of molecular catalysis B: enzymatic* 43, 15–18.

[www.albiyobir.org.tr](http://www.albiyobir.org.tr)

[www.biyodizelturkiye.com](http://www.biyodizelturkiye.com)

[www.biodizel.tr.gg/biodizel.thm\(2008\)](http://www.biodizel.tr.gg/biodizel.thm(2008))

[www.eie.gov.tr](http://www.eie.gov.tr)

[www.enerjikaynaklari.net](http://www.enerjikaynaklari.net)

[www.msxlab.org/forum/cevre-bilimleri/195796-biodizel.html](http://www.msxlab.org/forum/cevre-bilimleri/195796-biodizel.html)

[www.obilet.gazi.edu.tr/makale/makaleler/T30\\_Biodizel.htm](http://www.obilet.gazi.edu.tr/makale/makaleler/T30_Biodizel.htm)

[www.uludag.edu.tr/dergi2/biodisel.pdf](http://www.uludag.edu.tr/dergi2/biodisel.pdf)

[www.uted.org/dergi/2006/mart/biodizel.htm](http://www.uted.org/dergi/2006/mart/biodizel.htm)

[Okulweb.meb.gov.tr/34/16/960162/kimya/kimyadokuman/dosyalar/biyodizel.pdf](http://Okulweb.meb.gov.tr/34/16/960162/kimya/kimyadokuman/dosyalar/biyodizel.pdf)

## **ÖZGEÇMİŞ**

Hilal Burcu ÖZALP 1985 yılında Antalya'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Burdur ve Antalya'da tamamladı. 2003 yılında girdiği Selçuk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden 2007 yılında mezun oldu ve 2008 yılı Ocak ayında Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladı.