

Mikroalgla destekli reaktörde pilot ölçekli rafine ve atık ayçiçek yağından biyodizel üretimi

Veli Gökhan DEMİR^{1,*}, Nadir İLTEN¹, Hakan Serhad SOYHAN²

¹Balıkesir Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Çağış Kampüsü, Balıkesir

²Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Esentepe Kampüsü, Serdivan, Sakarya

Geliş Tarihi (Recived Date): 31.01.2018

Kabul Tarihi (Accepted Date): 05.06.2018

Özet

Kimyasal bir reaksiyon olan transesterifikasyon, biyodizel üretiminde en yaygın kullanılan yöntemdir. Mikroalgla ısıtma sistemi kullanılarak gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonlarında, konvansiyonel sistemlere kıyasla büyük oranda hız ve verim artışı sağlandığı bilinmektedir. Yapılan literatür taramasında, mikroalgla teknolojisi ile gerçekleştirilen biyodizel üretimlerinin yalnızca laboratuvar ölçeklerinde sınırlı kaldığı, henüz pilot ya da büyük ölçekte bir üretimin gerçekleştirilemediği görülmüştür. Bu çalışmada; tasarlanıp imal edilen mikroalgla destekli biyodizel reaktörü kullanılarak, bazik transesterifikasyon yöntemi ile mikroalgla ısıtma altında rafine ve atık ayçiçek yağlarından pilot ölçekte biyodizeller üretilmiştir. Deneylerde sabit reaksiyon koşulları (6:1 molar metanol:yağ, %1.0 KOH ($m_{\text{KOH}}/m_{\text{yağ}}$), 60°C) altında reaksiyon süresinin transesterifikasyon tamamlanma oranı ve temel biyodizel özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Ayrıca, rafine ayçiçek yağından hem mikroalgla ısıtma altında, hem de reaktördeki konvansiyonel ısıtma sistemi (elektrikli rezistans) kullanılarak biyodizel numuneleri üretilmiş, böylece iki metodun net olarak kıyaslanması sağlanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre; mikroalgla ısıtma sistemi kullanımında rafine ayçiçek yağı transesterifikasyonun 5 dakika sonunda tamamlandığı, konvansiyonel ısıtma sistemi kullanımında ise 60 dakika sonunda dahi yeterli ester içeriğine sahip biyodizelin üretilmediği ve reaksiyonun tamamlanabilmesi için daha uzun reaksiyon sürelerine ihtiyaç duyulduğu tespit edilmiştir. Atık ayçiçek yağı kullanımında ise belirlenen reaksiyon koşullarında istenen düzeyde dönüşümünün sağlanamadığı, ancak literatürdeki benzer konvansiyonel transesterifikasyon reaksiyonlarına göre çok daha kısa sürede ve daha yüksek verimle metil ester elde edilebildiği gözlemlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Rafine ayçiçek yağı, atık ayçiçek yağı, mikroalgla, biyodizel.

* Veli Gökhan DEMİR, veligokhandemir@balikesir.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0002-5667-1909>

Nadir İLTEN, nilten@balikesir.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0003-4009-5078>

Hakan Serhad SOYHAN, hsoyhan@sakarya.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0003-3723-9640>

Pilot scale biodiesel production from refined and waste sunflower oils in microwave assisted reactor

Abstract

Transesterification, which is a chemical reaction, is the most commonly used method in biodiesel production. It is known that in transesterification reactions, using microwave heating system increases the reaction rate and efficiency in comparison with the conventional systems. According to the literature review, it is seen that biodiesel productions using microwave technology are limited only with the laboratory scales, and no pilot or large scale productions have not been realized yet. In this study, pilot scaled biodiesels are produced from refined and waste sunflower oils with base-catalyzed transesterification method under microwave irradiation by using the designed and manufactured microwave assisted reactor. In the experiments, under constant reaction conditions (6: 1 molar methanol:oil, 1.0% KOH ($m_{\text{KOH}}/m_{\text{yağ}}$), 60 °C), the effect of the reaction time on the transesterification completion rate and the main biodiesel properties are examined. In addition, the biodiesel samples are produced from refined sunflower oil both with the microwave system and conventional heating system (by electric resistance) which is located in the reactor, thus a clear comparison of the two methods is obtained. According to the results, it is found that the refined sunflower transesterification is completed at the end of the 5 minutes by using microwave heating system, however the biodiesel having desired ester content level can not be produced even in 60 minutes, and longer reaction times are needed in order to complete the reaction by using conventional heating system. It is also observed that with the use of waste sunflower oil, under the defined reaction conditions, the conversion at the desired level cannot be achieved, however the methyl esters can be obtained in a much shorter time and in a higher efficiency than the similar conventional transesterification reactions existing in the literature.

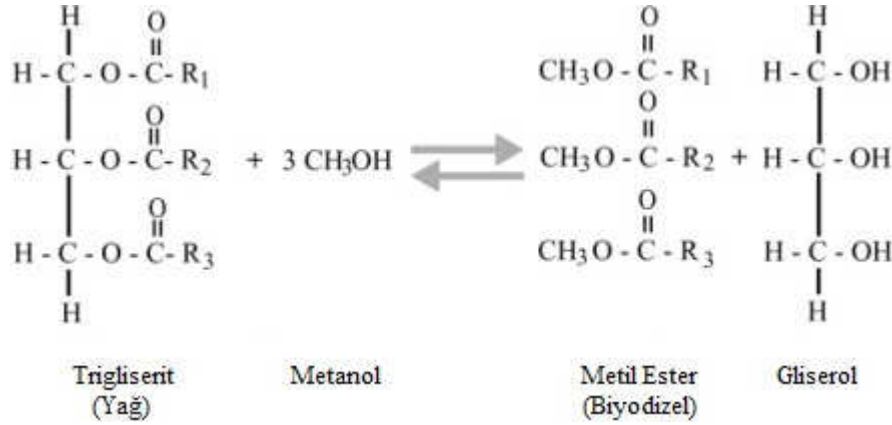
Keywords: Refined sunflower oil, waste sunflower oil, microwave, biodiesel.

1. Giriş

Gün geçtikçe azalan fosil yakıt rezervleri, artan enerji ihtiyacı ve çevresel kaygılar enerji üretiminde petrol, kömür gibi fosil yakıtlar yerine yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımını teşvik etmektedir. Biyokütle, yenilenebilir enerji kaynakları içinde en büyük potansiyele sahip olan kaynak türüdür. Biyokütleden elde edilen biyoyakıtlar içerisinde, dizel motorlarda kullanılan motorine alternatif en önemli yakıt biyodizeldir [1]. Motorine benzer yakıt karakteristiğine sahip olan biyodizel, dizel motorlarda kısmi modifikasyonlarla ya da modifikasyon yapılmadan direkt olarak kullanılabilir [2]. Biyodizel, genellikle 16 - 20 aralığında karbon atomu içeren hidrokarbon zincirlerinden meydana gelmektedir ve biyodizel ağırlığının yaklaşık % 11'i O₂'den oluşmaktadır [1, 3]. Biyodizelin yapısında bulunan O₂, yanma odasındaki oksidant miktarını artırarak HC ve CO emisyonlarında önemli iyileştirmeler sağlamaktadır. Ayrıca biyodizelin aromatik ve sülfür bileşiği içermemesi, egzoz

emisyonlarında poliaromatik hidrokarbon (PAH) ve PM-İs seviyesinin oldukça düşük çıkmasına neden olmaktadır [4].

Biyodizel genellikle bitkisel yağlardan veya hayvansal yağlardan üretilen, uzun zincirli yağ asidi mono alkil esteri olarak ifade edilmektedir. Biyodizel üretiminde kullanılan bitkisel yağların çeşidi, yağ bitkisinin yetiştirildiği bölgenin iklimsel ve coğrafi özelliklerine göre değişmektedir. Örneğin; Amerika Birleşik Devletlerinde en yaygın kullanılan hammadde soya fasulyesi yağı iken, Avrupa'da kanola (kolza) yağı, tropikal bölge ülkelerinde ise palmye yağıdır [5]. Biyodizel üretiminde en yaygın kullanılan yöntem, kimyasal bir ester dönüşüm reaksiyonu olan transesterifikasyondur. Bu yöntemde yağların bir katalizör varlığında metanol gibi kısa zincirli bir alkol ile tepkimeye sokularak yeniden esterleşmesi sağlanır. Böylece yağın yapısında bulunan yoğun ve viskozitesi çok yüksek olan gliserol uzaklaştırılır ve moleküler ağırlığı üç kat, viskozitesi ise yaklaşık sekiz kat oranında azaltılmış olan yağ asidi metil esterleri (YAME) diğer adıyla biyodizel elde edilmiş olur [6]. Şekil 1'de gösterdiği üzere ideal bir transesterifikasyon reaksiyonunda; 1 mol yağ, 3 mol metanol ile reaksiyona girerek 3 mol metil ester ve 1 mol reaksiyon yan ürünü olan gliserol oluşturmaktadır.



Şekil 1. Transesterifikasyon reaksiyonu gösterimi.

Transesterifikasyon reaksiyonunu hızlandırmak ve ester (biyodizel) dönüşümünü artırmak için genellikle asit, baz (alkali) ya da enzim gibi katalizör çeşitleri kullanılmaktadır. Diğer katalizörlere göre çok hızlı olan baz katalizörler; düşük reaksiyon sıcaklığı ve alkol miktarı gereksinimi ve daha az korozif olması (aside göre) gibi özelliklerinden dolayı ticari biyodizel üretimlerinde (transesterifikasyon ile) çok yaygın olarak tercih edilmektedir [3]. Asit katalizörler ise genellikle yüksek miktarda serbest yağ asidi içeren (>%0.5) yağların esterlerine dönüştürüldüğü esterifikasyon reaksiyonlarında (ön iyileştirme) kullanılır. Transesterifikasyon reaksiyonlarında etanol, isopropanol ve bütanol gibi alkoller kullanılabilir de diğer alkollere kıyasla yüksek verimli dönüşüm sağlaması ve düşük maliyeti gibi avantajlarından dolayı en yaygın tercih edilen alkol türü metanoldür [7].

Konvansiyonel sistemler ile gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonlarında karşılaşılan; düşük seçicilik oranı, uzun reaksiyon ve faz ayrımı (biyodizel-gliserol) süreleri ve reaksiyon karışımının ısıtılması için harcanan yüksek enerji miktarı gibi olumsuzluklar araştırmacıları biyodizel üretimlerinde mikrodalga ısıtma gibi alternatif ısıtma sistemlerini kullanmaya yöneltmiştir [8, 9]. Elektromanyetik bir dalga türü olan mikrodalga, elektromanyetik dalga spektrumunun 300 MHz – 300 GHz bandındaki

frekans grubunu ifade etmektedir. Geniş bir kullanım alanına sahip mikrodalga, kimyasal sentezlemede kullanılan reaktörlerin genelinde ve tüm ev tipi mikrodalga fırınlarda 12.25 cm dalga boylu 2450 MHz frekans değerinde kullanılmaktadır [10]. Mikrodalga teknolojisi kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda; reaksiyon süresinin çok kısılması, yan reaksiyonları azalması ve verim artışı, kimyasal maddelerin direkt olarak ısıtılması, ısıtmanın doğrudan ve merkezden gerçekleştirilmesiyle ısıtmada enerji kaybının azalması gibi avantajlar elde edilmektedir [11, 12]. Hernando ve ark [13] mikrodalga ısıtma altında gerçekleştirdikleri bazik transesterifikasyon optimizasyon çalışmasında, soya ve kanola yağından 1 ila 5 dakikalık reaksiyon süreleri sonunda %97'ye varan biyodizel verimi elde etmişlerdir. Araştırmacılar, mikrodalga ile gerçekleştirilen biyodizel üretimlerinin konvansiyonel sistemlere göre çok daha hızlı gerçekleştiğini ve reaksiyon sonunda daha az yan ürün oluştuğunu raporlamışlardır. Azcan ve Danişman [14] mikrodalga sentez ünitesi kullanarak gerçekleştirdikleri bazik pamuk yağı biyodizel dönüşümlerinde, 7 dakika sonunda en yüksek dönüşüm verimi (%92.7) ve en yüksek ester içeriğine (%99.7) sahip pamuk yağı metil esterini elde etmişlerdir. Araştırmacılar aynı reaksiyon koşullarında (1.5% KOH, 6:1 molar metanol:yağ, 60°C) gerçekleştirdikleri konvansiyonel üretim ile benzer reaksiyon çıktılarını 30 dakikalık reaksiyon ile ulaşabilmişlerdir. Encinar ve ark [15] soya fasulyesi yağından hem konvansiyonel hem de mikrodalga destekli gerçekleştirdikleri bazik transesterifikasyonlar ile biyodizel üretmişlerdir. 6:1 molar oranında metanol, %1 KOH varlığında yürütülen reaksiyonlarda; mikrodalga ısıtma ile 3 dakika, konvansiyonel ısıtma ile ise 60 dakika sonunda optimum yakıt özelliklerine sahip biyodizel numuneleri elde edilmiştir. Suryanto ve ark. [16] yaptıkları çalışmada, hindistancevizi yağından mikrodalga ısıtma ile biyodizel üretimi için optimum reaksiyon koşullarının; 6:1 metanol:yağ oranı, yağın ağırlıkça %1'i kadar NaOH, 100 W mikrodalga çıkış gücü ve 5 dakika reaksiyon süresi olduğunu aktarmışlardır. Benzer birçok çalışmada, mikrodalga teknolojisi kullanılarak gerçekleştirilen bazik transesterifikasyon reaksiyonları ile konvansiyonel metotlara göre çok kısa sürelerde ve yüksek verimde biyodizel üretilebildiği belirtilmektedir. Ancak yapılan literatür taramalarında, mikrodalga'nın büyük hacimlerde kullanılmasını engelleyen sınırlandırmalar (genellikle mikrodalga'nın kısıtlı dalma derinliği ve güvenlik sorunları) neticesinde bu çalışmaların yalnızca küçük ölçekte ve laboratuvar koşullarında gerçekleştirilebildiği görülmüştür.

Bu doğrultuda çalışmanın amacı, pilot ölçekte üretim yapabilen bir mikrodalga destekli biyodizel reaktörü tasarlayıp imal etmek ve bu reaktörde bazik transesterifikasyon yöntemi kullanarak temel yakıt özellikleri EN 14214 Avrupa biyodizel standartlarına uygun biyodizel üretmek olarak belirlenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalarda; imal edilen reaktörde, Türkiye'de en çok üretimi gerçekleştirilen yağ olan ayçiçek yağı ve bu yağın kızartma işleminde kullanılması sonucu oluşan atık ayçiçek yağı kullanılarak mikrodalga ısıtma altında ayçiçek yağı metil esterleri üretilmiştir. Deneylerde sabit reaksiyon koşulları (6:1 molar metanol:yağ, %1.0 KOH ($m_{\text{KOH}}/m_{\text{yağ}}$), 60°C) kullanılarak, reaksiyon süresinin transesterifikasyon tamamlanma oranı ve temel biyodizel özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Ayrıca, mikrodalga ve konvansiyonel metotlar ile aynı şartlar altında, aynı reaktörde ayçiçek yağından biyodizel üretimleri gerçekleştirilerek iki metodun net olarak kıyaslanması sağlanmıştır.

2. Deneysel çalışmalar

2.1. Mikrodalga destekli biyodizel reaktörü

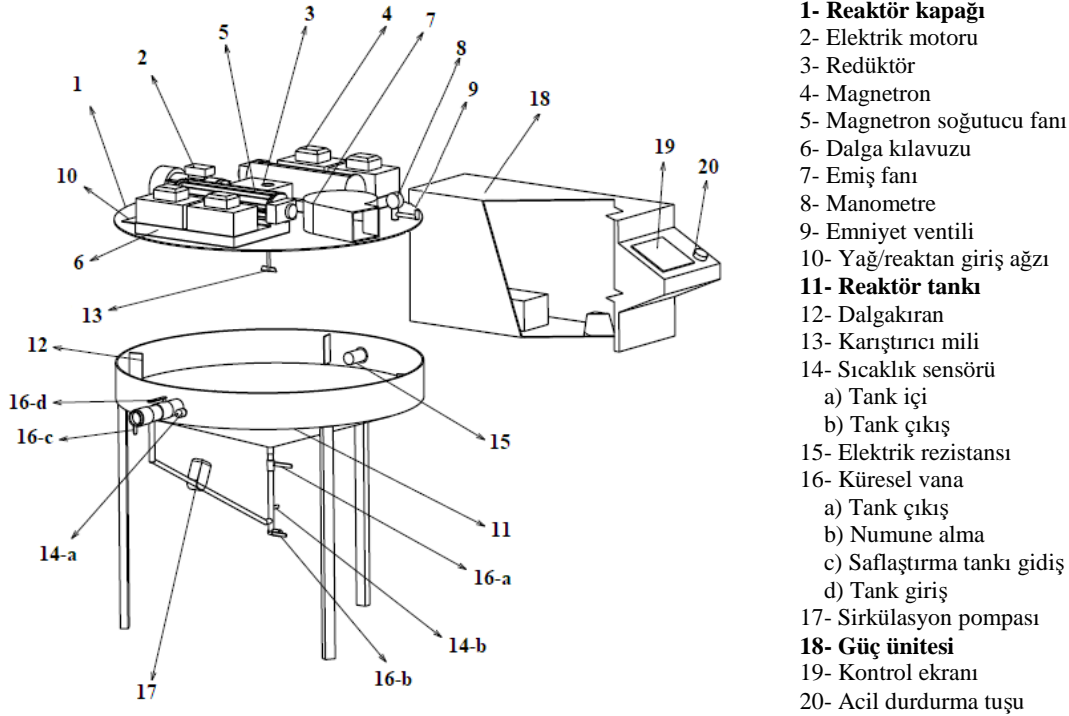
Bir bütün olarak biyodizel üretim sistemi, güvenlik boşluğuyla beraber 60 L dolum kapasitesi olan mikrodalga destekli reaktör ve saflaştırma ünitesinden oluşmaktadır. Saflaştırma ünitesinde konvansiyonel biyodizel üretim sistemlerinde yaygın olarak kullanılan sulu yıkama metodu ile saflaştırma işlemi yapılmaktadır. Sistemde sulu yıkamanın tercih edilme nedeni, bu tekniğin biyodizelin saflaştırılması için en iyi yöntemlerden biri olarak gösterilmesi ve sulu yıkama ünitesi kurulumunun alternatif sistemlere nazaran daha basit ve düşük maliyetli oluşudur [17]. Üniteye yıkama işlemi; su tankında ısıtılan suyun (ort. 55 °C), saflaştırma tankı içinde karıştırılmakta olan ham biyodizelin üzerine duşlama yöntemiyle püskürtülmesiyle gerçekleştirilmektedir. Yıkanan biyodizelin kurutulması yine bu ünite içerisinde, elektrikli rezistans kullanılarak yapılmaktadır. Biyodizel üretim sisteminin ana ünitesi olan reaktör ise güç ünitesi, reaktör kapağı ve reaktör tankı bileşenlerinden oluşmaktadır. Güç ünitesinde; yüksek gerilim transformatörleri ve diyotları, kondansatörler, kontaktörler, PLC sistemi ve reaktör kontrolünün sağlandığı kontrol ekranı bulunmaktadır. Reaktör kapağında; mikrodalgaların üretildiği, 2.45 GHz frekansta çalışan 0.9 kW gücünde 4 adet magnetron, mikrodalgaları yönlendiren dalga kılavuzları, emiş fanı, manometre, emniyet ventili, mekanik karıştırıcı (elektrik motoru+redüktör) ve yağ/reaktan giriş ağzı bulunmaktadır. Reaktörde asıl (mikrodalga) ve alternatif (konvansiyonel) olmak üzere 2 adet ısıtma sistemi vardır. Reaktör kontrol ekranından ısıtma sistemi ve reaksiyon sıcaklığı seçilebilmektedir. Elektrik rezistanslı konvansiyonel ısıtma sistemi, aynı reaksiyon koşullarında gerçekleştirilecek mikrodalga ve konvansiyonel üretim metodlarının mukayese edilebilmesi ve mikrodalga ısıtma sisteminin arızası durumunda alternatif ısıtma sistemi olarak kullanılabilmesi için reaktöre eklenmiştir. Reaktör tankı tasarım olarak mikrodalğanın büyük hacimlerde kullanımını sınırlandırıcı özelliklerinden dolayı konvansiyonel reaktörlerden bazı farklılıklar içermektedir. Mikrodalgalar etki ettiği maddelerin dielektrik özelliklerine göre değişen, penetrasyon derinliği olarak da bilinen farklı dalma derinliklerine sahiptir. Mikrodalga teknolojisinin büyük hacimlerde etkin ve yaygın olarak kullanılamamasının temel nedeni, genellikle çok kısa uzunluk değerlerinde olan dalma derinleridir (d_d). Mikrodalga kullanımda dikkat edilmesi ve mikrodalga teknolojisinin kullanıldığı sistemlerde göz önünde bulundurulması gereken diğer bir nokta, mikrodalğanın metal malzemeler gibi yansıtıcı yüzeylere veya sivri noktalara etki ettiğinde meydana gelebilen ark oluşumlarıdır. Bu kıstaslar hesaba katılarak pilot ölçekteki biyodizel reaktörü tasarımı yapılmıştır. Tablo 1'de 2.45 GHz mikrodalga frekansında, genel olarak sıvı bitkisel yağların 25°C ve 60°C sıcaklıklardaki ortalama dielektrik özellikleri (ϵ' , dielektrik sabiti; ϵ'' , dielektrik kayıp faktörü) ve dalma derinlikleri verilmiştir. Bu değerler göz önüne alınarak reaktör, tam kapasite doldurulduğunda tank içi sıvı yüksekliği 25 cm olacak şekilde tasarlanmıştır.

Tablo 1. 2.45 GHz m.dalga frekansında bitkisel yağların ort. dielektrik özellikleri [18].

Sıcaklık	ϵ'	ϵ''	d_d (cm)
25°C	2.5	0.1	23.7
60°C	2.6	0.2	19.5

Endüstriyel mikrodalga ünitelerinde (kurutucular, fırınlar vb.) ark oluşumunun önlenmesi ve güvenli çalışma ortamının oluşturulması için cihazların iç hacimleri

genellikle koruyucu boya ile boyanmaktadır. Biyodizel üretiminde kullanılan metanol ve asit/baz katalizörlerin boyayı çözücü ve aşındırıcı etkisi vardır. Bu nedenle reaktör iç hacmi ve reaktör tank bileşenleri koruyucu boya yerine endüstride “teflon” adıyla bilinen, mikrodalgayı geçirgen politetrafloroetilen polimer malzeme ile kaplanmıştır. Kullanılacak ortamın özelliklerine ve temas ettiği yüzeye göre teflon malzemenin çeşidi, dolayısıyla da karakteristik özellikleri değişmektedir. Reaktörde tercih edilen teflon çeşidi; akışkanın hızına asgari düzeyde etki eden yüzey pürüzlülüğü olan, yüksek abrasiv ve kimyasal aşınma direncine sahip, 205°C’eye kadar yüksek sıcaklık değerlerine dayanıklı ve metallere iyi derece tutunabilen Whitfort Xylan®cf 884 marka ve modelidir. Konvansiyonel biyodizel reaktörlerde etkin bir karıştırma işleminin gerçekleştirilebilmesi için genellikle tek bir karıştırma sisteminin kullanılması yeterli görülmektedir. Ancak tasarlanan reaktörde hem hızlı ve homojen bir karışım elde etmek, hem de mikrodalganın tüm karışıma etkiyebilmesi için mekanik karıştırıcı (280 d/d) ve sirkülasyon pompasının (60 L/m) eşzamanlı olarak çalıştırıldığı bir karıştırma sistemi tercih edilmiştir. Şekil 2’de reaktör ana gövdesinin tasarımı için çizilen, reaktör bileşenlerinin gösterildiği patlatılmış teknik resim; Şekil 3’te ise teflon kaplanmış reaktör iç hacmi ve bileşenleri gösterilmiştir.



1- Reaktör kapağı

- 2- Elektrik motoru
- 3- Redüktör
- 4- Magnetron
- 5- Magnetron soğutucu fanı
- 6- Dalga kılavuzu
- 7- Emiş fanı
- 8- Manometre
- 9- Emniyet ventili
- 10- Yağ/reaktan giriş ağızı

11- Reaktör tankı

- 12- Dalgakıran
- 13- Karıştırıcı mili
- 14- Sıcaklık sensörü
 - a) Tank içi
 - b) Tank çıkış
- 15- Elektrik rezistansı
- 16- Küresel vana
 - a) Tank çıkış
 - b) Numune alma
 - c) Saflaştırma tankı gidiş
 - d) Tank giriş
- 17- Sirkülasyon pompası

18- Güç ünitesi

- 19- Kontrol ekranı
- 20- Acil durdurma tuşu

Şekil 2. Pilot ölçekli mikrodalga destekli biyodizel reaktörü tasarımı.



Şekil 3. Teflon malzeme ile kaplanan reaktör iç hacmi ve bileşenleri.

2.1. Biyodizel üretimi

2.1.1. Kullanılan yağ ve kimyasallar

TUİK'in yayınladığı, 2011-2016 yıllarını kapsayan Türkiye'nin 5 yıllık yağlık bitki üretim verilerine göre, Türkiye'de son yıllarda en çok yetiştirilen yağlı tohum bitkisi ayçiçeğdir [19]. Dolayısıyla, biyodizel üretimlerimizde bitkisel yağ olarak rafine ayçiçek yağı (RAY) ve Balıkesir yöresinde çokça tüketilen lokma adlı hamur işi yiyeceğin kızartma işleminde kullanılan atık ayçiçek yağı (AAY) kullanılmıştır. Transesterifikasyon reaksiyonlarında alkol olarak metanol, baz katalizör olarak ise KOH tercih edilmiştir. Deneylerde kullanılan yağların yağ asidi kompozisyonları ve bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 2 ve Tablo 3'te verilmiştir. Yağların ortalama molekül ağırlıkları yağ asit kompozisyonlarına göre hesaplanmıştır.

Tablo 2. Biyodizel üretiminde kullanılan yağların yağ asidi kompozisyonları.

				Yağ çeşidi	
				RAY	AAY
Yağ Asidi	Lipit Sayısı	Kimyasal Formül	Molekül Ağırlığı	Kütlesel (%)	
Mistirik	C14:0	$C_{14}H_{28}O_2$	228.37	0.09	0.07
Palmitik	C16:0	$C_{16}H_{32}O_2$	256.42	5.33	6.29
Palmitoleik	C16:1	$C_{16}H_{30}O_2$	254.41	0.12	0.10
Heptadekanoik	C17:0	$C_{17}H_{34}O_2$	270.45	0.14	0.03
Heptadesenoik	C17:1	$C_{17}H_{32}O_2$	268.44	0.09	-
Stearik	C18:0	$C_{18}H_{36}O_2$	284.48	3.46	3.91
Oleik	C18:1	$C_{18}H_{34}O_2$	282.46	37.13	28.58
Linoleik	C18:2	$C_{18}H_{32}O_2$	280.45	52.01	57.04
Linolenik	C18:3	$C_{18}H_{30}O_2$	278.43	0.43	0.05
Araşidik	C20:0	$C_{20}H_{40}O_2$	312.53	0.17	0.27
Gadoleik	C20:1	$C_{20}H_{38}O_2$	310.51	-	0.13

Tablo 2. (Devamı).

Behenik	C22:0	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	340.58	0.66	0.71
Lignoserik	C24:0	C ₂₄ H ₄₈ O ₂	368.64	0.14	0.24

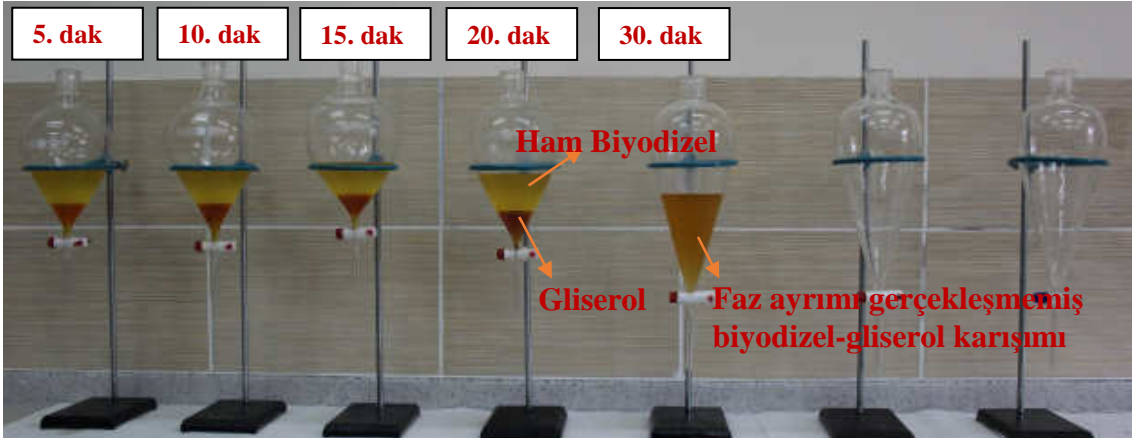
Tablo 3. Deneyleerde kullanılan yağların özellikleri.

Özellik	Birim	Özellik değeri	
		RAY	AAV
Yoğunluk (15°C)	g/cm ³	0.921	0.925
Viskozite (40°C)	mm ² /s	32.57	36.47
Asit değeri	mgKOH/g	0.26	0.69
Alt ısıtıl değeri	kJ/kg	39482	39212
Su içeriği	mg/kg	264	356
Ortalama molekül ağırlığı	g/mol	879.59	879.14

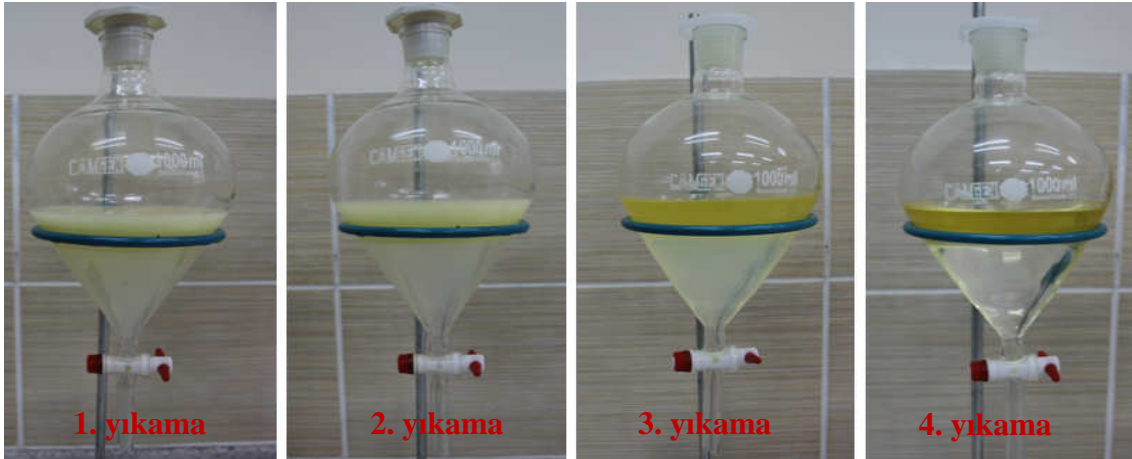
2.1.2. Üretim yöntemi

Asit değeri (<1.0 mgKOH/g) ve su içeriği (<500 mg/kg) uygun aralıklarda olan bitkisel kökenli yağlar (atık ya da kullanılmamış) için optimum transesterifikasyon parametreleri birçok çalışmada; 6:1 metanol:yağ oranı ve %1 bazik katalizör olarak önerilmektedir [20-22]. Deneyleerde kullanılan RAY ve AAV'nin asit değeri ve su içeriği sınır değerlerin altında olduğu için biyodizel üretimleri önerilen reaksiyon parametrelerinde ve metanolün kaynama noktasının biraz altındaki 60°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Tüm üretimlerde yağ miktarı 33 kg olarak alınmış, kimyasal malzemelerin miktarları yağ ağırlığına göre hesaplanmıştır. Biyodizel üretiminde öncelikle AAV filtre edilerek, içerisinde bulunan yabancı maddelerin uzaklaştırılması sağlanmıştır. RAY için filtre işlemi uygulanmamıştır. Metanol ve KOH'den meydana gelen metoksit karışımını oluşturmak için hesaplanan miktardaki KOH, metanolün içine dökülmüş ve homojen bir metoksit karışımı elde etmek için karıştırma işlemi uygulanmıştır. Reaktör içine doldurulmuş olan yağ reaksiyon sıcaklığının (60°C) biraz üzerindeki bir sıcaklığa kadar ısıtılmış ve oda sıcaklığında hazırlanan metoksit karışımı, ısıtılan yağ içine dökülmüştür. Daha sonra yağ ve metoksitten oluşan karışımın birbiri ile tamamen etkileşme girmesi ve mikrodalganın karışıma homojen şekilde etki etmesi için karıştırma işlemi başlatılmıştır. Karıştırma işlemiyle beraber reaksiyonun başladığı kabul edilmiştir. Üretilen biyodizelin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişen ester içeriği ve üretim verimi değerlerinden transesterifikasyonun tamamlanma derecesini tespit etmek ve biyodizelin temel yakıt özellikleri olan yoğunluk ve kinematik viskozitesini ölçmek için mikrodalga destekli reaksiyonların 5., 10., 15., 20., 30., 45. ve 60. dakikalarında reaktörden 300 g ağırlığında numuneler alınmıştır. Konvansiyonel ısıtmanın kullanıldığı üretimde ise reaksiyonun daha yavaş ilerleyeceği beklenildiğinden reaksiyonun 15., 30., 45. ve 60. dakikalarında numuneler alınmıştır. Literatürdeki konvansiyonel üretimlerde optimum reaksiyon süresinin 60 dakika olmasından dolayı deneyleerde reaksiyonu süresi 60 dakika (maks) ile sınırlandırılmıştır. Numuneler reaktörden alındıktan sonra soğuk su banyosunda soğutulmuş (reaksiyonun durması için) ardında da ayırma hunilerine transfer edilerek dinlendirme adımına geçilmiştir. Kısa bir dinlenme süresinin sonra biyodizel-gliserol faz ayrışması meydana gelmiş, daha yoğun olan gliserol ayırma hunisinin alt kısmına çökelmiştir. Dinlendirme sonunda çökelen gliserol fazı ortamdaki uzaklaştırılarak ham biyodizel elde edilmiştir.

Biyodizel numunelerinin dinlendirme işlemi ve oluşan fazlar Şekil 4'te gösterilmiştir. Ardından, ham biyodizelin safsızlıklarından (gliserol, tri-di-mono gliserit vb.) arındırılması için saflaştırma adımına geçilmiştir. Biyodizel ağırlığının üçte biri kadar su, 55°C sıcaklığa kadar ısıtılarak ham biyodizelin üzerine dökülmüş ve oluşan yeni karışım çalkanarak suyun safsızlıkları absorbe etmesi sağlanmıştır. Sonraki adımda suyun çökmesi için yeniden dinlendirme işlemine geçilmiş, yoğunluk farkından dolayı dibeye çöken su biyodizelden uzaklaştırılmıştır. Yıkama prosesi aynı işlem sırasıyla her numuneye 4 defa uygulanmıştır. Ham biyodizelin 1. ve 4. yıkama işlemleri Şekil 5'te gösterilmiştir. Şekilden de görüleceği üzere, ham biyodizel içerisinde yüksek miktarda bulunan safsızlıklar ilk yıkama sonunda oluşan atık su renginin beyaza yakın olmasına neden olmuştur. Son yıkama sonunda ise atık su içinde eser miktarda safsızlık olduğu için suyun rengi belirgin şekilde berraklaşmıştır. Saflaştırılan biyodizel, su ve metanol artıklarının buharlaştırılması için ETÜV fırınında 110 °C'de kurutulmuştur. Son adım olarak ise biyodizel filtrelenerek yakıt analizlerinin yapılması için stoklanmıştır.



Şekil 4. Ham biyodizel-gliserol faz ayrımı.



Şekil 5. Ham biyodizelin yıkama aşamaları.

2.1.1. Yağ ve biyodizel özelliklerinin belirlenmesi

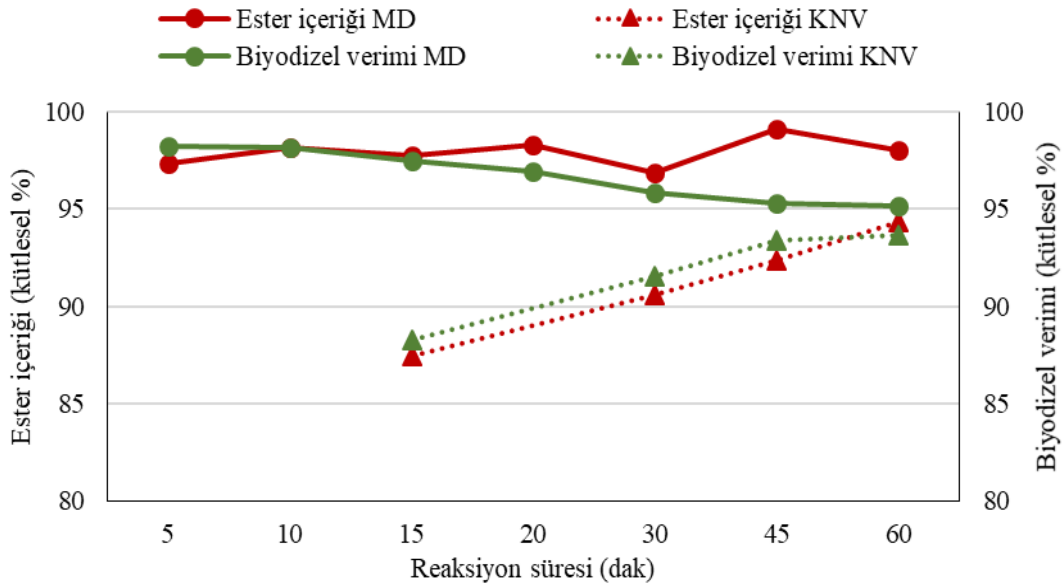
Deneylerde kullanılan yağların ve üretilen biyodizel numunelerinin yoğunlukları ISO 4787, kinematik viskoziteleri EN ISO 310, asit sayısı değerleri ise EN 14104 standartlarında belirtilen yöntemlerce Balıkesir Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü Biyoyakıt Laboratuvarında ölçülmüştür. Biyodizel verimi, elde edilen biyodizel

miktarının kullanılan yağ ağırlığına oranlanmasıyla ($m_{\text{biyodizel}}/m_{\text{yağ}}$) hesaplanmıştır. RAY'ın yağ asit kompozisyon içeriği üretici firmadan temin edilmiş, AAY'nin ise TÜBİTAK MAM Gıda Enstitüsü laboratuvarlarında ölçülmüştür. Yağların ortalama molekül ağırlıkları yağ asit kompozisyonlarına göre hesaplanmıştır. Yağların su içeriği ve biyodizel numunelerinin metil ester içerikleri, hizmet alımı yoluyla TS EN ISO/IEC 17025:2012 standardına göre akredite olan Malatya Üniv. Akaryakıt ve Petrol Araştırma Laboratuvarlarında, EN 14214'te belirtilen ilgili test metoduna göre tespit edilmiştir.

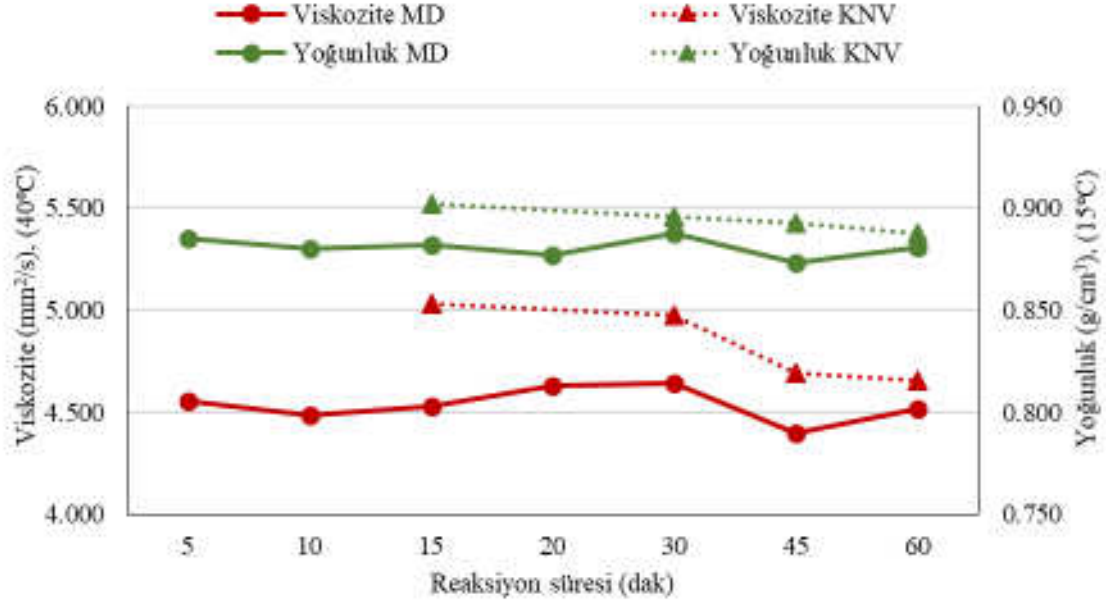
3. Sonuçlar ve değerlendirme

3.1. RAY'dan biyodizel üretimi

Mikrodalga ve konvansiyonel yöntemler ile; 6:1 molar metanol:yağ, ağırlıkça %1 KOH ve 60°C reaksiyon koşullarında gerçekleştirilen RAY'dan pilot ölçekte biyodizel üretimleri için transesterifikasyon süresine bağlı değişen biyodizel numunelerinin temel yakıt özellikleri Şekil 6, Şekil 7 ve Tablo 4'te gösterilmiştir.



Şekil 6. Reaksiyon zamanına bağlı ester içeriği ve dönüşüm veriminin değişimi.



Şekil 7. Reaksiyon zamanına bağlı viskozite ve yoğunluğun değişimi.

Tablo 4. Reaksiyon zamanına bağlı RAY biyodizel yakıt özelliklerinin değişimi.

Reaksiyon süresi	Yoğunluk (15°C) (gcm ⁻³)		Viskozite (40°C) (mm ² s ⁻¹)		Ester içeriği (kütleli %)		Biyodizel verimi (kütleli %)	
	EN 14214 standardı limitleri							
	0.860-0.90		3.5-5.0		min. 96.5		-	
	MD	KNV	MD	KNV	MD	KNV	MD	KNV
5	0.885	-	4.554	-	97.38	-	98.21	-
10	0.880	-	4.483	-	98.14	-	98.18	-
15	0.882	0.902	4.529	5.029	97.79	87.48	97.46	88.31
20	0.877	-	4.628	-	98.30	-	96.92	-
30	0.888	0.896	4.641	4.974	96.88	90.60	95.83	91.56
45	0.873	0.893	4.395	4.695	99.13	92.40	95.31	93.42
60	0.881	0.888	4.515	4.655	98.01	94.33	95.14	93.67

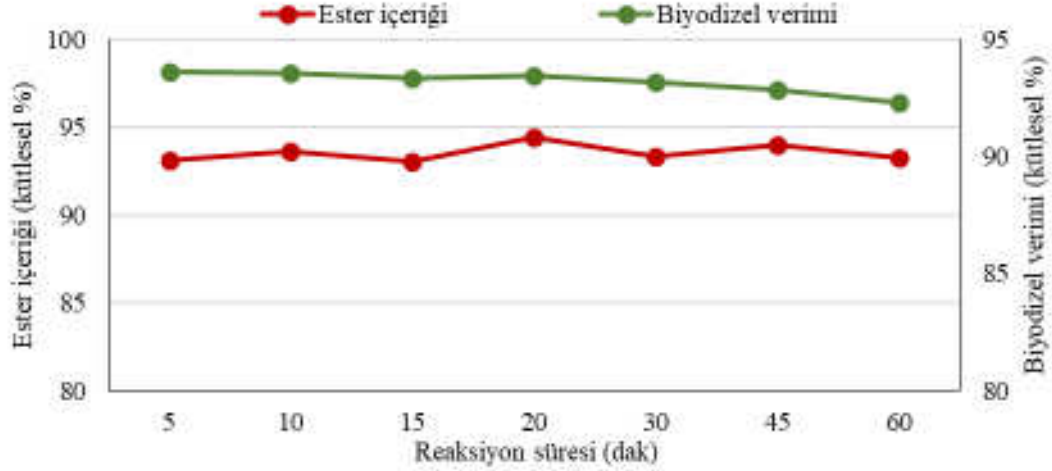
Şekil 6'daki grafik ve Tablo 4'deki veriler incelendiğinde; mikrodalga ışıma altında RAY'dan 5 dakikalık transesterifikasyon ile üretilen biyodizelin ester içeriği oranının, Avrupa Birliği Biyodizel Standartları EN 14214'te belirtilen asgari sınırın (%96.5) üzerinde olduğu ve bu değer reaksiyon süresi ile neredeyse hiç değişmediği görülmektedir. Reaksiyonun 5. dakikasında %97.38 olan ester içeriği değeri, 30. dakikada %96.88, en uzun reaksiyon süresi olan 60. dakikada ise %98.01 olarak ölçülmüştür. Bu veriler, metil ester dönüşümünün 5. dakikada pik noktasına ulaştığını ve reaksiyonun büyük ölçüde tamamlandığını göstermektedir. Reaksiyon süresine bağlı ester içeriğindeki eser miktardaki değişimlerin, yapılan ölçüm hatalarından ve saflaştırma proseslerinde (ayırma hunilerinin çalkalanması) aynı hassasiyetin uygulanamamasından kaynaklandığı söylenebilir. Birçok çalışmada, konvansiyonel metotlar ile benzer reaksiyon parametrelerinde gerçekleştirilen ayçiçeği yağı transesterifikasyonlarının çok daha uzun sürelerde tamamlandığı rapor edilmiştir.

Örneğin; Freedman ve ark. [3], 6:1 molar alkol ve bazik katalizör (KOH veya NaOH) kullanımında ayçiçek yağı ve diğer bitkisel yağların 60 °C ve üstü sıcaklıklarda 60 dakikada, 32 °C sıcaklıkta ise 240 dakikada %99 oranında metil, etil ve bütil esterlerine dönüşebildiklerini belirtmişlerdir. Konvansiyonel metot ile üretimin gerçekleştirildiği bir başka çalışmada, 60 dakikalık bazik transesterifikasyon ile %96.6 ester içeriğine sahip ayçiçek metil ester elde edilmiştir [23]. Bir diğer çalışmada ise Alptekin ve ark. [24], 6:1 molar metanol ve ağırlıkça %1 KOH kullanarak ayçiçek yağından %97.1 ester içeriğine sahip biyodizeli 240 dakikalık transesterifikasyon ile üretmişlerdir. Diğer taraftan mikrodalga altında üretilen numunelerin biyodizel verimleri incelendiğinde; bu değerlerin reaksiyonun ilk dakikalarında daha yüksek, ilerleyen reaksiyon zamanlarında ise kısmi bir düşüş eğiliminde olduğu görülmektedir. 5. (%98.21) ve 60. dakika (%95.14) arasında yaklaşık %3'lük bir fark oluşmuştur. Benzer sonuçların elde edildiği çalışmalarda, bu durumun transesterifikasyon tamamlandıktan sonra devam ettirilen reaksiyonlarda meydana gelen hidroliz reaksiyonu ile esterlerin serbest yağ asitlerine (SYA) ve sabuna dönüşmesinden, ayrıca artan reaksiyon süresi ve sıcaklığı ile gliserol çözünürlüğünün artmasından kaynaklandığı belirtilmektedir [25, 26]. 5. dakika sonunda hesaplanan verim değeri, benzer reaksiyon koşullarında konvansiyonel metotlar ile gerçekleştirilmiş çalışmalarda elde edilen verim değerinin birçoğundan daha yüksek bulunmuştur. Ayçiçek yağından bazik transesterifikasyon ile biyodizel üretimlerinde; Dias ve ark. [27] 60 dakikada yaklaşık %97, Tomasevic ve Marinkovic [28] 30 dakikada > 90%, Rashid ve ark. ise [29] 60 dakikada %97.1'lik biyodizel verimi elde edebilmişlerdir. Şekil 7 ve Tablo 4'teki yoğunluk ve viskozite (kinematik) değerleri incelendiğinde, 5 dakikalık reaksiyon sonunda üretilen biyodizel numunesinin EN 14214 biyodizel standartlarına uyumlu yoğunluk ve kinematik viskozite değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Reaksiyon 5 dakika sonunda tamamlandığı için daha sonra alınan numunelerin yoğunluk ve viskozite değerlerinde bir değişme yaşanmamıştır. Tüm bu verilere göre; mikrodalga ışına altında, 6:1 molar oranda metanol ve %1 KOH kullanımıyla gerçekleştirilen 60°C'deki pilot ölçekli RAY transesterifikasyonunun 5 dakika sonunda tamamlandığı ve konvansiyonel metotlara göre çok hızlı sayılabilecek bu sürede içinde EN 14214 standartlarında biyodizel üretilebileceği görülmüştür.

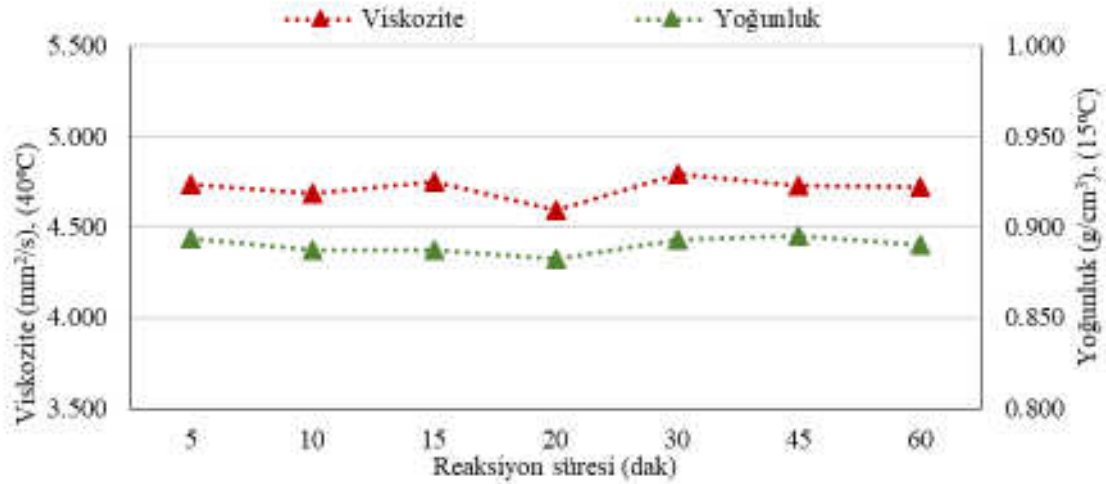
Konvansiyonel metotlar ile aynı reaksiyon koşullarında gerçekleştirilen deney sonuçları incelendiğinde, ester içeriği ve biyodizel verim değerlerinin reaksiyon süre ile paralel olarak arttığı anlaşılmaktadır. Reaksiyonun 15. dakikasında %87.48 olan ester içeriği, 60. dakika sonunda %94.33'e kadar artış göstermiş ancak bu değer EN 14214 standardı dışında kalmıştır. Kademeli olarak artan ester içeriğinin %96.5 bandına ulaşması için reaksiyonun daha uzun sürdürülmesi gerektiği görülmüştür. Biyodizel verimi de ester içeriğine benzer olarak reaksiyon süresiyle artış eğilimi göstermiş; 15. dakikada %88.31 olarak hesaplanan bu değer, 60. dakika sonunda %93.67 olarak bulunmuştur. Yapılan ölçümlerde, biyodizel numunelerinin yoğunluk ve kinematik viskozite değerleri 15 dakikalık üretim için standart dışında bulunmuştur. 30 dakikada üretilen numunenin viskozite değeri 5 mm²/s'lik standart değerinin hemen altında 4.974 mm²/s olarak, yoğunluk değeri ise 0.896 g/cm³ olarak ölçülmüştür. Artan süre ile biyodizel numunelerindeki ester içeriği oranının dolayısıyla saflık derecelerinin artması yoğunluk ve özellikle viskozite değerlerinde iyileşmeye neden olmuştur. Reaksiyonun 60. dakikası için bu değerler kinematik viskozite için 4.655 mm²/s, yoğunluk için ise 0.888 g/cm³'e kadar düşmüştür.

3.1. AAY'den biyodizel üretimi

Mikrodalga ışınım altında; 6:1 molar metanol:yağ, ağırlıkça %1 KOH ve 60°C reaksiyon koşullarında gerçekleştirilen AAY'den pilot ölçekte biyodizel üretimi için transesterifikasyon süresine bağlı değişen biyodizel numunelerinin temel yakıt özellikleri Şekil 8, Şekil 9 ve Tablo 5'te gösterilmiştir.



Şekil 8. Reaksiyon zamanına bağlı ester içeriği ve dönüşüm veriminin değişimi.



Şekil 9. Reaksiyon zamanına bağlı kinematik viskozite ve yoğunluğun değişimi.

Tablo 5. Reaksiyon zamanına bağlı AAY biyodizel yakıt özelliklerinin değişimi.

Reaksiyon süresi	Yoğunluk (15°C) (gcm ⁻³)	Viskozite (40°C) (mm ² s ⁻¹)	Ester içeriği (kütlesel %)	Biyodizel verimi (kütlesel %)
	EN 14214 standardı limitleri			
	0.860-0.90	3.5-5.0	min. 96.5	-
5	0.894	4.732	93.11	93.61
10	0.887	4.685	93.64	93.55
15	0.887	4.746	93.02	93.34
20	0.882	4.592	94.41	93.45

Tablo 5. (Devamı).

30	0.893	4.793	93.35	93.15
45	0.895	4.731	93.98	92.87
60	0.890	4.719	93.27	92.31

Şekil 8 ve Tablo 5'teki verilere göre; tüm numune ester içeriklerinin %93.02 ila %94.41 aralığındaki sabit sayılabilecek değerlerde seyrettiği ve reaksiyon süresiyle bağlantılı bir değişimin meydana gelmediği görülmektedir. Biyodizel verim değerlerinin reaksiyon zamanına bağlı değişimi de ester içeriklerine çok benzer bir karakteristik göstermektedir. Yapılan hesaplamalarda en düşük biyodizel verimi %92.31, en yüksek biyodizel verimi ise %93.45 olarak bulunmuştur. Bu değerlerden reaksiyonun 5 dakikada denge konumuna geldiği ve ürün yönünde daha fazla ilerleyemediği anlaşılmaktadır. Transesterifikasyon reaksiyonlarında istenen dönüşüm (>%95) ve EN 14214 standartlarında şart koşulan %96.5 ester içerik değerlerine ulaşamamasının nedeni, AAY'nin kullanılmamış yağlara göre yağ kalitesinin düşük olması olarak yorumlanabilir. Atık yağların kullanılmamış yağlara göre daha yüksek olan serbest yağ asidi (SYA) ve sabunlaşma değeri, reaksiyonda ester içeriği ve dönüşüm verimini azaltan faktörler olarak bilinmektedir. Atık yağ içindeki SYA reaksiyon karışımında bulunan baz katalizörü harcar ve sabun oluşumuna neden olur. Sabun oluşumuyla azalan katalizör miktarı reaksiyonun katalitik verimi düşürür [30]. Karışım içindeki sabun ise ester ürünlerini azaltır ayrıca esterin gliserolün ve suyun ayrıştırılmasını da zorlaştırır [31]. AAY metil esterlerinin yoğunluk ve kinematik viskoziteleri, RAY metil esterlerine göre daha büyük değerlerde ölçülse de, tüm numunelerin bu özelliklerinin EN 14214 standartlarında uygun olduğu tespit edilmiştir. Aynı reaksiyon koşullarında mikrodalga ışıma altında üretilen AAY biyodizel numunelerinin ortalama yoğunluk ve kinematik viskozite değerleri sırasıyla 4.714 mm²/s ve 0.890 g/cm³; RAY biyodizel numunelerinin ise 4.535 mm²/s ve 0.881 g/cm³'tür. AAY'den üretilen biyodizelin yakıt özellikleri ve reaksiyon veriminin RAY gibi olmasa da bu değerlerin; literatürde bulunan, konvansiyonel metotlar ile küçük ölçekte atık yağlar ya da pilot ölçekte atık veya kullanılmamış yağlar kullanılarak gerçekleştirilen transesterifikasyonlardan elde edilen ester içeriği ve biyodizel verim değerlerine çok yakın veya daha yüksek olduğu görülmüştür. Örneğin, Atapour ve ark. [32] gerçekleştirdikleri biyodizel üretimlerinde, optimum bazik transesterifikasyon parametrelerinde atık kızartma yağından 45 dakika sonunda %92.05 biyodizel verimi elde edebilmişlerdir. Sabudak ve ark [33], 50 L hacimli bir biyodizel reaktörü kullanarak, ön iyileştirme işlemi uyguladıkları atık kızartma yağından bazik transesterifikasyon ile 60 dakika sonunda sulu yıkama saflaştırma işlemi ile birlikte %95.6 ester içeriğine sahip biyodizel üretmiştir. Yapılan bir başka pilot ölçekli (241 L reaktör hacmi) çalışmada ise kullanılmamış nötr pamuk yağından 120 dakikalık bazik transesterifikasyon ile ancak %86.12 ester içeriğine sahip biyodizel üretilmiştir [34]. Sonuç olarak mikrodalga altında AAY transesterifikasyonunda konvansiyonel metotlara kıyasla çok daha kısa sürede benzer sonuçlar elde edilse de, EN 14214 standartlarına uygun biyodizel üretimi gerçekleştirilememiştir. Bunun sağlanması için mevcut katalizör miktarının (%1.0) artırılması, farklı katalizör çeşitlerinin kullanılması ya da yağa ön iyileştirme uygulanması gibi yöntemler denenmesi gerektiği düşünülmüştür.

4. Sonuçlar

Mikroalgalar ısıtma sistemi pilot ölçekli bir biyodizel reaktörüne adapte edilmiştir. Tasarlanan reaktörde; mikroalgalar ışına altında, rafine ayçiçek yağından 5 dakikalık transesterifikasyon ile temel yakıt özellikleri EN 14214 standartlarına uygun biyodizel üretilmiştir. Aynı reaktörde, aynı reaksiyon koşulları kullanılarak gerçekleştirilen konvansiyonel üretimde ise 60 dakikalık reaksiyon sonunda dahi mikroalgalar ısıtma ile elde edilen 5 dakikalık üretim çıktıklarına ulaşamamıştır. Mikroalgalar ısıtma sistemi kullanılarak atık ayçiçek yağı ile gerçekleştirilen üretimlerde, konvansiyonel metotlara göre daha iyi sonuçlar alınsa da, EN 14214 standartlarına uygun metil esterlerin üretilmesi için reaksiyon parametrelerinin optimize edilmesi gerektiği görülmüştür. Sonuç olarak bu çalışma ile birçok laboratuvar ölçekli biyodizel üretim çalışması tarafından aktarılan mikroalgalar kullanım avantajlarının, ticari olarak kullanılabilen bir sistemde de elde edilebileceği gösterilmiştir.

Kaynaklar

- [1] Karabaş, H., Ayçiçek yağı metil esterinin donma ve parlama noktaları üzerine etkili olan parametrelerin belirlenmesi, **Toprak Su Dergisi**, 2(1), (2013).
- [2] Fernando, S., Hall, C., Jha, S., NO_x reduction from biodiesel fuels, **Energy & Fuels**, 20(1), 376-382, (2006).
- [3] Freedman, B., Pryde, E., Mounts, T., Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils, **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 61(10), 1638-1643, (1984).
- [4] Özsezen, A.N. ve Çanakçı, M., Biyodizel ve karışımlarının kullanıldığı bir dizel motorda performans ve emisyon analizi, **Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi**, 15(2), 173-180, (2009).
- [5] Knothe, G., **Current perspectives on biodiesel**, Palmas (Colombia), (2003).
- [6] Şanlı, H. ve M. Çanakçı, Dizel motorlar için yükselen bir alternatif yakıt: biyodizel, http://www.emo.org.tr/ekler/48a38cd25abeab0_ek.pdf, (14.01.2018).
- [7] Meher, L., Sagar, D.V., Naik, S., Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 10(3), 248-268, (2006).
- [8] Kanişkar, A., Balasubramanian, S., Lima, M., Boldor, D., A critical comparison of methyl and ethyl esters production from soybean and rice bran oil in the presence of microwaves, **Bioresource technology**, 102(17), 7896-7902, (2011).
- [9] Nomanbhay, S. ve Ong, M.Y., A review of microwave-assisted reactions for biodiesel production, **Bioengineering**, 4(2), 57, (2017).
- [10] Motasemi, F. ve Ani, F.N., A review on microwave-assisted production of biodiesel, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 16(7), 4719-4733, (2012).
- [11] Kuşlu, S. ve Bayramoğlu, M., Mikroalgalar ile materyaller arasındaki termal olan ve olmayan etkileşimlerin incelenmesi ve mikroalgalar kimyası, **Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi**, 8(3), 395-405, (2002).
- [12] Jermolovicus, L.A., et al., Microwave fast-tracking biodiesel production, **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, 122, 380-388, (2017).

- [13] Hernando, J., Leton, P., Matia, M.P., Novella, J., Alvarez-Builla, J., Biodiesel and FAME synthesis assisted by microwaves: homogeneous batch and flow processes, **Fuel**, 86(10), 1641-1644, (2007).
- [14] Azcan, N. ve Danisman, A., Alkali catalyzed transesterification of cottonseed oil by microwave irradiation, **Fuel**, 86(17), 2639-2644, (2007).
- [15] Encinar, J., Gonzalez, J., Martínez, G., Sánchez, N., Pardo, A., Soybean oil transesterification by the use of a microwave flow system, **Fuel**, 95, 386-393, (2012).
- [16] Suryanto, A., Suprpto, S., Mahfud, M., The production of biofuels from coconut oil using microwave, **Modern Applied Science**, 9(7), 93, (2015).
- [17] Dubé, M., Tremblay, A., Liu, J., Biodiesel production using a membrane reactor, **Bioresource technology**, 98(3), 639-647, (2007).
- [18] Robinson, R.K., **Encyclopedia of Food Microbiology**. Academic press. (2014).
- [19] Bitkisel Üretim İstatistikleri, (2017).
<https://biruni.tuik.gov.tr/bitkiselapp/bitkisel.zul>, (26 Nisan 2017),
- [20] Shahbazi, M.R., Khoshandam, B., Nasiri, M., Ghazvini, M., Biodiesel production via alkali-catalyzed transesterification of Malaysian RBD palm oil—characterization, kinetics model, **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, 43(4), 504-510, (2012).
- [21] Pullen, J. ve Saeed, K., Investigation of the factors affecting the progress of base-catalyzed transesterification of rapeseed oil to biodiesel FAME, **Fuel Processing Technology**, 130, 127-135, (2015).
- [22] Wang, Y., Ou, S., Liu, P., Xue, F., Tang, S., Comparison of two different processes to synthesize biodiesel by waste cooking oil, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 252(1), 107-112, (2006).
- [23] Karabaş, H., Ayçiçek yağı biyodizelinin ester dönüşüm oranı üzerine etkili olan parametrelerin optimizasyonu, **Adnan Menderes Üniv. Ziraat Fakültesi Dergisi**, 10(1), 1-5, (2013).
- [24] Alptekin, E. ve Canakci, M., Characterization of the key fuel properties of methyl ester–diesel fuel blends, **Fuel**, 88(1), 75-80, (2009).
- [25] Chen, K.-S., Lin, Y.-C., Hsu, K.-H., Wang, H.-K., Improving biodiesel yields from waste cooking oil by using sodium methoxide and a microwave heating system, **Energy**, 38(1), 151-156, (2012).
- [26] Leung, D. ve Guo, Y., Transesterification of neat and used frying oil: optimization for biodiesel production, **Fuel Processing Technology**, 87(10), 883-890, (2006).
- [27] Dias, J.M., Alvim-Ferraz, M.C., Almeida, M.F., Comparison of the performance of different homogeneous alkali catalysts during transesterification of waste and virgin oils and evaluation of biodiesel quality, **Fuel**, 87(17), 3572-3578, (2008).
- [28] Tomasevic, A. ve Siler-Marinkovic, S., Methanolysis of used frying oil, **Fuel Processing Technology**, 81(1), 1-6, (2003).
- [29] Rashid, U., Anwar, F., Moser, B.R., Ashraf, S., Production of sunflower oil methyl esters by optimized alkali-catalyzed methanolysis, **Biomass and bioenergy**, 32(12), 1202-1205, (2008).
- [30] Özsezen, A., Atık palmiye yağından üretilen biyodizelin motor performans ve emisyon karakterleri üzerine etkisinin incelenmesi. Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, (2007).
- [31] Canakci, M. ve Özsezen, A.N., Evaluating waste cooking oils as alternative diesel fuel, **Gazi University Journal of Science**, 18(1), 81-91, (2005).

- [32] Atapour, M., Kariminia, H.-R., Moslehabadi, P.M., Optimization of biodiesel production by alkali-catalyzed transesterification of used frying oil, **Process Safety and Environmental Protection**, 92(2), 179-185, (2014).
- [33] Sabudak, T. ve Yildiz, M., Biodiesel production from waste frying oils and its quality control, **Waste Management**, 30(5), 799-803, (2010).
- [34] Demir, B., Küçük ölçekli bir biyodizel sisteminin oluşturulması, elde edilen pamuk yağı metil esterinin motor performans testleri, enerjetik ve ekserjetik değerlendirilmesi, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Güneş Enerjisi Anabilim Dalı, (2009).