

DERLEME/REVIEW

BİTKİSEL YAĞLARDAN BİYODİZEL ÜRETİMİ VE KATALİZÖRLERİ

Ayten SAĞIROĞLU¹

ÖZ

Biyodizel (Yağ asiti metil-etil esterleri) bitkisel ve hayvansal yağların alkollerle katalizör varlığında transesterifikasyon reaksiyonu ile üretilir. Biyodizelin, doğal yolla bozunabilirliği, yenilenebilirliği, toksik egzoz atıklarının olmaması, ekonomik oluşu ve normal dizel motorlarda değişiklik gerektirmeden kullanılabilmesi gibi avantajları bulunmaktadır.

1970 lerden beri dizel motorları için alternatif bir yakıt olarak bitkisel yağların motorin ile karışımları veya yağ asiti metil esterlerinin kullanımına ilgi gittikçe artmaktadır. Politik, ekonomik ve çevresel kaygılar da, bu ilgiyi motive etmektedir. Bu amaçla bitkisel yağlardan faydalanmanın iki potansiyel metodu vardır. Birisi bitkisel yağları, küçük moleküllü alkollerin varlığında (metanol, etanol) ısı ile parçalayıp esterleştirme metodu veya transesterifikasyon ile esterlerine dönüştürme metodudur. Bunlardan parçalama metodu karışık ürün kompozisyonu verirken transesterifikasyon daha homojen bir ürün kompozisyonu oluşturur; bundan dolayı transesterifikasyon bitkisel yağların kimyasal dönüşümü için tercih edilen metottur. Az kullanılan bir metot da rafine edilen yağı motorin ile karıştırarak bir biyoyakıt şeklinde faydalanmaktadır.

Günümüzde biyodizel, üretiminde katalizör olarak inorganik asitler, bazlar kullanılmaktadır. Alkali ve asit katalizörlü proseslerin dezavantajlarından en önemlisi reaksiyondan sonra gliserin fazı ile homojen durumdaki katalizör fazının ayrılma zorluğu, bu yüzden önemli yan ürün gliserinin ve katalizörün geri kazanılamamasıdır. Sıcaklığın yüksekliği ile istenmeyen yükseltgenme ürünlerin oluşumu, kuvvetli alkali veya asidik ortamın korozyon etkisi de diğer dezavantajları olarak sayılabilir.

Son yıllarda inorganik katalizörlerin yerine, yağların alkolizlerinde katalizör olarak lipazların kullanımı yaygın olarak araştırılmaktadır. Enzimlerin organik ortamda spesifisiteleri, çözünürlükleri ve kararlılığı, bu katalizörlerin kolayca geri kazanılmasını ve tekrar kullanılmasını sağlamaktadır. Bunun yanında ılımlı reaksiyon koşulları, pahalı olmayan alet ve ekipman gerektirmesi, gliserinin ortamdan kolayca saf olarak alınması, ürün saflığı bakımlarından enzim katalizörleri biyodizel üretiminde daha avantajlı görülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Biyodizel, Bitkisel yağlar, Katalitik transesterifikasyon, Alkoliz, Lipaz

BIODIESEL PRODUCTION FROM VEGETABLE OILS AND CATALYSTS
ABSTRACT

Biodiesel (fatty acid methyl-ethyl esters) is produced by a transesterification reaction of vegetable oils and animal fats with alcohols. The main advantages of biodiesel are its biodegradability, renewable, improved nontoxic exhaust emissions and unnecessary alteration of normally diesel engines

Since the 1970s there has been gradually renewed interest in the use of mixtures vegetable oil with diesel oil and fatty acid methyl esters as fuels for diesel engines. This interest is politically economically and environmentally motivated. There are two potential methods for utilizing vegetable oils as fuels for diesel engines. One is to convert the vegetable oil into a product with properties similar to that of diesel fuel by chemically altering its structure by either esterifying cracking or transesterifying the oil with low molecular weight alcohols (as methanol, ethanol). Cracking the oil produces a variable mixture of compounds whereas transesterification produces a more uniform product; hence transesterification is the preferred method for chemical alteration of vegetable oils. The other method is to utilize the refining oil and blend it with diesel fuel to form as a biofuel blend.

Today, the biodiesel is produced by catalysis of inorganic acids, alkali with vegetable oil and alcohols. The most an important of disadvantages of both alkali and acid catalyzed procedures is that the catalysts and glycerol in same homogenous phase layer and after the reaction these are difficulty to separate and cannot be reused. The other as disadvantages to be respected formation of unwanted secondary products with higher temperature and corrosion effective of strong alkali or acidic of reaction medium

In recent years the use of lipases as catalysis for alcoholysis of oils has been widely investigated. The solubility, and therefore the higher stability, of enzymes in organic media should enable an easy recovery and reuse of these catalysts. However, the enzyme catalysts for biodiesel production have been advantageous seen from a number point of view; moderate reaction conditions, requires non expensive equipment, the pure glycerol is easy extract from reaction medium, enzyme specificity, and a more pure product, is obtained.

Key Words: Biodiesel, Vegetable oils, Catalytic transesterification, Alcoholysis, Lipase

¹ Trakya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü 22030-Edirne
Tel: (284) 2359739, Fax:(284) 3127053, E-posta: aytena@hotmail.com
Geliş: 05 Kasım 2003; Düzeltme: 11 Şubat 2004; Kabul: 05 Mayıs 2004

1.GİRİŞ

Bitkisel ve hayvansal kaynaklı yağlardan elde edilen ve "çevre dostu doğal yakıt" şeklinde tanımlanan biyodizel son beş yıldır Avusturya, Çek Cumhuriyeti, Fransa gibi bazı Avrupa ülkelerinde, Amerika Birleşik Devletleri, Kanada'da ve Japonya'da tarım araçlarında, okul ve deniz taşıtlarında endüstriyel olarak kullanılmaktadır (Körbits vd., 1998, Iso vd., 2001). Gelecekte biyodizel yakıtını, kullanan ülkelerin sayısının ve araç çeşitliliğinin artacağı şüphesizdir. Buna bağlı olarak, biyodizel yakıtını kullanan ülkelerin petrol giderleri, buna ilişkin dışa bağımlılıkları ve motorinden gelen toksik etkili çevre kirliliği azalacaktır.

Motorin olarak adlandırılan petrol kaynaklı dizel yakıtı, yeraltı petrol stoklarının azalması, olarak petrol bölgelerindeki yönetim istikrarsızlıkları, buna bağlı çıkabilen savaşların mağduru olan, hayatını kaybeden binlerce insanın acısı, artan petrol maliyetleri ve petrolün çevreye verdiği zararlar dikkate alındığında, biyodizel üretime eğilimin giderek artması şaşırtıcı değildir (McDonnell vd., 1999). Bilhassa günümüzde politik olarak da yağlı tohum ve biyodizel üretimi çeşitli şekillerde teşvik edilmektedir.

Biyodizel üretiminde kullanılan yağlar, bölgede üretilen yağlı tohum cinsi, miktarı ve yağ potansiyeline bağlı olarak değişmektedir. Bununla birlikte genelde ihtiyaç fazlası yemeklik yağlar, yemeklik olarak tercih edilmeyen hint yağı, kolza yağı gibi yağlar ve atık yağlar da biyodizel üretiminde değerlendirilerek, ekonomiye kazandırılmaktadır (Linko vd., 1994).

Trigliserid gibi bir esterin yapısındaki gliserinin, kısa karbon zincirli bir mono alkol ile yer değiştirmesiyle yeni bir ester sentezlenmesi şeklinde yürüyen transesterifikasyon reaksiyonları, alkoliz reaksiyonu olarak da isimlendirilir. Günümüzde biyodizel üretimi; daha çok inorganik katalizörler kullanarak alkoliz reaksiyonu yapılmaktadır. Bunun nedenleri, inorganik katalizörlerin temin edilmesindeki kolaylık ve bu katalizörlerin daha iyi tanınması yanında, endüstriyel ölçekçe kullanmak için gereken saf enzim veya immobilize enzim kolay ve ekonomik temin edilememesi sayılabilir (De vd., 1999).

Bununla birlikte biyodizelin elde edildiği trigliserid yapılı yağlar lipaz enzimlerinin doğal substratları olduğundan ve ekonomik reaksiyon koşullarından dolayı katalizör olarak lipaz enzimlerinin kullanımını daha da cazip hale getirmektedir. Bunun için çeşitli kaynaklardan elde edilen lipazlar ile bunların dayanıklı hale getirilmiş modifiye şekilleri, bitkisel yağ çeşitlerinin biyodizel üretimindeki perfor-

mansları ve reaksiyon koşullarına ait optimizasyonlar üzerine araştırmalar yoğun bir şekilde sürdürülmektedir (Basri vd., 1997).

Bu çalışmada; biyodizel üretimi konusunda şu ana kadar yapılan araştırmalar toparlanmış, inorganik katalizörler ve lipaz enzimleri ile biyodizel üretim araştırmaları ve uygulamaları gözden geçirilmiş, katalizör cinsine bağlı olarak; biyodizel üretim maliyeti, ürün saflığı ve yakıt özelliklerinin karşılaştırılması yapılmıştır.

2. BİYODİZEL ÜRETİMİ

2.1. Kullanılan Bitkisel Yağlar ve Özellikleri

Biyodizel elde edilmesinde, çeşitli ülkelerde üretilen bitkisel sıvı yağların cinsine ve miktarına bağlı olarak kolza yağı (rapseed oil), ayçiçeği yağı (sunflower oil), zeytin yağı (olive oil), hurma yağı (palm oil), soya fasulyesi yağı (soybean oil), yarfıstığı yağı (peanut oil), hindistan cevizi yağı (coconut oil) ve atık yağlar gibi yağ çeşitleri kullanılmaktadır

Avrupa ülkelerinde (Avusturya, İngiltere ve Çek Cumhuriyeti) ve Kuzey Amerika'da sırasıyla en çok soya fasulyesi, kolza, ayçiçeği yağları, Malezya'da hurma yağı, Japonya'da atık yemeklik yağlar kullanılmaktadır. Yurdumuzda halen deneme amaçlı olarak Trakya'da ayçiçeği yağı, Güney Marmara bölgesinde ayçiçeği yağıyla birlikte zeytin yağı bu amaçla kullanılmaktadır. 2002 yılından itibaren, yurdumuzun GAP bölgesinde yemeklik yağ üretimini arttırmak ve biyodizel üretmek amacıyla, kuru tohumunda % 93 yağ bulunduran kolza bitkisinin ekimine, devlet desteği verilmiştir. Kolzadan başka desteklenen yağ bitkileri zeytinyağı için zeytin ve soya yağı için soya fasulyesidir (Yücesu vd., 2001)

Genel olarak bitkisel sıvı yağlar ilk elde edildiklerinde ham yağın toplam bileşiminin % 5 ini mono ve digliseridler, serbest yağ asitleri, zamlar, fosfatidler, steroller, yağda çözünen vitaminler, aldehitler ve ketonlar oluşturur. Kalan % 95 lik kısmını ise trigliseridler meydana getirir. Bu % 5 lik kısım biyodizel üretimi için istenmeyen kısımdır. Yağların hazırlanması bölümünde verilen işlemlerle bu yüzde beşlik kısımın kurtulma amaçlarıdır. Böylece yağın trigliserid kapsamı % 99.9 kadar çıkarılmış olur.

Yağların trigliserid kapsamı içinde bulunan serbest yağ asitleri ve trigliserid bileşimi, yağın elde edildiği kaynağa bağlı olarak bir miktar farklılık gösterir (Nas vd., 1998). Biyodizel üretiminde ve yemeklik olarak kullanılan başlıca yağların içinde yer alan yağ asidi bileşimleri aşağıda Tablo 2.1 de gösterilmiştir.

Tablo 2.1 Başlıca yağların trigliserid bileşimleri

Yağlar	Doymuş yağ asitleri				Doymamış yağ asitleri			Özel yağ asitleri
	Miristik	Palmitik	Stearik	Palmit oleik	Oleik	Linoleik	Linolenik	
Kolza yağı	0.8	0.9	0.9	-	17-34	14-18	9-11	erusak asit 24-40
Ayçiçeği yağı	-	3-6	1-3	-	314-43	44-75	<0.5	araşidik 0.1 lignoserik 0.4
Soya fasulyesi yağı	12-2.5	7-11	2-6	1	15-53	43-56	5-11	doymuş C ₂₀₋₂₄ 2.4
Fıstık yağı	0.5	6-9	3-6	1.7	53-71	13-27	<1.5	araşidik 2,4 behenik 9.1 lignoserik asid 1.1
Pamuk yağı	1.4	23.4	1.1	2	22.9	47.8	<0.5	araşidik 1.3 tetradekenoik 0.1
Zeytin yağı	0.1-2	7-16	1-3	1.6	65-85	4-15	<1.5	araşidik asid 0.1-0.3
Hurma yağı	0.5-6	32-45	2-7	1.8	38-52	5-11	0.4	-
Mısırzü yağı	iz	8-12	2-5	-	38-52	445-11	<0.5	araşidik 0.3, lignoserik 0.3

2.2. Yağların Biyodizel Üretimine Hazırlanması

Bunun için iki yol vardır. İhtiyaç fazlası sıvı yemeklik yağların değerlendirilmesi amacıyla biyodizel üretiminde kullanılması durumundaki hazırlık işlemleri ile yemeklik yağ olarak tercih edilmeyen sıvı yağlardan biyodizel üretilmesinde uygulanan hazırlık işlemleri farklıdır.

a) İhtiyaç fazlası yemeklik yağ kullanılırsa hazırlık aşaması kolaydır. Çünkü, sıvı yemeklik yağ, renk, koku giderme ve vakslardan arındırma gibi bir dizi işleminden geçirilmiştir. Yaklaşık % 98 trigliserid içerir, doğrudan doğruya seçilen katalizör varlığında metanoliz veya etanoliz ile yağ asidi metil esterlerine (biyodizel) dönüştürülür.

b) Kolza yağı, hint yağı gibi temelde sanayide kullanılan yağlar biyodizel üretiminde kullanılacak ise iki farklı işleme tabi tutulurlar.

Birincisi; süzme, zamb ve asit giderme, nötrleştirme, renk açma, koku giderme, katı trigliserid ve mumsu yapıları uzaklaştırma aşamalarını kapsayan bu işlemler aynı zamanda yemeklik yağlara da uygulanan saflaştırma işlemleridir.

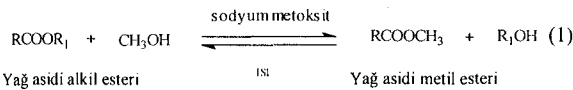
İkincisi; sanayide veya biyodizel üretiminde kullanılacak bitkisel yağlar için yukarıda bahsedilen işlemlerin hepsine gerek yoktur. Bunun için elde edile ham yağ, su veya asitli suyla yıkanır. Sulu faz burada çözünebilen trigliseridharici polar yapılı maddeler geçer. Fazlar ayrıldıktan sonra yağlı faz yeniden süzülür ve bu fraksiyon biyodizel reaktif olarak kullanılır. (Nas vd.,1998).

Atık yağlar biyodizel üretiminde değerlendirilecek ise önce filtrasyon işleminden geçirilir, sonra su ve seyreltik asit çözelti ile yıkama işlemleri yapılır ve böylece mevcut olabilen safsızlıklardan temizlenir, kullanılır.

2.3.1. İnorganik Katalizörler

2.3.1.1. Baz Katalizörler

Sodyum, potasyum gibi alkali metaller, susuz soğuk metanol veya etanol içinde çözündürülerek elde edilen alkolatları halinde kullanılır. O-açıl lipidler ve trigliseridler, metal metoksit halindeki alkali katalizörler varlığında susuz ortamda fazla metanol veya seçilen bir organik çözücü içinde yağları, yağ asidi metil esterlerine dönüştürür. Eğer ortamda su olursa bu durumda yağların hidrolizi ile yağ asidleri serbest hale geçer ve bu şartlarda esterleşme yapılamaz. Ortamdaki metanol fazlası, reaktif olarak işlevi yanında çözücü işlevi de görmektedir. Bu katalizörlerle yağların alkolizide aşağıda basitleştirilmiş (1) reaksiyonu gereğince oldukça kısa zamanda ve yeterli ürün verimi ile sonuçlanır (Mittelbach vd 1990).



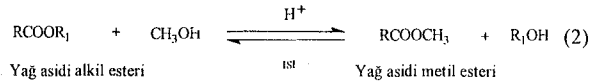
Reaksiyon tamamlandıktan sonra reaksiyon ortamında aynı fazda bulunan gliserin ve katalizör bu ortamdan geri kazanılmamakta, bu yüzden hiç ayırmaya uğraşmadan olduğu gibi fosfat asidi ile tuz haline getirilip fosfatlı ve potasyumlu gübre olarak değerlendirilmektedir. Dolayısıyla baz katalizörü tekrar kullanmak olasılığı yoktur. Önemli endüstriyel ürün olan gliserinde aynı ortamda kalır ve değerlendirilemez. Kuvvetli bazik ortam olduğu için çok dikkatli olunması ve ekipmanın bazik korozyona dayanıklı olması gerekir.

Bu yolla sürekli alkoliz ve esterifikasyon sırasında oldukça yüksek sıcaklık da, toplam ürün maliyeti ve muhtemel istenmeyen yükseltgenme ürünleri bakımından dezavantajdır.

Şu anda Avrupa ülkeleri, Amerika Birleşik Devletleri ve Türkiye'de baz katalizli yöntem kullanılarak biyodizel üretilmektedir.

2.3.1.2. Asit Katalizörler

Kullanılan başlıca asit katalizörler H_2SO_4 ve HCl dir. Bu yolla serbest yağ asitleri ve O-açıl lipidler ve trigliseridler aşağıdaki reaksiyonlarda görüldüğü gibi esterlerine dönüştürülebilir. Susuz metanol içindeki asit katalizörü seçilen yağ ile ısıtılarak transesterifikasyonla esterleştirilir. Ortamda suyun varlığı reaksiyonu inhibe eder. En yaygın katalizör susuz metanol içinde-% 5(W/V) HCl dir. Asidik katalizörler varlığında sıcaklık yüksektir, gliserinle aynı homojen ortamdaki katalizör birlikte ayrılır ve tekrar geri kazanılamaz. Bu katalizörle çalışmada ortamın kuvvetli asit olması, kullanılan ekipman, malzemenin korozyona ve basınca dayanıklı olmasını, pahalı malzemeden yapılmasını gerektirir ki bu da maliyeti arttıracaktır ve kullanıcı açısından tehlike arz ettiğinden daha dikkatli olunmalıdır. Genelde alkali katalizörlerle dezavantajları benzerdir (Christe, 1990). Asidik katalizörlerin; yağları (trigliserid) metanol ile yağ asidi metil esterlerine dönüştürdüğü basit reaksiyon (2) de gösterilmiştir.



2.3.2. Enzim katalizörleri

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 (E.C.3.1.1.3) grubuna girerler. 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 emülsiyon halinde tutarak hidrolizi kolaylaştırır. Susuz ortamda hidrolizin tersi sentez reaksiyonlarını katalizlerler.

Günümüzde lipazlar serbest ve immobilize formda; özel öne 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 (Kusy, 1982).

Lipazlar mikrobiyal, hayvansal ve bitkisel kaynaklardan elde edilirler. Lipazların biyodizel üretiminde endüstriyel ölçekte kullanımı henüz çok sınırlıdır. Ancak araştırma aşamasında özellikle mikrobiyal lipazların kısmen saflaştırılmış halde, kısmen de maliyetin artmaması için doğrudan mikroorganizma halinde katalitik performansları incelenmektedir. Mikrobiyal kaynaklı lipazlar, maya, mantar ve diğer mikroorganizmalardan elde edilirler. Yapılan araştırmalarda lipazların modifikasyon ve immobilizasyonları, reaksiyon ortamında bulunması gereken optimum alkol, su, yağ oranları çalışılmaktadır (Pandey vd., 1999).

Araştırmalarla mikrobiyal lipazların, yüksek aktiviteye, yer ve yağ asidi spesifitesi özelliklerine sahip olduğu tespit edilmiştir. Bunun yanında mikroorganizmaların hızlı çoğalma yetenekleri ve modifikasyonlarıyla bol miktarda ve ekonomik olarak enzim elde edilmesini mümkün kılmaktadır. Mikrobiyal lipazların diğer lipaz cinslerine göre tercih edilmelerinde, kısa sürede düşük maliyetle üretilerek çoğaltılabilmesi ve yüksek spesifikliğı rol oynamaktadır (Shimada vd, 1999).

2000 li yıllarda da bitkisel lipazlarla da bu amaçla çalışılmaya başlanmıştır. Bitkisel kaynaklı lipazlar, çoğunlukla hintyağı bitkisi tohumu, ayçiçeği, soya fasulyesi, yer fıstığı gibi çeşitli yağlı tohumlardan elde edilirler. Lipaz cinslerinin yağlarda alkoliz spesifisite, performansları çalışılırken, seçilen lipazların olabildiği kadar çok ve uzun süre katalizör olarak kullanılması için immobilizasyon ile dayanıklılığının ve aktivitesinin artırılması çalışmaları da sürmektedir. Hayvansal kaynaklı lipazlar, memelilerin pankreas ve bağırsaklardan elde edilirler. Bunlardan daha çok sığır ve domuz pankreatik lipazları ile benzer lipid transesterifikasyon dönüşümleri çalışılmaktadır (McRae 1983; Sağıroğlu ve Telefoncu, 1993)

2.3.2.1. Lipazların Spesifisite,leri

Yapılan çalışmalar lipazların, genel olarak iki çeşit spesifisite gösterdiği tespit edilmiştir. Birincisi, hiç bir bakımdan ayırım yapmayan yani spesifikliğı olmayan lipazlar ve diğeri de belirli spesifikliğı olan lipazlardır.

Spesifik olmayan lipazlar

Trigliseridlerdeki, gliserinin her üç pozisyonuna bağlı bulunan bütün yağ asitlerinin doymamış bağ yerini ve karbon sayısını ayırmadan, tıpkı inorganik katalizörler gibi, hidrolizleyerek yağ asitlerini serbest hale geçirirler. Spesifik olmayan lipaz; yağ asiti cinsi, doymamış bağ sayısı ve gliserine bağlandığı pozisyon ne olursa olsun hepsini hidrolizlemektedir.

Spesifikliğı olan lipazlar;

Spesifik Lipazlar, reaksiyonlarda başlıca üç spesifisite gösterirler. a) Yağ asidi doymamış bağ spesifisitesi. b) Substrat spesifisitesi. c) Yer (bölge) spesifisitesi.

a) Yağ asidi doymamış bağ spesifisitesi

Yağ asidi doymamış bağ spesifisite,leri tayini için; yağlarda bulunan yağ asitlerinin açıl gruplarının yer değiştirmesi reaksiyonları izlendiğinde; bazı lipazların 9. karbonunda cis konumunda çift bağ içeren yağ asidi bulunan trigliseridlerdeki, bu yağ asidi açıl gruplarını daha hızlı hidrolizlediklerini göstermiştir.

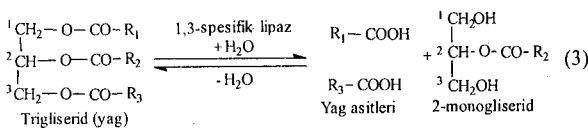
Örneğin; *Geotrichum candidum*, *Candida rugosa* mikrobiyal lipazı gibi bazı mikrobiyal lipazlar böyle spesifisite göstermektedirler (Hellyer vd., 1999; Verger, 1984)

b) Substrat spesifisitesi

Substratın kimyasal özelliklerindeki farklar yüzünden triasetin, triolein ve doğal sıvı yağlar gibi farklı substratlar, aynı lipaz enzimi ile hidrolizlendiğinde farklı reaksiyon hızları ve ürün verimi elde edilmektedir. Dolayısıyla substratlara karşı spesifisite,leri farklı olabilmektedir. Sığır pankreatik lipazının uzun zincirli doymuş yağ asitlerini içeren yağları substrat olarak tercih ettiği belirlenmiştir (Tsujsaka vd., 1972).

c) Yer spesifisitesi

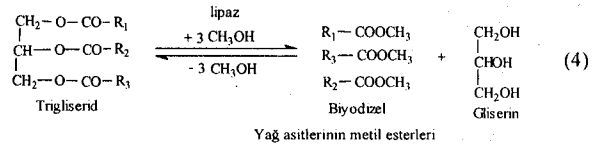
1,3-spesifik lipazlar trigliseridlerdeki, aşağıda (3) reaksiyonda gösterildiği gibi gliserinin 1. ve 3. pozisyonda bulunan her cins yağ asitlerini hidrolizleyerek serbest bırakırlar. Örneğin; *Rhizopus delemar* ve *Aspergillus niger* lipazları 1,3-spesifisite,leri gösteren mikrobiyal lipazlardır (Nureddini vd.,1999)



2.3.2.2. Lipazlarla gerçekleştirilen esterifikasyon reaksiyonları

Yağlardan, yağ asidi açıl esterlerini (Biyodizel) elde etmek için hazırlanan yağlar; alkolle lipaz katalizörü varlığında reaksiyona sokulur. Bu transesterifikasyon reaksiyonuna alkoliz reaksiyonu da denir. Biyodizel, yağ asidi metil-etil esterleri olduğu için, yağlardan metanol veya etanol kullanılarak alkoliz reaksiyonuyla elde edilir (Basri vd., 1997; Babiali vd., 2002).

Kısa veya uzun zincirli bir mono alkolün, yağ asitleri ile oluşturduğu esterlerden veya trigliserid yapıları lipidlerden, ayrılan yağ asitleri ile başka bir alkolün meydana getirdiği esterleşme reaksiyonları alkoliz reaksiyonları olarak isimlendirilir. Aslında bir esterdeki alkolden diğeri serbest alkole açıl grubu transferi şeklinde yürüten reaksiyon aşağıda (4) reaksiyonuyla gösterildiği gibidir.



2.4. Çözücüler

Biyodizel üretiminde, organik çözücüler katalizörün cinsine göre çözücü seçilir. Bazı çalışmalarda hiç çözücü kullanılmadan biyodizel üretilmiştir. Bu yöntem sık kullanılan bir yol değildir. (Selmı ve Thomas 1998) immobilize lipaz katalizöründe etanoliz yoluyla çözücüsüz ortamda biyodizel üretiminde koşulların optimizasyonunu çalışmışlardır. Çözücüler, yoğun yağların viskozitesini düşürüp akışkanlığının artırarak reaksiyona uygun ortam hazırlanmasını sağladıkları için tercih edilirler. Ancak enzim katalizli reaksiyon ortamları için; enzimi inaktive etmeyen, reaksiyon sonunda ortamdaki kolay uzaklaştırılabilen, zehir etkisi en az ve depolaması kolay olan çözücüler optimizasyon çalışmaları ile seçilmelidir.

İnorganik katalizörlü biyodizel üretiminde, susuz apolar organik çözücülerden hegzan, heptan, petrol eteri ve aseton gibi çözücüler kullanılmaktadır. Endüstriyel ölçekte biyodizel üretiminde bazik katalizörlerle en çok hegzan tercih edilmektedir. Burada çözücünün maliyeti de önemli kriterdir. Enzimatik biyodizel üretiminde, hem reaktif hem çözücü gibi kullanılan metanol fazlasının inhibitör etkili olabildiği, ancak toplam eklenmesi gereken metanolün üç kısım halinde eklenmesi ile bu sorunun aşılabilirdiği araştırmalarla gösterilmiştir (Laane vd., 1986)

2.5. Teknik Donanım

Kullanılan katalizörün cinsine bağlı olarak teknik donanım maliyeti ve tipi değişiklik gösterir. İnorganik katalizörler kullanılan prosesler; madde giriş çıkışına, karıştırılmaya uygun, yüksek sıcaklık, basınç ve kuvvetli asit-bazların korozyonuna dayanıklı bir reaktör ve bağlantıları ile birlikte reaktörün özelliklerine benzer özellikte reaktif ve ürün depoları, enerji kaynağı içeren bir teknik donanım gerektirir (Darnoko ve Cheryan, 2000).

Lipaz katalizli proseste, reaksiyon ortamı, oda sıcaklığı, basıncı ve nötral pH gerektiği için aşırı sıcaklık, basınç ve bunlara bağlı korozyon söz konusu değildir. Bu nedenle teknik donanım, daha basit, ucuz malzemenin yapılabilir. Bu durum, insan ve donanım açısından daha emniyetli bir üretilimi ve daha ekonomik biyodizel üretimini de mümkün kılacaktır.

2.8. Biyodizel ve petrol dizelinin çeşitli özellikleri bakımından karşılaştırılması

Burada motorin (petrol dizeli) ile biyodizelin bütün makale içinde farklı başlıklar altında açıklanan özellik-

lerinin karşılaştırılmaları Tablo 2.3 içinde toplu halde yapılmıştır. Sonuçlar sütunu incelendiğinde biyodizelin için tercih edilmesi gerektiği ortaya çıkmaktadır.

Tablo 2.3. Biyodizel ve petrodizeli'nin kimyasal bileşim bakımından karşılaştırılması

	Biyodizel	Petrodizeli (motorin)	Sonuçlar
Kimyasal Bileşimi	Yağ asitlerinin metil veya etil esteridir	Doymuş, doymamış ve aromatik hidrokarbonlar ve kükürt bulunur.	Biyodizel bileşimi basittir, saftır, kendiliğinden doğada bozulur
	Ester bağlarında % 10 oksijen vardır.	Oksijen yoktur	Biyodizel daha az oksijenle yanar.
Yanıcılığı	Yandıığında çevreye zehirli gazlar (CO, SO) yaymaz. Azot oksitleri, duman ve kötü koku çok azdır. Tam yanma sağlanır	Çevreye kısmen petrolün doğasından kaynaklanan zehirli gazlar, toz, kül ve duman yayılır.	Biyodizel bu bakımdan çevre dostudur.
Depolama	Zehirli gazlar içermez alev almaz.	Zehirli gazlar bulundurulabilir ve kolayca alev alır.	Ek tedbir almadan biyodizel tehlikesizce depolanır.
Setan sayısı	51	45	Setan sayısı sınırı 45 dir. Bu bakımdan daha iyi yanar. Daha geç parlar, fakat depo kolaylığı ve depo güvenliği vardır
Yanıcılık Güvenlik	<i>Parlama Nok.:</i> 180°C	67°C	
	<i>Yanma ısı:</i> 40.6 kJ/kg	46.4 kJ/kg	
Viskozite	40°C 4.48 mm ² /s	40°C 2 mm ² /s	Biyodizel daha çok viskoziteye sahip olduğundan motorda korozyonu daha iyi önler.
Yoğunluk	15° C 0.88 g/cm ³	15° C 0.84 g/cm ³	
Isıl Değeri	32.9 mJ/dm ²	35.6 mJ/dm ²	Biyodizelde ısıl değeri biraz düşüktür.
Verim (%)	40.7	38.8	Verim yüzdesi yüksekliği de biyodizelin avantajıdır.
Motor Türü	Dizel motorlar	Dizel motorlar	Normal dizel motorlarda bir değişiklik olmadan biyodizel kullanılabilir

3. SONUÇLAR

Biyodizel, bitkisel yağların; metanol veya etanol ile reaksiyonundan elde edilen yağ asidi metil- etil ester ürünüdür. Bu ürün ya doğrudan doğruya, yada normal motorinle belli oranlarda karıştırılarak biyodizel yakıt olarak kullanılmaktadır.

Biyodizel üretiminde; kaliteyi artırma, daha ucuza mal etme ve yaygınlaştırma çalışmalarının günümüzde olduğu gibi gelecekte de artan bir hızla sürdürüleceği şüphesizdir.

Günümüzde endüstriyel ölçekte yaygın biyodizel üretimi, daha çok organik çözücü ortamında, alkali katalizör varlığında alkollerle yağlar esterleştirilerek yapılmaktadır. Bunun yanında daha az oranda inorganik asitler de kullanılır. Ancak alkali ve asidik katalizörleri içine alan inorganik katalizörlerle yağların transesterifikasyon reaksiyonlarında kısmen hızlı ve verimli sayılabilecek bir dönüşüm sağlamakla beraber, gliserin ve katalizörün aynı faz ortamında olmasından dolayı, gliserin ve katalizörü birbirinden ayırmanın mümkün olamaması, bu sebeple katalizörün tekrar kullanılamaması her seferinde yeni katalizör kullanmayı gerektirir. Ayrıca önemli endüstriyel madde olan gliserinde saflaştırılamadığı için kullanılamaz.

Sıcaklık ve basıncın enzimatik reaksiyon koşullarına göre daha yüksek olmasıyla; yeni yan ürünlerin oluşumu ve kuvvetli asit-baz ortamı için kullanılan reaktörlerin korozyona dayanıklı, değerli pahalı malzemeden yapıma zorunluluğu da bu proseslerin maliyeti arttıran dezavantajları olarak ortaya çıkmaktadır.

Enzim katalizli biyodizel üretimi, şu anda araştırma ve pilot ölçek aşamasında olup, verim, çevre ve maliyet açısından araştırmalarda alınan sonuçlara göre, enzimatik yolla çok ucuza ve daha saf elde edileceği anlaşıldığından; geleceğin üretim yolu olacağına kesin gözü ile bakılmaktadır.

Enzim katalizli biyodizel üretiminde tek problem; ucuza immobilize lipaz elde etme, temin etme ve bunu korumadır. Bu problem aşıldığında yağ fabrikalarına eklenen küçük bir ek ünite ile biyodizel üretilecek, burada dizel (motorin) kullanan bütün araçlar isterlerse biyodizel ile yakıt ihtiyaçlarını giderebileceklerdir. Yeniden üretilmediği, doğada kolayca bozulabilirdiği, kolay yandığı, zararlı egzoz atığı çıkarmadığı, korozyona sebep olmadığı daha az oksijenle yandığı, şu andaki dizel motorlarda hiç değişiklik gerektirmeden kullanılabilirdiği için ideal yakıt gibi gözükmemektedir.

Biyodizel üretimi, yeraltı petrol depolarının azaldığı, buna bağlı olarak fiyatların gittikçe arttığı, hatta petrol için savaşların çıktığı göz önüne alınırsa, özellikle enzimatik biyodizel üretiminin desteklenmesi gerektiğini düşünüyoruz. Ayrıca; ham madde kaynağı olan yağlı tohumun, ihtiyaca göre yeniden daha fazla üretilmesi, üretimin desteklenmesi mümkündür. Bu durumda ülkemizin petrol bakımından % 85 dışarıya bağımlı olduğu göz önüne alınırsa geliştirilecek her yerli üretim yakıt dışarıya bağımlılığımızı azalacaktır. Ülkemizde işsizliğin yüksekliği göz önüne alındığında, ek yağlı tohum üretimi ve biyodizel üretimi tarımda, sanayide iş gücü istihdamını da arttıracaktır.

Yurdumuzda, Trakya bölgesinde dört köyde nisan 2002 den beri bir firma tarafından Ar-Ge projesi olarak desteklenen, normal motorine %50 oranında biyodizel katılarak B50 adı altında satılmaktadır. Bursa'da bir şirket ve Uludağ Üniversitesi işbirliği ile yemeklik yağı fazlasını ve atık yağ kullanarak biyodizel üretmekte, dolmuşlarda deneme amaçlı kullanılmaktadır. Konya'da Selçuk Üniversitesi destekli üretilen biyodizelin Tümosan fabrikası traktörlerinde kullanımında başarılı sonuçlar alındığı açıklanmaktadır. Bu bilgiler üniversitelerin internet web sayfalarında bulunmaktadır.

4. KAYNAKÇA

- Babiali, B., Aksoy A., Tüter, M., Üstün, G., (2002), Enzymatic Esterification of (-) Menthol with Fatty acids in Solvent by a Commercial Lipase from *Candida rugosa*, *JAOCs*, 78, 53-56
- Basri, M., Heng, A.C., Razak C.N.A., Wan Yunus, W.M.Z., Ahmad, M., Rahman R.N.A., Ampon, K., Salleh, A.B.(1997), Alcoholysis of Palm Oil Mid-Fraction by Lipase from *Rhizopus rhizopiformis*, *JAOCs*, 77, 2, 113-116
- Christie, W.W., (1990), Preparation of Methyl Esters-Part 2, *Lipid Technology*, 2, 79-80
- Darnoko, D., Cheryan M., (2000), Continuous Production of Palm Methyl Esters, *JAOCs*, 77, No.12, 1269-1272.
- De, B.K., Bahattacharyya, D.K., Bandhu, C., (1999), Enzymatic Synthesis of Fatty Alcohol Esters by Alcoholysis, *JAOCs*, 76, 4, 451-453
- Hellyer, S. A., Chandler, I. C., Basley, J. A., (1999), Can the Fatty acid Selectivity of Plant Lipases be Predicted from the Composition of the Seed Triglyceride?, *Biochim. & Biophysica Acta* 1440, 215-224
- Iso, M., Chen, B., Eguchi, M., Kudo, T., Shrestha S., (2001), Production of Biodiesel Fuel from Triglycerides and Alcohol Using Immobilized Lipase, *Journal of Mol. Catal., B Enzymatic* 16, 53-58
- Körbitz, W., (2001), New Trends in Developing Biodiesel Worldwide. *Proceeding of World Fuel Ethanol Congres*, Beijing, China, October, 28-31
- Kusy, P. F., (1982), Transesterification of vegetable Oils for Fuels, *Proceedings of the International Conference on Plant and Vegetable Oils as Fuels*, *ASAE*, St Joseph, MI, 127-137
- Laane, C., Boeren, S., Vos, K., Veeger, C., (1986), Rules for Optimizations of Biocatalysis in Organic Solvents, *Biotechnol. Bio-eng.* 30, 81-87
- Linko, Y.Y., Lämsä, M., Huntala, A., Linko, P., (1999), Lipase-Catalyzed Transesterification of Rapeseed Oil and 2-ethyl-1-hexanol, *JAOCs*, 76, 4, 1411-1414
- McDonnell, K., Ward, S., Leahy, J.J., McNulty, P., (1999), Properties of Rapeseed Oil for Use as a Diesel Fuel Extender, *JAOCs*, 76, 5, 218-221
- McRae, A.R., (1983), *Extra cellular Microbial Lipases*, Ed. Fogarty, W. M., Microb. Enz, and Biotech. Elsevier Publ., 225-250
- Mittelbach, M., (1990), Lipase Catalyzed Alcoholysis of Sunflower Oil, *JAOCs*, 67, 3, 168-170
- Nas, S., Gökalp, H. Y., Ünsal, M., (1998), "Bitkisel Yağ Teknolojisi", Pamukkale Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Yayınları, Ders Kitapları Yayın No 005, Denizli -Türkiye
- Noureddini, H., Harkey, D., Medikonduru, V., (1998), Continuous Process for Conversion Of Vegetable Oils Into Methyl Esters Of Fatty Acids, *JAOCs*, 75, 1775-1783
- Pandey, A., Benjamin, S., Soccol, C.R., Nigam P., Krieger, N., Soccol, V.T., (1999), The Realm of Microbial Lipases in Biotechnology, *Biotechnol. Appl. Biochem.* 29, 119-131
- Sagiroglu, A., Telefoncu, A., (1993), Synthesis of Stereocpecific Esters and Resolution of Racemic Alcohols with Immobilized Lipases, *Ind. J. Chem.*, 32 B, 85-87
- Selmi, B., Thomas, D., (1998), Immobilized Lipase-Catalyzed Ethanolysis of Sunflower Oil in a Solvent-free Medium, *JAOCs*, 75, 691-695
- Shimada, Y., Watanabe, Y., Samukawa, T., Sugihara, A., Noda, H., Fukuda, H., Tominaga, Y., (1999), Conversion of Vegetable Oil to Biodiesel Using Immobilize of *Candida antarctica* Lipase, *JAOCs*, 76, 789-793
- Tsujisaka Y., Iwai M., Tominaga Y., (1972), *A Comparative Study on Some Properties of Fungal Lipases* G. Terui (ed.), Fermentation Tech. Today, Society of Fermentation Tech., Osaka, 315-320
- Verger, R., (1984), *Pancreatic Lipases*, from *In Lipases*, Ed. B. Borgtrom and H. L. Brockman, Elsevier Sci., 83-120
- Watanabe Y., Shimada Y., Sugihara A., Noda H., Fukuda H., Tominaga Y., (2001), Enzymatic Conversion of Waste Edible oil to Biodiesel Fuel in Fixed-bed Bioreactor, *JAOCs*, 78, 7, 703-707
- Yücesu, H. S., Altın, R., Çetinkaya, S., (2001), Dizel Motorlarında Alternatif Yakıt Olarak Yağ Kullanımının Deneysel İncelenmesi, *Turkish Journal of Eng. & Environ. Sci.*, 25, 39-50



Ayten SAĞIROĞLU

1951 Burdur ili, Tefenni ilçesine bağlı Yeşilköy'de doğdu. İlkokulu köyünde bitirdi. Balıkesir-Savaştepe İlk Öğretmen Okulunda beş yıl yatılı okudu. İzmir-Bornova Yüksek Öğretmen Okulunda lise sonu hazırlık sınıfı olarak okudu. Ege Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya-Fizik Bölümünü ve

Yüksek Öğretmen Okulunu 1973 te bitirdi.

Aynı yıl Adapazarı Lise Kimya Öğretmenliğine başladı,

1976 yılında Edirne Eğitim Enstitüsü'ne eşiyile birlikte atandı.1979 Edirne Yüksek Öğretmen Okulunda Kimya öğretim elemanı olarak çalışmaya başladı.

1982 Trakya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Öğretim Görevlisi olarak çalıştı.

4 yıldan fazla Milli Eğitime bağlı Yüksek Öğretimde Öğretim Elemanı olarak çalıştığı için kanunen Yüksek Lisanstan muafiyet hakkı kazandı.

1990 da Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitünün Kimya Anabilim Dalına bağlı Biyokimya dalından Doktora tezini tamamladı.

1990 Trakya Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi. Kimya Bölümü, Biyokimya Anabilim Dalına Yardımcı Doçent olarak atandı. Aynı yıl Biyokimya Anabilim Dalı başkanlığı ve Bölüm Başkan Yardımcılığı görevlerine de getirildi.

Evli ve üç kız çocuğu annesidir.