

## **Biyodizel Üretiminde Kullanılan Yöntemlerin Karşılaştırılması**

Eda Öndül, Nedim Albayrak

Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Van

### **Özet**

Trigliseridlerin alkoller ile transesterifikasyonu ile elde edilen biyodizel, yenilenebilir ve biyoparçalanabilir olması aynı zamanda temiz yanma gibi özelliklerinden dolayı son zamanlarda oldukça ilgi gören alternatif bir yakıttır. Biyodizel üretiminde yaygın olarak kullanılan kuvvetli alkali katalizörlüğünde yağ asidi metil esterleri kısa sürede ve yüksek verimle elde edilmektedir. Kullanılan katalizörün özelliğinden dolayı, işlem yüksek sıcaklık gerektirmekte, yan ürün olarak oluşan gliserolün sabun ve tuzlardan ayrıştırılması ve biyodizelin yıkanmasını gerektirmektedir. Lipaz enzimi katalizörlüğünde biyodizel üretiminde belirtilen sakıncaların azaltılması yönelik araştırmalar yapılmaktadır. Lipaz enzim kullanımı ile gerek elde edilen biyodizel gerekse yan ürün olarak oluşan gliserolün artırılması alkali katalizöre kıyasla oldukça kolaydır.

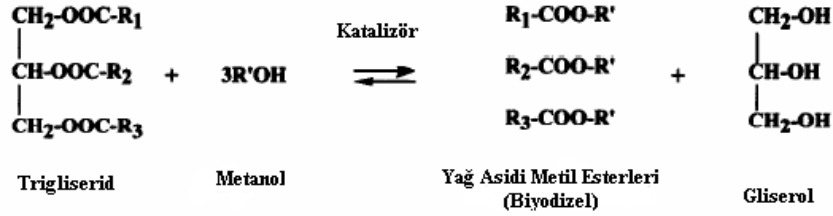
**Anahtar kelimeler:** Biyodizel, transesterifikasyon, katalizör, alkali, lipaz

### **Giriş**

Dünya petrol kaynaklarının giderek azalması, artan petrol fiyatları ve artan fosil yakıt kullanımının çevresel etkileri dünyadaki tüm ulusları alternatif enerji kaynakları arayışına itmiştir. Petrol dizeli yerine birebir olarak kullanılabilen ve tarımsal hammaddelerden elde edilebilen biyodizel alternatif taşıt yakıtları arasında önemli bir potansiyele sahiptir (1). Bu incelemede biyodizel üretiminde kullanılan katalizörler kısaca tartışılacaktır.

Biyodizel yakıtın geleneksel olarak üretimi; kısa reaksiyon süresi ve yüksek verimin elde edildiği kimyasal transesterifikasyon yoluyla yapılmaktadır. Alkoliz olarak da isimlendirilen transesterifikasyon, bir katı veya sıvı yağ ile bir alkolün ester ve gliserol oluşturacak şekilde reaksiyona girmesidir (Şekil 1). Bu reaksiyonda alkol olarak, düşük maliyetlerinden dolayı daha fazla metanol ve etanol tercih edilmekle birlikte propanol, bütanol ve amil alkol de kullanılan alkoller arasındadır (2). Transesterifikasyon reaksiyonu; reaksiyon hızını ve verimini artırmak için genellikle NaOH, KOH gibi alkaliler, Sülfirik asit gibi asitler veya lipaz enzimleri ile katalize edilebilmektedir (3). Asit katalizör, alkali katalizli reaksiyona göre daha yavaş gerçekleşmekte ve genellikle serbest yağ asidi ve su içeriği yüksek olan gliseridler için daha uygun olmaktadır (2). Asit katalizöre kıyasla, alkali katalizli transesterifikasyon, 4000 kez daha

hızlıdır ve çoğunlukla biyodizel üretiminde alkali katalizör kullanılmaktadır. Bu reaksiyonda kullanılan yağ ve alkol susuz olmalıdır. Su ve serbest yağ asitleri, katalizörün etkinliğinin azalması ve gliserolün ayrılma güçlüğü gibi olumsuzluklara yol açan sabun oluşumuna neden olmaktadır (1). Katalizörden başka, transesterifikasyon reaksiyonunda ester verimini etkileyen diğer bir değişken ise alkolün bitkisel yağa oranıdır. Stokiyometrik olarak bir mol gliserol ve üç mol ester elde edebilmek için bir mol trigliseride üç mol alkol ihtiyacı duyulmaktadır. Daha yüksek molar oranlar kısa sürede daha fazla ester verimi sağlarlar (1, 2).



Şekil 1. Trigliseridlerin alkollerle transesterifikasyonu

Kimyasal katalizör eşliğinde gerçekleştirilen transesterifikasyon proseslerinde çeşitli zorluklar bulunmaktadır. Oluşan yan ürünler, gliserol ve biyodizelin ayrıştırılması zordur, ilave saflaştırma aşamaları gerektirir. Alkali katalizör ile biyodizel üretiminde elde edilen gliserol, alkali içerdiği için atık olarak işlem görmektedir. Yağ içerisinde bulunan veya üretim sürecinde oluşan serbest yağ asitleri alkali ile sabun oluşturmaktadır. Oluşan sabunlar biyodizelin su ile yıkanmasıyla uzaklaştırılmakta ve bu işlem sırasında gliserol ve kullanılmadan kalan metanol de atılmaktadır. Bu durumda alkali, gliserol, metanol çevreye atılmış olmaktadır. Ayrıca ortam sıcaklığının yüksek olmasından dolayı enerji gereksinimi fazladır (4, 5). Kimyasal katalizde gözlemlenen bu sakıncaları giderebilmek için lipazlarla katalizleme çalışmaları yapılmaktadır (6).

Lipazlar doğal işlevleri olan trigliserid parçalanmasına ilave olarak oldukça farklı moleküllere etki ederek ester sentezi ve transesterifikasyon tepkimelerini katalizleyebilmektedirler. Trigliseridler ve kısa zincirli alkoller kullanılarak ve genellikle tutuklanmış biçimdeki lipazlarla %98-99 luk verimlerle biyodizel üretimleri sağlanabilmektedir. Kullanılan lipaz kaynakları olarak *Pseudomonas fluorescens* (7), *Candida antarctica* ve *Rhizomucor miehei* (8), *Rhizomucor miehei* (9), *Rhizopus oryzae* (3) sıklıkla denenen enzimlerdir. Enzimatik yolla gerçekleştirilen transesterifikasyon prosesi ile hem enerji tasarrufu sağlanabileceği hem de ısının neden olduğu parçalanmanın önlenebileceği belirtilmektedir (10, 11). Ayrıca enzimatik yolla elde edilen biyodizelin,

gliserol kısmı bekletme ile ayrıldıktan sonra başka bir saflaştırma işlemine gerek duymaksızın doğrudan yakıt olarak kullanılabilir (12). Bir başka avantaj olarak lipaz kullanımı hem trigliseridler hem de serbest yağ asitleri tamama yakın bir verimle yağ asidi metil esterlerine dönüştürülebilir.

Yapılan çalışmalarda kullanılan katalizöre ilişkin olarak örneğin kullanılan alkollerin enzimi denatüre etmesi veya gliserolün enzimi tersinir olarak inhibe etmesi gibi sorunlar gözlenmiştir (12, 13). Ayrıca biyodönüşümde kullanılan tutuklanmış enzimlerin pahalı olması da ayrı bir sakıncadır. Kullanılan alkolün aşamalı verilmesi gibi çalışma şartlarının değiştirilmesi ve çeşitli reaktör tasarımları ve biyodizel üretimine uygun tutuklanmış lipaz geliştirilmesi gibi yaklaşımlarla enzimatik dönüşümün etkinliği arttırılmaya çalışılmaktadır.

### **Sonuç**

Biyodizel tarımsal hammaddelerden elde edilebilen, varolan dizel motorlarda herhangi bir değişikliğe gereksinim duymaksızın yanabilen, kükürt içermediğinden daha temiz bir eksoz gazına sahip alternatif bir sıvı yakıttır. Biyodizel, Japonya'da yenilebilir atık yağlardan, Amerika ve Avrupa'da ise bitkisel yağlardan endüstriyel boyutta üretilmektedir. Standart biyodizel üretiminde yağlar kuvvetli alkali katalizörlüğünde metanol ile esterleştirilmektedir. Kimyasal katalizörlerin kullanıldığı biyodizel üretiminde, yüksek enerjiye girdisi gerektirmesi, yan ürün olan gliserolün alınması, üründen alkali katalizörün uzaklaştırılması gibi problemler mevcuttur. Enzimatik dönüşümler umut vaat etmekte ticari olarak uygulanabilirliğinin arttırılması için biyodönüşüm etkinliğinin arttırılması ve tutuklanmış enzim maliyetin düşürülmesi gerekmektedir.

### **Kaynaklar**

1. Ma F, Hanna MA. 1999. Biodiesel Production. *Bioresource Technology*. 70:1-15.
2. Fukuda H, Kondo A, Noda H. 2001. Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils. *J. Biosci. Bioeng.* 92:5. 405-416.
3. Pizarro LAV, Park EY. 2003. Lipase Catalyzed Production of Biodiesel Fuel from Vegetable Oils Contained In Waste Activated Bleaching Earth. *Process Biochem.* 8: 1077-1082.
4. Balcao VM, Paiva AL, Malcata FX. 1996. Bioreactors with Immobilized Lipases: State of The Art. *Enzyme and Microbial Technology*. 18 (5):392-416.
5. Watanabe Y, Shimada Y, Sugihara A, Noda H, Fukuda H, Tominaga Y. 2000. Continuous Production of Biodiesel Fuel from Vegetable Oils Using Immobilized *Candida antarctica* Lipase. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 77: 355-360.

Türkiye 9. Gıda Kongresi; 24-26 Mayıs 2006, Bolu

6. Nouredini H, Gao X, Philkana RS. 2005. Immobilized *Pseudomonas cepacia* Lipase for Biodiesel Fuel Production from Soybean Oil. *Bioresource Tech.* 96: 769-777.
7. Iso M, Chen B, Eguchi M, Kudo T, Shrestha S. 2001. Production of Biodiesel Fuel From Triglycerides and Alcohol Using Immobilized Lipase. *J. Mol. Cat:B. Enzymatic.* 16: 53-58.
8. Lai C, Zullaikah S, Vali SR, Ju Y. 2005. Lipase- Catalyzed Production of Biodiesel from Rice Bran Oil. *J. of Chem. Technol. Biotech.* 80: 331-337.
9. Salis A, Pinna M, Monduzzi M, Solinas V. 2005. Biodiesel Production from Triolein and Short Chain Alcohols Through Biocatalysis. *J. Biotech.* 119: 291-299.
10. Soumanou MM, Bornscheuer UT. 2003. Improvement In Lipase-Catalyzed Synthesis of Fatty Acid Methyl Esters from Sunflower Oil. *Enzyme Microb. Technol.* 33: 97-103.
11. Soumanou MM, Bornscheuer UT. 2003. Lipase Catalyzed Alcoholysis Of Vegetable Oils. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 105: 656-660.
12. Shimada Y, Watanabe Y, Sugihara A, Tominaga Y. 2002. Enzymatic Alcoholysis for Biodiesel Fuel Production and Application of The Reaction to Oil Processing. *J. Mol. Cat. B: Enzymatic* 17: 133-142
13. Belafi-Bako K, Kova F, Gubicza L, Hancso J. 2002. Enzymatic Biodiesel Production from Sunflower Oil by *Candida antarctica* Lipase In a Solvent-Free System. *Biocatalysis and Biotransformation.* 20: 437-439.