



**KANOLA YAĞINDAN DMC-BİYODİZEL ÜRETİMİ İÇİN KATALİZÖR  
TASARIMI VE KİNETİK ÇALIŞMALAR**

**Yavuz KÖSEKUL**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MAYIS 2017**

Yavuz KÖSEKUL tarafından hazırlanan “KANOLA YAĞINDAN DMC-BİYODİZEL ÜRETİMİ İÇİN KATALİZÖR TASARIMI VE KİNETİK ÇALIŞMALAR” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

**Danışman:** Doç. Dr. Nezahat BOZ

Kimya Mühendisliği, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum. ....

**Başkan:** Prof. Dr. Gülay ÖZKAN

Kimya Mühendisliği, Ankara Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum. ....

**Üye:** Prof. Dr. Ayşe MURATHAN

Kimya Mühendisliği, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum. ....

TezSavunmaTarihi: 02/05/2017

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....  
Prof. Dr. Hadi GÖKÇEN  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
  - Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
  - Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
  - Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
  - Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,
- bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Yavuz KÖSEKUL

02/05/2017



# KANOLA YAĞINDAN DMC-BİYODİZEL ÜRETİMİ İÇİN KATALİZÖR TASARIMI VE KİNETİK ÇALIŞMALAR

(Yüksek Lisans Tezi)

Yavuz KÖSEKUL

GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Mayıs 2017

## ÖZET

Bu çalışmada, metanol yerine dimetil karbonat kullanılarak, kanola yağından DMC-Biyodizel üretimi için KF yüklenmiş Hidroksiapatit bazik katalizörleri farklı derişimlerde hazırlanmış ve farklı reaksiyon koşullarında (sıcaklık, başlangıç derişimleri, katalizör miktarı ve deney süresi) aktiviteleri test edilmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında Hidroksiapatit sentezi birlikte çöktürme yöntemiyle yapılmıştır. Ayrıca yöntem hidrojen peroksit ile modifiye edilerek 206,6 m<sup>2</sup>/g yüzey alanına sahip hidroksiapatit-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> destek malzemesi üretimi yapılmıştır. Hidroksiapatit destek malzemesine farklı oranlarda KF kuruluğa kadar emdirme yöntemiyle yapıya yüklenmiş ve farklı bazikliğe sahip katalizörler hazırlanmıştır. Hidroksiapatit, hidroksiapatit-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve KF yüklü katalizörlerinin karakterizasyonu BET, XRD ve SEM-EDS analizleri ile yapılmıştır. Katalizör destek malzemesi olarak hidroksiapatit-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> malzemesi seçilerek %41,3 KF yüklenen katalizör en başarılı katalizör olarak seçilmiştir. En yüksek metil ester verimi yaklaşık %96,3 olarak optimum reaksiyon koşulları altında (12:1 DMC/yağ oranı, kütlece %7 katalizör miktarı, 85°C reaksiyon sıcaklığı, 8 saat reaksiyon süresi) elde edilmiştir. Katalizör tekrar kullanım deneylerinde başarılı bir şekilde geri kazanılmış ve 3 kere tekrar kullanım sonunda %2 verim kaybı olmasına rağmen benzer çalışmalara göre başarılı bulunmuştur. Kanola yağının DMC ile transmetilleme reaksiyon kineği çalışmalarında görünür reaksiyon hızı, reaksiyon mertebesi ve reaksiyon hız sabiti değerleri DMC'nin fazla olduğu derişim aralığında bulunmuştur. Arhenius aktivasyon enerjisi 31,8 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Görünür reaksiyon mertebesinde yaklaşık 1,16 civarında, beklenildiği gibi yağın 1 olan stokiyometrik reaksiyon mertebesinde bulunmuştur. Bu çalışmada kullanılan katalizör gözenekli yapıya sahip olduğundan transmetilleme reaksiyon kinetiği kütle transfer (difüzyon) kontrollü yürümektedir. Bu çalışmada ürün analizinde metil ester fazı, yağ asidi gliserin karbonat ve gliserin dikarbonat içeren bir yakıt karışımı elde edildi. Metil ester fazındaki yan ürünler oksijenli bileşenler olduğundan ayırma gerektirmeksizin direk olarak biyodizel yerine kullanılabilir.

Bilim Kodu : 91206

Anahtar Kelimeler : Energy

Sayfa Adedi : 77

Danışman : Doç. Dr. Nezahat BOZ

CATALYST DESIGN AND KINETIC STUDIES FOR DMC-BIODIESEL  
PRODUCTION FROM CANOLA OIL

(M. Sc. Thesis)

Yavuz KÖSEKUL

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

May 2017

ABSTRACT

In this study, KF-loaded hydroxyapatite basic catalysts for DMC-Biodiesel production from canola oil using dimethyl carbonate were prepared at different concentrations and activities of these catalysts were tested at different reaction conditions (temperature, initial concentrations, catalyst amount and duration of the experiment). In the first phase of the study, hydroxyapatite synthesis was carried out by co-precipitation. In addition, the process was modified with hydrogen peroxide to produce hydroxyapatite-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> support material with a surface area of 206.6 m<sup>2</sup>/g. Different concentrations of KF was loaded into hydroxyapatite support material by impregnation method in order to prepare the basic catalysts with different basicity. Characterization of hydroxyapatite, hydroxyapatite -H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and KF loaded catalysts was carried out by BET, XRD and SEM-EDS analyzes. The hydroxyapatite-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was selected as the catalyst support material and 41.3% KF loaded into support material was selected as the most successful catalyst. The highest methyl ester yield was obtained as about 96.3% under optimum reaction conditions (12: 1 DMC/oil ratio, 7% catalyst by mass, 85°C reaction temperature, 8 hours reaction time). The 41.3 % KF loaded basic catalyst was successfully recovered in reuse experiments and was found to be successful compared to similar studies, despite a 2% loss of efficiency at the end of 3 reuse. The apparent reaction rate, reaction order, and reaction rate constant values of transesterification of canola oil with DMC were obtained in the range of concentration where the DMC is in excess. The Arrhenius activation energy was calculated to be 31.8 kJ/mol. The apparent reaction order was found to be about 1.16, as stoichiometric reaction order of oil is 1 as expected. Since the basic catalyst used in this study has a porous structure, the transesterification reaction kinetic is carried out under mass transfer (diffusion) controlled. In this study, a fuel mixture containing methyl ester phase, fatty acid glycerol carbonate and glycerin dicarbonate was obtained in product analysis. Since the by-products in the methyl ester phase are oxygenated components, they can be used directly instead of biodiesel without any separation.

Science Code : 91206

Key Words : Energy

Page Number : 77

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Nezahat BOZ

## TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince değerli yönlendirme ve katkılarıyla destek olan tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Nezahat BOZ'a teşekkür ederim.

Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünün üzerimde emeği olan tüm hocalarıma en içten duygularıyla çok teşekkür ederim.

Son olarak her türlü desteğini hiçbir zaman esirgemeyen aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.





**İÇİNDEKİLER**

	<b>Sayfa</b>
ÖZET .....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER .....	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER .....	5
2.1. Bitkisel Yağlardan Biyoyakıt Eldesi .....	5
2.2. Transesterleşme Reaksiyonu .....	7
2.3. Transmetilleme Reaksiyonu .....	9
2.4. Katalizör Türleri.....	11
2.4.1. Homojen bazik katalizörler .....	11
2.4.2. Homojen asidik katalizörler .....	11
2.4.3. Heterojen bazik katalizörler .....	12
2.4.4. Heterojen asidik katalizörler .....	12
2.4.5. Enzimatik katalizörler .....	12
2.5. Hidroksiapatit .....	13
2.6. Hammadde Seçimi .....	15
2.7. Biyodizel Yakıt Standartları.....	16
2.8. Dizel ve Biyodizelin Özelliklerinin Kıyaslanması.....	18
2.9. Transesterleşme ve Transmetilleme Reaksiyon Özelliklerinin Kıyaslanması ....	18

	<b>Sayfa</b>
2.10. Biyodizel Tarihi .....	19
<b>3. LİTERATÜR ARAŞTIRMALARI .....</b>	<b>21</b>
<b>4. DENEYSEL ÇALIŞMA.....</b>	<b>27</b>
4.1. Çalışmada Kullanılan Kimyasallar .....	27
4.2. Deneysel Çalışmada Kullanılan Düzenekler.....	30
4.2.1. Katalizör hazırlama ünitesi .....	31
4.2.2. DMC-Biyodizel reaksiyon sistemi.....	36
4.3. Analiz Sistemleri ve Kullanılan Cihazlar.....	37
4.3.1. Katalizörlerin fiziksel özelliklerinin belirlenmesi.....	38
4.3.2. DMC-Biyodizel ürün analizi.....	38
<b>5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>41</b>
5.1. Sentezlenen Destek Malzemelerinin Karakterizasyonu .....	41
5.2. Sentezlenen Hidroksiapatit-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Destekli Katalizörlerin Karakterizasyonu .....	44
5.3. Transmetilleme Reaksiyonunun Optimum Şartlarının Belirlenmesi .....	49
5.3.1. Destek malzemesine yüklenen KF miktarının verime etkisi.....	49
5.3.2. Sıcaklığın reaksiyona etkisi.....	50
5.3.3. Katalizör miktarının reaksiyon verimine etkisi.....	52
5.3.4. DMC/Yağ oranının reaksiyon verimine etkisi .....	53
5.4. Katalizörün Tekrar Kullanılabilirliği .....	55
5.5. Kanola Yağının Transmetilleme Reaksiyon Kinetiği Çalışmaları.....	56
<b>6. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ .....</b>	<b>61</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>65</b>
<b>EKLER.....</b>	<b>69</b>
EK-1. Hidroksiapatit destekli heterojen katalizör sentezi.....	70

	<b>Sayfa</b>
EK-2. Toplam gliserid analizi.....	71
EK-3. Asit sayısı ölçümü .....	74
EK-4. Transmetilleme reaksiyon parametrelerinin hesabı.....	75
ÖZGEÇMİŞ .....	77



## ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Oda sıcaklığında fosfat tuzları ve sulu çözeltileri.....	13
Çizelge 2.2. Hidroksiapatit sentez yöntemlerinin avantajları ve dezavantajları.....	14
Çizelge 2.3. Biyodizel yakıt standartları.....	17
Çizelge 4.1. Katalizör hazırlamak için kullanılan kimyasallar .....	27
Çizelge 4.2. Transmetilleme reaksiyonunda kullanılan kimyasallar .....	28
Çizelge 4.3. Toplam gliserid analizinde kullanılan kimyasallar .....	28
Çizelge 4.4. Asit değeri ölçümünde kullanılan kimyasallar .....	29
Çizelge 4.5. Potasyum florür sulu çözeltileri hazırlama reçetesi.....	35
Çizelge 5.1. Sentezlenen hidroksiapatit malzemelerinin fiziksel özellikleri .....	41
Çizelge 5.2. Sentezlenen hidroksiapatit-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> destekli katalizörlerin fiziksel özellikleri .....	44
Çizelge 5.3. Sentezlenen katalizörlerin BET yüzey alanları, trigliserid dönüşümü ve metil ester verimleri.....	50
Çizelge 5.4. Farklı sıcaklıklarda elde edilen trigliserid dönüşümleri ve metil ester verimleri.....	51
Çizelge 5.5. Farklı katalizör miktarı ile trigliserid ve metil ester verimleri .....	53
Çizelge 5.6. Farklı DMC/Yağ oranlarıyla elde edilen trigliserid dönüşümleri ve metil ester verimleri.....	54
Çizelge 5.7. Yağ ve DMC'nin başlangıç derişimleri ve sıcaklık aralığı .....	56
Çizelge 5.8. Katalizörün geri kazanım sonrası metil ester verimleri ve baziklikleri.....	56
Çizelge 6.1. Sonuçların literatürdeki transmetilleme reaksiyon çalışmaları ile karşılaştırılması.....	63

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Bitkisel yağın farklı yöntemler ile biyoyakıta dönüşümü.....	5
Şekil 2.2. Transesterleşme reaksiyonu mekanizması.....	8
Şekil 2.3. Transesterleşme reaksiyonu.....	8
Şekil 2.4. Serbest yağ asidi içeren bitkisel yağın sabunlaşma reaksiyonu.....	9
Şekil 2.5. Transmetilleme reaksiyonu 1.basamağı.....	10
Şekil 2.6. Transmetilleme reaksiyonu 2.basamağı.....	10
Şekil 2.7. Transmetilleme toplam reaksiyon denklemi.....	10
Şekil 2.8. Biyodizel üretiminde kullanılan katalizörlerin türleri .....	11
Şekil 4.1. Birlikte çöktürme yöntemiyle hidroksiapatit sentezi akış şeması.....	32
Şekil 4.2. Birlikte çöktürme yöntemiyle hidroksiapatit-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> sentezi akış şeması.....	33
Şekil 4.3. Birlikte çöktürme yöntemi esnasında alınan görüntüler .....	34
Şekil 4.4. Destek malzemesine KF'in kuruluğa kadar emdirme işlemi deney sırasında çekilen görüntüsü ve kuruluğa kadar emdirme işlemi deney düzeneği.....	36
Şekil 4.5. Kanola yağı, dimetil karbonat ve ürüne ait H-NMR spektrumları .....	40
Şekil 5.1. Sentezlenen hidroksiapatit destek malzemelerinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi .....	42
Şekil 5.2. Sentezlenen hidroksiapatit destek malzemelerinin BJH diferansiyel gözenek boyutu dağılımı .....	42
Şekil 5.3. Sentezlenen hidroksiapatit destek malzemelerinin XRD desenleri .....	43
Şekil 5.4. Hidroksiapatit destek malzemelerinin SEM görüntüleri .....	44
Şekil 5.5. Sentezlenen hidroksiapatit-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> destekli katalizörlere ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi .....	45
Şekil 5.6. Hidroksiapatit-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> destekli KF yüklenen katalizörlerin BJH diferansiyel gözenek boyutu dağılımı .....	46
Şekil 5.7. Sentezlenen hidroksiapatit-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> destekli KF yüklenen katalizörlerin XRD desenleri .....	47

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 5.8. Sentezlenen hidroksiapatit-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> destekli KF yüklenen katalizörlerin SEM görüntüleri .....	48
Şekil 5.9. KF yükleme oranının metil ester verimi üzerinde etkisi .....	49
Şekil 5.10. Sıcaklığın metil ester verimi üzerinde etkisi .....	51
Şekil 5.11. Katalizör miktarının metil ester verimi üzerinde etkisi .....	52
Şekil 5.12. DMC/yağ oranının metil ester verimi üzerinde etkisi .....	54
Şekil 5.13. Yağın başlangıç derişiminin görünür reaksiyon hızına etkisi.....	59
Şekil 5.14. Sıcaklığın görünür reaksiyon hız sabitine etkisi .....	59

## SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

### Simgeler

### Açıklamalar

<b>g</b>	Gram
<b>mg</b>	Miligram
<b>nm</b>	Nanometre
<b>mm</b>	Milimetre
<b>m<sup>2</sup></b>	Metrekare
<b>kJ</b>	Kilojul
<b>rpm</b>	Dakikadaki devir sayısı
<b>L</b>	Litre
<b>mL</b>	Mililitre

### Kısaltmalar

### Açıklamalar

<b>ABD</b>	Amerika Birleşik Devletleri
<b>AOCS</b>	Amerikan Yağ Kimyagerleri Birliği
<b>ASTM</b>	Amerikan Standart Test Metodu
<b>BET</b>	Brunauer, Emmet ve Teller
<b>FAME</b>	Yağ asidi metil ester
<b>FAGC</b>	Yağ asidi gliserol karbonat
<b>GDC</b>	Gliserol Dikarbonat
<b>IEA</b>	Uluslararası Enerji Ajansı
<b>SEM</b>	Taramalı elektron mikroskobu
<b>XRD</b>	X-ışını kırınım





## 1. GİRİŞ

Fosil kökenli yakıtlar dünyada enerji ihtiyacı ve kimyasalların temel kaynağı olmasına rağmen, giderek sınırlı miktarda olması nedeniyle alternatif enerji kaynaklarına olan ilgi ve araştırma gün geçtikçe artmaktadır. Fosil yakıtlar en eski çağlardan beri enerji kaynağı olarak kullanılmıştır. Ancak günümüzde fosil yakıt kaynakları, sanayinin gelişmesi ve nüfusun hızla artması sebebiyle tükenmeye başlamıştır. Uluslararası Enerji Ajansının (IEA) yaptığı çalışmada 2011 yılında günde 90 milyon varil petrol tüketilmektedir. 2025 yılında enerji talebi %60 artacağı öngörülmektedir. Ancak hali hazırdaki petrol üretim kapasitesi bu enerji ihtiyacını karşılayamamaktadır. Bu nedenlerden dolayı tüm dünyada alternatif ve sürdürülebilir enerji kaynağı arama çalışmaları devam etmektedir [1].

Hidrojen, elektrik, etanol ve biyoyakıt gibi alternatif enerji kaynakları arasında biyoyakıt sürdürülebilir ve yenilenebilir enerji kaynağı olması nedeniyle ön plana çıkmaktadır. Biyoyakıtlar arasında biyodizel, petrol esaslı dizellerle aynı özellikleri göstermektedir. Herhangi bir modifikasyon gerektirmeden kullanılabilmesi, atık yağlardan üretilirse çevre dostu bir yakıt olması, saf halde veya dizel yakıtla farklı oranlarda katkı maddesi olarak kullanma olanağı sağlaması nedeniyle, biyodizel alternatif enerji kaynakları arasında önemli bir yere sahiptir.

Biyodizel için kullanılan hammadde, bitkisel yağlardan (soya, ayçiçeği, palmiye yağı, mısır yağı, kolza yağı), hayvansal yağlardan veya mikroorganizmalardan (algler gibi) elde edilir ve bu hammaddeler yağ asidi trigliseridleri içermektedir. Bu trigliseridler metanol ile en genel yöntem olan transesterleşme reaksiyonuna girerek yağ asidi metil esterlere yani biyodizele dönüşmektedir. Çözücü olarak genellikle metanol veya etanol kullanılmaktadır. Katalizör olarak ise homojen asit veya bazik katalizörleri ( $H_2SO_4$ , KOH, NaOH) kullanılmaktadır [2]. Transesterleşme reaksiyon sonucu biyodizelin yanında yan ürün olarak gliserol (gliserin) de açığa çıkmaktadır ve bu ürünü değerlendirmek gerekmektedir. Homojen katalizör kullanılan proseslerde gliserol ürünleri alkali metal içermektedir. Gliserol küçük ölçekli tesislerde endüstriyel atık olarak kabul edilirken, büyük ölçekli tesislerde, kimyasal prosesler için hammadde olarak değerlendirilir. Ham gliserol eczacılıkta, kozmetik ve tekstil sanayilerinde oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak ham gliserolü saflaştırmak gereklidir ve işlem oldukça maliyetlidir [3].

Transesterleşme reaksiyonu ile biyodizel üretiminde her 100 kg biyodizel üretiminde yaklaşık 10 kg gliserol oluşmaktadır. Yapılan bir çalışmada 2016 yılında biyodizel üretimi 37 milyar galondur ve buna göre 4 milyon galon ham gliserol yan ürün olarak elde edilir. Fazla miktar gliserolün eldesi pazar fiyatını düşüreceğinden dolayı bu durum biyodizel üretimi ile elde edilen karlılığı olumsuz yönde etkilemektedir [4].

Gliserolü değerlendirmek için yapılan çalışmaların yanı sıra 2006 yılında Fabbri ve arkadaşları metanol veya etanol yerine dimetil karbonat (DMC) kullanarak gliserol içermeyen biyodizel elde etmişlerdir. DMC fiziksel özellikleri metanol ile kıyaslandığında transesterleşme reaksiyonu için alternatif bir tepken olabilir. Yağların DMC ile reaksiyona girmesi transmetilleme reaksiyonu olarak adlandırılır. DMC'nin en önemli özellikleri; çevreye karşı inert bir madde olması, korozif olmaması ve kimyasal reaktivitesinin yüksek olması şeklindedir. Ayrıca dizel yakıtlarda, DMC yapısında çok fazla oksijen içerdiğinden dolayı katkı maddesi olarak kullanıldığından reaksiyon sonunda elde edilen yakıt içinde kalan fazla DMC'nin ayrılmasına gereksinim duyulmadığından bu prosesin maliyetini ekonomik kılmaktadır. Önceki yıllarda, fosgen, metanol ve HCl ile reaksiyona girerek yan ürün olan DMC açığa çıkmaktadır. Fosgen son derece zehirli ve tehlikeli bir bileşiktir. Günümüzde ise metanol, oksijen ve CO kullanılarak da DMC üretimi gerçekleştirilmektedir ve bu yöntem fosgen kullanılarak gerçekleşen prostesten daha güvenli ve çevre dostudur. Transmetilleme reaksiyonu, trigliserid ve dimetil karbonat reaksiyona girdiğinde yağ asidi metil esterleri (FAME), yağ asidi gliserin karbonat (FAGC) ve gliserol dikarbonat (GDC) karışımı vermektedir. Bu karışım DMC-Biyodizel olarak adlandırılmaktadır. Bu karışım FAGC ve GDC ayırma işlemi yapılmadan dizel motorlarda yakıt olarak kullanılabilir [1].

Transmetilleme reaksiyonunun verimi; DMC/trigliserid oranına, reaksiyon sıcaklığına, süresine, kullanılan hammaddelerin saflık derecelerine, bitkisel yağların asit sayılarına, karıştırma hızına, kullanılan katalizör türüne ve miktarına bağlıdır. Biyodizel verimini etkileyen en önemli parametre kullanılan katalizörün türüdür. Transesterleşme reaksiyonunda kullanılan katalizörler; homojen (asit ve bazik katalizörler), heterojen ve enzimatik katalizörlerdir. Bu katalizörle yapılan transesterleşme reaksiyonları literatürde oldukça fazla olmasına rağmen, transmetilleme reaksiyonu ise homojen katalizörlü çalışmalarla sınırlıdır. Homojen katalizörlerin katalitik aktiviteleri iyi olmasına rağmen

ürünün yıkanması esnasında atık su oluşmasına neden olur ve bu da üretimde enerji maliyetini artırır. Ayrıca bu katalizörlerin korozyon etkileride en önemli dezavantajlarıdır. Enzimatik biyodizel üretimi mümkün olmasına rağmen enzimlerin kararsız davranışları ve yüksek maliyette olmasından dolayı tercih edilmemektedir [5].

Heterojen katalizörler kullanılarak bu problemler çözülebilir. Heterojen katalizörlerin daha ekonomik olması ve katalizörü geri dönüşümlü kullanılması biyodizel üretimini kolaylaştırmaktadır. Kullanılan katalizörün asidik veya bazik olması reaksiyon için önemlidir. Bazik katalizör kullanıldığı takdirde, hammaddeden gelen serbest yağ asidi varsa katalizör ile sabunlaşma reaksiyonu meydana gelebilir ve bu da ürün kalitesini olumsuz yönde etkilemektedir. Asidik katalizör ise korozyona neden olur donanım maliyetini artırır. Bu yüzden serbest yağ asit sayısı düşük yağlarda ve saf yağlarda bazik katalizör kullanmak daha avantajlıdır.

Bu çalışmada metanol yerine dimetil karbonat kullanarak kanola yağından DMC-Biyodizel üretimi için potasyum florür ile yüklenmiş hidroksiapatit bazik katalizörleri farklı derişimlerde hazırlanmış ve farklı reaksiyon koşullarında aktiviteleri test edilmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında hidroksiapatit sentezi birlikte çöktürme yöntemiyle yapılmıştır. Literatürde mevcut olan birlikte çöktürme yöntemi temel alınarak modifiye edilmiştir [6]. Islak yöntemlerden birlikte çöktürme yöntemi hem ekonomik olması hem de ılımlı reaksiyon şartları nedeniyle seçilmiştir. Birlikte çöktürme metodu organik emülsiyon katkı maddesi hidrojen peroksit eklenmesiyle modifiye edilmiştir. Bu çalışmada DMC-biyodizel üretimi için heterojen bazik katalizör tasarımı yapılmıştır. Bu amaçla kütleye farklı derişimlerde KF sulu çözeltileri hidroksiapatit yapısına kuruluğa kadar emdirme yöntemi ile yüklenmiştir. Sentezlenen hidroksiapatit, hidroksiapatit-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve hidroksiapatit-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> destekli KF katalizörlerinin karakterizasyonu BET, XRD ve SEM-EDS ile yapılmıştır. Elde edilen katalizörler DMC-biyodizel üretimi için kanola yağının DMC ile transmetilleme reaksiyonunda test edilerek en iyi reaksiyon koşulları bulunmuştur. Reaksiyon deneyleri en iyi reaksiyon koşullarının bulunabilmesi için reaksiyon sıcaklığının, katalizör miktarının ve DMC/yağ molar oranının dönüşüme etkisi şeklinde incelenmiştir. En verimli katalizörün tekrar kullanılabilirliği ayrıca test edilmiştir. En iyi reaksiyon koşullarında kinetik çalışmalar yapılarak görünür reaksiyon mertebesi, görünür hız sabiti ve görünür aktivasyon enerji değerleri hesaplanmıştır. DMC-Biyodizel reaksiyonunda aşırı miktarda DMC kullanıldığı için reaksiyon ürünlere doğru gittiğinden

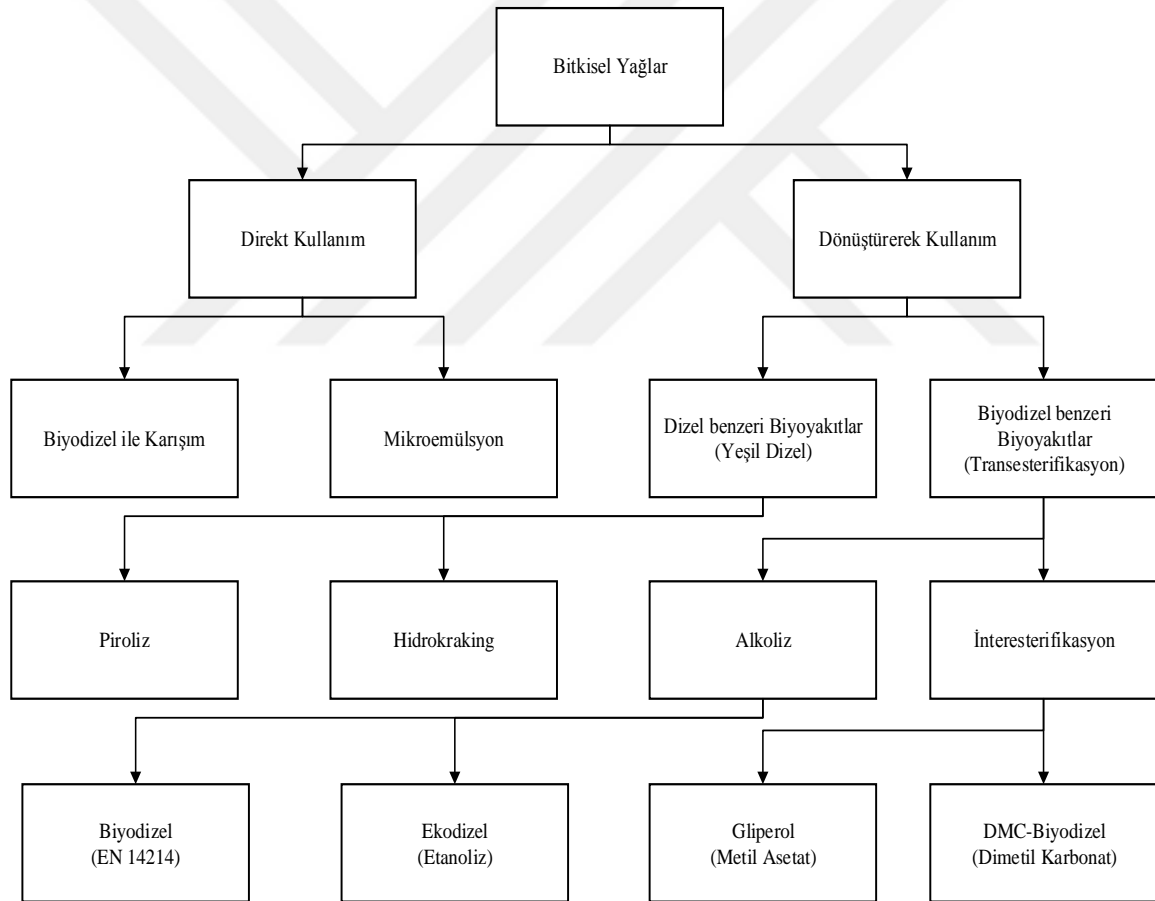
dolayı reaksiyon tersinmez kabul edilir ve aşırı miktarda DMC kullanıldığı için reaksiyonun hız denklem ifadesinde yer almamaktadır. Hız denklemi trigliseride bağlı birinci dereceden reaksiyon denklemine göre kinetik hesaplamalar yapılmıştır.



## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Bitkisel Yağlardan Biyoyakıt Eldesi

Alternatif bir yakıtın, fosil yakıtların yerini alabilmesi için bir takım özellikleri karşılması beklentiler arasındadır. Alternatif yakıtın ekonomik ve çevre dostu olmasının yanında kısa ve orta ölçekli vadede kullanılabilmesi, fosil yakıt özelliklerini karşılması ayrıca hali hazırda kullanılan motorlarda herhangi bir modifikasyona ihtiyaç duyulmadan verimli bir şekilde çalışabilmesidir [5]. Birçok yöntemle petrol bazlı dizele alternatif biyoyakıt üretimi gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemler Şekil 2.1’de gösterilmektedir [7].



Şekil 2.1. Bitkisel yağın farklı yöntemler ile biyoyakıtı dönüşümü

Bu yöntemlerden en basiti bitkisel yağı herhangi bir işlemde geçirilmeden yakıt olarak kullanılmaktadır. Bitkisel yağın yüksek viskozitesi dizel motorlara zarar verdiği için kullanılmamaktadır. Petrol bazlı dizel yakıtların viskozitesi 2,8-4,2 mm<sup>2</sup>/s aralığında iken bitkisel yağın viskozitesi 10-20 kat daha büyüktür. Dizel motorlarda kullanıldığında

atomizasyonun yüksek viskoziteden dolayı gerçekleşmemesi ve buna bağlı olarak yağın motorda birikmesiyle sonuçlanır. Yakıtın viskozitesini düşürmek için bitkisel yağ dizel ile karıştırılarak yakıt kaynağı olarak kullanılmaktadır. Yapılan bir çalışmada, soya yağı ve dizel 1:2 ve 1:1 oranlarında yakıt karışımı olarak yakıt testine tabi tutulmuştur. 1:1 oranında karışan yakıtta jel oluşumu gözlenirken, 1:2 oranında karışan yakıtta jel oluşumu görülmemiştir. Ancak karışım olarak kullanılması, yağın bozulmasına ve tam yanmayı sağlayamamasına neden olmaktadır. Yakıt viskozitesini düşürmek için kullanılan karıştırma yöntemi ile elde edilen karışım, transesterleşme ile elde edilen biyodizele göre viskozitesi yine daha büyüktür. Diğer dezavantajları ise depolama sırasında polimerizasyon oluşumu, bitkisel yağdaki yağ asidi içeriği ve pistonlarda karbon birikmesi şeklindedir [8].

Piroliz yönteminde, uzun zincire ve yüksek molekül ağırlığına sahip bitkisel yağları oksijensiz ortamda parçalayarak yakıt özelliği sağlayan düşük molekülü bileşikler elde edilir. Reaksiyon sırasında çok fazla ve eş zamanlı reaksiyonların gerçekleşmesi ve fazla miktarda ürün çeşitliliği olması nedeniyle bitkisel yağ pirolizinin karakterizasyonunu belirlemek oldukça zordur. Piroliz sonucu elde edilen yakıt, benzin ve dizele benzer yakıt özelliği göstermektedir. Yüksek sıcaklıkta gerçekleşmesi nedeniyle maliyeti yüksek ve üretimi zor bir yöntemdir. Elde edilen yakıt daha çok benzine benzemektedir [8].

Mikro-emülsiyon yöntemi, yakıtın viskozitesini düşürmek için kullanılan bir diğer yöntemdir. Bitkisel yağlar kısa zincirli alkollerle (metanol, etanol gibi) karıştırılarak kullanılır. Yakıtın viskozitesini düşürmek için kullanılan bir yöntemdir. Düşük viskoziteli olduğundan püskürtme işlemini daha kolay gerçekleştirir. Ancak setan sayısının ve enerji içeriğinin düşük olması başlıca dezavantajlarıdır [9].

Transesterleşme yöntemi ile biyodizel üretimi ise, en çok bilinen ve en çok kullanılan bir yöntemdir. Bitkisel yağların aşırı miktarda etanol veya metanol ile reaksiyona girmesiyle biyodizel eldesi sağlanır. Bu yöntemin avantajı üretiminin kolay ve ılımlı şartlarda gerçekleşmesi, elde edilen yakıtın yüksek setan sayısına sahip olması ve dizel ile benzer yakıt özelliği göstermesidir. Dezavantajı ise elde edilen ürünün yakıt olarak kullanılabilmesi için gliserolü ve suyu ayırma proseslerinin olması ve buna bağlı olarak ürünün maliyetini olumsuz yönde etkilemesidir. Bitkisel yağın etanol ile reaksiyona girmesi sonucu elde edilen ürün, literatürde ekodizel olarak ifade edilmektedir.

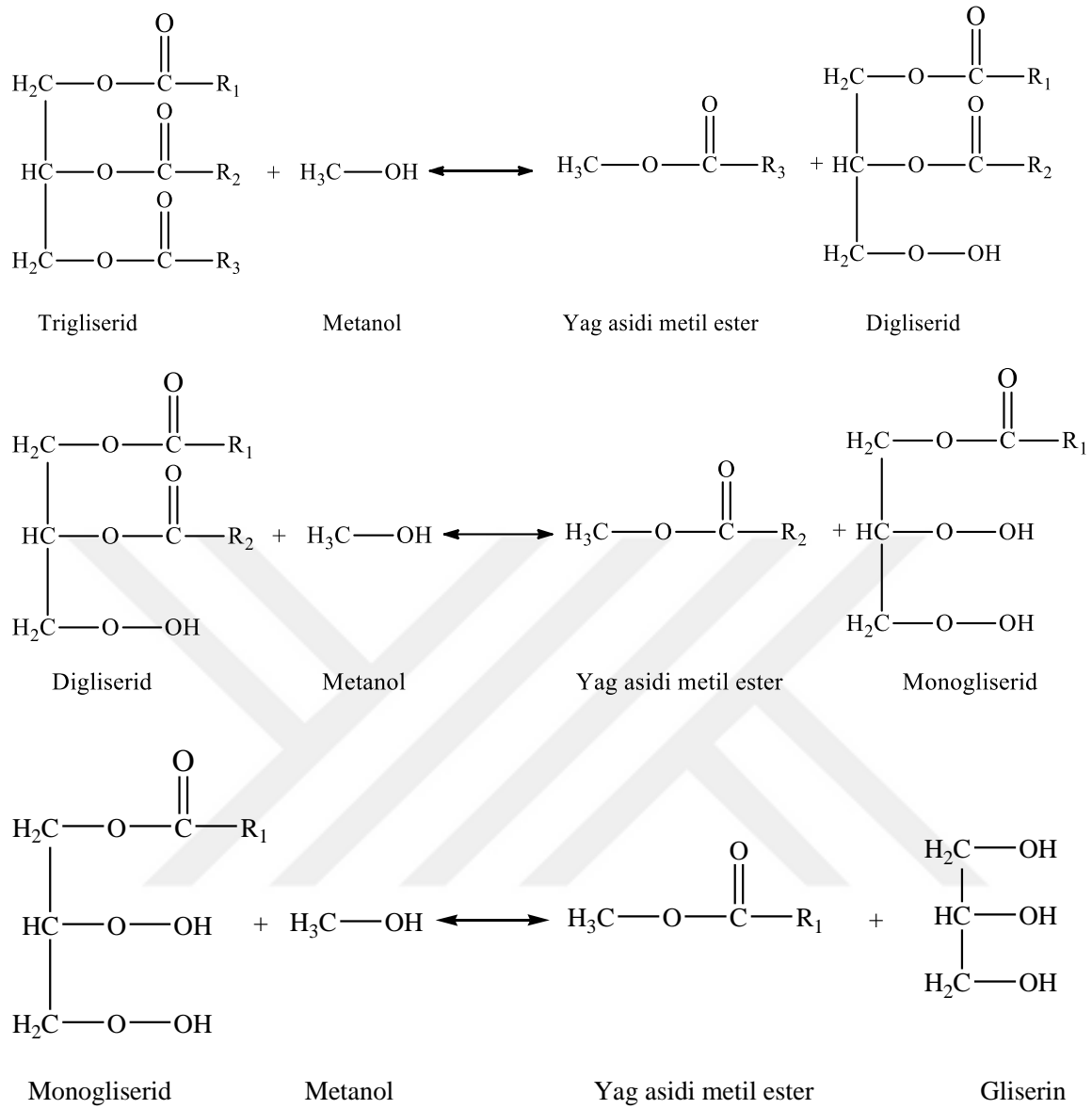
Transesterleşme reaksiyonundan farkı metanol yerine etanol çözücüsü kullanılmasıdır. Enzim katalizörler kullanıldığı için maliyeti yüksektir.

Transesterleşme reaksiyonunda metanol ve etanol yerine alternatif çözücüler son yıllarda araştırılmaktadır. Metil asetat ve dimetil karbonat ile bitkisel yağlar reaksiyona girdiğinde yan ürün içermeyen biyoyakıt elde edilmiştir. Metil asetat ile gerçekleşen yöntem sonucu elde edilen ürüne literatürde Gliperol denilmektedir. Gliperol bir mol trigliseridin üç mol metil asetat ile reaksiyona girmesiyle gerçekleşir ve yan ürün olarak oluşan gliserol triasetat ise yakıt ilavesi olarak kullanılabilir. Gliserol triasetat araçlarda vuruntuyu ve egzoz borularında emisyonu engeller [10].

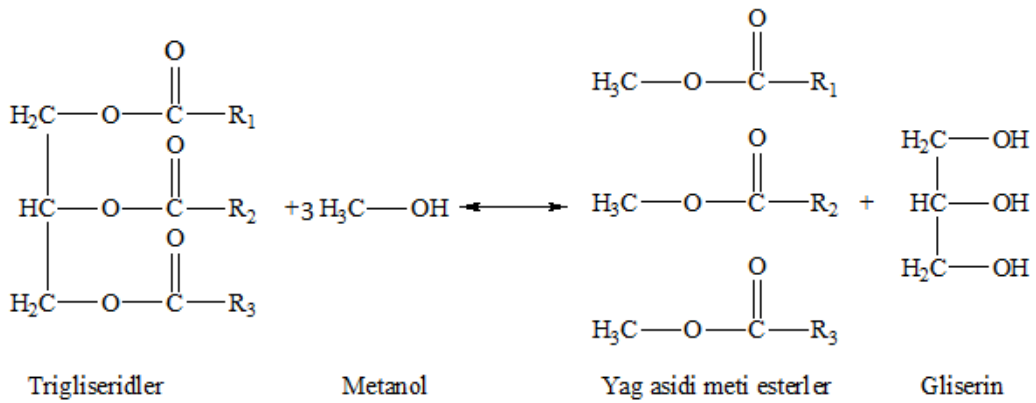
Bitkisel yağların dimetil karbonat ile reaksiyona girmesiyle yan ürün gliserol içermeyen biyoyakıt karışımı elde edilir. Literatürde DMC-Biyodizel üretimi veya transmetilleme reaksiyonu olarak ifade edilmektedir. Yan ürün olarak gliserol yerine yağ asidi gliserol karbonat ve gliserol dikarbonat açığa çıkmaktadır. Bu bileşik yüksek oksijen içeriğine sahip olması nedeniyle yakıt katkı malzemesi olarak kullanılabilir. Çözücü olarak kullanılan dimetil karbonatın çevre dostu proseslerle üretilmesi, reaksiyonun kolay ve ılımlı şartlarda gerçekleşmesi, elde edilen ürünün setan sayısının yüksek olması ve dizel yakıt standartlarını karşılaması, transesterleşme prosesinden daha ekonomik olması nedeniyle tercih edilen bir yöntemdir. Farklı katalizör türleriyle uyumlu olması (homojen katalizörler, heterojen katalizörler, enzim katalizörler ) da bu metodu cazip kılmaktadır.

## 2.2. Transesterleşme Reaksiyonu

Genel olarak transesterleşme reaksiyonunda, 1 mol trigliseridin 3 mol metanol ile uygun katalizör varlığında ve uygun sıcaklıkta reaksiyona girerek yağ asidi metil esterleri ve gliserol oluşmaktadır. Bu reaksiyon aynı zamanda metanoliz olarak da ifade edilmektedir. Transesterleşme reaksiyonu genellikle kesikli sıvı reaktörlerde gerçekleştirilir. Trigliseridin metanolizi Şekil.2.2'de görüldüğü üzere 3 basamakta tersinir olarak gerçekleşmektedir. 1. basamakta sonucu digliseridler (DG), 2. basamakta monogliseridler (MG) ve 3. basamakta ise gliserol (GL) açığa çıkmaktadır. Her üç reaksiyonda da yağ asidi metil esterler elde edilmiştir ve toplam reaksiyon Şekil.2.3'de ifade edilmektedir [11].



Şekil 2.2. Transesterleşme reaksiyonu mekanizması

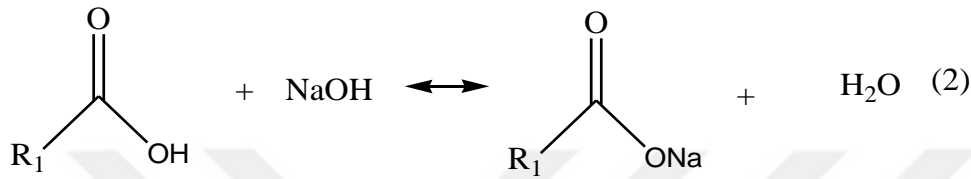
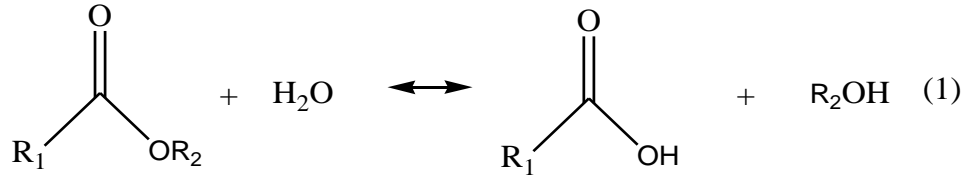


Şekil 2.3. Transesterleşme reaksiyonu

Ortamda su ve serbest yağ asidi bulunması NaOH gibi bazik katalizörle gerçekleşen transesterleşme reaksiyonlarını olumsuz yönde etkilemektedir. Şekil 2.4'te görüldüğü



üzere su, esterlerin hidrolizini hızlandırarak daha çok serbest yağ asidi oluşmasına neden olur ve oluşan serbest yağ asitlerin bir kısmı katalizörle sabunlaşma reaksiyona girerek daha çok su açığa çıkmasına neden olur.



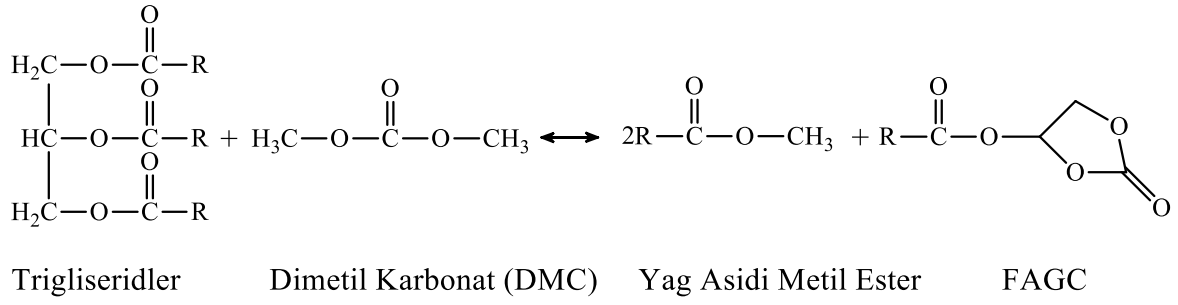
$\text{R}_1\text{OOH}$  : serbest yağ asidi ;  $\text{R}_1\text{OOR}_2$  : ester

Şekil 2.4. Serbest yağ asidi içeren bitkisel yağın sabunlaşma reaksiyonu

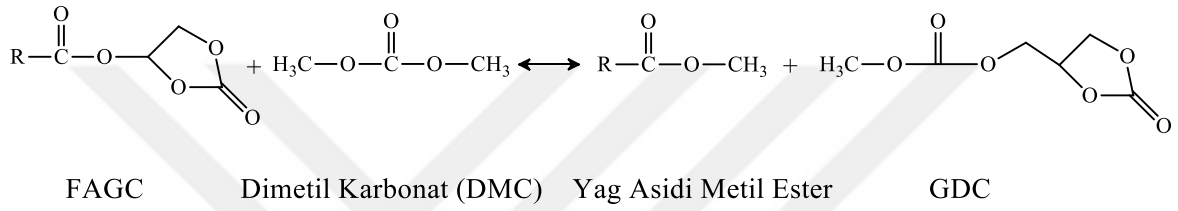
Bitkisel yağda bulunan serbest yağ asitleri ( $\text{R}_1\text{OOH}$ ) bazik katalizörle reaksiyona girerek su oluşumuna neden olmaktadır. Açığa çıkan su trigliseridlerle ( $\text{R}_1\text{OOR}_2$ ) reaksiyona girerek serbest yağ asitlerini oluştururlar. Bu iki reaksiyon birbirini sürekli takip ederek DMC-Biyodizel verimini düşürmektedir.

### 2.3. Transmetilleme Reaksiyonu

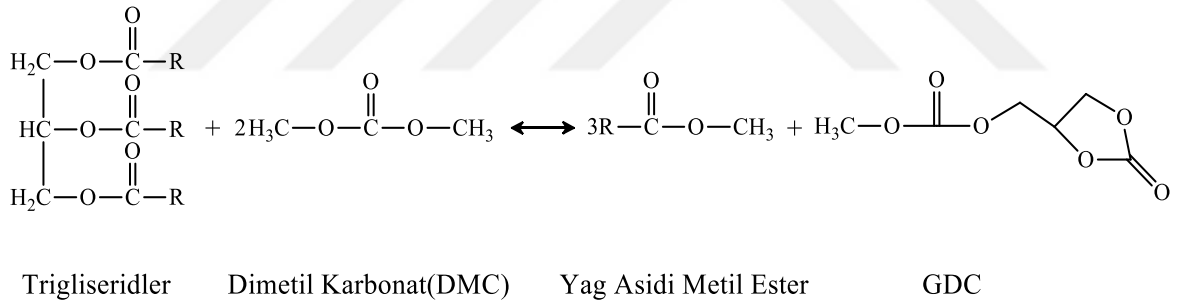
1 mol trigliseridin 2 mol DMC ile asit veya alkali (baz) katalizör varlığında transmetilleme reaksiyonuna girmesiyle 3 mol yağ asidi metil ester (FAME) ve 1 mol gliserol dikarbonat (GDC) açığa çıkmaktadır. Transmetilleme reaksiyonu iki basamaktan oluşmaktadır. Birinci basamak Şekil 2.5'te görüldüğü üzere 2 mol FAME ve 1 mol yağ asidi gliseril karbonat oluşur ve oluşan FAGC Şekil 2.6'da verildiği gibi DMC ile reaksiyona girerek 1 mol FAME ve 1 mol gliserol dikarbonat (GDC) elde edilmektedir. Transmetilleme toplam reaksiyonun mekanizması Şekil 2.7'de gösterilmiştir [10].



Şekil 2.5. Transmetilleme reaksiyonu 1.basamağı



Şekil 2.6. Transmetilleme reaksiyonu 2.basamağı

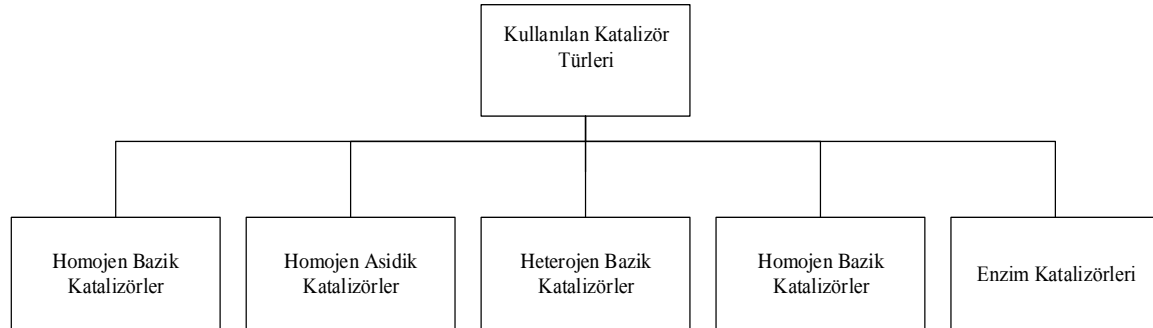


Şekil 2.7. Transmetilleme toplam reaksiyon denklemi

Transmetilleme reaksiyonunda, transesterleşmeden farklı olarak metanol yerine DMC kullanılır ve elde edilen üründe gliserol bulunmamaktadır. Reaksiyona girmeyen DMC, FAME+GDC biyoyakıt karışımından vakum basıncı altında uzaklaştırılır ya da uzaklaştırılmadan da yakıt katkısı olarak kullanılabilir. Elde edilen biyoyakıt karışımı herhangi bir işlemten geçirilmeden dizel motorlarda yakıt olarak kullanılabilir. Gliserol karbonat monoesterler (FAGCs) ayrıca yakıt kalitesini ve akış özelliğini olumlu yönde etkilemektedir [7].

## 2.4. Katalizör Türleri

Biyodizel üretiminde literatürde kullanılan katalizör türleri Şekil 2.8’de özetlenmiştir.



Şekil 2.8. Biyodizel üretiminde kullanılan katalizörlerin türleri

### 2.4.1. Homojen bazik katalizörler

Serbest yağ asidi değeri düşük yağların transesterleşme veya transmetilleme reaksiyonunda genellikle homojen bazik katalizörler tercih edilmektedir. Bu katalizörlerden en yaygın olarak kullanılanlar potasyum hidroksit, potasyum metoksit, sodyum hidroksit, sodyum metoksit şeklindedir. Bu katalizörlerin başlıca avantajları; reaksiyonun atmosfer basıncında, düşük sıcaklıkta ve kısa sürede verimli bir şekilde gerçekleştirmesi ve ekonomik açıdan uygun olmasıdır. Alkali (bazik) katalizörlerin ticari açıdan yaygın olarak kullanılmasının en önemli sebebi düşük serbest yağ asidine sahip yağlarda (kütlece %1’den az) transesterleşme sırasında sabunlaşma ve su oluşumunun olmamasıdır [12].

### 2.4.2. Homojen asidik katalizörler

Atık yağlardan biyodizel elde etmek istenildiğinde, yağın içeriğindeki serbest yağ asidi nedeniyle bazik katalizörler tercih edilmemektedir. Serbest yağ asidi ile bazik katalizör biyodizel üretimi sırasında reaksiyona girerek sabun oluşumuna neden olmaktadır. Üründe oluşan sabun yağ asidi metil ester ve gliserinin ayrılmasına engel olmaktadır. Bu durumun üstesinden gelmek için homojen asidik katalizörler kullanılır. En çok kullanılan asidik katalizör hidroklorik asit ve sülfürik asittir. Asidik homojen katalizörlerin serbest yağ asidine karşı hassas olmamasına rağmen transesterleşmede kullanımı fazla popüler değildir. Bunun nedeni reaksiyon hızının bazik homojen katalizörlere göre çok daha yavaş olmasıdır. Reaksiyonu hızlandırmak için aşırı miktarda alkol kullanılır ve bu durum maliyete olumsuz olarak yansımaktadır [12].

### **2.4.3. Heterojen bazik katalizörler**

Biyodizel üretiminde kullanılan homojen katalizörlerin problemlerini çözmeye ilişkin olarak birçok araştırma heterojen katalizörler üzerinde yapılmıştır. Bu konuda yapılan çalışmalarda heterojen katalizör destek malzemesi olarak genellikle geniş yüzey alanına sahip toprak alkali metal oksit veya alkalın oksitler geliştirilmiştir. Heterojen katalizör, homojen katalizörlere benzer olup katalitik aktiviteleri daha iyidir. Heterojen bazik katalizörlerin katalitik aktiviteleri homojen katalizörler kadar iyi olması, reaksiyon sonrası tekrar kullanılabilmesi ve transesterleşme reaksiyonunu daha ılımlı koşullarda gerçekleştirebilmesi gibi avantajları da bulunmaktadır [12].

### **2.4.4. Heterojen asidik katalizörler**

Homojen asidik katalizörler ile transesterleşme reaksiyonu gerçekleştiğinde elde edilen ürünlerin ayırma ve saflaştırma prosesleri oldukça maliyetlidir. Homojen asidik katalizörlerin yerine heterojen asidik katalizörlerin alternatif olma potansiyeli bulunmaktadır. Serbest yağ asidine karşı dirençli olmasının yanında transesterleşme için biyodizeli yıkama işlemine gerek duyulmaması, katalizörü üründen ayırma kolaylığı ve tekrar kullanılabilirliği gibi avantajları mevcuttur. Ancak homojen asidik katalizördeki benzer olarak düşük reaksiyon hızına sahip olması nedeniyle bu alandaki literatür çalışmaları oldukça azdır. Genellikle kullanılan heterojen asidik katalizörler; tungsten oksit ( $WO_3$ ), sülfonatlı zirkonya (SZ) ve Nafion reçinesidir [12].

### **2.4.5. Enzimatik katalizörler**

Enzimatik katalizörle yapılan biyodizel üretimi literatürde enzimatik transesterleşme olarak da ifade edilmektedir. Kimyasal transesterleşme prosesinin neden olduğu problemlerin önüne geçmek için enzimatik katalizörlerle ilgili çalışmalar yapılmıştır. Biyodizel yıkama sonrası atık suyun geri dönüştürülmesi, gliserolün ayrılması gibi üretim maliyetini arttırmaktadır ve çevre kirliliğine neden olmaktadır. Enzimatik katalizörlerle biyodizel üretimi sonucu yan ürün gliserolün oluşmaması, ılımlı reaksiyon koşullarına sahip olması, serbest yağ asidine karşı dirençli olması ve bu katalizörlerin tekrar kullanılabilmesi gibi avantajları mevcuttur. Yapılan literatür çalışmalarının sonucuna göre de enzim katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen transesterleşme reaksiyonu çevre dostu

proses olarak tanımlanmakta ve kimyasal transesterleşmenin alternatifi olmaktadır. Ancak enzimatik katalizörlerin yüksek maliyetli olması, enzimin reaksiyon sonrası tekrar aktif etme gerekliliği ve reaksiyonun hızının yavaş olması ticari olarak biyodizel üretiminde kullanılmasını engellemektedir [12].

## 2.5. Hidroksiapatit

Hidroksiapatit bu çalışmada heterojen katalizör destek malzemesi olarak kullanılmıştır. Literatürde heterojen katalizör varlığında transmetilleme reaksiyon ve kinetik çalışmalar yeterli olmadığından, bu çalışma ile bu boşluğun doldurulması planlanmıştır. Bu çalışmada katalizör destek malzemesi olarak hidroksiapatit sentezlenmiştir. Literatürde hidroksiapatit destekli bazik katalizör ile yapılmış transmetilleme çalışması mevcut değildir. Yüksek gözenek çapına ve yüksek yüzey alanına sahip olduğu için hidroksiapatit malzemesi iyi bir katalizör destek malzemesi olarak araştırmaya değer görülmüştür.

Kalsiyum fosfat bileşikler medikal, kimya, biyoloji ve eczacılık alanlarında yıllardır büyük ilgi çekmiş ve pek çok araştırmaya konu olmuş bir biyomateryaldir. Kalsiyum fosfat bileşiklerin ilk kimyasal olarak sentezleri 18.yüzyılın ortalarında Berzelius tarafından yapılmıştır [13]. Bir yüzyıl sonra Hausen farklı kalsiyum fosfat fazlarını keşfetmiş ve bu fazların karışımı apatitler olarak tanımlanmıştır [14]. Farklı kalsiyum fosfat tuzlarının listesi Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Oda sıcaklığında fosfat tuzları ve sulu çözeltileri

Molekül Formülü	Ca /P oranı	Bileşiğin Adı
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,50	Mono hidrat kalsiyum fosfat
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	0,50	Mono kalsiyum fosfat
$\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,00	Dikalsiyum fosfat dihidrat
$\alpha$ ve $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,50	Trikalsiyum fosfat
$\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	1,33	Oktokalsiyum fosfat
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$	1,67	Hidroksiapatit

Hidroksiapatit normal sıcaklıklarda, bu listede bulunan kalsiyum fosfatların arasında en kararlı olanıdır ve pH değeri 4-12 arasındadır [15]. Geniş pH aralığında olması nedeniyle katalizör ve katalizör destek malzemesi olarak kullanılabilir.

Hidroksiapatit, ortopedide, diş implantlarında, kemik noksanlığını giderme ve dokularda katkı maddesi olarak geniş biyomedikal uygulama alanı bulur. Hidroksiapatit biyolojik açıdan dokularla uyumlu bir malzemedir ve doğal kemik davranışlarını taklit edebilir. Biyolojik aktivitesi ve benzerliği sayesinde implant ile etrafındaki dokular arasında etkileşimi ve uyumu sağlamaktadır. Hidroksiapatit, ara yzeyde kemik oluşumunu  $Ca^{+2}$  ve  $PO^{-3}$  iyonlarını temin etmesiyle kolaylaştırır. Bu iyonlar, kemikli dokuların mineralizasyonu için önemlidir [16].

Hidroksiapatit doğada mineral olarak bulunması yanısıra laboratuvar ortamında da sentezlenir. Literatürde Hidroksiapatit değişik yöntemlerle sentezlenebilmektedir. Kullanılan yönteme bağlı olarak malzemenin karakteristik özelliği (malzeme şekli, stokiyometrisi, kristal yapısı, gözenek boyutu ve yzey alanı) farklılık göstermektedir [17]. Hidroksiapatit sentez yöntemleri ıslak kimyasal metotlar ve katı durum reaksiyonları olmak üzere iki sınıfta incelenebilir. Islak kimyasal metotlar ise birlikte çöktürme yöntemi, sol-jel yöntemi ve hidrotermal reaksiyon yöntemidir. Hidroksiapatit sentez yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları izelge 2.2’de özetlenmiştir.

Çizelge 2.2. Hidroksiapatit sentez yöntemlerinin avantajları ve dezavantajları

Yöntem	Avantajları	Dezavantajları	Kaynak
Katı-durum	-Uygulaması kolay -Ucuz -Stokiyometrik hidroksiapatit oluşumu	-Yüksek kalsinasyon sıcaklığı -Uzun iyileştirme süreçleri	[18]
Hidrotermal	-İyi kristallik -Homojen toz -Nano hidroksiapatit sentezi	- Hidroksiapatit tozlarının topaklanması -Yüksek basınç şartları	[19]

Çizelge 2.2. (devam) Hidroksiapatit sentez yöntemlerinin avantajları ve dezavantajları

Sol-jel	-Nano hidroksiapatit üretimi -Homojen toz karışımı -Düşük sıcaklık -Saf faz eldesi	-Fosfatların hidrolizinin zorluğu -Pahalı başlangıç maddeleri	[20, 21]
Birlikte çöktürme	-Nano hidroksiapatit üretimi -Endüstriyel üretim mümkün -Su tek yan üründür	- Stokiyometrik hidroksiapatit eldesi zordur -Yüksek pH gerektirmesi çökelme için -Ürün kalitesi reaksiyon koşullarına bağlıdır (pH, karıştırma hızı, kuruma sıcaklığı)	[22]

Hidroksiapatit katı durum metodu ıslak kimyasal metodlara göre ucuz ve basit olmasına rağmen literatürde çok az rapor edilen bir metottur. Bu yöntemde beta–trikalsiyumfosfat ve  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  tozları 3-3,4 oranlarında su içinde ıslak bir şekilde karıştırılarak ve ezilerek elde edilir. Oluşan karışım kurutulup yüksek sıcaklıklarda kalsine edilerek stokiyometrik oranda hidroksiapatit kristal tozları elde edilir.

## 2.6. Hammadde Seçimi

Biyodizel trigliserid kaynağı içeren bitkisel yağlardan, hayvansal yağlardan veya atık yemek yağlarından elde edilebilir. Bunların arasından bitkisel yağlardan kanola yağı önemli avantajlardan dolayı öne çıkmaktadır. Bu avantajlar; kolay yetiştirilebilir olması, yüksek yağ içeriği, soğuk havalarda akış özelliğinin iyi olması, oksidatif stabilitesinin olması ve karbon izolasyonunun olması şeklindedir. Kanola, birim tohum başına diğer tohumlara göre daha fazla yağ üretmektedir. Bu durum özellikle biyodizel üreticilerinin kanoladan daha düşük yağ içeriğine sahip tohumlardan daha fazla fayda sağlamaktadır. Kanola yağının doymuş yağ içeriği çok düşüktür. Bu sayede biyodizel soğuk havalarda daha iyi performans sağlamaktadır. Kanola yağının bulutlanma noktası diğer tohum yağlarına göre daha düşüktür. Soya yağının bulutlanma noktası  $3^\circ\text{C}$  iken kanola yağının bulutlanma noktası  $-3^\circ\text{C}$ 'dir. Kanola yağı diğer tohum yağlarına göre oksidasyona daha az meyilli ve daha kararlı yapıda olmasının nedeni düşük iyot değerine sahip olmasıdır [23].

Kolza bitkisi bütün dünyada yetişmektedir. Kolza tohumu üretimin en yaygın olduğu ülkeler Çin, Kanada, Hindistan, Almanya, Fransa ve İngiltere, Polonya, ABD ve Pakistan'dır. Türkiye'de kanola üretimi, 1980 yılına kadar Trakya ve Marmara Bölgesinde bulunan Edirne, Kırklareli, Tekirdağ, Çanakkale ve Bursa illerinde yapılmıştır. Ancak o zaman kullanılan çeşitlerin erusik asit içermesi nedeniyle 1980'den itibaren ekim alanı ve üretim giderek azalmıştır. Daha sonra yapılan ıslah çalışmalarıyla erusik asit içermeyen kanola bitkisi üretimine yeniden başlanmıştır [24].

## 2.7. Biyodizel Yakıt Standartları

Biyodizel saf yakıt olarak veya dizel ile yakıt karışımı olarak kullanılabilir. Biyodizel günümüzde genellikle dizel ile farklı oranla karışım olarak kullanılmaktadır.

Düşük miktarda biyodizel içeren (%5 kadar) yakıt karışımı ASTM standartlarına göre dizel motorlarda ve ağır ya da hafif vasıtalarda herhangi bir modifikasyona ihtiyaç duyulmadan kullanılabilir.

%20 biyodizel katkılı dizel yakıtları (B20) Amerika Birleşik Devletleri'nde yaygın bir biçimde kullanılır. B20'nin popüler olmasının sebebi soğuk hava performansı, malzeme uyumluluğu, emisyon ve fiyat bakımından dengeyi sağlamasından kaynaklıdır. B20 için genellikle motor modifikasyonuna ihtiyaç duyulmamaktadır. Ancak dizel motor üreticileri B20 yakıtı için garanti vermemektedir [25].

B20 yakıt karışımı, petrol bazlı dizel ile benzer yakıt tüketimi gerçekleştirir. B20 karışımındaki biyodizel birim galon başına dizele göre %1-2 daha az enerji sağlamaktadır. Ancak kullanıcıların yakıt performansı ve ekonomi açısından belirgin bir fark görmediğini ifade etmektedir. B20 yakıt karışımı içerdiği biyodizel nedeniyle sera gazı etkisini azaltmaktadır. B100 yakıt ise saf biyodizel içerir ve fiyat ve teşvikleri düzenlemeleri yetersiz olduğu için kullanımı B20'ye göre düşüktür. B100'ün ticari yakıt olarak kullanılabilmesi için o ülkenin şart koştuğu yakıt standartlarını sağlaması gerekmektedir. Dizel motorları ve yakıt depolarının saf biyodizele göre tasarlanması gerekmektedir. Biyodizel için Avrupa Birliği'nin uygulamaya koyduğu EN 14214 biyodizel standardı ile Amerika'nın kullandığı ASTM D6751 standardı dünyada tercih edilen standartlardır [25].



Çizelge 2.3. Biyodizel yakıt standartları

Özellikler	Birimi	EN 14214	ASTM D6751
Yoğunluk (15°C)	g/cm <sup>3</sup>	0,86-0,90	-
Kinematik viskozite (40°C)	mm <sup>2</sup> /s	3,5-5	1,9-6,0
Parlama Noktası	°C	>120	>93
Kükürt İçeriği	Mg/kg	<10	<15
Karbon Kalıntısı	Kütlece %	<0.3	-
Sülfatlanmış Kül	Kütlece %	< 0,02	<0,02
Su İçeriği	Mg/kg	< 500	<500
Toplam Kirlilik	Mg/kg	<24	-
Oksidasyon Stabilitesi	Saat; 110°C	>6 saat	>3 saat
Setan Sayısı	-	>51	>47

Setan sayısı dizelin kendi kendine tutuşma performansını göstermektedir. Setan sayısı yüksek olan yakıt kolay tutuşur ve hızlı bir şekilde yanar.

Parlama noktası sıcaklığı yakıt ısıtıldığı zaman oluşan yakıt buharı ile hava karışımının tutuşabildiği en düşük sıcaklıktır. Biyodizelin parlama noktası sıcaklığı fosil dizellerine göre oldukça yüksektir.

Bulutlanma noktası sıcaklığının altında biyodizelin saydamlığı bozulur ve balmumu ya da bulut şeklini alır. Bulutlanma noktası yüksek bir yakıt soğuk havalarda filtrelerin tıkanmasına neden olmaktadır.

Yağların doymamışlığının ölçüsü iyot sayısı ile ölçülür. Yüksek iyot sayısına sahip yakıtların viskozitesi daha yüksektir ve bu durum yanma problemlerine neden olur.

## 2.8. Dizel ve Biyodizelin Özelliklerinin Kıyaslanması

Biyodizel ve dizelin molekül boyutları benzer olmasına rağmen kimyasal yapıları farklıdır. Yağ asidi metil esterler, biyodizelin bütünü oluşturur. Diğer taraftan düşük sülfür içerikli petrol bazlı dizeller ise %95 doymuş hidrokarbonlardan % 5 aromatik bileşiklerden oluşmaktadır.

Biyodizel ve dizelin kimyasal yapısı ve içeriği nedeniyle iki yakıtın fiziksel özellikleri farklılık göstermektedir. Bu farkların en önemlileri şunlardır:

- Biyodizelin kayganlığı petrol dizeline göre daha yüksektir ve bu özellik motorun aşınmasını azaltmaktadır [26].
- Biyodizel sülfür içermediğinden, yakıttan doğacak çevre kirliliğini önlemektedir [26].
- Biyodizelin oksijen içeriği petrol dizelere göre %10-12 kadar daha fazladır. Bu nedenle yanma sonucunda fosil kökenli dizelere göre daha düşük kirlilik emisyonuyla sonuçlanacaktır [26].
- Düşük sıcaklıklarda biyodizelde jelleşme görülür ve özellikle soğuk iklimlerde motor performansını olumsuz yönde etkiler [26].
- Biyodizelin oksidatif özelliği dizelere göre daha fazladır ve kararlılığı daha düşüktür. Bu yüzden biyodizelin depolandığı bölümde reaksiyona girmemesi sağlanmalıdır. Biyodizel kuru, serin ve ışık geçirmez bir alanda depolanmalıdır [26].
- Biyodizel, dizelere göre daha az toksik madde içermektedir. Olası dökülme ve sızıntı durumunda çevre kirliliğini azaltmaktadır [26].

## 2.9. Transesterleşme ve Transmetilleme Reaksiyon Özelliklerinin Kıyaslanması

Transmetilleme reaksiyonunun avantajları şunlardır:

- Elde edilen yakıt verimi yaklaşık %9-10 oranında artmaktadır.
- Elde edilen ürün ayırma gerektirmeden biyodizel gibi hem yakıt hem de dizelere katkı malzemesi olarak kullanılabilir.
- DMC metanole oranla daha az zehirlidir ve çevre dostu endüstriyel proseslerle üretilebilmektedir [1, 27].

- DMC-Biyodizel üretimi ile baz nötralizasyon basamağı, yan ürün gliserol oluşumu ve atık su oluşumu aşamaları bertaraf edilmektedir. Bu durum prosesteki temel işlemlere ait ünite sayısını da azaltmaktadır.
- Yüksek serbest yağ asidi içeren atık yemeklik yağların değerlendirilmesinde önemli bir proses olacaktır.

## 2.10. Biyodizel Tarihi

Rudolf Diesel ilk dizel motoru 1890'lı yıllarda icat etmiştir. Bu dizel motorlarda, çeşitli yakıt kaynakları ve hatta doğrudan bitkisel yağlar bile kullanılmıştır. 1900 yılında Paris Exposition yer fıstığı yağını dizel motorlarda kullanmıştır. Ancak o yıllarda, ucuz petrol yakıtlarına ticari olarak ulaşımın daha kolay olması nedeniyle alternatif yakıtlara olan ilgi oldukça düşük olmuştur. 1930'lu yıllarda petrol türevli dizellere benzeyen ürün elde etmek amacıyla bitkisel yağlardan elde edilen yağ asitlerini gliserolden ayırmak için yapılan çalışmalar hız kazanmıştır. 1937 yılında G. Chavanne etil ester palmiye yağı için patent almıştır. 1938 yılında etil ester palmiye yağıyla çalışan yolcu otobüsü Belçika şehirleri olan Bürüksel ve Leuven arasındaki mesafeyi başarılı bir şekilde kat etmiştir. Petrol kaynaklarının İkinci Dünya Savaşı sırasında (1939-1945) azalması ve buna bağlı olarak fiyatların artması nedeniyle, bitkisel yağlar Brezilya, Arjantin, Şili, Hindistan ve Japonya tarafından kullanılmaya başlanmıştır. Ancak savaş bittikten sonra petrol kaynaklarına erişimin artması ve fiyatın tekrar ucuzlamasıyla bitkisel yakıtlar arka planda kalmıştır. Daha sonraki yıllarda, özellikle 1970'li yıllarda bazı ülkelere uygulanan petrol ambargosu nedeniyle bitkisel kaynaklar tekrar önem kazanmıştır. Avusturya, Amerika Birleşik Devletleri, Güney Afrika ve diğer ülkelerdeki bilim adamları bitkisel yağların direkt yakıt olarak dizel motorlarda kullanılabilceğini tekrar keşfetmişlerdir. Ancak düşük kalitede olan bu yakıtlar püskürtüldüğünde yoğun viskozitesi nedeniyle motora zarar vermektedir. Bu nedenle, bilim adamları viskoziteyi düşürmek amacıyla daha sonra bitkisel yağın biyodizele dönüştürülmesi için araştırmalara başlamıştır. İlk biyodizel üretim fabrikası Avusturya'da 1985 yılında tarım okulunda başlanmıştır ve 1992 yılından itibaren biyodizel tüm Avrupa'da ticari olarak üretilmektedir. A.B.D'de ise 1991 yılında Kansas Şehri'nde üretilmeye başlanmıştır [28].



### 3. LİTERATÜR ARAŞTIRMALARI

Fabrizi ve diğerleri (2007) tarafından yapılan çalışmada soya yağı ve DMC ile yapılan transesterleme reaksiyon şartları ve elde edilen yakıt karışımının yakıt özellikleri metanol ile üretilen biyodizel yakıt özellikleri ile karşılaştırılmıştır. Reaksiyon geri soğutuculu ceketli cam reaktörde gerçekleştirilmiştir. DMC/yağ molar oranı 3:1, yağa göre kütlece %5 sodyum metoksit çözeltisi katalizör olarak kullanılmıştır. Katalizör çözeltisi NaOH'in metil alkol içinde çözünmesi sonucu elde edilmiş homojen bir katalizördür. Reaksiyon 90°C sıcaklıkta 5 saatte mekanik karıştırma şartlarında gerçekleştirilmiştir. Soya yağı dönüşümü oldukça yüksek %99 olarak bulunmuştur [1].

Sangrasi ve diğerleri (2011), kullanılmış kızartma yağından DMC ile yapılan bir çalışmada sıvı sodyum metoksit homojen katalizör olarak kesikli reaktörde biyodizel üretimi için kullanmıştır. Elde edilen yağ asidi metil esterleri ve yağ asidi gliserin karbonat ürün karışımı (biyodizel+FAGC) <sup>1</sup>H-NMR ile doğrulanmıştır. 6 saat sonunda kütlece %5 sodyum metoksit varlığında, 75-80°C sıcaklık aralığında ve 9:1 dimetil karbonat/yağ oranında % 93,89 DMC-biyodizel verimi elde edilmiştir [2].

Zhang ve diğerleri (2010) tarafından 2010 yılında yapılan çalışmada, palmye yağı ve heterojen katalizör olarak KOH kullanarak DMC ile transesterleme reaksiyonu sonucu yağ asidi metil esterleri elde etmişlerdir. Reaksiyon koşullarının verim üzerinde etkisi ve reaksiyon kinetiği incelenmiştir. 9:1 DMC/yağ oranı, katalizör miktarı %8,5 KOH, reaksiyon sıcaklığı 75°C ve reaksiyon süresi 8 saat olan en iyi reaksiyon koşullarında en yüksek yağ dönüşümü %96,2 olarak bulunmuştur. 65-75°C sıcaklıkları arasında bu reaksiyonun kinetiği incelenmiş ve Arrhenius denkleminde, aktivasyon enerjisi 79,1 kJ/mol,  $k_0$  ise  $1,26 \times 10^9 \text{ min}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. DMC-Biyodizel reaksiyon sistemi 1000 mL'lik balonda geri soğutucu, termometre, numune kanalı ve manyetik karıştırıcıdan oluşmaktadır. Kinetik çalışma bu çalışmada belirlenen optimum şartlarda gerçekleştirilmiştir. Kinetik çalışmalar için numune kanalından alınan örnek toplam reaksiyon hacminin %1'inden fazla değildir. 0,5 mL alınan örnek 0,22 µm şırınga filtresinden geçerek reaksiyon durdurulmuş ve gaz kromatografi analizi için numune hazırlanmıştır. Gaz kromatografisinden yağ asidi metil ester kütleleri elde edilmiş ve teorik hesaplamalarla yapılan yağ asidi metil ester kütlelerine oranlayarak verim hesabı yapılmıştır [27].

Kurle ve diğeri (2013) yaptığı bir çalışmada kanola yağından dimetil karbonat ile gliserin içermeyen biyoyakıt üretiminde triazabicyclodecene katalizör olarak kullanılmıştır. Reaksiyon sistemi geri soğutucuya bağlı, mekanik karıştırılmalı ve sıcaklık kontrollü su banyosuna yerleştirilmiş üç boyunlu balondan oluşmaktadır. DMC/yağ molar oranının 1/3, sıcaklığın 60°C, katalizör miktarı ise kütlece %2,5 olarak alındığı koşullarda 6 saat sonunda biyoyakıt verimi %99 elde edilmiştir. Bu katalizör DMC içinde çözünmektedir ve reaksiyon homojen olarak katalizlenmektedir. Elde edilen ürün karışımının (DMC-biyodizel) gliserin içermediği ve yakıt özelliklerinin ASTM D6751 standartına uygun olduğu bulunmuştur [29].

Pandiangan ve diğeri (2013), kokonat yağı ve DMC ile yaptıkları çalışmada  $TiO_2/SiO_2$  heterojen katalizörü geliştirmişlerdir. En yüksek dönüşüm DMC/yağ molar oranının 4/1 olduğu, 80°C, 6 saat şartlarda %88,44 olarak bulunmuştur [30].

Gharat ve diğeri (2013) tarafından yapılan bu çalışmada, DMC ve atık yemek yağları, ultrasonik radyasyon etkisi altında ve Novozym 435 enzim katalizörü varlığında, reaksiyona girerek biyodizel üretimi gerçekleşmiştir. 6:1 DMC/yağ oranı, katalizör miktarı kütlece %10, reaksiyon sıcaklığı 60°C, reaksiyon süresi 4 saat olan optimum koşullarda yağ asidi metil ester verimi %86,61 olarak bulunmuştur. Bu çalışma, atık yemek yağlarının değerlendirilmesi ve daha ılımlı koşullarda reaksiyonun gerçekleşmesi hedeflenerek yapılmıştır. Katalizör olarak kullanılan enzimin tekrar kullanılabilirliği ile ilgili yapılan deneyde, katalizörün 4. kullanımdan itibaren yağ asidi metil ester verimindeki düşüş oldukça azdır [31].

Panchal ve diğeri (2013), biyoyakıt (DMC-biyodizel) üretimi için DMC ve tohum yağı (*Pongamia pinnata*) ile transmetilleme prosesinde alkali bir inorganik madde olan KOH'i katı katalizör olarak kullanmışlardır. Reaksiyon sonucu elde edilen en yüksek yağ asidi metil esterleri verimi; DMC/ yağ oranı 3:1, katalizör miktarı %4, reaksiyon sıcaklığı 90°C, reaksiyon süresi 6 saat olan optimum şartlarda %96 olarak bulunmuştur. Dönüşüm yüzdesi gaz kromatografisine göre hesaplanmıştır. DMC-biyodizelin yakıt özellikleri (kinematik viskozite, özkütle, parlama notkası, akma noktası, asit sayısı) karakterize edilmiştir. Tohum yağı ile üretilen DMC-Biodizel ASTM D6751 yakıt standartına uygun olduğu görülmüştür [32].

Dawodu ve diğeri (2014) tarafından yapılan çalışmada, soya yağı ve DMC'nin potasyum metoksit katalizörü varlığında yağ asidi metil esterleri elde edilmiştir. DMC/yağ oranı 9:1, katalizör miktarı %10, reaksiyon sıcaklığı 90°C, reaksiyon süresi 5 saat olan optimum koşullarda yağ asidi metil esterleri verimi %95,8'dir. Elde edilen biyoyakıt karışımının yakıt özellikleri EN 14214 ve ASTM D6751 biyodizel yakıt standartlarına uygun olduğu sonucuna varılmıştır [33].

Jo ve diğeri (2014) tarafından yapılan çalışmada, biyokütle (*Chorella sp. KR-1*) kullanarak transmetillemeye reaksiyonu sonucu yağ asidi metil esterleri ve gliserol karbonat elde edilmiştir. Katalizör olarak Novozyme 435 lipaz enzimi kullanılmıştır. Optimum reaksiyon koşullarında, 1 gram biyokütleden 367,31 mg yağ asidi metil ester ve 16,73 mg gliserol karbonat elde edilmiştir. Optimum reaksiyon şartları; DMC/yağ oranı 10:1 (hacimce/kütlece), 70°C reaksiyon sıcaklığı, 24 saat reaksiyon süresi, katalizör miktarı ise %20 şeklindedir [34].

Rathore ve diğeri (2015), gliserol içermeyen biyodizel üretmek için reaktant olarak metanol yerine dimetil karbonat kullanmıştır. Jatropha ve Karanja gibi yemeklik olmayan bitkisel yağların DMC ve bazik katalizör olan KOH varlığında transmetillemeye reaksiyonu gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre, Jatropha ve Karanja için sırasıyla yağ asidi metil esterleri verimi %96,8 ve %97,2 olarak bulunmuştur. Optimum reaksiyon parametreleri ise, kütlece %9 katalizör, 10:1 DMC/yağ oranı, 80°C ve reaksiyon süresi 8 saat şeklindedir. Jatropha ve Karanja için aktivasyon ve Arrhenius sabiti değerleri birinci derece reaksiyon için sırasıyla  $E_a=66,4$  kJ/mol,  $k_0=3,7 \times 10^7$  min<sup>-1</sup> ve  $E_a=54,5$  kJ/mol,  $k_0=6,8 \times 10^5$  min<sup>-1</sup>'dir. Bu çalışmada, DMC-Biyodizel örneklerinin yakıt özellikleri incelenmiştir ve yakıt standartlarından ASTM D6751, EN 14214 ve ISO 15607'ye göre uyumlu çıkmıştır. Geleneksel yöntemle üretilen biyodizel prosesine göre karşılaştırma yapılarak maliyet hesabı, operasyon maliyeti, ürün ve hammaddelerin market değerleri ve ekipman maliyetine göre hesaplanmıştır. Endüstriyel ölçüde DMC-Biyodizel üretiminin uygulanmasının daha karlı olabileceği bu çalışmada hesaplanmıştır. DMC-Biyodizel reaksiyonun kinetik çalışması optimum şartlarda 60-80°C aralığında gerçekleşmiştir. Gaz kromatografisi için alınan numunenin miktarı toplam reaksiyon miktarının %1'ini geçmemektedir. Numune gaz kromatografisi için hazırlanır. Analiz sonucu yağ asidi metil esterleri'nin miktarı deneysel olarak bulunur ve teorik hesap ile karşılaştırılarak verim hesabı elde edilir [10].

Kai ve diğeri (2014) tarafından yapılan çalışmada sodyum metoksit katalizörü varlığında kanola yağı ve DMC'nin transesterleme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Katalizör miktarı %2, DMC/yağ oranı 3:1, reaksiyon süresi 2 saat, reaksiyon sıcaklığı 65°C olan optimum şartlarda yağ asidi metil esterleri verimi %96'dır. Bu çalışmada DMC miktarı ve kullanılan katalizör miktarı oldukça düşüktür. Nem miktarı ağırlıkça %0,13'ün altında ve asit sayısı 2 mg KOH/gram yağın altında dönüşüm oranını etkilememektedir [3].

Jiahui Gu ve diğeri (2015) tarafından yapılan çalışmada Novozym 435/SAP (süper absorbant polimer) katalizörü varlığında mısır yağı ve DMC'nin transesterleme reaksiyonu sonucunda, yağ asidi metil esterleri yanısıra yağ asidi gliserol karbonat içeren biyoyakıt karışımı elde edilmiştir. En yüksek yağ asidi metil esterleri verimi; DMC/yağ oranı 15:1, reaksiyon süresi 18 saat, reaksiyon sıcaklığı 60°C, Novozym 435 miktarı %20, SAP miktarı %10 olan optimum şartlarda %91'dir. Novozym 435/SAP katalizörü katalitik aktivitesini kaybetmeden 8 defa tekrar kullanılabilir. Geri dönüşümü kolay olduğundan Novozym 435/SAP biyodizel üretimini gerçekleştiren reaktörlerde verimli bir şekilde kullanılabilir [35].

Tang ve diğeri (2015) yaptığı çalışmada CaO katı katalizörü kullanılarak gliserol içermeyen biyodizel eldesi sağlanmıştır. Reaksiyon, kolza tohum yağı, metanol ve DMC arasında gerçekleşmiştir. Kolza yağının asit sayısını ve su miktarını düşürmek için, sodyum hidroksit ve bentonit ile işlem görmüştür. CaO katalizörü üç boyunlu balonun içindeki metanol-DMC ve kolza tohum yağı karışımına ilave edilmektedir. Reaksiyon sonrası katalizör santrifüj ile ayrılmaktadır ve metanol fazlası vakum basıncı altında üründen uzaklaştırılmaktadır. 65°C reaksiyon sıcaklığında, 6 saat reaksiyon süresinde, yağ-DMC-metanol molar oranı 1:1:8, katalizör miktarı %15'te yağ asidi metil esterleri verimi %92,6 olarak bulunmuştur [36].

Literatür taraması sonucunda gliserin içermeyen DMC-biyodizel üretimi ile ilgili çalışmalar son 5 yıl içinde artış göstermiştir. Ancak yapılan çalışmalar hem homojen hem de heterojen katalizör tasarımı şeklinde olmaktadır. Bu konuda ki boşluğu doldurmak için araştırma yapmak ve en iyi ticari katalizör tasarımı yapmak bu tezde en önemli amacımızdır. Bu çalışmalarda transesterleme reaksiyonunda iyi sonuç veren katalizörler seçilmiştir. Konu ile ilgili çalışmalar çok az olmakla birlikte bu çalışmalar daha çok homojen katalizör varlığında yapılan çalışmalar olup heterojen katalizör varlığında yapılan



çalışmalar sınırlıdır. Bu çalışmada katalizör destek malzemesi olarak sentezlenen Hidroksiapatit, literatürde transmetilleme çalışmasında daha önce araştırılmamıştır. Bu çalışmada metanol yerine DMC kullanarak kanola yağından DMC-Biyodizel üretimi için KF yüklenmiş hidroksiapatit bazik katalizörleri farklı derişimlerde hazırlanmış ve farklı reaksiyon koşullarında (sıcaklık, başlangıç derişimleri, katalizör miktarı ve deney süresi) aktiviteleri test edilmiştir. Transmetilleme reaksiyon kinetiği yeni bir konudur ve literatürde bu konuda oldukça az araştırma mevcuttur. Bu nedenle en iyi katalizör varlığında başlangıç reaksiyon hız ifadesinden görünür reaksiyon mertebesi ve görünür aktivasyon enerjisi hesapları yapılmıştır. Elde edilen kinetik veriler literatürde yapılan çalışmalar ile karşılaştırılmıştır.





## 4. DENEYSEL ÇALIŞMA

### 4.1. Çalışmada Kullanılan Kimyasallar

Hidroksiapatit ve katalizörlerin sentezinde kullanılan kimyasallar Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Katalizör hazırlamak için kullanılan kimyasallar

Kimyasallar	Formülü	Özelliği/Safılık/Faz	Kaynak	Molekül Ağırlığı (g/mol)
Potasyum florür	KF	%98-100 toz	Merck	58,1
Trisodyum fosfat dodekahidrat	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .12H <sub>2</sub> O	%98-toz	Sigma-Aldrich	380,12
Kalsiyum nitrat tetrahidrat	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	%99-toz	Sigma-Aldrich	236,15
Hidrojen Peroksit	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	%3-sulu çözelti	Sigma-Aldrich	34,01

Transmetilleme reaksiyonunda kullanılan temel kimyasallar ise Çizelge 4.2’de listelenmiştir. Kanola yağı doymuş ve doymamış yağ asitlerinin karışımı olduğundan molekül formülü ve ağırlığı bu içerdiği bileşiklerin ortalamasına göre yazılmıştır. Kanola yağının serbest yağ asidi değeri %0,11 olarak, asit değeri ise 0,22 mg KOH/g olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.2. Transmetilleme reaksiyonunda kullanılan kimyasallar

Kimyasallar	Formülü	Özelliği/Safılık/Faz	Kaynak	Molekül Ağırlığı (g/mol)
Dimetil karbonat	$C_3H_6O_3$	>%99	Sigma-Aldrich	90,08
Kanola Yağı	$\sim C_{57}H_{110}O_6$	-%66 Oleik (18:1) -%17,9 Lineolik (18:2) -%6 Lineolik (18:3) -%3,6 Palmitic (16:0)	Orkide	~880

Trigliserid dönüşümü hesabında kullanılan reaksiyon öncesi ve sonrasında kullanılan toplam gliserid değeri analizinde kullanılan kimyasallar Çizelge 4.3’de listelenmiştir.

Çizelge 4.3. Toplam gliserid analizinde kullanılan kimyasallar

Kimyasallar	Formülü	Özelliği/Safılık/Faz	Kaynak	Molekül Ağırlığı (g/mol)
Asetik asit (glikal)	$CH_3COOH$	Ekstra saf	Merck	60
Kloroform	$CHCl_3$	%99,0-99,4	Merck	119,4
Potasyum iyodür	KI	Ekstra saf	Riedel-de Haën	166

Çizelge 4.3 (devam) Toplam gliserid analizinde kullanılan kimyasallar

Potasyum hidroksit	KOH	$\geq\%84$	Merck	56,1
Etanol	$C_2H_6O$	$>\%99,8$	Riedel-de Haën	46
Sodyum tiyosülfat pentahidrat	$Na_2O_3S_2*5H_2O$	Ekstra saf	Merck	248,2
Periyodik asit	$H_5IO_6$	$>\%99$	Riedel-de Haën	227,9
Nişasta	$(C_6H_{10}O_5)_n$	Renksiz	Merck	50000- 100000
Saf su	$H_2O$	Ekstra saf		18

Kanola yağının asit değeri ölçümünde kullanılan kimyasallar Çizelge 4.4’de listelenmiştir.

Çizelge 4.4. Asit değeri ölçümünde kullanılan kimyasallar

Kimyasallar	Formülü	Özelliği/Safılık/Faz	Kaynak	Molekül Ağırlığı (g/mol)
Fenolftalein indikatörü	$C_{20}H_{14}O_4$	$\%98-100$	Merck	318,33

Çizelge 4.4. (devam) Asit değeri ölçümünde kullanılan kimyasallar

Oleik Asit	$C_{18}H_{34}O_2$	%99-viskoz-renksiz	Sigma-Aldrich	282,40
Etanol	$C_2H_6O$	>%99,8	Riedel-de Haën	46
Dietil eter	$(C_2H_5)_2O$	%99-renksiz	Sigma-Aldrich	74,12
Sodyum Hidroksit	NaOH	>%97-Beyaz-pellet	Sigma-Aldrich	39,97

#### 4.2. Deneysel Çalışmada Kullanılan Düzenekler

Çalışma boyunca kullanılan ve kurulan deneysel sistemler üç grupta incelenebilir:

##### Katalizör hazırlama ünitesi

Bu çalışmada hem destek malzemesi Hidroksiapatit sentezi için hemde KF bileşiğinin destek malzemesine kuruluğa kadar emdirilmesi yöntemi için iki deney düzeneği hazırlanmıştır.

##### DMC-Biyodizel üretim (transmetilleme) ünitesi

Tasarlanan heterojen katı katalizörün etkinliğinin transmetilleme reaksiyonunda belirlenmesi amacıyla kurulan sistemdir. Bu sistem iki boyunlu balona bağlı geri soğutucu, termometre ve manyetik karıştırıcıdan oluşan laboratuvar ölçekli kesikli bir reaktörden oluşur. Reaksiyon sonunda karışım, reaksiyon karışımındaki fazla DMC uçurulduktan sonra analiz için, dinlendirme işlemine bırakılarak, gliserol içermeyen fakat biyodizel, yağ asidi gliserin karbonat ve gliserol dikarbonattan oluşan bir ürün karışımı verir.

## Analiz sistemleri ve kullanılan cihazlar

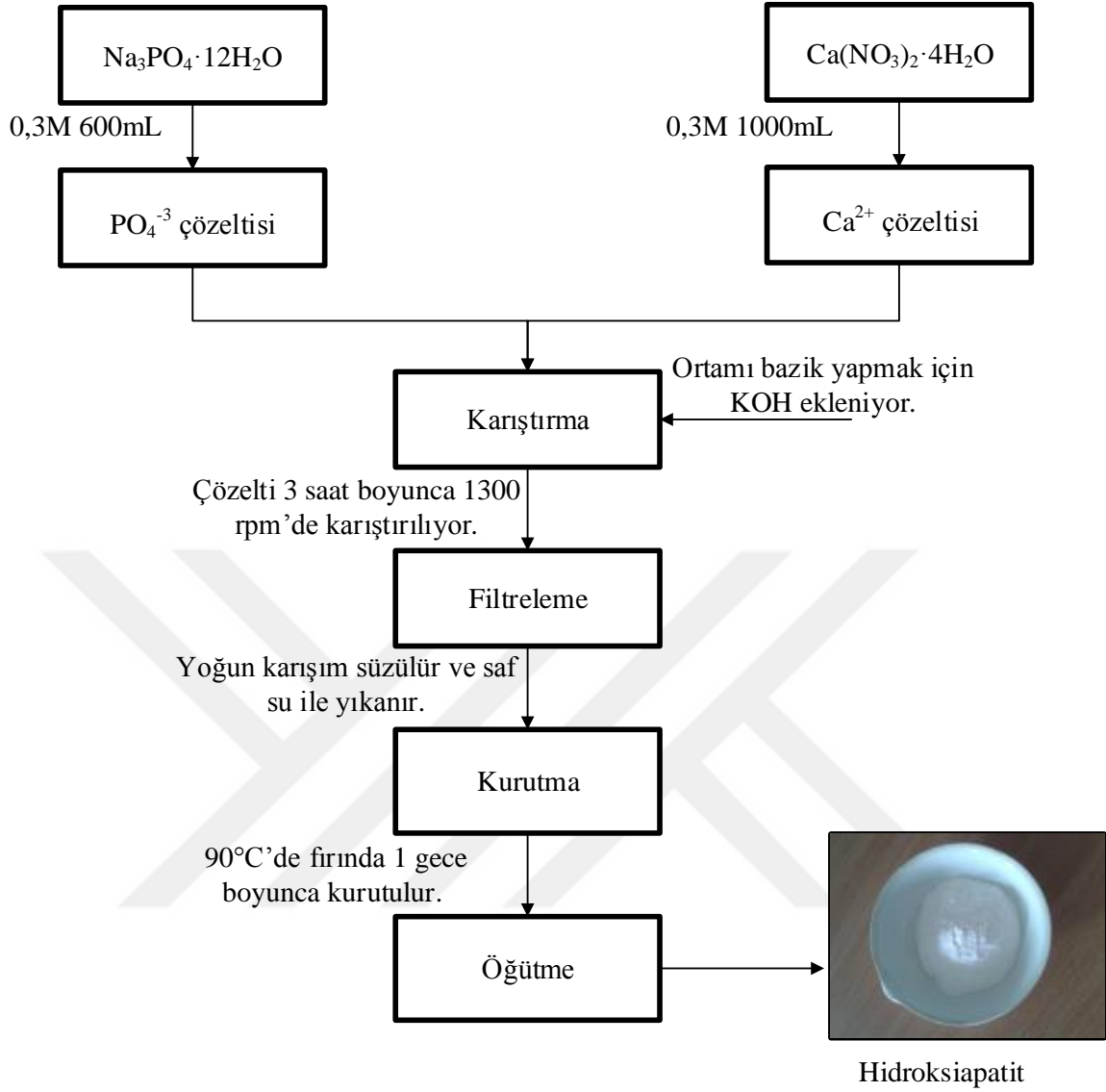
Transmetilleme reaksiyonu sonucu üretilmiş olan yakıt karışımının; toplam gliserid, kanola yağının asit değeri ve en iyi koşullarda elde edilen karışımın metil ester içeriği ölçümleri yapılmıştır. Ayrıca reaksiyonlarda kullanılan katalizörlerin baziklik, BET yüzey alanı, SEM-EDS ve X-ışını kırınımlarının analiz edildiği sistemlerdir.

### **4.2.1. Katalizör hazırlama ünitesi**

#### Hidroksiapatit sentezi

Bu çalışmada Hidroksiapatit sentezinde literatürde verilen birlikte çöktürme yöntemi temel alınarak yöntem modifiye edilmiştir [37]. Birlikte çöktürme deneyinin akış şeması Şekil 4.1'de verilmiştir. 1000 mL 0,3 M kalsiyum nitrat ve 600 mL 0,3 M sodyum fosfat çözeltileri hazırlanmıştır. Sodyum fosfat çözeltisi içine kalsiyum nitrat damla damla ilave edilerek, çözelti sürekli karıştırılır. Bu işlem oda sıcaklığında 3 saat kadar sürmektedir. Çözeltinin pH değerinin 10-11 arasında olması için KOH çözeltisi karıştırma devam ederken, karışıma damla damla eklenir. pH değerinin bu aralıkta tutulma nedeni çökeltme olayının gerçekleşmesi için gereklidir.

Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra bir gece boyunca karışım oda sıcaklığında beklemeye bırakılır. Ertesi gün elde edilen yoğun beyaz çökelek formundaki karışım süzülür ve saf su ile yıkanır. Çünkü yapıda çözünen diğer nitrat ve sodyum tuzlarının uzaklaştırılması ve yapının saflaştırılması beklenmektedir. Bu işlemden sonra elde edilen beyaz renkli ıslak karışım 90°C'de gece boyunca kurutulur. Ertesi gün kuruyan faz havanda toz haline getirilmiştir.



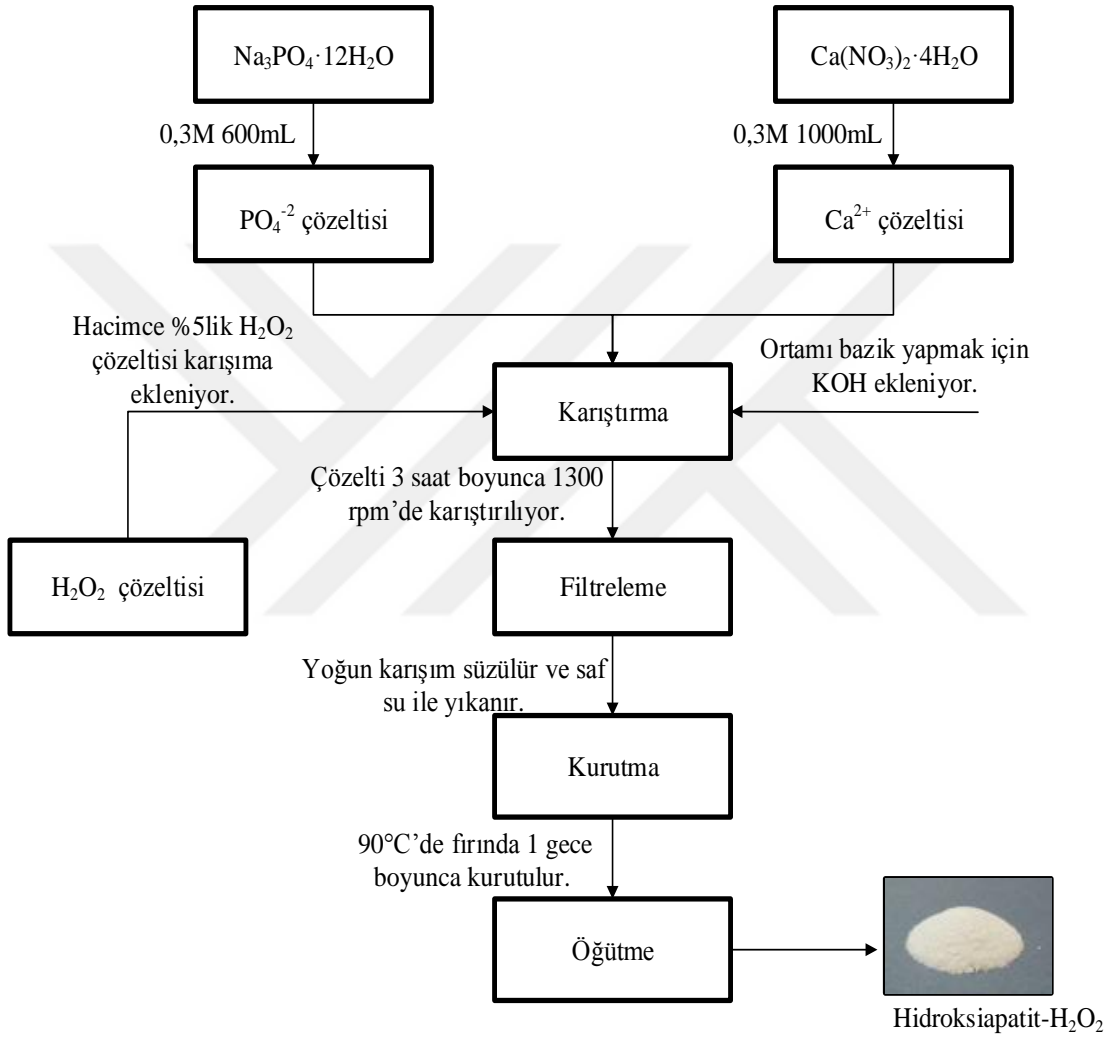
Şekil 4.1. Birlikte çöktürme yöntemiyle hidroksiapatit sentezi akış şeması

#### Hidroksiapatit-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sentezi

Bu yöntemde bir önceki yöntem temel alınarak, hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) sulu çözeltisi karışıma eklenerek yöntem modifiye edilmiştir. Sentez aşamaları Şekil 4.2'de gösterilmiştir. Bunun nedeni yapıyı daha gözenekli hale getirmektir. Bir önceki yöntemde olduğu gibi 1000 mL 0,3 M kalsiyum nitrat ve 600 mL 0,3 M sodyum fosfat çözeltileri hazırlanır. 600 mL sodyum fosfat içine kalsiyum nitrat damla damla ilave edilerek çözelti karıştırılır. 10 mL hidrojen peroksit çözeltisi karışıma damla damla eklenir. Karıştırma işlemi oda sıcaklığında 3 saat sürmektedir. pH değerinin 10-11 arasında olması için KOH çözeltisi damla damla sisteme eklenir. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra bir gece



boyunca karışım, oda sıcaklığında bırakılır. Ertesi gün elde edilen yoğun beyaz sulu karışım süzülür ve saf su ile yıkanır. Bu işlemden sonra elde edilen yoğun karışım 90°C'de 24 saat boyunca kurutmaya bırakılır. Ertesi gün kuruyan faz havanda toz haline getirilir. Hidroksiapatit sentezi esnasında alınan deneysel görüntüleri Şekil 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.2. Birlikte çöktürme yöntemiyle hidroksiapatit-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sentezi akış şeması



Şekil 4.3. Birlikte çöktürme yöntemi esnasında alınan görüntüler: a) Hidroksiapatit sentezi ve b) Hidroksiapatit-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sentezi

#### Hidroksiapatit-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> destekli KF katalizörlerin sentezi

Bu çalışmada, sentezlenen hidroksiapatit-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> destek malzemesi hem yüzey alanının yüksek olması hem de gözenek hacmi ve gözenek çapının da yüksek olmasından dolayı destek malzemesi olarak seçildi.

Bazık katalizör eldesi için potasyum florür bileşiğinin farklı miktarlarda yüklemesi hidroksiapatit-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> destek malzemesine yapılmıştır. Kuruluğa kadar emdirme yöntemi kullanıldığında ilk önce destek malzemesinin su tutma kapasitesi belirlenir. Bunun için belli miktarda tartımı alınan hidroksiapatit-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> destek malzemesi santrifüj tüpü içerisine yerleştirilir ve üzerine belli bir miktar saf su ilave edilir. Santrifüj cihazı 5 dakika 1000 rpm'de çalıştırılır. İşlem sonunda, üstte kalan sıvı çekilir ve elde edilen ıslak malzeme tartılır. Islak ve kuru madde kütleleri arasındaki fark hidroksiapatit-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin emdiği su miktarını vermektedir. Emdirme yönteminde katalizör destek malzemesinin tutabileceği su oranı dikkate alınarak farklı konsantrasyonlarda hazırlanan potasyum florür çözeltileri hazırlanır. Bu oranlar Çizelge 4.5'te verilmiştir. Bu nedenle bu yöntem kuruluğa kadar emdirme yöntemi olarak adlandırılmaktadır.

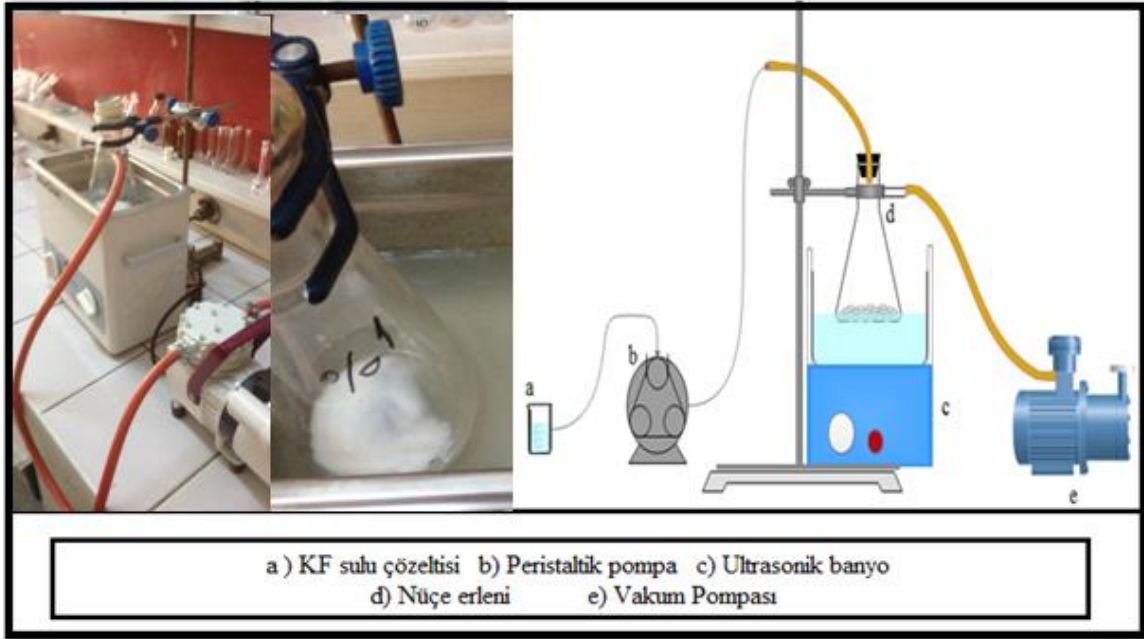
Çizelge 4.5. Potasyum florür sulu çözeltileri hazırlama reçetesi

Yükleme Miktarı (%)	KF (g)	Toplam katalizör miktarı (g)	Saf Su (g)
1,3	0,07	5,07	6,52
6,4	0,34	5,34	6,52
12,7	0,72	5,72	6,52
18,7	1,15	6,15	6,52
30,3	2,17	7,17	6,52
41,2	3,51	8,51	6,52

Destek malzemesine KF'nin kuruluğa kadar emdirme işlemi deney düzeneği Şekil 4.4'te verilmiştir. 250 mL'lik nüçe erleni içerisine belli bir miktar hidroksiapatit-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> destek malzemesi konulur. 50 mL'lik bir beher içerisine ise farklı derişimlerde hazırlanmış KF çözeltisi eklenir.

Nüçe erleni, vakum ve peristaltik pompalara hava sızdırmaz kauçuk hortumlarla bağlanır ve su ile doldurulmuş ultrasonik banyo içinde 15 dakika kadar titreşime bırakılır. 15. dakikanın sonunda, hazırlanan KF çözeltileri, 1 mL/dakikalık bir hızla damla damla vakuma bağlı nüçe erleni içindeki destek malzemesi üzerine emdirilir.

KF çözeltisinin tamamı yapıya emdirildikten sonra peristaltik pompa kapatılır ve 45 dakika boyunca ultrasonik banyoda titreşime bırakılır. Emdirme işlemi sonunda, elde edilen beyaz katı katalizör nüçe erleninden alınır ve 100°C'de etüvde bir gece kurutulur. Ertesi gün kuruyan katalizör havanda öğütülür ve porselen kroze içerisinde kül fırınında belli sıcaklıkta kalsinasyon işlemine tabi tutulur. Kalsinasyon sonrası, katalizör tekrar öğütülerek transmetilleme reaksiyonunda kullanıma hazır hale getirilmiş olur.



Şekil 4.4. Destek malzemesine KF'nin kuruluğa kadar emdirme işlemi deney sırasında çekilen görüntüsü ve kuruluğa kadar emdirme işlemi deney düzeneği (a) KF sulu çözeltisi, (b) peristaltik pompa, (c) ultrasonik banyo, (d) nüçe erleni, (e) vakum pompası

#### 4.2.2. DMC-Biyodizel reaksiyon sistemi

Bu çalışmada sentezlenen heterojen katı katalizörün etkinliğinin transmetilleme reaksiyonunda belirlenmesi amacıyla kurulan deney düzeneği, iki boyunlu balona bağlı bir geri soğutucu, termometre ve manyetik karıştırıcıdan oluşan laboratuvar ölçekli kesikli bir reaktörden oluşur. Ayrıca karışımı sağlayan bir balıktan oluşur. Karıştırma hızı tüm deneylerde 450 rpm olarak sabit alınmıştır.

25 g kanola yağı ve DMC/yağ oranına göre belli miktarda dimetil karbonat 50 mL'lik iki boyunlu cam bir balon içerisinde hazırlanır. Balonun rodajlı kısmına geri dönüşüm kondenseri bağlanır, diğer boynuna ise termometre monte edilir. Sıcaklık kontrollü manyetik karıştırıcı üzerine cam balon yerleştirilir. Katalizör iki boyunlu cam balonun içine konulduğu andan itibaren 450 rpm'lik karıştırma hızında istenilen sıcaklıkta ısıtılarak reaksiyon başlatılır. Karıştırma ve ısıtma işlemleri 8 saat boyunca atmosfer basıncında devam eder. Tüm reaksiyonlarda karıştırma hızı 450 rpm, reaksiyon süresi 8 saat ve atmosferik basınç şartları sabit tutulmuştur.

Reaksiyon tamamlandıktan sonra filtreleme işlemi ile katalizör ayrılır ve tekrar kullanım için muhafaza edilir. Geriye kalan yakıt karışımı sadece reaksiyona girmeyen dimetil karbonat içerir. Vakum evaporatörü yardımıyla dimetil karbonat yakıt karışımından uzaklaştırılır. Elde edilen yakıt ürün analizi için saklanır.

Yapılan çalışmalarda DMC/yağ oranının transmetilleme reaksiyonu üzerindeki etkisini incelemek ve optimum şartları belirlemek için farklı DMC/yağ oranlarında (3:1, 6:1, 9:1, 12:1, 15:1, 18:1) transmetilleme reaksiyonu yapılmıştır.

Sıcaklığın transmetilleme reaksiyonu üzerindeki etkisini incelemek ve optimum şartları belirlemek için farklı sıcaklıklarda (25-85°C aralığında) transmetilleme reaksiyonu yapılmıştır.

Katalizör destek malzemesine yüklenen KF miktarının reaksiyon üzerindeki etkisini incelemek ve optimum şartları belirlemek için farklı KF oranlarında (%1,3-%41,3) katalizör destek malzemesine yükleme yapılarak transmetilleme reaksiyonu yapılmıştır. Diğer reaksiyon parametrelerinden katalizör miktarının reaksiyon üzerinde etkisini incelemek ve optimum şartları belirlemek için, yağa göre kütlece farklı oranlarda (%1, %3, %5, %7, %12) katalizör miktarı içeren reaksiyon şartlarında transmetilleme reaksiyonu yapılmıştır.

KF yüklenmiş hidroksiapatit-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> katalizörünün tekrar transmetilleme reaksiyonda kullanılabilirliğini incelemek için aynı katalizör deneyde en az 3 kez kullanılmıştır. Her bir deney sonunda saklanan katalizör sadece oda koşullarında bir miktar metanol ile yıkanarak ve 65°C'de kurutularak bir sonraki deneyde kullanılmıştır. Kurutma sonunda elde edilen katalizör miktarına göre diğer deney koşulları hesaplanarak bir sonraki kullanım deneyi yapılmıştır. Bu işlemler sırasıyla tekrar kullanım deneylerinde tekrarlanmıştır.

### **4.3. Analiz Sistemleri ve Kullanılan Cihazlar**

Transmetilleme reaksiyonunda kullanılan hidroksiapatit-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> destekli katalizörler ve reaksiyon sonunda elde edilen DMC-biyodizel örnekleri çeşitli analizlere tabi tutularak karakterize edilmişlerdir.

#### 4.3.1. Katalizörlerin fiziksel özelliklerinin belirlenmesi

Bu çalışmada kullanılan destek malzemesi ve üretilen katalizörlerin fiziksel özellikleri X-ışını difraktometresi (XRD), Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanı, taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDS) ve çoklu nokta azot adsorpsiyon-desorpsiyon yöntemleriyle bulunmuştur.

Bu amaçla yüzey karakterizasyonu AUTOSORB-6B cihazı ile yapıldı. Yüzey alanı BET yöntemine göre ve gözenek boyutu dağılımı ise Barrett-Joyner-Halenda (BJH) çoklu nokta adsorpsiyon-desorpsiyon metodu ile analiz edildi.

Sentezlenen hidroksiapatit-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> destekli katalizörlerin yapısı oda sıcaklığında çalışan Rigaku Ultima IV X-ışını kırınım cihazı ile (CuK  $\alpha$ , Cu X-ray tüp, 40 kV/40 mA) ölçülmüştür. Bu cihazda Bragg açısının (2 $\theta$ ) 5-75° tarama aralığında ve sabit bir grazing açısında (GIXD-minimum 0,1°) yapılmıştır. SEM mikro görüntü analizleri ise QUANTA 400F Field Emission yüksek çözünürlüklü (1,2 nm) taramalı elektron mikroskobu ile yapıldı.

#### 4.3.2. DMC-Biyodizel ürün analizi

##### Trigliserid dönüşümü

Kanola yağının DMC ile transmetilleme reaksiyonu, KF yüklü hidroksiapatit-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> destekli katalizörler varlığında farklı sıcaklık aralığında, farklı DMC/yağ oranlarında, farklı katalizör miktarlarında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonunda katı katalizör parçacıkları vakum yardımıyla filtre edilerek ortamdaki alındı. Katalizörün kararlılığını test etmek için tekrar kullanımlar için saklandı. Reaksiyon sonunda biyodizel+FAGC+GDC karışımından oluşan bir yakıt karışımı elde edildi. Bu karışım ayırma gerektirmeksizin ürün olarak değerlendirildi. Reaksiyona girmemiş dimetil katbonat 90°C’de vakum evaporatöründe geri kazanıldıktan sonra reaksiyon ürünündeki trigliserid miktarı “AOCS Official Method Ca 14-56” metoduna göre yapıldı [38]. Trigliserid (TG) dönüşüm değerleri (%X<sub>TG</sub>) Denklem 4.2 kullanılarak hesaplandı. Kanola yağının reaksiyon öncesi trigliserid miktarında “AOCS Official Method Ca 14-56” metoduna göre yapıldı [38].

$$\% X_{TG} = \frac{TG(\text{yağ}) - TG(\text{ürün})}{TG(\text{yağ})} \times 100 \quad (4.2)$$

### Metil ester verim hesabı

Toplam transmetilleme reaksiyon mekanizmasına bakıldığında (Şekil 2.7) 1 mol bitkisel yağ (Trigliserid) 2 mol DMC reaksiyon sonunda 3 mol metil ester karışımı ve 1 mol GDC vermektedir. GDC metil ester karışımı içinde çözünmektedir. Literatürde bazı çalışmalarda reaksiyon sonunda ürün karışımı biyodizel+FAGC veya biyodizel+GDC karışımı olarak adlandırılmaktadır. Reaksiyon tamamlandığında bu çalışmada ortamda fazla DMC ile birlikte metil ester+GDC+FAGC karışımı bulunmaktadır. Reaksiyon karışımında oluşan FAGC ve GDC tamamen metil ester fazına karışmaktadır ve tek fazlı karışım elde edilmektedir. Bu çalışmada, <sup>1</sup>H-NMR ile yapılan analizler sonucunda % metil ester verimi hesaplanmıştır. Ürün karışımı <sup>1</sup>H-NMR ile analiz edilerek oluşan ürün karışımının yapısında doğrulanmıştır. Literatürde yapılan çalışmalarda transmetilleme reaksiyonu sonunda oluşan biyodizel+FAGC+GDC karışımı <sup>1</sup>H-NMR ile analiz edilmiş ve metil ester verimi hesaplanmıştır [2]. Literatüre göre %metil ester verimi, Denklem 4.3 kullanılarak hesaplanmıştır [2]. Denklem 4.3'de <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda, trigliserid ve metil ester varlığında yaklaşık 2,3 ppm'de gözlenen α-karbonil metilen proton piklerinin alanı ile sadece metil ester varlığında 3,63 ppm'de gözlenen estere ait olan metoksi protonların pik alanları kullanılmıştır [2].

$$\% \text{ metil ester verimi} = \left[ \frac{2A_{-OCH_3}}{3A_{-CH_2}} \right] \times 100 \quad (4.3)$$

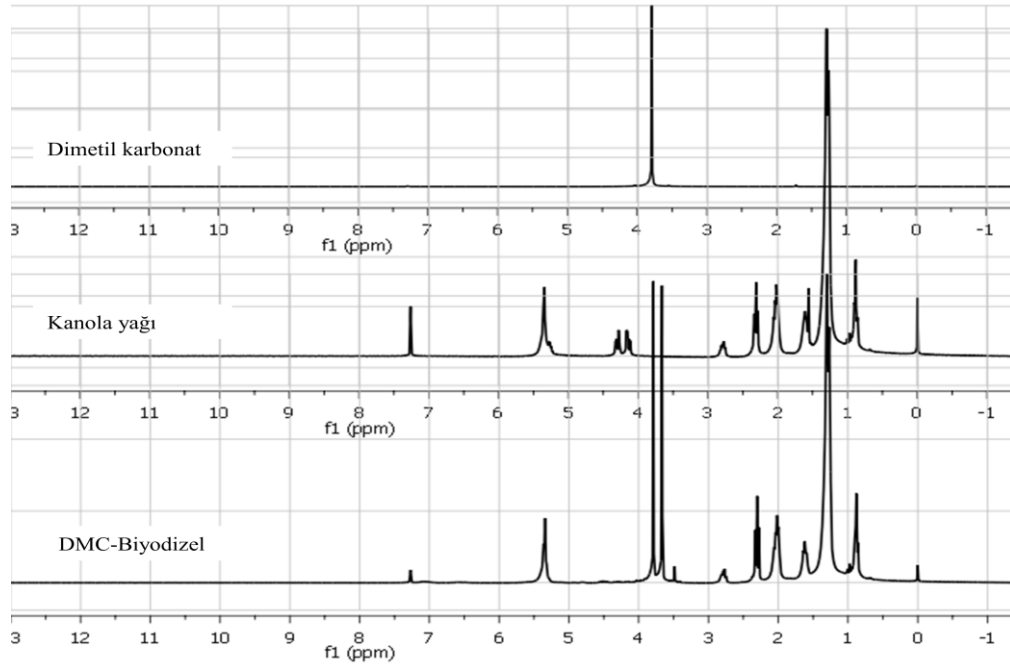
$A_{-OCH_3}$  : metil estere ait metoksi protonların alanı (integrasyon değeri)

$A_{-CH_2}$  : trigliseridteki α-karbonil metilen protonların alanı (integrasyon değeri)

Bu çalışmada, transmetilleme reaksiyonu sonunda elde edilen ürün karışımı, <sup>1</sup>H-NMR ile analiz edilerek ürün saflığı, kimyasal yapısı ve metil ester verim hesabı Denklem 4.3'e göre yapılmıştır. Örnek olarak bir deneyin spektrumu verildi (Şekil 4.5 ve Şekil 4.6). Kanola yağı, DMC ve ürününün spektrumları 400 MHz'de çalışan CDCl<sub>3</sub> çözücüsü ile Bruker ARX-400 <sup>1</sup>H-NMR spektrometresi (Bruker, Rheinstetten, Almanya) kullanılarak

yapıldı. Şekil 4.5'te kanola yağı, dimetil karbonat ve ürüne ait spektrumlar verilmiştir. Spektrumda DMC'ye ait pik kimyasal kaymanın 3,79 ppm'de keskin bir pik vermiştir. Trigliserid yapısında ise 2,3 ppm kimyasal kaymada beklenildiği gibi  $\alpha$ -karbonil metilen proton piki ve beklenen diğer pikler gözlenmiştir.

Spektrumda trigliserid ve metil ester varlığında, 2,3 ppm kimyasal kaymada gözlenen  $\alpha$ -karbonil metilen proton piki gözlenmiştir. Ayrıca sadece metil ester yapısında 3,63 ppm kimyasal kaymada gözlenen metoksi protonlarına ait titreşimler elde edilmiştir. Bu piklerin alanları cihaza ait MestReNova paket programı ile hesaplanmıştır. Metoksi titreşimlerinin gözlenmesi biyodizel üretiminde transmetilleme reaksiyonunun kullanılabileceğini göstermektedir [2]. Reaksiyon karışımında bulunan yağ asidi gliserin karbonat (FAGC) 5,4 ppm'de, gliserin dikarbonat 3,75'de ve reaksiyona girmeyen fazla DMC ise 3,79 ppm kimyasal kayma geriliminde gözlenmiştir. Böylece transmetilleme reaksiyonu sonucunda metil ester+FAGC+GDC karışımından oluşan bir biyoyakıt elde edilmiştir. Yapının doğruluğu da bu yöntem ile kanıtlanmış oldu.



Şekil 4.5. Kanola yağı, dimetil karbonat ve ürüne ait  $^1\text{H}$ -NMR spektrumları



## 5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 5.1. Sentezlenen Destek Malzemelerinin Karakterizasyonu

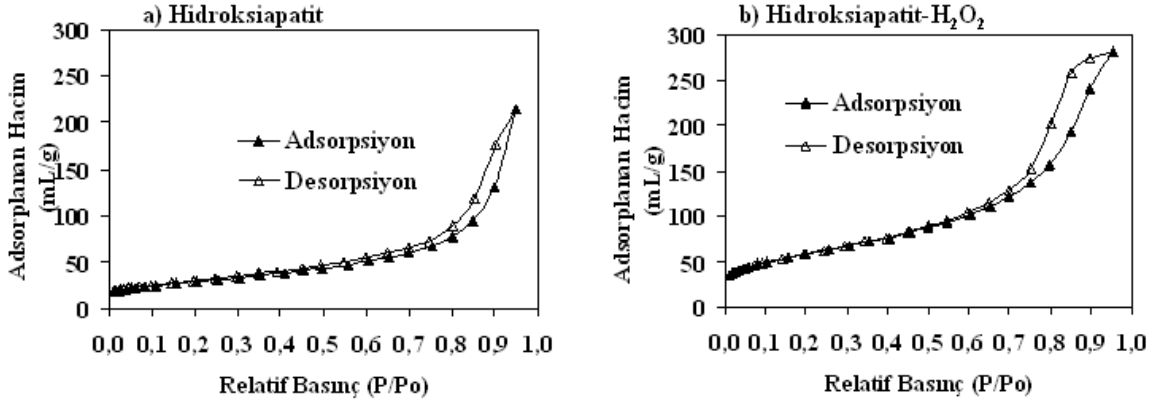
Sentezlenen hidroksiapatit malzemelerinin fiziksel özellikleri Çizelge 5.1’de özetlenmiştir. Birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan hidroksiapatit malzemesinin yüzey alanı 90,2 m<sup>2</sup>/g olarak bulundu. Daha sonra hidrojen peroksit eklenerek modifiye edilen metot ile sentezlenen hidroksiapatit-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> numunesinin yüzey alanı 206,6 m<sup>2</sup>/g olarak oldukça yüksek bulundu. Beklendiği gibi hidroksiapatit-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> numunesinin yüzey alanı artarken gözenek hacmi artmış fakat gözenek çapı azalmıştır. Katalizör destek malzemesinin yüksek yüzey alanına sahip olması daha fazla aktif merkezlerin yüklenmesi ve aktif merkezlerinin artması anlamına gelmektedir. Bu nedenle hidrojen peroksit eklenerek sentezlenen hidroksiapatit-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> destek malzemesi hem yüzey alanının yüksek olması hem de gözenek hacminin yüksek olmasından dolayı destek malzemesi olarak seçildi. Bazı katalizör eldesi için potasyum florür bileşiğinin farklı miktarlarda yüklemesi hidroksiapatit-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> destek malzemesine, emdirme yöntemiyle yapılmıştır.

Çizelge 5.1. Sentezlenen hidroksiapatit malzemelerinin fiziksel özellikleri

Numune Adı	BET yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)	Gözenek çapı (nm)	Gözenek hacmi (cm <sup>3</sup> /g)	Ortalama Partikül Boyutu (nm)	Partikül Şekilleri (SEM görüntülerine göre)
Hidroksiapatit	90,2	13,1	0,23	Çap aralığı: 45-1350	Küre-kübik
Hidroksiapatit-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	206,6	8,0	0,44	Çap aralığı: 20-1000	Küre-kübik

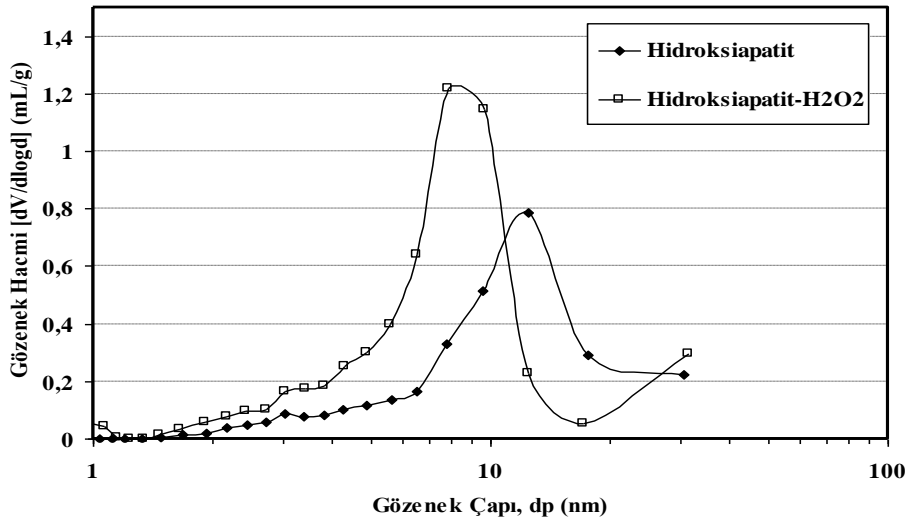
Sentezlenen hidroksiapatit destek malzemelerinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 5.1’de verildi. Şekil 5.1’de görüldüğü üzere, hidroksiapatit ve hidroksiapatit -H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> destek malzemelerinin adsorplanması ve desorplanması farklıdır yani histerisis oluşmaktadır. Relatif basıncın düşük olduğu eksenlerde histerisis görülmemektedir. Her iki destek malzemesi de meso gözenekli ve yüksek adsorpsiyon enerjisi gösteren Tip IV yapısını vermektedir [39]. Hidrojen peroksit ile muamele edilen

hidroksiapatit-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> malzemesinde adsorplanan hacim hidroksiapatit malzemesinden yüksek bulunmuştur. Bu modifiye işlemi ile hem gözenek hacmi hem de yüzey alanı başarılı bir şekilde artırılmıştır.



Şekil 5.1. Sentezlenen hidroksiapatit destek malzemelerinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

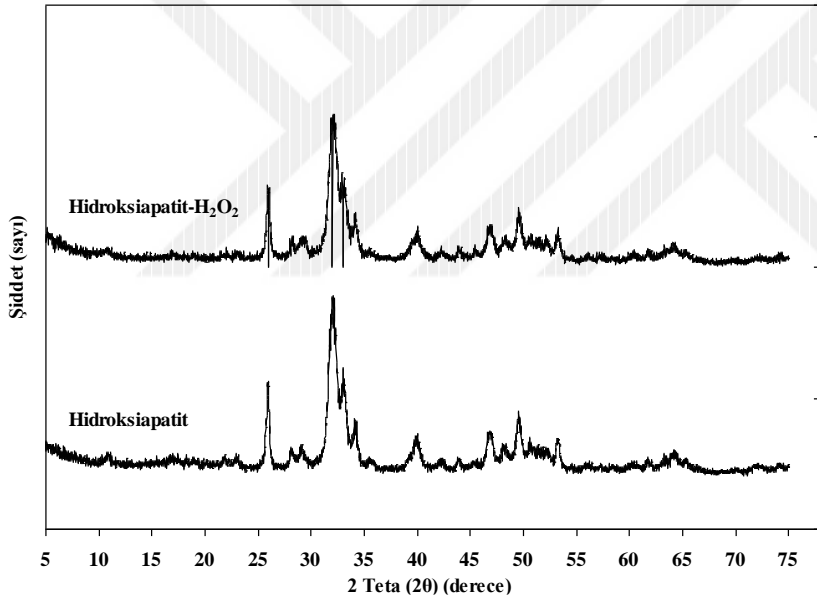
Sentezlenen hidroksiapatit ve hidroksiapatit -H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> destek malzemelerinin BJH diferansiyel gözenek boyutu dağılımı Şekil 5.2’de verildi. hidroksiapatit-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> malzemesi yüksek gözenek hacmi vermiştir. Her iki malzemenin gözeneklerinin çoğu yaklaşık 1–25 nm aralığında bulunmuştur. Bu da yapının mezo gözenekli bir yapıda olduğunu doğrulamaktadır.



Şekil 5.2. Sentezlenen hidroksiapatit destek malzemelerinin BJH diferansiyel gözenek boyutu dağılımı

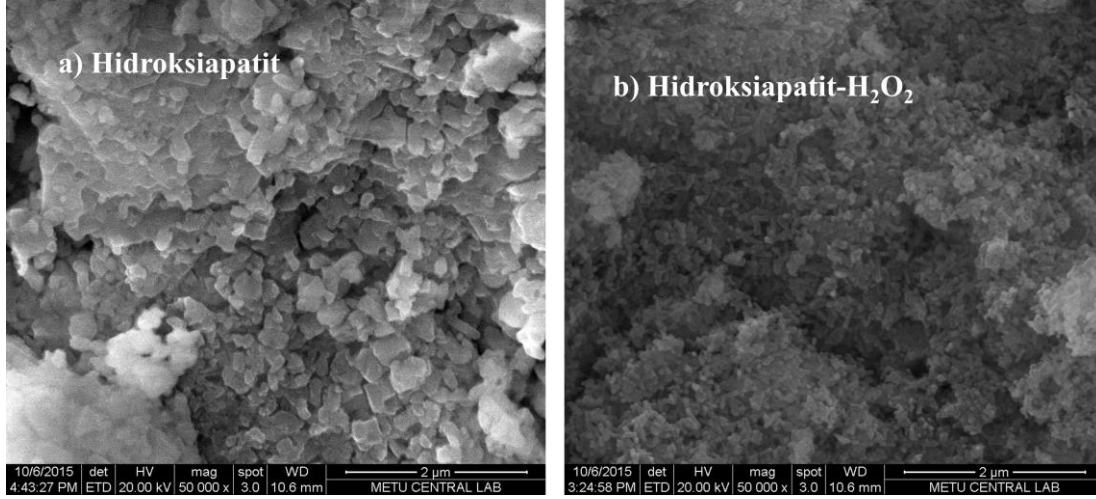
Sentezlenen hidroksiapatit destek malzemelerinin kristal yapılarının analizi XRD ile yapılmıştır ve pik desenleri Şekil 5.3’de verilmiştir. Her iki yöntemle sentezlenen her iki malzemede Hidroksiapatit yapısı vermiştir. Hidrojen peroksit yapıda gözenek artırma olayına katkıda bulunurken yapıda istenmeyen bir duruma neden olmamıştır. Ayrıca her iki yöntemde de diğer parametreler sabit tutulmuştur. Bu iki malzemenin 90°C’de kurutma/olgunlaştırma işlemi yapılmasından dolayı hidroksiapatit yapısı elde edilmiştir.

Her iki malzemede hidroksiapatite ait üç dominant pik [(211)( $2\theta=31,7^\circ$ ), (112)( $2\theta=32,3^\circ$ ) ve (300)( $2\theta=32,9^\circ$ )] vermiştir ve 09-0432 PDF (Powder Diffraction File) deseni ile karşılaştırıldığında üretilen hidroksiapatitlerin “Hidroksiapatit” yapısında olduğu doğrulanmıştır.



Şekil 5.3. Sentezlenen hidroksiapatit destek malzemelerinin XRD desenleri

Sentezlenen hidroksiapatit destek malzemelerinin SEM görüntüleri Şekil 5.4’de verildi. Hidroksiapatit malzemesinin parçacıkları küre-kübik yapıda, parçacık boyutu ortalama 45-1350 nm aralığında nano-mikro boyut aralığında bulunmuştur. Benzer şekilde hidroksiapatit-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> destek malzemesi de küre-kübik yapıda ve parçacık boyutu ortalama 20-1000 nm aralığında nano-mikro boyut aralığında bulunmuştur.



Şekil 5.4. Hidroksiapatit destek malzemelerinin SEM fotoğrafları

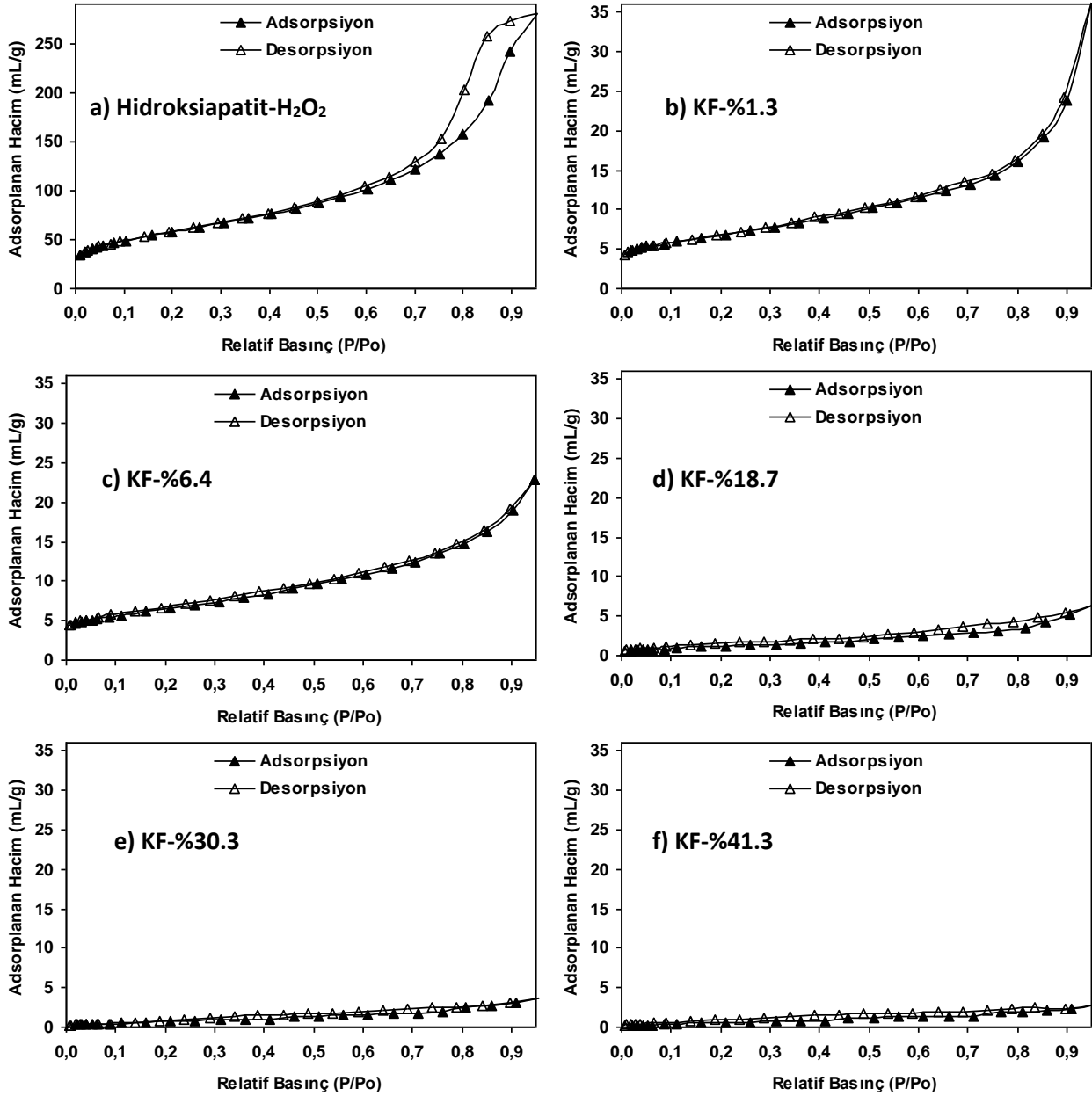
## 5.2. Sentezlenen Hidroksiapatit-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Destekli Katalizörlerin Karakterizasyonu

Sentezlenen hidroksiapatit-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> destekli bazik katı katalizörlerin fiziksel özellikleri Çizelge 5.2’de özetlenmiştir. Hidroksiapatit-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> destek malzemesi oldukça yüksek 206,6 m<sup>2</sup>/g yüzey alanı vermiştir. Yapıda %KF miktarı arttıkça yüzey alanı azalarak %41,3 KF yüklemde 3,01 m<sup>2</sup>/g’a kadar düşmüştür. Bu durum beklenen bir durumdur ve destek malzemesinin tüm gözeneklerinin aktif olarak kullanıldığını ve bazik merkezlerin yükleme işinin başarılı olduğunu göstermektedir. Literatürde aynı yöntemle sentezlenen katalizörlerde de yükleme arttıkça yüzey alanı düşmüştür ve sonuçlar literatür ile uyum içinde bulunmuştur [40-41].

Çizelge 5.2. Sentezlenen hidroksiapatit-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> destekli katalizörlerin fiziksel özellikleri

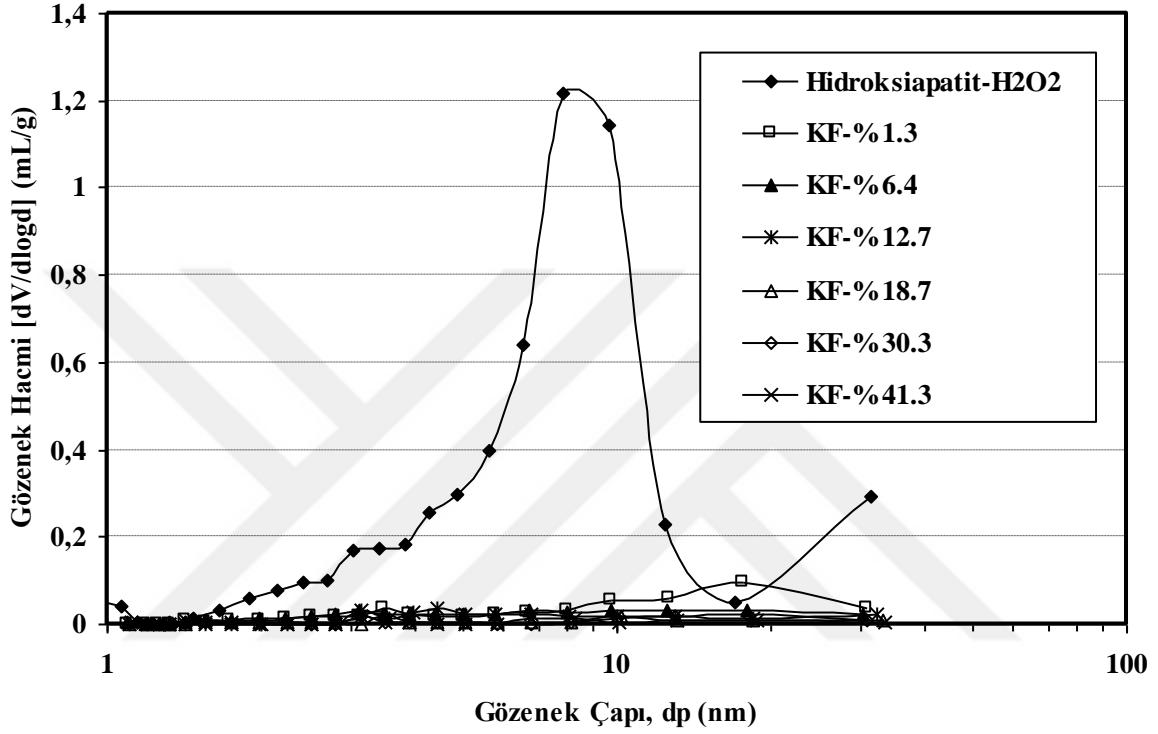
Numune Adı	BET yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)	Gözenek hacmi (cm <sup>3</sup> /g)	Gözenek çapı (nm)
Hidroksiapatit-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	206,6	0,44	8,0
KF-%1,3	23,76	0,055	3,9
KF-%6,4	22,69	0,036	3,9
KF-%12,7	4,65	0,034	3,6
KF-%18,7	3,38	0,011	3,5
KF-%30,3	3,27	0,0067	3,4
KF-%41,3	3,01	0,0056	1,5

Sentezlenen hidroksiapatit-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> destekli katalizörlerin çok noktalı adsorpsiyon-desorpsiyon sonuçları Şekil 5.5’de verildi. Hidroksiapatit-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yüksek adsorpsiyon enerjisi veren meso gözenek yapısında Tip IV yapısını vermektedir [39]. Yükleme miktarı arttıkça daha gözeneksiz ve mikro gözenekli bir yapıya sahip Tip I’e dönüşmüştür [39]. Üretilen katalizörler 500°C’de kalsine edildiğinden sıcaklığın etkisiyle daha düşük adsorpsiyon hacmi vermiştir.



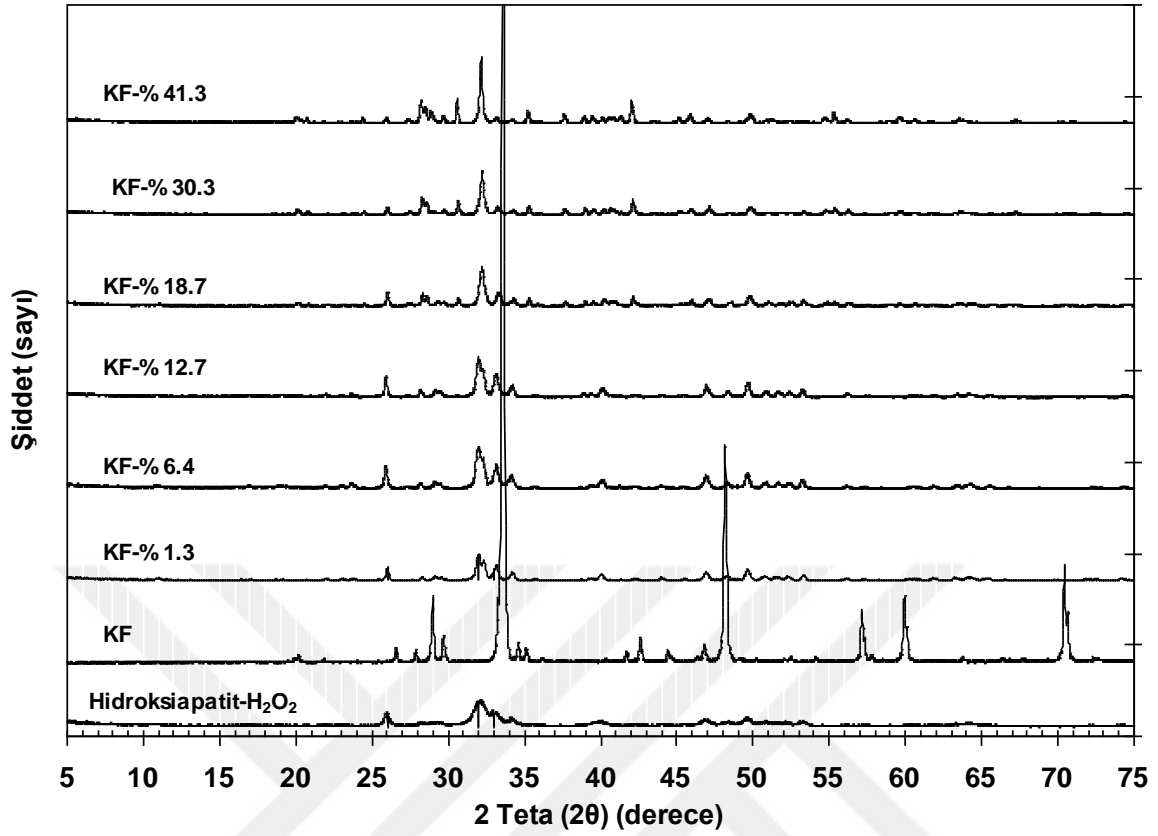
Şekil 5.5. Sentezlenen hidroksiapatit-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> destekli katalizörlere ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri

Hidroksiapatit-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> destekli KF yüklenen bazik katı katalizörlerin BJH diferansiyel gözenek boyutu dağılımı Şekil 5.6’da verildi. Destek malzemesi ve yükleme sonrası bazik katalizörlerin gözenek boyutu yaklaşık 1–25 nm aralığında bulunmuştur. Yapıda KF yükleme miktarının artmasıyla katalizörlerin gözenek çapının daraldığı gözlenmiştir.



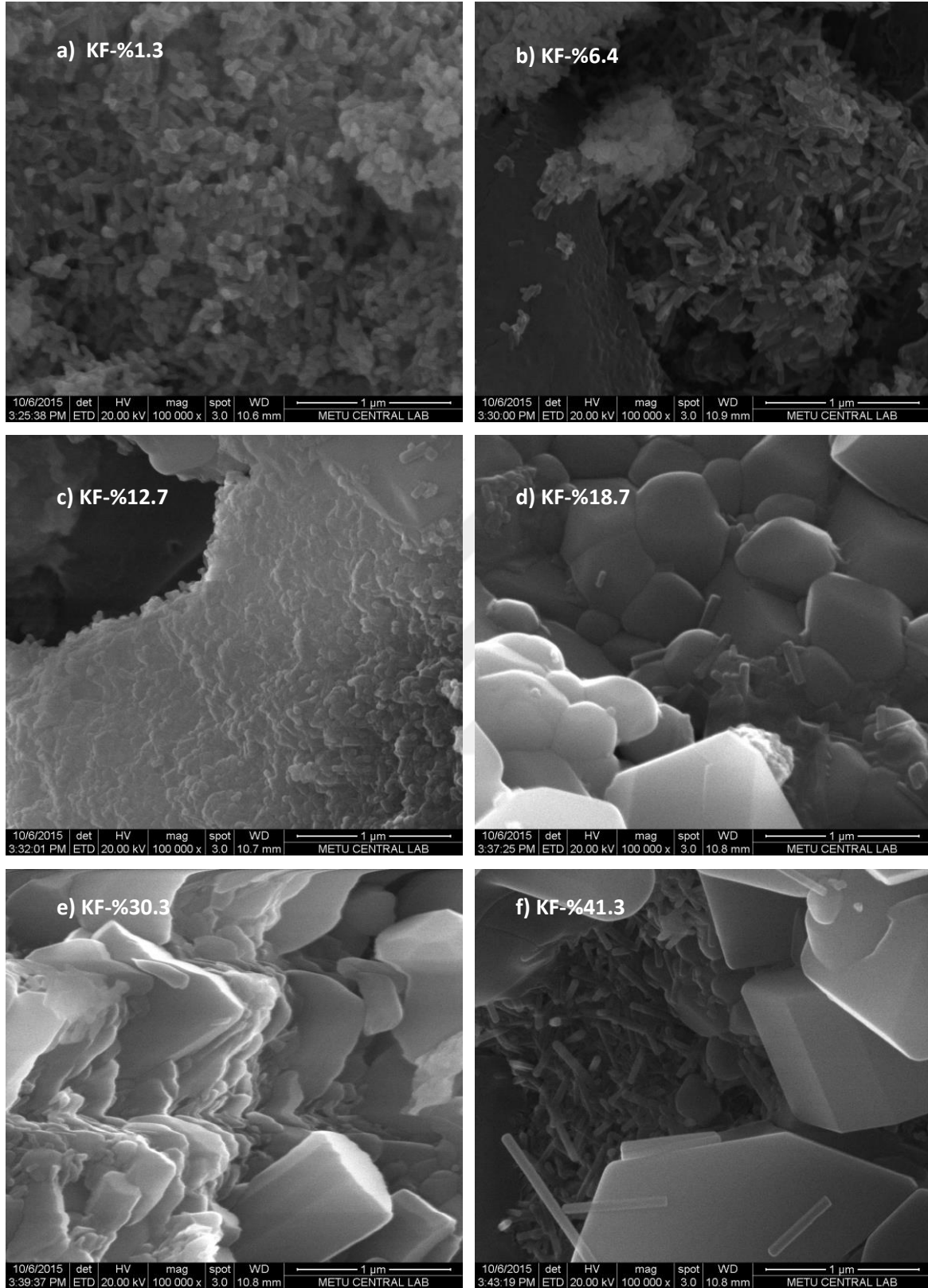
Şekil 5.6. Hidroksiapatit-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> destekli KF yüklenen katalizörlerin BJH diferansiyel gözenek boyutu dağılımı

Sentezlenen hidroksiapatit-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> destekli KF yüklenen katalizörlerinin XRD sonuçları Şekil 5.7’de verilmiştir. KF yüklenen katalizörlerin kristalliği artmıştır. Katalizörlerin yükleme sonrası 500°C’de kalsine edilmesiyle açıklanabilir. Yükleme sonrası sentezlenen katalizörlerin yapısında K<sub>2</sub>O fazı 2θ açısının 37,4; 52,2; 57,5 ve 63,5° olduğu bölgelerde gözlenmiştir. Destek malzemesine KF bileşiğinin yüklenmesiyle yapıda oluşan K<sub>2</sub>O fazı yapının bazikliğini artırmıştır.



Şekil 5.7. Sentezlenen hidroksiapatit-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> destekli KF yüklenen katalizörlerin XRD desenleri

Hidroksiapatit-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> destekli KF yüklenen katalizörlerin SEM fotoğrafları Şekil 5.8’de verildi. %1,3 KF yüklenen katalizör küre partiküllerden oluşan üzüm salkımı şeklinde parçacık boyutu ortalama 2-40 nm aralığında nano boyutlu bulunmuştur. %6,4 KF yüklenen katalizör ortalama 25 nm çapında 250 nm uzunluğunda çubuksu yapı göstermiştir. Aynı şekilde %12,7 KF yüklenen katalizör ortalama 20 nm çapında 120 nm uzunluğunda çubuksu yapı göstermiştir. Fakat KF miktarı arttıkça (%12,7-41,3) ortalama 40-1350 nm çapında küresel ve çubuk şeklinde parçacıklar yığın şeklinde bir yapı gözlenmiştir. Çubuksu yapının oluşması yine hazırlanan katalizörlerin 500°C’de kalsine edilmesi sonucu sıcaklık etkisiyle meydana gelmiştir. Fakat yüksek KF (%12,7-41,3) içeren hidroksiapatit-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yapısında ise yüzey tamamen KF ile kaplandığından bloklanmış parçacıklar gözlemlenmiştir.



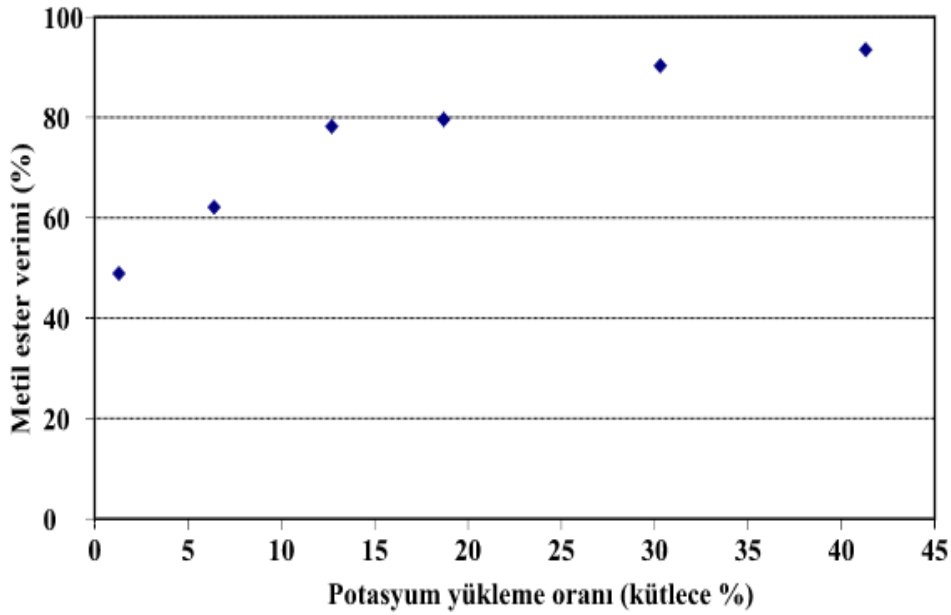
Şekil 5.8. Sentezlenen hidroksiapatit-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> destekli KF yüklenen katalizörlerin SEM görüntüleri



### 5.3. Transmetilleme Reaksiyonunun Optimum Şartlarının Belirlenmesi

#### 5.3.1. Destek malzemesine yüklenen KF miktarının verime etkisi

Hidroksiapatit-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> katalizör destek malzemesine yüklenen KF oranının metil ester verimi üzerinde etkisini incelemek için %1,3 ile %41,3 aralığında KF yüklemeleri malzeme yapısına yapılmıştır. Şekil 5.9'da görüldüğü üzere yapıdaki KF yüklenme oranı arttıkça metil ester veriminin de arttığı görülmektedir. Bilindiği üzere kullanılan bazik katalizörün miktarı arttıkça katalitik aktivitenin artmasıyla metil ester dönüşümü de artar. Reaktantların destek malzemesindeki aktif merkez olan K<sub>2</sub>O ile çok etkileşime girmesi daha çok metil ester oluşmasını sağlamaktadır.



Şekil 5.9. KF yüklenme oranının metil ester verimi üzerindeki etkisi (%5 katalizör miktarı, 85°C, 6:1 DMC/yağ oranı, 8 saat reaksiyon süresi)

Çizelge 5.3'de sentezlenen katalizörlerin BET yüzey alanları, trigliserit dönüşümü ve metil ester verimleri de verilmiştir. %41,3 ve %30,3 KF ile yüklenen destek malzemelerin yüzey alanları Çizelge 5.3'de görüldüğü üzere oldukça düşüktür. Trigliseritlerin molekül büyüklüğünün KF ile dolan bu gözeneklere giremeyeceği düşünülmektedir. Ancak çözücü olan dimetil karbonat ile bu gözeneklerin genişletildiği ve bu sayede reaksiyonun kısmende olsa gözeneklerin içinde gerçekleştiği düşünülmüştür. Bu bölümde yapılan

deneyler sonucunda kanola yağının DMC ile transmetilleme reaksiyonunda en iyi katalizör olarak hidroksiapatit-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> destek malzemesine %41,3 KF yüklenmiş katalizör seçilmiştir.

Çizelge 5.3. Sentezlenen katalizörlerin BET yüzey alanları, trigliserid dönüşümü ve metil ester verimleri

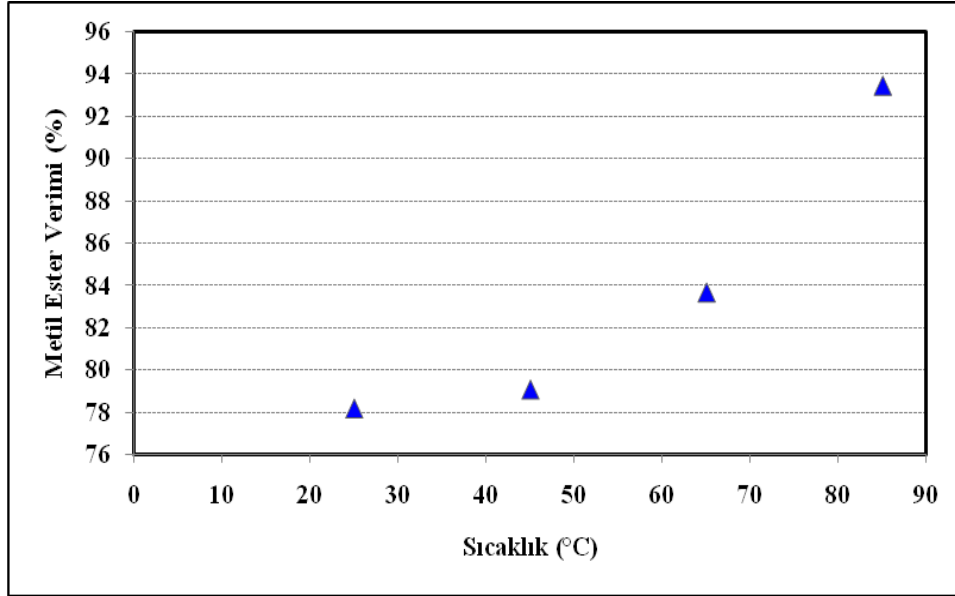
Katalizörler	BET (m <sup>2</sup> /g)	Trigliserid Dönüşümü (%)	Metil Ester Verimi (%)
Hidroksiapatit-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	206,6	-	-
KF-% 1.3	23,76	65,2	48,9
KF-% 6.4	22,69	71,3	62,1
KF-% 12.7	4,65	76,5	78,2
KF-% 18.7	3,38	81,2	79,6
KF-% 30.3	3,27	84,5	90,3
KF-% 41.3	3,01	85,4	93,5

\* Yapılan tüm deneylerde reaksiyon koşulları aynıdır (T: 85°C, DMC/yağ oranı 6/1, %5 katalizör miktarı, 8 saat, kalsinasyon sıcaklığı 500°C).

### 5.3.2. Sıcaklığın reaksiyona etkisi

Sıcaklığın transmetilleme reaksiyonu verimi üzerindeki etkisini incelemek amacıyla 25°C ve 85°C sıcaklık aralığında deneyler yapılmıştır. DMC/yağ oranı, katalizör miktarı ve KF yükleme miktarı deney süresince sabit tutulmuştur. Şekil 5.10'da görüldüğü üzere sıcaklığın artmasıyla metil ester verimi artmıştır. Ayrıca Çizelge 5.4'de farklı sıcaklıklarda elde edilen trigliserid dönüşümleri ve metil ester verimleri verilmiştir. 25°C'de metil ester verimi %78 iken, 85°C'de metil ester verimi %94 olmaktadır. Sıcaklığın artmasıyla transmetilleme reaksiyonunun hızı ve metil ester verimi artmaktadır. 8 saat sonunda 85°C sıcaklıkta reaksiyon neredeyse tamamlanmak üzeredir. Sıcaklığın artması reaksiyonun ilerlemesi için gerekli aktivasyon enerjisini aşmayı sağlamaktadır [33]. 85°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda yapılan literatür araştırmalarına göre metil ester veriminin azaldığı görülmektedir. Dimetil karbonatın kaynama noktası 90,08°C olması nedeniyle bu sıcaklıklarda yapılan deneylerde dimetil karbonat reaksiyonun gerçekleştiği ortamdaki geri

soğutucuya doğru buharlaşmaya başladığı görülür. Reaksiyonun gerçekleştiği ortamda dimetil karbonatın kütle kaybının olması metil ester verimini azaltmaktadır [32]. Daha önce yapılan çalışmalarda yüksek sıcaklıkta yapılan deneylerde bazı yağların yanması nedeniyle elde edilen ürünün rengi koyulaşmaktadır [33, 42, 43 ]. En yüksek metil ester verimi 85°C’de elde edilmiştir.



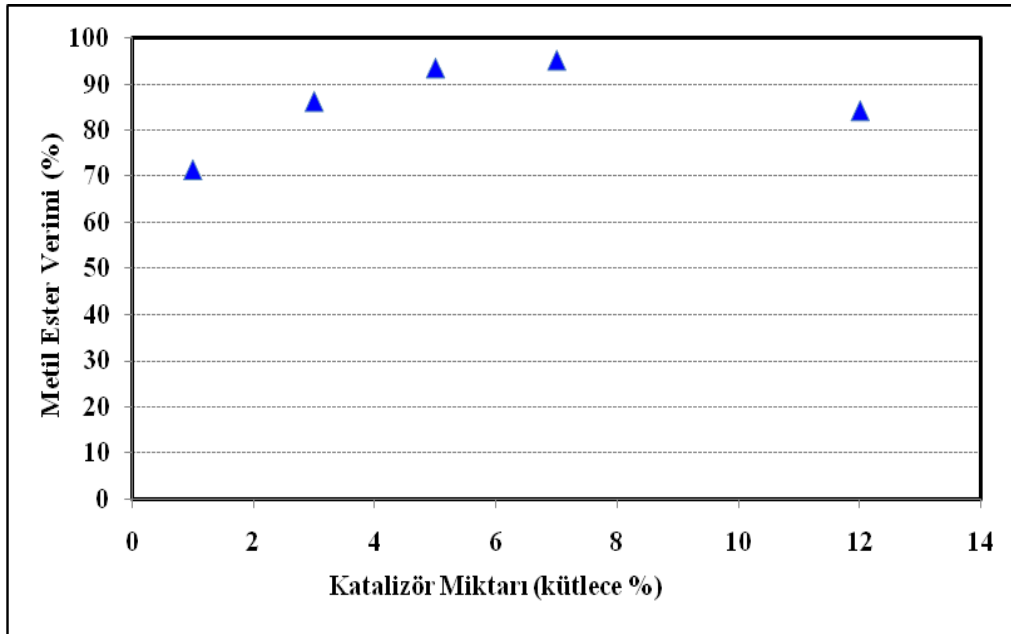
Şekil 5.10. Sıcaklığın metil ester verimi üzerinde etkisi (%5 katalizör miktarı, 6/1 DMC/yağ oranı, 8 saat reaksiyon süresi, kullanılan katalizör: %41,3 KF yüklenen katalizör)

Çizelge 5.4. Farklı sıcaklıklarda elde edilen trigliserid dönüşümleri ve metil ester verimleri

Sıcaklık (°C)	Trigliserid Dönüşümü (%)	Metil Ester Verimi (%)
25	70,2	78,2
45	71,2	79,1
65	77,4	83,7
85	85,4	93,5

### 5.3.3. Katalizör miktarının reaksiyon verimine etkisi

Sıcaklık, DMC/yağ oranı ve KF yükleme oranı parametreleri sabit tutularak katalizör miktarının metil ester verimi üzerindeki etkisi yağa göre kütlece %1 ve %12 arasında incelenmiştir. Yapılan çalışma 85°C’de, 6/1 DMC/yağ oranında, %41,3 KF yüklenmiş hidroksiapatit-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> destekli katalizör varlığında 8 saat reaksiyon süresinde yapılmıştır. Şekil 5.11’de görüldüğü üzere kütlece %1 ile %7 katalizör miktarı arasında yapılan çalışmalarda katalizör miktarının artmasıyla metil ester verimi de artmıştır. Kütlece %7 katalizör miktarı ile yapılan çalışmada metil ester verimi %95’e ulaşmaktadır. Katalizör miktarının %7’den fazla olmasının verimi düşürdüğü görülmektedir. Kütlece %12 katalizör miktarıyla yapılan çalışmada metil ester verimi %84’e düşmüştür. Bilindiği üzere katalizörde bazik bölgelerin fazla olması katalitik aktiviteyi artırmaktadır. Fazla miktarda katalizör kullanıldığında reaktantların viskozitesi yükseleceği için bu durum karıştırma hızını yavaşlatmaktadır [2, 27, 31]. Reaksiyon sonrası katalizörü ayırmanın daha zor olması ve katalizör maliyeti de göz önünde bulundurularak yağa göre kütlece %7 katalizör miktarı optimum miktar olarak belirlenmiştir. Ayrıca bu bölüme ait transmetilleme reaksiyonlarının trigliserid dönüşümleri ve metil ester verimleri Çizelge 5.5’te verilmiştir.



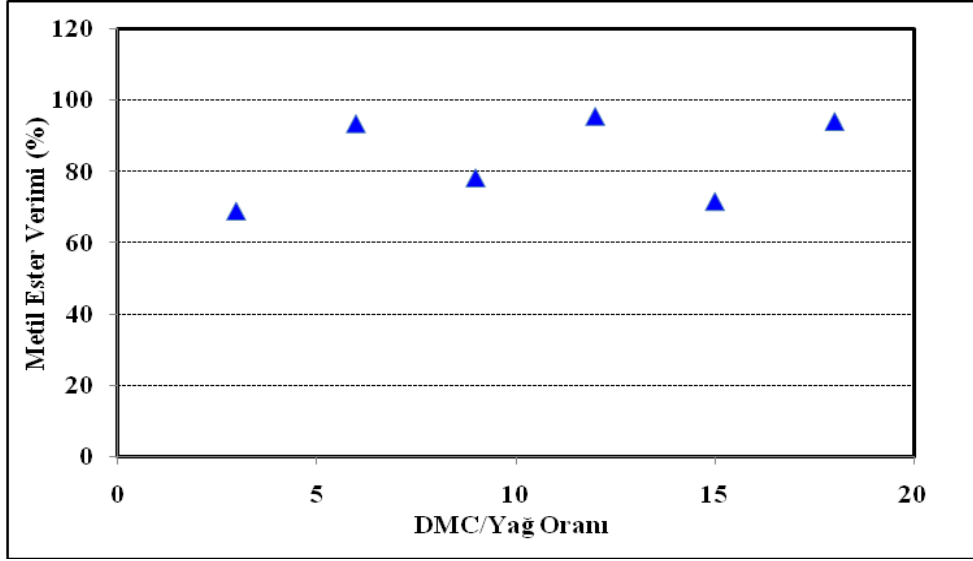
Şekil 5.11. Katalizör miktarının metil ester verimi üzerinde etkisi (sabit koşullar: DMC/yağ oranı: 6/1, 8 saat reaksiyon süresi, kullanılan katalizör: %41,3 KF katalizör)

Çizelge 5.5. Farklı katalizör miktarı ile trigliserid ve metil ester verimleri

Katalizör Miktarı (kütlece %)	Trigliserid Dönüşümü (%)	Metil Ester Verimi (%)
1	62,8	71,3
3	79,1	86,2
5	85,4	93,5
7	89,0	95,2
12	75,0	84,2

#### 5.3.4. DMC/Yağ oranının reaksiyon verimine etkisi

DMC/yağ oranı önemli bir reaksiyon parametresidir. Transmetilleme reaksiyonunun ürünler yönünde ilerlemesini sağlamak için fazla miktarda DMC kullanılır. Bu bölümde diğer reaksiyon parametreleri sabit bırakılarak DMC/yağ oranının reaksiyon üzerindeki etkisi incelenmiştir. 3/1 ile 18/1 aralığına kadar yapılan bu çalışmanın sonuçları Şekil 5.12'de gösterilmiştir. DMC/yağ oranının 3/1'den 12/1'e doğru artmasıyla metil ester veriminde artış görülmektedir. 3/1 DMC/yağ oranıyla gerçekleşen reaksiyonda metil ester verimi %69 iken, 12/1 DMC/yağ oranında metil ester verimi yaklaşık %95,5 değerine ulaşmaktadır. DMC/yağ oranı 18/1'e doğru arttıkça metil ester veriminin azaldığı görülmektedir. 12/1 ile 18/1 DMC/yağ oranında yapılan çalışmalarda reaksiyon ortamında fazla miktarda DMC bulunması trigliseridlerin konsantrasyonunu azaltması nedeniyle katalizörün ve trigliserid çarpışma olasılığını da azaltmaktadır. Yapılan diğer transesterleşme ve transmetilleme reaksiyon çalışmaları da bu durumu desteklemektedir [27, 31, 33]. Ayrıca reaksiyonun ürünler yönüne kayması için fazla miktarda DMC'nin reaksiyon ortamında bulunması geri kazanım maliyetlerini artıracığından bu durum proses maliyetinide artırmaktadır. Optimum DMC/yağ oranı en yüksek metil ester veriminin yaklaşık %95,5 olduğu 12/1 olarak bulunmuştur. Bu bölümde farklı DMC/yağ oranlarıyla yapılan deneyler sonunda elde edilen trigliserid dönüşümleri ve metil ester verimleri Çizelge 5.6'da verilmiştir.



Şekil 5.12. DMC/yağ oranının metil ester verimi üzerinde etkisi (sabit koşullar: %7 katalizör miktarı , 85°C sıcaklıkta, 8 saat reaksiyon süresi, kullanılan katalizör: %41,3 KF yüklenen katalizör)

Çizelge 5.6. Farklı DMC/yağ oranlarıyla elde edilen trigliserid dönüşümleri ve metil ester verimleri

DMC/yağ oranı	Trigliserid Dönüşümü (%)	Metil Ester Verimi (%)
3	63,4	69,1
6	85,4	93,5
9	67,9	78,4
12	90,0	95,5
15	58,6	71,8
18	84,7	94,1

Farklı reaksiyon parametreleri ile yapılan transmetilleme reaksiyonları sonunda, Hidroksiapatit-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> destekli %41,3 KF yüklü katalizörü varlığında, 12/1 DMC/kanola yağ oranında, 85°C sıcaklığında, 8 saat süresince, katalizör miktarının %7 olduğu reaksiyon şartlarında yaklaşık % 96,3 metil ester verimi elde edilmiştir.

#### 5.4. Katalizörün Tekrar Kullanılabilirliği

Katalizörlerin geri kazanımı ve tekrar reaksiyon sisteminde kullanılması, heterojen katı katalizörlü sistemlerde prosesin hem ekonomik olması hem de çevre dostu bir üretim olabilmesi için çok önemlidir. Heterojen katalizli sistemlerde katalizörün aktifliğini kaybetmeden tekrar kullanılabilmesi ve üründen kolaylıkla ayrılabilmesi gerekmektedir. Bir önceki bölümde en iyi reaksiyon koşullarının tespit edilmesinin ardından seçilen hidroksiapatit-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> destekli %41,3 KF yüklü katalizörü varlığında DMC ile kanola yağının transmetilleme reaksiyonu 3 kez aynı reaksiyon koşullarında çalışılmıştır.

Her bir tekrar deneyinde reaksiyon koşulları (85°C, DMC/yağ oranı 12/1, %7 katalizör miktarı ve 8 saat) sabit tutulmuştur. Her bir tekrar kullanım sonunda katalizör partikülleri toplanmıştır. Geri kazanılan katalizör partikülleri metanol içinde yıkanarak, katalizör yüzeyine adsorplanmış olan polar ve polar olmayan reaksiyon artıkları temizlenmiş ve kurutulmuştur. Sonrasında katalizör partikülleri tartılarak 2. kullanım deneyi yapılmıştır. Benzer işler 3. kullanım için de yapılmıştır. Katalizörün geri kazanım sonrası metil ester verimleri Çizelge 5.7'de verilmiştir. 1. Kullanım sonu %3 verim kaybı gözlenirken, 2. ve 3. kullanım sonu yaklaşık %2 verim kaybı gözlenmiştir. Bunun nedeni katalizörün aktifliğinde önemli rol oynayan ve hidroksiapatit yapısına yüklenen potasyum florürün, katalizör yüzeyinde ve yüzeye yakın yerlerde olduğu ve uzun reaksiyon süresinde mekanik ve ısı etkilerinden dolayı çok az miktarda da olsa çözündüğü şeklinde yorumlanabilir. Literatürde benzer verim kayıpları transesterleşme reaksiyonlarında da gözlenmiş ve %4-30 aralığında metil ester verim kaybı gözlenmiştir [40, 44-46].

Çizelge 5.7'de görüldüğü gibi reaksiyon öncesi ve sonrasında katalizörlerin fiziksel özellikleri ve gösterdikleri aktiviteler karşılaştırılmıştır. Tekrar kullanım sayısı arttıkça katalizörün bazikliği ve metil ester verimi azalmaktadır. Baziklik ile verim arasındaki kuvvetli ilişki daha önce yapılan çalışmalarda da vurgulanmıştır ve baziklik arttıkça verimde artmaktadır [40,44-46]. Sonuç olarak sentezlenen %41,3 KF yüklenen bazik katalizörü tekrar kullanım deneylerinde başarılı bir şekilde geri kazanılmış ve 3 kere tekrar kullanımda başarılı bulunmuştur.

Çizelge 5.7. Katalizörün geri kazanım sonrası metil ester verimleri ve baziklikleri

	BET yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)	Toplam baziklik (mmol/g)	Metil ester verimi (%)
KF-%41,3 (reaksiyon öncesi)	3,01	2,21	*
1. Kullanım	2,78	2,15	96,3
2. Kullanım	2,75	2,10	93,4
3. Kullanım	2,74	2,08	91,5

### 5.5. Kanola Yağının Transmetilleme Reaksiyon Kinetiği Çalışmaları

Kanola yağının DMC ile transmetilleme reaksiyon kinetiği verileri farklı DMC/yağ oranlarında ve farklı sıcaklıklarda kesikli reaktör sisteminde elde edilmiştir. Bu bölümde reaksiyon hız ifadesinin geliştirilmesi ve sıcaklığın reaksiyon hızına etkisinin araştırılması amaçlanmıştır. Katalizör olarak en iyi metil ester verimi veren hidroksiapatit-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> destekli %41,3 KF yüklü katalizörü kinetik çalışmamızda kullanılmıştır. Çalışmada başlangıç reaksiyon dönüşümü kullanılacağından ve dönüşümün %10'un altında olması istendiğinden reaksiyon süresi 6 dakika olarak kısa tutulmuştur. Deneysel başlangıç yağ ve DMC derişimleri ve sıcaklık aralığı Çizelge 5.8'de verilmiştir.

Çizelge 5.8. Yağ ve DMC'nin başlangıç derişimleri ve sıcaklık aralığı

DMC/yağ	Katalizör miktarı (g)	C <sub>A0</sub> (mol/L)	C <sub>B0</sub> (mol/L)	Sıcaklık aralığı			
				50°C	60°C	70°C	85°C
10	0,9	0,58	5,8	50°C	60°C	70°C	85°C
12	0,9	0,53	6,3	50°C	60°C	70°C	85°C
15	0,9	0,47	6,9	50°C	60°C	70°C	85°C
18	0,9	0,42	7,5	50°C	60°C	70°C	85°C



Toplam reaksiyon süresi 6 dakika sonunda katalizör ortamdan filtre edilmiş ve reaksiyon karışımında trigliserid tayini yapılmıştır. Trigliserid dönüşümü Denklem 1'de verilen eşitliğe göre hesaplanmıştır. Tasarlanan 16 deney sonunda elde edilen trigliserid dönüşüm değerleri kullanılarak reaksiyon hızı Denklem 5.1'de verilen kesikli reaktör tasarım denkleminde hesaplanmıştır.

$$-r_{Ao} = \frac{C_{Ao} X_{TG} V}{t.m} \quad (5.1)$$

Bu denklemden:

$-r_{Ao}$  = Yağın reaksiyonda harcanma reaksiyon hızı (mol/g.s)

$C_{Ao}$  = Yağın başlangıç konsantrasyonu (mol/L)

$X_{TG}$  = Trigliserid dönüşümü

$V$  = Reaksiyon karışımının toplam hacmi (L)

$t$  = Reaksiyon süresi (saniye, s)

$g$  = Katalizör miktarı (g)

Transmetilleme reaksiyonunda stokiometrik olarak 2 mol dimetil karbonat 1 mol yağ ile reaksiyona girer. Bu çalışmada ve diğer araştırmacıların yaptığı diğer çalışmalarda, reaksiyon verimini artırmak için Le chatelier ilkesine göre, DMC/yağ oranının yüksek miktarlarında çalışılmış ve reaksiyonun ürünler yönüne devam etmesi sağlanmıştır [10, 27, 29, 47].

Düşük dönüşüm bölgesinde çalışıldığından, başlangıç reaksiyon hız değerleri ( $-r_{Ao}$ ) Power Law modeline uyarlanmıştır (Denklem 5.2). Bu model daha önce çalışılan transmetilleme ve transesterleşme reaksiyonlarında oldukça iyi sonuç vermiştir [10, 27, 29, 47].

$$-r_{Ao} = k C_{Ao}^{\alpha} C_{Bo}^{\beta} \quad (5.2)$$

Bu denklemde:

$-r_{Ao}$ : reaksiyon hızı (mol/(g.s));  $k$ : reaksiyon hız sabiti;  $C_{Ao}^\alpha$  ve  $C_{Bo}^\beta$ : Yağ ve DMC'nin başlangıç konsantrasyonları (mol/L);  $\alpha$ : Yağa göre görünür reaksiyon mertebesi;  $\beta$ : DMC'ye göre görünür reaksiyon mertebesi olarak verilmiştir.

Eğer reaksiyonda DMC miktarı fazla ise fazla olan maddenin reaksiyon hızına etkisi yoktur ve  $k' = k \cdot C_{Bo}^\beta$  olarak alındığında Denklem 5.2 daha basit bir denkleme indirgenir (Denklem 5.3).

$$-r_{Ao} = k' \cdot C_{Ao}^\alpha \quad (5.3)$$

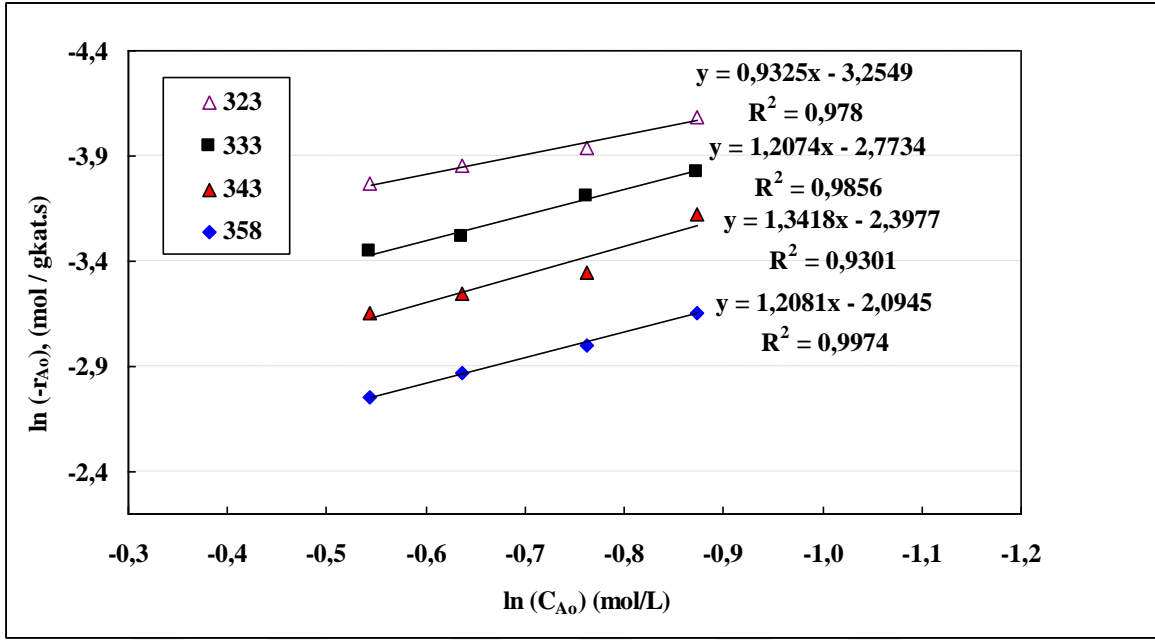
Denklem 5'te  $k'$ : görünür reaksiyon hız sabiti  $\left[ \left( \frac{\text{mol}}{\text{g.s}} \right) \left( \frac{\text{L}}{\text{mol}} \right)^\alpha \right]$  olarak verilmiştir.

Heterojen katalizli sistemlerde gözenekli bir katalizör ile çalışıldığından difüzyon direncinin reaksiyon hız ifadesine etkisi kaçınılmazdır. Bu nedenle burada elde edilen reaksiyon hızı, reaksiyon hız sabiti ve reaksiyon mertebesi ( $\alpha$ ) görünür değerler olarak değerlendirilmelidir. Yukarıdaki denklemin her iki tarafının "ln" değeri alındığında Denklem 5.4 elde edilmiştir.

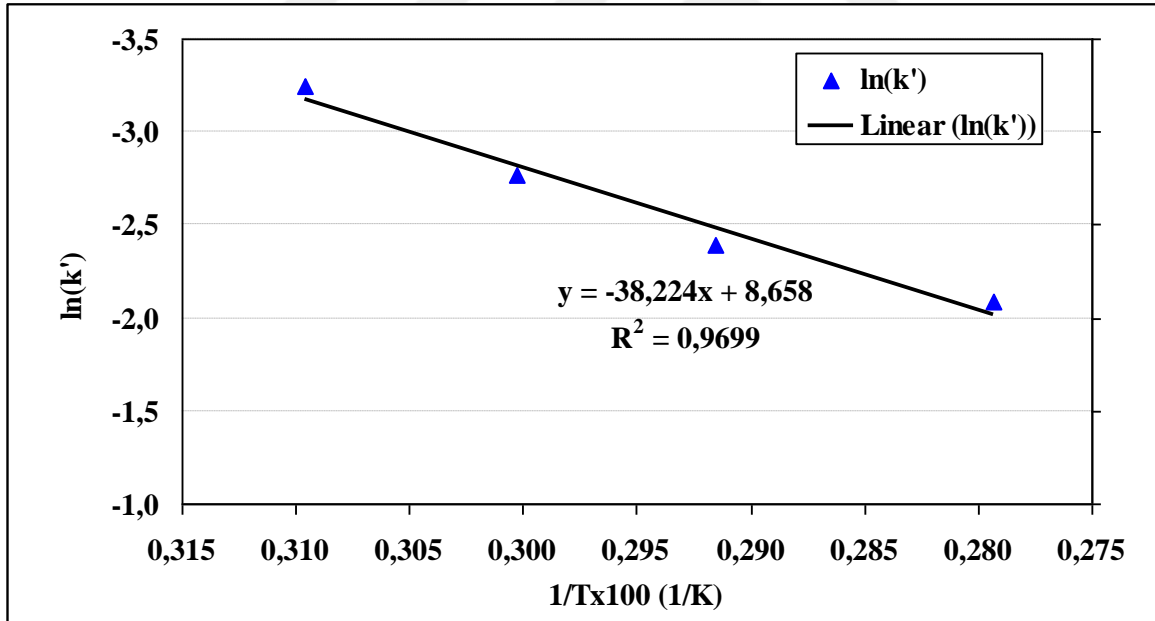
$$\ln(-r_{Ao}) = \ln(k') + \alpha \ln(C_{Ao}) \quad (5.4)$$

Bu denklemde " $\alpha$ " yağın görünür reaksiyon mertebesi,  $\ln(-r_{Ao})$  değerlerine karşı  $\ln(C_{Ao})$  değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile lineer regrasyon doğrusunun eğiminden bulunur.  $k'$  değerleri ise bu doğrunun y eksenini kestiği noktadan her bir sıcaklık için hesaplanmıştır.

$\ln(-r_{Ao})$ 'a karşı  $\ln(C_{Ao})$  grafiği Şekil 5.13'de verilmiştir. Görünür hız sabitinin sıcaklığa bağlılığı ise  $\ln(k')$ 'ya karşı  $(1/T)$  grafiği Şekil 5.14'de verilmiştir. Bu grafiğin eğiminden  $(-E_a/R)$  aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) hesaplanmıştır. Burada R ideal gaz sabiti, T ise K cinsinden sıcaklıktır.



Şekil 5.13. Yağın başlangıç derişiminin görünür reaksiyon hızına etkisi (Sıcaklık birimi Kelvin, ortalama dimetil karbonat derişimi  $C_{B0}$ : 6,7 mol/L)



Şekil 5.14. Sıcaklığın görünür reaksiyon hız sabitine etkisi (ortalama dimetil karbonat derişimi  $C_{B0}$ : 6,7 mol/L)

Literatürde transesterleşme reaksiyonlarında farklı yağlarla yapılan çalışmalara bakıldığında aktivasyon enerjisi aralığı 26-83 kJ/mol aralığında rapor edilmiştir [10, 27, 29, 40-41, 47-49]. DMC ile yağların transmetilleme reaksiyonunda ise KOH varlığında palmiye yağı için aktivasyon enerjisi 79,1 kJ/mol, Jatropha yağı için 66,4 kJ/mol ve Karanja yağı için ise 54,5 kJ/mol bulunmuştur [27, 49]. Bu çalışmada aktivasyon enerjisi

31,8 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Görünür reaksiyon mertebesinde 0,92-1,34 aralığında ortalama 1,16 olarak bulunmuştur. Transmetilleme reaksiyonunda yağın stokiyometrik katsayısı 1'dir. Bulunan görünür reaksiyon mertebesinde yağa göre ortalama 1,16 olduğundan, reaksiyon stokiometrik olarak gerçekleşmiştir. Aktivasyon enerjisinin literatüre göre düşük bulunmasının nedeni, bu çalışmada kullanılan katalizör gözenekli yapıda olması nedeniyle reaksiyonun kinetiğinin kütle transfer veya difüzyon kontrollü yürüdüğü yorumu yapılabilir.



## 6. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Yapılan bu çalışma heterojen katalizör hazırlanması, transmetilleme reaksiyonu, katalizörün tekrar kullanılabilirliği ve bu reaksiyonun kinetiği olmak üzere dört aşamadan oluşmaktadır. Toksik madde içermemesi, yüzey alanın yüksek olması, ekonomik ve ılımlı şartlarda sentezlenebilmesi nedeniyle hidroksiapatit katalizör destek malzemesi olarak seçilmiştir. Birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenen hidroksiapatitin yüzey alanını artırmak için hidrojen peroksit ile modifiye edilmiştir. Hidroksiapatit-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> destek malzemesine %1,3-%41,3 aralığında KF yüklemesi yapılmıştır. Transmetilleme reaksiyonu sonunda elde edilen ürün karışımı içindeki yağ asidi metil esterlerin verimi <sup>1</sup>H-NMR cihazı ile analiz edilmiştir ve bu reaksiyonun optimum parametreleri (sıcaklık, DMC/yağ oranı, katalizör miktarı, KF yükleme oranı) incelenmiştir. Önemli sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

1. Birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan hidroksiapatit destek malzemesinin yüzey alanı 90,2 m<sup>2</sup>/g olarak bulundu. Hidrojen peroksit varlığında sentezlenen hidroksiapatit-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> malzemesinin yüzey alanı iki katına çıkarak yaklaşık 206,6 m<sup>2</sup>/g olarak oldukça yüksek bulundu. Her iki yöntemle sentezlenen hidroksiapatit malzemelerinin XRD desenleri sentezlenen yapının “hidroksiapatit” yapısında olduğunu doğrulamıştır. Katalizör destek malzemesi olarak hidroksiapatit-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> malzemesi seçilerek farklı miktarda KF yüklenen farklı bazikliğe sahip katalizörler hazırlanmıştır. Yüksek metil ester verimi veren %41,3 KF yüklenen katalizör en başarılı katalizör olarak seçilmiştir.
2. Transmetilleme reaksiyonu kanola yağının dimetil karbonat ile hidroksiapatit-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> destekli %41,3 KF yüklenen katalizörü varlığında farklı sıcaklık aralığında, farklı DMC/yağ molar oranında ve farklı katalizör miktarlarında araştırılmıştır. Deneyler sonunda en yüksek metil ester verimi yaklaşık %96,3 olarak optimum reaksiyon koşulları altında (12/1 DMC/yağ oranı, %7 katalizör miktarı, 85°C, 8 saat reaksiyon süresi) elde edilmiştir. Bu çalışma diğer benzer literatür çalışmalarında elde edilen metil ester verimleriyle aynı aralıkta sonuçlar vermiştir.
3. Heterojen katalizörün tekrar kullanılabilirliği çalışmalarında sentezlenen hidroksiapatit-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> destekli %41,3 KF yüklenen katalizörü 2. Ve 3. kullanım sonunda yaklaşık %2 verim kaybı gözlenmiştir. Bunun sebebi her kullanım sonrası ısıl ve

mekanik etkiler sonucu yapıda bulunan aktif merkez  $K_2O$  yapısının katalizör yüzeyinde çözünerek ayrılması ile açıklanabilir. Sonuç olarak verim kaybı küçük olduğundan sentezlenen hidroksiapatit- $H_2O_2$  destekli %41,3 KF yüklenen katalizörü, tekrar kullanım deneylerinde başarılı bir şekilde geri kazanılmış ve 3 defa tekrar kullanımda başarılı bulunmuştur.

4. Kanola yağının DMC ile transmetilleme reaksiyon kinetiği verileri farklı DMC/yağ oranlarında ve farklı sıcaklıklarda kesikli reaktör sisteminde elde edilmiştir. Transmetilleme reaksiyon hız değerleri Power Law modeline göre uyarlanmıştır. Bu çalışmada aktivasyon enerjisi 31,8 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Görünür reaksiyon mertebeside yaklaşık 1,16 civarında, beklenildiği gibi yağın 1 olan stokiyometrik reaksiyon mertebesinde bulunmuştur. Aktivasyon enerjisinin düşük bulunmasının nedeni transmetilleme reaksiyon kinetiği katalizör gözeneklerinde difüzyon kontrollü yürüdüğü yorumu yapılabilir.

DMC-biyodizel ile ilgili literatür çalışmaları oldukça kısıtlıdır. Bu çalışmada sentezlenen hidroksiapatit- $H_2O_2$  destekli %41,3 KF yüklenen katalizörünün transmetilleme reaksiyonunda etkinliği Çizelge 6.1'de literatürde yapılan diğer çalışmalarla karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Sentezlenen katalizör literatürde benzer çalışmalarla kıyaslandığında ılımlı reaksiyon koşullarında oldukça yüksek yaklaşık % 96,3 metil ester verimi vermiştir. Katalizörün tekrar kullanılabilirliğide 3. kullanım sonuna kadar oldukça başarılı bulunmuştur. DMC ile biyodizel üretiminin transesterleşmeye göre daha ekonomik ve çevre dostu olması, heterojen katalizör olan KF ile yüklenen hidroksiapatit- $H_2O_2$  sentezinin ılımlı ve ekonomik koşullarda gerçekleşmesi ve bu katalizörün tekrar kullanılabilir olması bu yöntemi ticari açıdan büyük ölçeklerde uygulanabilir kılmaktadır.

Bu çalışmada ürün analizinde metil ester fazı, yağ asidi gliserin karbonat ve gliserin dikarbonat içeren bir yakıt karışımı elde edildi. Metil ester fazındaki yan ürünler oksijenli bileşenler olduğundan ayırma gerektirmeksizin direk olarak biyodizel yerine kullanılabilir. Elde edilen ürün karışımındaki metil ester içeriği oldukça yüksek bulunmuştur.

Bundan sonraki çalışmalarda elde edilen yakıt karışımının yakıt analizlerinin yapılması bu yakıtın kullanılabilirliği açısından önemli olduğundan ileride yapılacak çalışmalar için önerilmektedir.

Çizelge 6.1. Sonuçların literatürdeki transmetilleme reaksiyon çalışmaları ile karşılaştırılması

Yağ	DMC/yağ oranı	Katalizör	Katalizör Miktarı	Sıcaklık ve süre	Metil Ester Verimi (%)	Tekrar Kullanılabilirlik	Kaynak
Soya	3:1	Sodyum Metoksit	% 5	90 °C 5 saat	%99	-	[1]
Kullanılmış Kızartma Yağı	9:1	Sodyum Metoksit	%5	75-80 °C 6 saat	%93,89	-	[2]
Kanola	3:1	Sodyum Metoksit	%2	65 °C 2 saat	%96	-	[3]
Palmiye Yağı	9:1	KOH	%8,5	75 °C 8 saat	%96,2	-	[27]
Kanola	1:3	Triazabicyclo decene	%2,5	60 °C 6 saat	%99	-	[29]
Kokonat Yağı	4:1	TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	-	80 °C 6 saat	%88,44	-	[30]
Atık yağlar	6:1	Novozym 435	%10	60 °C 4 saat	%86,61	4 defa kullanılabilir	[31]
Tohum Yağı	3:1	KOH	%4	90 °C 6 saat	%96	-	[32]
Soya	9:1	Potasyum Metoksit	%10	90 °C 5 saat	%95,8	-	[33]
Biyokütle( <i>C. horella sp. KR-1</i> )	10:1	Novozyme 435	%20	70 °C 24 saat	367 gram FAME/1 gram biyokütle	-	[34]
Jatropha ve Karanja Yağı	10:1	KOH	%9	80 °C 8 saat	%96,8 ve %97,2	-	[10]
Mısır Yağı	15:1	Novozym 435/SAP	%20 Novozym 435-%10 SAP	60 °C 18 saat	%91	8 defa kullanılabilir	[35]
Kanola Yağı	12:1	%41,3 KF yüklenen katalizör	%7	85 °C 8 saat	%96,3	3 defa kullanılabilir	Bu çalışma





## KAYNAKLAR

1. Fabbri, D., Bevoni, V., Notari, M., Rivetti, F. (2007). Properties of a potential biofuel obtained from soybean oil by transesterification with dimethyl carbonate. *Fuel*, 86, 690-697.
2. Sangrasi, P., Ratanawilai, S., Meyer, P., Tongurai, C. (2011). *Feasibility of biodiesel production from transesterification of used cooking oil*. The 5<sup>th</sup> International Conference on Engineering and Technology (ICET), Songkhla, Thailand.
3. Kai, T., Mak, G. L., Wada, S., Nakazato, T., Takanashi, H. (2014). Production of biodiesel fuel from rapeseed oil with dimethyl carbonate using an active sodium methoxide prepared by crystallization. *Bioresource Technology*, 163, 360-363.
4. Algoufi, Y. T., Hameed, B. H. (2014). Synthesis of glycerol carbonate by transesterification of glycerol with dimethyl carbonate over K-zeolite derived from coal fly ash. *Fuel Processing Technology*, 126, 5-11.
5. Jegannattan, K. R., Sariah, A. S., Denis, P. D., Chan, E. S., Ravindra, P. (2008). Production of biodiesel using immobilized lipase—a critical review. *Critical Reviews in Biotechnology*, 28, 253-64.
6. Değirmenbaşı, N., Kalyon, D. M. ve Birinci, E. (2006). Biocomposites of nanohydroxyapatite with collagen and poly(vinyl alcohol). *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 48, 42–49.
7. Calero, J., Luna, D., Sancho, E. D., Luna, C., Bautista, F. M., Romero, A. A., Posadillo, A., Berbel, J., Verdugo-Escamilla, C. (2015). An overview on glycerol-free processes for the production of renewable liquid biofuels, applicable in diesel engines. *Fuel*, 42, 1437-1452.
8. Ma, F., Hanna, M. A. (1999). Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*, 70, 1-15.
9. Schwab, A. W., Bagby, M. O., Freedman, B. (1987). Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oil. *Fuel*, 66, 10, 1372–1378.
10. Rathore, V., Tyagi, S., Newalkar, B., Badoni, R. P. (2015). Jatropha and Karanja oil derived DMC–biodiesel synthesis: A kinetics study. *Fuel*, 597-608.
11. Wu, L., Wei, T., Tong, Z., Zou, Y., Lin, Z. and Sun, J. (2016). Bentonite-enhanced biodiesel production by NaOH-catalyzed transesterification of soybean oil with methanol. *Fuel*, 144, 334-340.
12. Talha, N. S., Sulaiman, S. (2016). Overview of catalysts in biodiesel production. *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*, 11 (1), 439-448.
13. Berzelius, J. (1845). Ueber basische phosphorsäure kalkerde. *Ann Chem Pharmaz*, 53, 286-288.

14. Hausen, H. (1929). Die Apatite, deren chemische Zusammensetzung und ihr Verhältnis zu den physikalischen und morphologischen Eigenschaften. *Acta Acad Abo Ser B. Mat Phys Mat Natur Teknik*, 5, 62-65.
15. Koutsopoulos, S. (2002). Synthesis and characterization of hydroxyapatite crystals: A review study on the analytical methods. *Journal of Biomedical Material Research*, 62, 600-612.
16. Arsad, M. S. M., Lee, P. M., Hung, L. K. (2010). *Morphology and Particle Size Analysis of Hydroxyapatite Micro- and Nano-Particles*, 2010 International Conference on Science and Social Research (CSSR), Selangor, Malezya.
17. Mobasherpour, I., Heshajin, M. S., Kazemzadeh, A., Zakeri, M. (2007). Synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite by using precipitation method. *Journal of Alloys and Compounds*, 430, 330-333.
18. Rao, R. R., Roopa, H. N., Kannan, T. S. (1997). Solid state synthesis and thermal stability of HAP and HAP- $\beta$ -TCP composite ceramic powders. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 8, 511-518.
19. Goto, T., Kim, I. Y., Kikuta, K., Ohtsuki, C. (2012). Hydrothermal synthesis of composites of well-crystallized hydroxyapatite and poly (vinyl alcohol) hydrogel. *Materials Science and Engineering: C*, 32, 397-403.
20. Chen, J., Wang, Y., Chen, X., Ren, L., Lai, C., He, W., Zhang, Q. (2011). A simple sol-gel technique for synthesis of nanostructured hydroxyapatite, tri calcium phosphate and biphasic powders. *Materials Letter*, 65, 1923-1926.
21. Gshalaev, V. S. and Demirchan, A. C. (Editors). (2013). *Hydroxyapatite: Synthesis, Properties and Applications*, New York: Nova Science Publisher, 91-132.
22. Mori, K., Yamaguchi, K., Hara, T., Mizugaki, T., Ebiani, K., Kaneda, K. (2002). Controlled synthesis of hydroxyapatite-supported palladium complexes as highly efficient heterogeneous catalysts. *Journal of the American Society*, 124, 11572-11573.
23. İnternet: FeedStock of Choice, URL: <http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.canolacouncil.org%2Fcanola-biodiesel%2Fcanola-biodiesel%2Ffeedstock-of-choice%2F&date=2017-04-05>, Son Erişim Tarihi: 05.04.2017.
24. İnternet: Sobutay T., Kanola Sektör Araştırması, URL: <http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.ito.org.tr%2FDokuman%2FSektor%2F151.pdf&date=2017-04-05>, Son Erişim Tarihi: 05.04.2017.
25. İnternet: Alternative Fuels Data Center, URL: [http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.afdc.energy.gov%2Ffuels%2Fbiodiesel\\_blends.html+&date=2017-04-05](http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.afdc.energy.gov%2Ffuels%2Fbiodiesel_blends.html+&date=2017-04-05), Son Erişim Tarihi: 05.04.2017.

26. İnternet: Ciolkosz D., Renewable and Alternative Energy, URL: <http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fextension.psu.edu%2Fnatural-resources%2Fenergy%2Fbiofuels%2Ffactsheets%2Fwhats-so-different-about-biodiesel-fuel&date=2017-04-05>, Son Erişim Tarihi: 05.04.2017.
27. Zhang, L., Sheng, Z. X., Liu, O., Sun, S. (2010). Kinetics of transesterification of palm oil and dimethyl carbonate for biodiesel production at the catalysis of heterogeneous base catalyst. *Bioresource Technology*, 101, 8144-8150.
28. İnternet: Gerpen J., History of Biodiesel, URL: <http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Farticles.extension.org%2Fpages%2F27135%2Fhistory-of-biodiesel&date=2017-04-05>, Son Erişim Tarihi: 05.04.2017.
29. Kurlle, Y. M., Islam, M. R., Benson, T. J. (2013). Process development and simulation of glycerol-free biofuel from canola oil and dimethyl carbonate. *Fuel Processing Technology*, 114, 49-57.
30. Pandiangan, K. D., Simanjuntak, W. (2013). Transesterification of coconut oil using dimethyl carbonate and TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> heterogeneous catalyst. *Indonesian Journal of Chemistry*, 13(1), 47-52.
31. Gharat, N., Rathod, V. K. (2013). Ultrasound assisted enzyme catalyzed transesterification of waste cooking oil with dimethyl carbonate. *Ultrasonics Sonochemistry*, 20, 900-905.
32. Panchal, B. M., Dhoot, S., Deshmukh, S. A., Sharma, M. R. (2013). Production of DMC-BioD from *Pongamia pinnata* seed oil using dimethyl carbonate. *Fuel*, 109, 201-205.
33. Dawodu, F. A., Olubunmi, O. Xin, A. J., Zhang, S. (2014). Dimethyl carbonate mediated production of biodiesel at different temperatures. *Renewable Energy*, 68, 581-587.
34. Jo, Y. J., Lee, K., Lee, E. Y. (2014). Dimethyl carbonate-mediated lipid extraction and lipase-catalyzed *in situ* transesterification for simultaneous preparation of fatty acid methyl esters and glycerol carbonate from *Chlorella* sp. KR-1 biomass. *Bioresource Technology*, 158, 105-110.
35. Gu, J., Xin, Z., Meng, X., Sun, S., Qiao, Q., Deng, H. (2015). Studies on biodiesel production from DDGS-extracted corn oil at the catalysis of Novozym 435/super absorbent polymer. *Fuel*, 146, 33-40.
36. Tang, Y., Cheng, Q., Cao, H., Zhang, L., Zhang, J., Li, H. (2015). Copuling transesterifications for no-glycerol biodiesel production catalyzed by calcium oxide. *Comptes Rendus Chime*, 18, 1328-1334.
37. Wang, A., Liu, D., Yin, H., Wu, H., Wu, Y., Wada, Y., Ren, M., Jiang, T., Cheng, X., Xu, Y. (2007). Size-controlled synthesis of hydroxyapatite nanorods by cheical precipitation in the presence of organic modifiers. *Materials Science & Engineering C*, 27, 865-869.

38. AOCS, Official Test Method Ca 14–56 for Total, Free, and Combined Glycerol (Iodometric–Periodic Acid Method), American Oil Chemists Society, Champaign, III., 1991.
39. Condon, J. B. (2006). *Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption: Measurements and Theory* (First edition). Amsterdam: Elsevier, 59.
40. 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.
41. Degirmenbasi, N., Boz, N., Kalyon, D. M. (2014). Biofuel Production via Transesterification using Sepiolite-supported Alkaline Catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 150(151), 147–156.
42. Li, P., Miao, X., Li, R., Zhong, J. (2011). In situ biodiesel production from fast-growing and high oil content *Chorella pyrenoidosa* in rice straw hydrolysate. *Journal of Biomedicine and Biotechnology*, 2011, Article ID 141207.
43. Miao, X., Wu, Q. (2006). Biodiesel production from heterotrophic microalgal oil, *Bioresource Technology*. 96 (6), 841-846.
44. Boz, N., Kara, M., (2009). Solid Base Catalyzed Transesterification of Canola Oil. *Chemical Engineering Communications*, 196, 80-92.
45. Xie, W., Peng, H., Cheng, L. (2006). Transesterification of Soybean Oil Catalyzed by Potassium Loaded on Alumina as a Solid-Base Catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 300, 67-74.
46. Watkins, R. S., Lee, A. F., Wilson, K. (2004). Li-CaO Catalyzed Tri-glyceride Transesterification for Biodiesel Applications. *Green Chemical*, 6, 335-340.
47. Degirmenbasi, N., Coskun, S., Boz, N., Kalyon, D. M. (2015) Biodiesel synthesis from canola oil via heterogeneous catalysis using functionalized CaO nanoparticles. *Fuel*, 153, 620-627.
48. Boz, N., Degirmenbasi, N., Kalyon, D. M. (2015). Esterification and transesterification of waste cooking oil over Amberlyst 15 and modified Amberlyst 15 catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 165, 723–730.
49. Dong, T., Wang, J, Miao, C., Zheng, Y., Chen, S. (2013) Two-step in situ biodiesel production from microalgae with high free fatty acid content. *Bioresource Technology*, 136, 8-15.



**EKLER**

### EK-1. Hidroksiapatit destekli heterojen katalizör sentezi

#### Hidroksiapatit-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Destek Malzemesinin Su Tutma Kapasitesi:

- Bu işlemde ilk olarak, bir santrifüj tüpü içerisine 0,23 gr. Hidroksiapatit-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konuldu.
- Bunun üzerine yaklaşık 2 mL saf su eklenmiştir.
- Daha sonra bu karışım santrifüj cihazında 1000 rpm devirde, 5 dakika süre ile santrifüj edildi.
- Sonrasında tüpün içinden toz numunenin emmediği fazla su alındı.
- Son olarak tüpte kalan ıslak hidroksiapatit-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> malzemesinin tartımı alındı (0,53 g). Kuru haldeki ilk tartımıyla arasındaki farka bakılarak (0,30 g) tuttuğu su miktarı belirlenmiş oldu.

Emdirme İşlemi: Hidroksiapatit-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> destekli katalizörlerin hazırlama reçetesi Çizelge Ek 1.1'de verilmiştir.

Kurutma: Katalizör yükleme işlemi sonunda katalizör nüçe erleninden kazınarak alınır ve 100°C'de etüvde 1 gece boyunca kurutulur.

Kalsinasyon: Kurumuş katalizör, nüçe erleninin tabanından kazınarak porselen krozeeye alındı ve kül fırınında, 500 °C'de 2 saat boyunca kalsine edildi.

#### Çizelge Ek.1.1. Potasyum florür sulu çözeltileri hazırlama reçetesi

Yükleme Miktarı (%)	KF (g)	Toplam katalizör miktarı (g)	Saf Su (g)
1,3	0,07	5,07	6,52
6,5	0,34	5,34	6,52
12,7	0,72	5,72	6,52
18,7	1,15	6,15	6,52
30,3	2,17	7,17	6,52
41,3	3,51	8,51	6,52

## EK-2. Toplam gliserid analizi

Analiz İçin Gerekli Kimyasallar; Asetik Asit, Kloroform, Periyodik Asit, Potasyum İyodür, Potasyum Hidroksit, Etil Alkol (Etanol), Sodyum Tiyosülfat Penta Hidrat, Nişasta, Saf Su.

### Toplam Gliserid Ölçümü İçin Gerekli Kimyasalların Hazırlanması;

1. 2,7 g periyodik asit 50 ml. saf su içinde çözülerek, elde edilen çözeltiliye 950 mL asetik asit eklenerek karıştırılır.
2. 24,8 g sodyum tiyosülfat saf su içinde çözülür ve saf su ile 1000 mL'ye tamamlanarak 0.1 N sodyum tiyosülfat çözeltisi elde edilir.
3. 75 g potasyum iyodür (KI) saf su içinde çözülür ve saf su ile 500 mL'ye tamamlanır.
4. 5 g nişasta çok az miktardaki soğuk saf su içinde macun kıvamına getirilir. Elde edilen macun kaynamakta olan 500 mL suya ilave edilir. Hızla karıştırılır ve ardından soğumaya bırakılır. Elde edilen solüsyon buzdolabında 4°C-10°C arasında saklanır.
5. 20 g potasyum hidroksit (KOH) %95 saflıktaki etil alkol içinde çözünür.

### Analiz;

1. Gliserin miktarı ölçülecek numunedan (esterden veya yağdan) Çizelge Ek.2.1.'de verilen değerlere göre tartım yapılır. Tartılan numune üzerine 100 mL potasyum hidroksit-etil alkol karışımından eklenir. Bu karışım erlen içine dökülerek 30 dakika boyunca geri soğutucu altında kaynatılır.
2. 95 mL kadar kloroform ve 25 mL asetik asit 1 L'lik balon joje içinde karıştırılır. Bir önceki adımda elde edilen kaynatılmış karışım balon joje içindeki karışım üzerine eklenir ve tekrar karıştırılır.
3. Elde edilen karışım içine balon jogenin yarısına gelecek kadar saf su eklenir ve tekrar karıştırılır ardından karışım saf su ile 1 L'ye tamamlanır. Balon joje içinde malzeme iki tabaka halinde oluşur. Tayini yapılacak olan gliserin üst tabakada bulunur. Örnek bu kısımdan alınmalıdır.
4. İki beher içine ayrı ayrı 50'şer ml. asetik asit-periyodik asit-su karışımı eklenir. Beherlerden bir tanesine 50 ml. saf su eklenir ve karışımın üstü kapatılarak 30 dakika beklemeye alınır. Elde edilen bu karışım referansımız (blank değeri)

## EK-2.(devam) Toplam gliserid analizi

5. olacaktır. Diğer beher içine de, balon jopenin üst tabakasında bulunan çözeltiden 50 mL eklenir ve üzeri kapatılarak 30 dakika beklemeye alınır. Elde edilen karışım toplam gliserin miktarı tayin edilecek karışım olarak saklanır.

Çizelge Ek.2.1. Numunenin asit değerine göre toplam gliserin tayininde kullanılması gereken miktar

Asit Değeri	Numune Ağırlığı (g)	Tartım doğruluğu (g)
0-1	20	± 0,05
1-4	10	± 0,02
4-15	2,5	± 0,01
15-75	0,5	± 0,001
>75	0,1	± 0,0002

Blank Değerinin Ölçülmesi:

1. Bir önceki prosedürde elde edilen referans karışım içine 20 ml. potasyum iyodit solüsyonu eklenince karışım koyu kırmızı bir renk alır. Ardından karışım 1 dakika güneş ışığından uzak karanlık bir yerde bekletilir.
2. 1 dakika bekletilen karışım üzerine 200 mL saf su ilave edilir. Karışımın koyu kırmızı rengi gidene kadar 0,1 N sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre edilir. Karışımın rengi açık sarı olunca titrasyon durdurulur. Açık sarı renk elde edildikten sonra daha önceden hazırlanan ve buzdolabında bekletilen nişasta çözeltisinden karışım üzerine 2 mL Eklenir. Nişasta solüsyonu eklendikten sonra karışım koyu mavi bir renk alacaktır.
3. Karışımın koyu mavi rengi saydam olana kadar 0,1 N sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titrasyon yapılır. Saydam renk elde edildiğinde titrasyon durdurulur.
4. Titrasyonda harcanan 0,1 N sodyum tiyosülfat çözeltisinin miktarı hesaplanır. Bu değer blank (B) değerini verecektir.



EK-2.(devam) Toplam gliserid analizi

Toplam Gliseridin Ölçülmesi:

1. Beher içinde bekletilen gliserini ölçülecek karışım içine 20 mL potasyum iyodit solüsyonu eklenir. Karışım koyu kırmızı bir renk alır. Ardından karışım 1 dakika güneş ışığından uzak karanlık bir yerde bekletilir.
2. 1 dakika kadar bekletilen karışım içine 200 mL saf su ilave edilir. Karışımın koyu kırmızı rengi gidinceye kadar 0,1 N sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre edilir. Karışımın rengi açık sarı olunca titrasyon durdurulur. Elde edilen açık sarı renk blank değerinin tayininde elde edilen açık sarı renkle aynı olmalıdır.
3. Bu Açık sarı renk elde edildikten sonra daha önceden hazırlanan nişasta çözeltisinden karışım üzerine 2 mL eklenir. Nişasta çözeltisi kullanılmadan önce iyice çalkalanmalıdır. Nişasta solüsyonu eklendikten sonra karışım koyu mavi bir renk alır.
4. Karışımın koyu mavi rengi saydam olana kadar 0,1 N sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titrasyona devam edilir. Saydam renk elde edildiğinde titrasyon durdurulur.
5. Titrasyonda esnasında harcanan 0,1 N sodyum tiyosülfat çözeltisinin miktarı hesaplanır. Bu değer toplam gliserin miktarının hesaplanmasında kullanılacak olan sample (S) değerini verecektir.

Toplam Gliserid Miktarının Hesaplanması:

$$\text{Toplam Gliserid} = (B - S) \cdot N \cdot 2,302 / W$$

Buradan da % dönüşüm miktarları hesabına aşağıdaki formül yoluyla geçilir;

$$X_{TG} = \frac{TG(\text{yağ}) - TG(\text{ürün})}{TG(\text{yağ})} \cdot 100$$

### EK-3. Asit sayısı ölçümü

1.Gerekli Kimyasallar: Oleik Asit, Fenolftalein, Etil Alkol (Etanol), Dietil eter, NaOH

#### 2. Prosedür:

12,5 gram kanola yağı 25 mL alko-eter hacimce (1:1) karışımında çözülür. Birkaç damla fenolftalin indikatörü damlatılıp pembe renge ulaşana kadar 0,1 N NaOH çözeltisi ile titre edilir.

$$\text{Serbest yağ asitleri} = \frac{V \times N \times 28,2}{m}$$

$$\text{Asit Sayısı} = \frac{V \times N}{m} \times 56 \text{ (bir gram örnek için gerekli KOH mg olarak)}$$

V: Titrasyonda harcanan NaOH çözeltisi ( mL cinsinden)

N: NaOH çözeltisinin normalitesi

m: Örneğin ağırlığı (gram)

Yağın kütesine göre % 1 Oleik asit eklenmesiyle elde edilen örneğin asit değeri tayini:

$$12,5 \text{ gram} \times (0,01) = 0,13 \text{ gram oleik asit}$$

$$\text{Toplam Kütle} = 12,5 + 0,13$$

$$= 12,63 \text{ gram}$$

Titrasyonda harcanan NaOH miktarı: 8,5 mL

$$\text{Serbest Yağ Asidi} : \frac{8,5 \times 0,1 \times 28,2}{12,63} = 1,90$$

$$\text{Asit Sayısı} : \frac{8,5 \times 0,1 \times 56}{12,63} = 3,77$$

#### EK-4. Transmetilleme reaksiyon parametrelerinin hesabı

Transmetilleme reaksiyonunda katalizör miktarı, DMC/Yağ oranına göre hesaplanan deney öncesi hesaplanan yağ miktarı, DMC miktarı aşağıdaki örnek hesaplamalarda gösterilmiştir.

##### 6:1 DMC/yağ oranı

Kanola yağı molekül kütlesi : 880 g/mol ve DMC molekül kütlesi : 90,08 g/mol (Tablo 4.2)

Reaksiyonda kullanılan kanola yağı miktarı : 12,5 gram

$12,5/880 = 0,014$  mol kanola yağı

DMC/kanola yağ stokiometrik oranı 6:1 olduğundan;

$0,014 \text{ mol} \times 6 = 0,084$  mol DMC

$0,084 \text{ mol DMC} \times 90,08 \text{ gram DMC/mol} = 7,56$  gram DMC

\*Kanola yağı miktarı her deneyde 12,5 gram olarak alınmıştır.

3:1 , 9:1, 12:1, 15:1 ve 18:1 DMC/yağ oranı için aynı işlemler yapılmıştır.

Çizelge Ek.4.1. DMC/yağ oranına göre kullanılan DMC miktarları (g)

DMC/yağ oranı	Kullanılan DMC miktarı (g)
3:1	3,78
6:1	7,56
9:1	11,35
12:1	15,13
15:1	18,92
18:1	22,70

EK-4.(devam) Transmetilleme reaksiyon parametrelerinin hesabı

Hidroksiapatit-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> destekli kütlege %7 KF içeren katalizörün hazırlanması:

\*Katalizör miktarı kütlege yağa göre hesaplanmıştır.

Reaksiyonda kullanılan kanola yağı miktarı : 12,5 gram

%7 Katalizör için

12,5 gram x (0,07) = 0,875 gram katalizör

%1, %3, %5 ve % 12 katalizör miktarı için aynı işlemler yapılmıştır.

Çizelge Ek.4.2 Katalizör miktarları

Kütlege % Katalizör	Katalizör Miktarı (gram)
% 1	0,125
% 3	0,375
% 5	0,625
% 7	0,875
% 12	1,5

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : KÖSEKUL, Yavuz  
Uyruğu : T.C.  
Doğum tarihi ve yeri : 29.06.1991, Eskişehir  
Medeni hali : Bekar  
Telefon : 0(506)427 32 53  
e-mail : kosekulyavuz@gmail.com



### Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Mühendisliği	2017
Lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Mühendisliği	2014
Lise	Özel Yüce Fen Lisesi	2009

### İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2016-2017	Tunçel Silikon San. Ve Tic. Ltd. Şti.	Kalite Kontrol Sorumlusu

### Yabancı Dil

İngilizce

### Yayımlar

Kösekul, Y., Boz, N. (2016, 23-26 Ağustos). *Katı Bazık Katalizör varlığında Kanola Yağından DMC-Biyodizel Üretimi ve Kinetik Çalışmalar*. 12. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresinde sunuldu, İzmir.



*GAZİ GELECEKTİR..*