

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

DOKTORA TEZİ

**BIYODİZEL ÜRETİMİ İÇİN Ca ve Mg TEMELLİ HİDROTALSİT
BENZERİ KATALİZÖRLERİN TASARIMI VE GELİŞTİRİLMESİ**

EMİNE EMEL ÇAKIRCA

KOCAELİ 2019

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ






KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

BİYODİZEL ÜRETİMİ İÇİN Ca ve Mg TEMELLİ HİDROTALSİT
BENZERİ KATALİZÖRLERİN TASARIMI ve GELİŞTİRİLMESİ

EMİNE EMEL ÇAKIRCA

Prof. Dr. Ayşe Nilgün AKIN
Danışman, Kocaeli Üniversitesi
Prof. Dr. Ahmet Necati ÖZSEZEN
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi
Doç. Dr. Oğuzhan İLGEN
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi
Prof. Dr. Niyazi Alper TAPAN
Jüri Üyesi, Gazi Üniversitesi
Doç. Dr. Mehmet Erdem GÜNAY
Jüri Üyesi, Bilgi Üniversitesi


.....

.....

.....

.....

.....

Tezin Savunulduğu Tarih: 17.07.2019

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Fosil yakıtların çevre üzerindeki zararlı etkileri konusunda farkındalığın artması, yenilenebilir enerji kaynakları üzerine olan araştırmaları daha da hızlandırmıştır. Alternatif enerjilerin birçok türü arasında biyodizel, düşük kirlilik, çevre dostu ve sürdürülebilir avantajlara sahip bir biyoyakıttır. Günümüzde biyodizel üretiminin büyük bir kısmı yemeklik bitkisel yağlardan homojen katalizörler ile elde edilmektedir. Fakat bitkisel yağların hammadde kaynağı olarak kullanılması gıda tüketimi ile rekabet etmekte ve biyodizel maliyetini arttırmaktadır. Kullanılan homojen katalizörler ise atık su oluşturmakta ve tekrar kullanımları söz konusu olmamaktadır.

Tez çalışmasında öncelikle tekrar kullanıma uygun olan, yüksek aktiviteye sahip Ca ve Mg temelli heterojen katalizörler hazırlanmıştır. Katalizörlerin aktiviteleri atık yağdan ve mikroalg yağından biyodizel üretim sürecinde incelenmiş ve bu süreci etkileyen parametreler en aktif katalizör üzerinden araştırılmıştır.

Doktora çalışmamın her aşamasında engin bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen, bu yolda karşılaştığım her zorlukta destek ve ışık olan, fikirleri ile yol gösteren ve çalışma azmi ile bize örnek olan değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ayşe Nilgün AKIN'a sonsuz sevgi, saygı ve teşekkürleri sunarım. Tezimin her aşamasında yapıcı eleştirileri ile beni yönlendiren ve desteklerini her zaman hissettiğim değerli hocalarım Sayın Doç. Dr. Oğuzhan İLGEN'e ve Sayın Prof. Dr. Ahmet Necati ÖZSEZEN'e saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Aynı yolda birbirimize destek ve saygıyla yürüdüğümüz, tez çalışmam süresince yardımlarını esirgemeyen ve hep yanımda olan sevgili çalışma arkadaşlarım Arş. Gör. Sevilay OKKAY'a, Arş. Gör. İmge ŞENOYMAK'a, Arş. Gör. Merve ERCAN KALKAN'a, Arş. Gör. Orhan ÖZCAN'a ve Arş. Gör. Togayhan KUTLUK'a sevgi ve teşekkürlerimi bir borç bilirim. Ayrıca sevgili arkadaşlarım Bahar KUTLUK ve Nurdan ÖZTEMEL'e de desteklerinden dolayı teşekkür ederim. Arş. Gör. Dr. Efgan KİBAR hocama bilgi ve birikimlerini benimle paylaşarak yol gösterdiği için saygı ve minnetlerimi sunarım.

Akademik kariyerimin başladığı Fen Bilimleri Enstitüsü'nde birlikte çalışma fırsatı elde ettiğim tüm değerli Öğretim Üyesi hocalarıma ve çalışma arkadaşlarıma, Kimya Mühendisliği Bölümü değerli Öğretim Üyesi hocalarıma ve çalışma arkadaşlarıma desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Hayatımın her aşamasında yanımda olan ve desteklerini her zaman arkamda hissettiğim sevgili aileme, maddi ve manevi her anlamda yanımda olan, sabrı, hoşgörüsü ve sevgisini benden esirmeyen değerli eşim Ahmet ÇAKIRCA'ya ve hayatımın anlamı biricik kızım Nazlı ÇAKIRCA'ya sonsuz sevgi ve minnet duygularımı sunarım.

Bu doktora çalışmasını 2012/66 numaralı proje ile destekleyen Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne teşekkür ederim.

Temmuz – 2019

Emine Emel ÇAKIRCA

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ	iv
TABLOLAR DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	ix
ÖZET	xi
ABSTRACT	xii
GİRİŞ	1
1. ENERJİ VE SÜRDÜRÜLEBİLİRLİK KAVRAMI.....	3
1.1. Yenilenebilir Enerji Kaynakları.....	6
1.2. Biyokütle Enerjisi.....	8
1.2.1. Biyokütleden biyoyakıta geçiş	10
1.3. Dünyada ve Türkiye’de Enerji Kullanımı.....	12
1.4. Biyodizel ve Tarihçesi	17
2. BİYODİZEL ÜRETİM YÖNTEMLERİ.....	26
2.1. Biyodizel Üretim Teknolojisi, Transesterifikasyon Yöntemi	28
2.2. Biyodizel Üretiminde Kullanılan Yağlar.....	29
2.2.1. Birinci nesil ve ikinci nesil yağlar.....	30
2.2.2. Mikroalg yağı.....	33
2.2.3. Atık yemeklik yağlar	38
3. BİYODİZEL ÜRETİMİNDE KULLANILAN KATALİZÖRLER	44
3.1. Homojen Asidik Katalizörler	44
3.2. Homojen Bazik Katalizörler	45
3.3. Enzimatik Katalizörler.....	46
3.4. Heterojen Katalizörler.....	47
3.4.1. CaO katalizörleri.....	50
3.4.2. Hidrotalsit katalizörler	56
4. MATERYAL VE METOT.....	64
4.1. Kullanılan Kimyasallar ve Gazlar	64
4.2. Katalizörlerin Hazırlanması.....	65
4.3. Katalizör Karakterizasyon Testleri	68
4.3.1. X-ışını kırınımı (XRD) analizi	69
4.3.2. Brunauer, Emmet ve Teller (BET) metodu ile yüzey alanı ve gözenek boyutu analizi.....	69
4.3.3. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizi	70
4.3.4. Endüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) analizi.....	70
4.3.5. Termogravimetrik (TGA) analiz.....	70
4.3.6. Sıcaklık programlı CO ₂ desorpsiyon (CO ₂ -TPD) analizi	70
4.3.7. Hammett indikatörler ile baziklik analizi	71
4.3.8. Taramalı elektron mikroskobu ve enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (SEM/EDS).....	71
4.4. Biyodizel Üretiminde Kullanılan Yağların Analizi.....	72
4.5. Biyodizel Reaksiyon Testleri.....	74
4.6. Ürün Analizleri.....	77
4.6.1. Biyodizel yakıt analizleri	78
5. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	79

5.1. Katalizörlerin Yapısal Analizleri	81
5.1.1. XRD analiz sonuçları	81
5.1.2. TGA analiz sonuçları	91
5.1.3. Katalizörlerin ICP/OES elementel analiz sonuçları	98
5.1.4. FTIR analizi	100
5.1.5. x=0,33 Katalizörlerinin CO ₂ /TPD analizleri	103
5.1.6. Hammett indikatörler ile baziklik analizi	104
5.2. Katalizörlerin Dokusal (Morfolojik) Analizleri	106
5.2.1. BET analiz sonuçları	106
5.2.2. SEM/EDX sonuçları	109
5.3. Katalizörlerin Transesterifikasyon Reaksiyonunda Katalitik Aktivitelerinin İncelenmesi	115
5.3.1. Katalizörlerin Atık Yağ_1 ile metanolün transesterifikasyonunda katalitik aktivitelerinin incelenmesi	115
5.3.1.1. 0.33CaAl katalizörünün Atık Yağ_1 ve metanol ile transesterifikasyonunda reaksiyon süresinin etkisi	120
5.3.1.2. 0.33CaAl katalizörünün Atık Yağ_1 ve metanol ile transesterifikasyonunda alkol/yağ oranının etkisi	121
5.3.1.3. 0.33CaAl katalizörünün Atık Yağ_1 ve metanol ile transesterifikasyonunda katalizör miktarının etkisi	123
5.3.2. 0.33CaAl katalizörünün Atık Yağ_1 ve metanol ile transesterifikasyonunda tekrar kullanılabilirliği	123
5.3.3. Katalizörlerin Atık Yağ_2 ve Mikroalg yağlarının transesterifikasyonunda katalitik aktivitelerinin incelenmesi	131
5.3.3.1. 0.33CaAl katalizörünün Atık Yağ_2 ve metanol ile transesterifikasyonunda reaksiyon süresinin etkisi	133
5.3.3.2. 0.33CaAl katalizörünün Atık Yağ_2 ve metanol transesterifikasyonunda katalizör miktarının etkisi	134
5.3.3.3. 0.33CaAl katalizörünün Atık Yağ_2 ve metanol ile transesterifikasyonunda alkol/yağ oranının etkisi	135
5.4. 0.33CaAl Katalizörü Varlığında Atık Yağ_1 Yağından Elde Edilen Biyodizelin Yakıt Analizi	135
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	141
KAYNAKLAR	144
EKLER	164
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER	169
ÖZGEÇMİŞ	171

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Dünya karbondioksit emisyon değerleri	5
Şekil 1.2.	Toplam Nihai Enerji Tüketiminde Sektöre Göre Yenilenebilir Enerji, 2015	7
Şekil 1.3.	2016 yılı dünya birincil enerji tüketimi	12
Şekil 1.4.	OECD ve OECD olmayan ülkelerin sektörel enerji tüketimi.....	14
Şekil 1.5.	Kaynaklarına göre birincil enerji tüketimi ve son kullanım sektörüne göre rafine petrol tüketimi.....	15
Şekil 1.6.	2007 - 2017 yılları dünya biyoyakıt üretimi.....	21
Şekil 1.7.	Türkiye’de lisans sahibi biyodizel üretim tesisleri	22
Şekil 2.1.	Transesterifikasyon adımları.....	29
Şekil 2.2.	Atık yağlardan biyodizel üretim prosesinin akım şeması.....	40
Şekil 2.3.	Transesterifikasyon reaksiyonunda kullanılan katalizör türleri.....	43
Şekil 3.1.	Trigliseritlerin transesterifikasyonunda homojen asit katalizörlerin reaksiyon mekanizması	45
Şekil 3.2.	Trigliseritlerin transesterifikasyonunda homojen bazik katalizörlerin reaksiyon mekanizması.	46
Şekil 3.3.	CaO katalizörü üzerinden trigliseritin metanol ile transesterifikasyon mekanizması.....	50
Şekil 3.4.	Web of Science veri tabanında biyodizel üretiminde CaO katalizörü ile yapılan çalışmaların yıllara göre dağılımı	56
Şekil 3.5.	Hidrotalsit benzeri yapıları şematik görüntüsü	57
Şekil 3.6.	Web of science veri tabanında yıllara göre hidrotalsit üzerinden biyodizel üretimi ile ilgili çalışmaların sayısı	62
Şekil 4.1.	Birlikte çöktürme yöntemi adımları.....	66
Şekil 4.2.	Transesterifikasyon reaksiyonunda hammadde olarak kullanılan AtıkYağ_1, Atık Yağ_2 ve Mikrolag yağları	73
Şekil 4.3.	Reaksiyon sistemi 1) ısıtıcılı manyetik karıştırıcı, 2) geri soğutucu, 3) sıcaklık göstergesi, 4) cam reaktör ve 5) ısı çift.	75
Şekil 4.4.	Büyük ölçekli biyodizel üretim sistemi.....	77
Şekil 5.1.	Tez kapsamında yapılan çalışmaların şematik gösterimi.....	80
Şekil 5.2.	0.33MgAl hidrotalsit katalizörlerinin XRD desenleri a) kalsinasyon öncesi, b) kalsinasyon sonrası	81
Şekil 5.3.	0.33CaMgAl _{0.5} hidrotalsit benzeri katalizörlerinin XRD desenleri a) kalsinasyon öncesi, b) kalsinasyon sonrası	84
Şekil 5.4.	0.33CaMgAl ₁ hidrotalsit benzeri katalizörlerinin XRD desenleri a) kalsinasyon öncesi, b) kalsinasyon sonrası	86
Şekil 5.5.	0.33CaMgAl ₂ hidrotalsit benzeri katalizörlerinin XRD desenleri a) kalsinasyon öncesi, b) kalsinasyon sonrası	88
Şekil 5.6.	0.33CaAl katalizörünün XRD deseni a) kalsinasyon öncesi, b)kalsinasyon sonrası.....	89
Şekil 5.7.	x=0,25 katalizörlerinin kalsinasyon sonrası XRD deseni.....	91
Şekil 5.8.	0.33MgAl katalizörünün kalsinasyon öncesi TGA analizi	93
Şekil 5.9.	0.33CaMgAl _{0.5} katalizörünün kalsinasyon öncesi TGA analizi.....	94
Şekil 5.10.	0.33CaMgAl ₁ katalizörünün kalsinasyon öncesi TGA analizi.....	95
Şekil 5.11.	0.33CaMgAl ₂ katalizörünün kalsinasyon öncesi TGA analizi.....	96
Şekil 5.12.	0.33CaAl katalizörünün kalsinasyon öncesi TGA analizi.....	97
Şekil 5.13.	x=0,33 katalizörlerinin a) kalsinasyon öncesi, b) kalsinasyon sonrası FTIR analizi.....	100

Şekil 5.14.	x=0,25 katalizörlerinin a) kalsinasyon öncesi, b) kalsinasyon sonrası FTIR analizi.....	101
Şekil 5.15.	x=0,33 katalizörlerinin TPD profilleri	104
Şekil 5.16.	0.33 katalizörlerinin adsorpsiyon desorpsiyon eğrileri ve ortalama gözenek çapı dağılımları.....	108
Şekil 5.17.	0.25 katalizörlerinin adsorpsiyon desorpsiyon eğrileri ve ortalama gözenek çapı dağılımları	109
Şekil 5.18.	0.33MgAl katalizörünün SEM fotoğrafları ve EDX sonuçları a) kalsinasyon öncesi, b)kalsinasyon sonrası	110
Şekil 5.19.	0.33CaMgAl _{0.5} katalizörünün SEM fotoğrafları ve EDX sonuçları	111
Şekil 5.20.	0.33CaMgAl ₁ katalizörünün SEM fotoğrafları ve EDX sonuçları	112
Şekil 5.21.	0.33CaMgAl ₂ katalizörünün SEM fotoğrafları ve EDX sonuçları a) kalsinasyon öncesi, b)kalsinasyon sonrası	113
Şekil 5.22.	0.33CaAl katalizörünün SEM fotoğrafları ve EDX sonuçları a) kalsinasyon öncesi, b)kalsinasyon sonrası	114
Şekil 5.23.	Biyodizel üretimini etkileyen faktörler	116
Şekil 5.24.	x=0,33 kodlu katalizörlerin Atık yağ_1 yağının metanol ile transesterifikasyonundaki aktivite sonuçları	117
Şekil 5.25.	x=0,25 kodlu katalizörlerin Atık yağ_1 yağının metanol ile transesterifikasyonundaki aktivite sonuçları	118
Şekil 5.26.	0.33CaAl katalizörünün Atık Yağ_1 ile metanolün transesterifikasyonunda reaksiyon süresinin etkisi (reaksiyon koşulları: 65°C, %3 katalizör miktarı ve 6:1 metanol/yağ molar oranı)	120
Şekil 5.27.	0.33CaAl katalizörünün Atık Yağ_1 ile metanolün transesterifikasyonunda metanol/yağ oranının YAME içeriğine etkisi (reaksiyon koşulları:65°C, %3 katalizör miktarı ve 5 saat reaksiyon süresi)	121
Şekil 5.28.	0.33CaAl katalizörünün Atık Yağ_1 ile metanolün transesterifikasyonunda katalizör miktarının YAME içeriğine etkisi (reaksiyon koşulları:65°C, 6:1 metanol/yağ oranı ve 5 saat reaksiyon süresi)	122
Şekil 5.29.	0.33CaAl katalizörünün tekrar kullanılabilirliğinin YAME içeriğine etkisi	124
Şekil 5.30.	0.33CaAl katalizörünün ilk üç kullanımının FTIR grafikleri	127
Şekil 5.31.	a. Kalsiyum metoksit oluşumu a) Ticari CaO'ten, b) Laboratuvar ölçekli CaO'ten, b. Kalsiyum digliseroksit oluşumu a) Gliserin, b) Kalsiyum digliseroksit	127
Şekil 5.32.	0.33CaAl katalizörünün ilk üç kullanımının XRD deseni.....	128
Şekil 5.33.	Atık Yağ_1 FTIR görüntüsü	129
Şekil 5.34.	Atık Yağ_1 biyodizeli FTIR görüntüsü.....	129
Şekil 5.35.	Atık yağ_2 aktivite sonuçları	131
Şekil 5.36.	Mikroalg yağı aktivite sonuçları.....	131
Şekil 5.37.	0.33CaAl katalizörünün Atık Yağ_2 ile metanolün transesterifikasyonunda reaksiyon süresinin etkisi (reaksiyon koşulları:65°C, %5 katalizör miktarı ve 6:1 metanol/yağ molar oranı)	133
Şekil 5.38.	0.33CaAl katalizörünün Atık Yağ_2 ile metanolün transesterifikasyonunda katalizör miktarının YAME içeriğine etkisi (reaksiyon koşulları:65°C, 6:1 metanol/yağ oranı ve 5 saat reaksiyon süresi)	134

Şekil 5.39. 0.33CaAl katalizörünün Atık Yağ_2 ile metanolün transesterifikasyonunda alkol/yağ oranının YAME içeriğine etkisi (reaksiyon koşulları:65°C, %5 katalizör miktarı ve 5 saat reaksiyon süresi)134



TABLolar DİZİNİ

Tablo 1.1.	Biyoyakıt türleri.....	11
Tablo 1.2.	2016 yılı dünya petrol üretimi ve ticareti	13
Tablo 1.3.	Trafiğe Kayıtlı Otomobillerin Yakıt Cinsine Göre Dağılımı.....	16
Tablo 1.4.	Biyodizel endüstrisinin gelişiminde kilit kilometre taşları	17
Tablo 1.5.	2017 yılında AB ve dünya ülkelerinde biyodizel kullanım zorunlulukları	19
Tablo 1.6.	2017 yılı küresel biyodizel üretiminde başlıca ülkeler	20
Tablo 1.7.	Biyodizel üretimi yapan firmaların yıllara göre üretim değerleri	23
Tablo 2.1.	Dünyada önemli biyodizel standartlarının listesi	28
Tablo 2.2.	Biyodizel üretiminde kullanılan yağlar ve yağ asit dağılımları	30
Tablo 2.3.	Farklı yağlardan elde edilen biyodizelin yakıt özellikleri	32
Tablo 2.4.	Çeşitli biyokütle kaynaklarından elde edilen yağ verimleri.....	33
Tablo 2.5.	Dizel ve mikroalg yağının yakıt özellikleri	34
Tablo 2.6.	Geleneksel yöntemle (iki aşamalı) ve doğrudan yöntemle alglerden biyodizel üretimi	36
Tablo 2.7.	Dünyanın çeşitli ülkelerinde üretilen atık yağ miktarı	39
Tablo 3.1.	Transesterifikasyon reaksiyonu için farklı türde katalizörlerin avantajları ve dezavantajları.....	48
Tablo 3.2.	Transesterifikasyon reaksiyonlarında kullanılan CaO temelli katalizörler.....	53
Tablo 3.3.	Hidrotalsit benzeri katalizörler ile yapılmış çalışmalar.....	59
Tablo 4.1.	Katalizör hazırlama sürecinde kullanılan kimyasallar.....	64
Tablo 4.2.	Katalizör karakterizasyon, reaksiyon ve ürün analizi sürecinde kullanılan kimyasallar.....	65
Tablo 4.3.	Katalizör karakterizasyonu ve reaksiyon ürün analizi sürecinde kullanılan gazlar.....	65
Tablo 4.4.	Filtrasyon işlemine ortaya çıkan atık su ve pH değerleri	67
Tablo 4.5.	Hazırlanan katalizörler ve kodları	68
Tablo 4.6.	Hazırlanan katalizörler ve uygulanan karakterizasyon testleri.....	72
Tablo 4.7.	Transesterifikasyon reaksiyonunda kullanılan yağlar	73
Tablo 4.8.	Biyodizel üretiminde kullanılan yağların yağ asit dağılımları ve asitlik değerleri.....	74
Tablo 4.9.	Atık yağın hazırlanan katalizörler ile transesterifikasyon reaksiyonu parametreleri	76
Tablo 5.1.	Kalsinasyon öncesi 0.33MgAl, 0.33CaMgAl _{0.5} , 0.33CaMgAl ₁ 0.33CaMgAl ₂ ve 0.33CaAl katalizörlerinin ortalama kristal boyutları ve kafes parametreleri değerleri.....	83
Tablo 5.2.	Kalsinasyon sonrası tüm katalizörlerin ortalama kristal boyutları	83
Tablo 5.3.	Katalizörlerin toplam kütle kayıpları	92
Tablo 5.4.	Hazırlanan katalizörlerin ICP/OES sonuçları	98
Tablo 5.5.	Hazırlanan katalizörlerin kapalı formülleri	99
Tablo 5.6.	Kalsinasyon öncesi x=0,25 ve x=0,33 katalizörlerinin FTIR analizinde karakteristik bantları.....	101
Tablo 5.7.	Katalizörlerin bazik kuvvet aralığı	105
Tablo 5.8.	Kalsinasyon sonrası x=0,25 ve 0,33 katalizörlerinin BET analiz sonuçları.....	106

Tablo 5.9. Transesterifikasyon reaksiyon koşulları	116
Tablo 5.10. Tekrar kullanılabilirlik çalışmasında elde edilen biyodizelin metal içeriği	125
Tablo 5.11. Tekrar kullanım sonucu katalizörün ihtiva ettiği Ca^{+2} ve Al^{+3} metallerinin kütlece değişimi	126
Tablo 5.12. Elde edilen biyodizelin ASTM D6751, EN 14214 ve ASTM D975 standartları ile kıyaslanması	136



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AEI	: Metilheptadekonat pikinin alanı, cm ²
B _{1/2}	: XRD piklerinde en büyük pikin yarı genişliği (FWHM), randyal
CEI	: Metilheptadekonat çözeltisinin konsantrasyonunu, mg/ml
D	: Düzlemler arası mesafe, nm
Ghz	: Gigahertz
m	: Numunenin kütlesi, g
t	: Kristal çapı, nm
VEI	: Metilheptadekonat çözeltisinin hacmi, ml
θ _B	: Bragg açısı, °
λ	: Dalga boyu, nm
ΣA	: Yağ asiti metil esterlerin toplam pik alanı, cm ²
MV/g	: Milyon Varil/gün

Kısaltmalar

AB	: Avrupa Birliği
ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
ASTM	: American Society for Testing and Materials (Amerikan Test ve Materyalleri Topluluğu)
AYARGEM	: Alternatif Yakıtlar Araştırma-Geliştirme ve Uygulama Merkezi
BET	: Brunauer, Emmet and Teller (Brunauer, Emmet ve Teller Yüzey Analizi Yöntemi)
BJH	: Barrett-Joyner-Hallender
BP	: British Petroleum Company (İngiliz Petrol Şirketi)
EFT	: Even Faster Transition (Daha Hızlı Geçiş)
EN 14214	: Avrupa Birliği Biyodizel Standardı
EPDK	: Enerji Piyasası Düzenleme Kurumu
ET	: Evolving Transition (Gelişen Geçiş)
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi)
FWHM	: Full-Width Half-Maximum (Piklerin Yarı Yükseklikteki Küçük Genişlikleri)
ICP/OES	: Inductively Coupled Optical Emission Spectrometry (İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi)
IEA	: International Energy Agency (Uluslar arası Enerji Ajansı)
IR	: Infrared Spectroscopy (İnfrared Spektroskopisi)
MTP	: Milyon Ton Petrol
OECD	: Organisation for Economic Co-operation and Development (Ekonomik Kalkınma ve İşbirliği Örgütü)
OPEC	: Organization of Petroleum Exporting Countries (Petrol İhraç Eden Ülkeler Örgütü)
ÖTV	: Özel Tüketim Vergisi
SEM/EDS	: Scanning Electron Microscopy / Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (Taramalı Elektron Mikroskobu ve Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi)
SFTN	: Soğuk Filtre Tıkanma Noktası
SYA	: Serbest Yağ Asidi

TGA : Thermogravimetric Analysis (Termogravimetrik Analiz)
TPD/CO₂ : Temperature Programmed Desorption (Sıcaklık Programlı
CO₂ Desorpsiyon)
TSE : Türk Standartları Enstitüsü
YAME : Yağ Asiti Metil Esteri
XRD : X-Ray Diffraction (X-Işını Kırınımı)



BİYODİZEL ÜRETİMİ İÇİN Ca ve Mg TEMELLİ HİDROTALSİT BENZERİ KATALİZÖRLERİN TASARIMI ve GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Tez kapsamında, üçüncü nesil hammadde kaynağı olan atık yağlardan ve mikroalg yağlarından biyodizel eldesi hidrotalsit benzeri yapılar üzerinden incelenmiştir. Çalışmada öncelikli hedef; transesterifikasyon sürecinde aktifliğini kaybetmeyen, uzun ömürlü, tekrar kullanılabilir, çevresel etkileri az heterojen katı katalizörlerin tasarlanmasıdır. Bu amaçla Ca^{+2} , Mg^{+2} ve Al^{+3} metalleri içeren hidrotalsit benzeri yapılar $Al^{+3} / Ca^{+2}+Mg^{+2}+Al^{+3}$ molar oranı 0,25 ve 0,33 olacak şekilde, birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanmıştır. Hidrotalsit yapısındaki Ca miktarı ise Ca/Mg molar oranı 0, 0,5, 1, 2 ve Mg/Ca molar oranı 0 olacak şekilde belirlenmiştir. Hazırlanan katalizörler kül fırınında $800^{\circ}C$ 'de 5 saat süre ile kalsine edilerek istenen aktif metal oksit formlarına dönüştürülmüştür. Katalizörlere uygulanan fiziksel karakterizasyon testlerinden XRD, BET, FTIR, SEM/EDS, ICP/OES ve TGA analizleri katalizörlerin yüzey özellikleri ve faz dağılımları hakkında bilgi vermiştir. Karakterizasyon testleri, MgAl hidrotalsit yapısına Ca^{+2} ilavesi ile katalizörün çok fazlı bir yapıya sahip olduğunu; transesterifikasyon için uygun mezogözenekli yapıların oluştuğunu ve Ca^{+2} 'nin MgAl hidrotalsit yapısına uyguladığı deformasyonu göstermiştir. Ca^{+2} ilavesi ile elde edilen bazik kuvvetler, katalizörün transesterifikasyon reaksiyonunda aktifliğini arttırmıştır.

Elde edilen katalizörlerin katalitik aktiviteleri atık yağların ve mikroalg yağının metanol ile transesterifikasyonunda incelenmiştir. İlk olarak, ticari bir yemek firmasının Atık Yağ_1 kodlu yağının CaMgAl hidrotalsit benzeri katalizörler kullanılarak biyodizele dönüşümü gerçekleştirilmiştir. Katalizörler arasında 0.33CaAl katalizörü ile $65^{\circ}C$ 'de 5 saatlik reaksiyon süresinde, ağırlıkça %3 katalizör miktarı ve 6:1 alkol/yağ molar oranında %96 yağ asiti metil ester (YAME) içeriği elde edilmiştir. Ticari bir biyodizel firmasının atık yağı olan Atık Yağ_2 ve mikroalg yağlarının da aynı koşullarda sırası ile %78 ve %88 YAME içeriğine sahip oldukları görülmüştür. Bu farklılığa yağların farklı yağ asiti kompozisyonuna sahip olmaları neden olmuştur. 0.33CaAl katalizörünün tekrar kullanılabilirlik çalışması Atık Yağ_1 yağının transesterifikasyonunda incelenmiş ve ilk dört kullanımda katalizör aktivitesinde azalma olmamıştır. Katalizörün tekrar kullanılabilirlik testleri 0.33CaAl katalizörünün reaksiyon içinde çözündüğünü göstermiştir. En aktif katalizör üzerinden elde edilen biyodizelin yakıt testleri Avrupa Biyodizel Standardı EN 14214'ün sınırları içerisindedir.

Anahtar Kelimeler: Biyodizel, Hidrotalsit Benzeri Katalizörler, Katalizör, Transesterifikasyon, Yenilenebilir Kaynaklar.

DESIGN AND DEVELOPMENT of Ca and Mg BASED CATALYST FOR BIODIZEL PRODUCTION

ABSTRACT

Within the scope of this thesis, the production of biodiesel from waste oils and microalgae oils, which are the third generation raw material sources, were investigated on hydrotalcite-like structures. Priority target in these study; heterogeneous solid catalysts should be designed as long-lasting, reusable, low environmental impacts that do not lose their activity during the transesterification process. For this purpose, hydrotalcite-like catalysts containing Ca^{+2} , Mg^{+2} and Al^{+3} metals were prepared according to the co-precipitation method with a molar ratio of $\text{Al}^{+3} / \text{Ca}^{+2} + \text{Mg}^{+2} + \text{Al}^{+3}$ at 0,25 and 0,33. Also, Ca / Mg molar ratio in the hydrotalcite structure was determined as 0, 0,5, 1, 2 and the Mg / Ca molar ratio was 0. The prepared catalysts were calcined at 800°C in a muffle furnace for 5 hours and turned into desired active metal oxide forms. XRD, BET, FTIR, SEM / EDS, ICP / OES and TGA analyzes gave information about surface properties and phase distributions of the catalysts. Characterization tests indicated that the catalyst had a multi-phase structure by adding Ca^{+2} to MgAl hydrotalcite structure and mesoporous structures were formed which are suitable for transesterification. The basic sites obtained by the addition of Ca^{+2} increased the activity of the catalyst in the transesterification reaction.

The catalytic activities of the obtained catalysts were investigated in transesterification of waste oils and microalgae oil with methanol. Firstly, the conversion of the waste oil from commercial food company (WCO_1) to biodiesel via $x=0,33$ hydrotalcite-like catalysts was performed. The activity of the catalysts were tested in transesterification reaction of WCO_1 with methanol under 6: 1 alcohol / oil molar ratio, 65°C for 5 hours and 3 wt% catalyst weight. Among the catalysts, the 0.33CaAl catalyst obtained 96% yield of fatty acid methyl ester (YAME) content. The other waste oil from a commercial biodiesel company (WCO_2) and microalgae oil of have 78% and 88% FAME content under the same conditions, respectively. This difference is caused by the fact that the oils have different fatty acid composition. The reusability study of the 0.33CaAl catalyst was examined in the transesterification of WCO_1 and there was no reduction in catalyst activity during the first four uses. Reusability tests of the catalyst showed that the 0.33CaAl catalyst was dissolved in the reaction. The fuel tests of the biodiesel obtained from the most active catalyst are within the limits of the European Biodiesel Standard EN 14214.

Keywords: Biodiesel, Hydrotalcite-like Catalysts, Catalyst, Transesterification, Renewable Feedstocks.

GİRİŞ

Enerji, sürdürülebilir sosyoekonomik kalkınmanın en kritik bileşenlerinden biridir. Evrensel olarak kabul edilen kanı, bir ulusun ekonomik büyüme ve istikrarı için ekonomik olarak kabul edilebilir ve güvenilir enerji kaynaklarının sağlanmasının temel gereksinim olduğudur. Günümüzde enerjinin büyük bir bölümü petrokimyasal kaynaklardan sağlanmaktadır. Bu kaynakların doğada sınırlı olmasından dolayı, yenilenebilir ve yüksek verimli enerji kaynakları önemli hale gelmiş ve biyokütleden sağlanan enerji kaynakları üzerine araştırmalar git gide artmıştır.

Yenilenebilir enerji kaynakları (hidrojen, doğal gaz, sentez gazı ve biyoyakıtlar) arasında biyokütleden elde edilen biyoyakıtlar; sürdürülebilir, çevre dostu ve otomotiv motorları için daha fazla değişikliğe gerek olmadan kullanılabilen sıvı yakıtlardır. Biyoyakıt üzerine yapılan çalışmalar özellikle bu yakıtların hammadde materyalleri üzerinde geniş ölçüde yoğunlaşmaktadır. Bitkiler başta olmak üzere, tarım ve orman yan ürünleri, tarımsal atıklar ve diğer atıkların yanı sıra enerji amaçlı özel olarak yetiştirilen materyaller de hammadde kaynağı olarak kullanılabilir. Sonuç olarak, biyoyakıt üretimi üzerine yapılan çalışmalar, yeşil enerji kaynağı olarak sürdürülebilirliğini ve güvenilirliğini iyileştirmek için sürekli olarak geliştirilmektedir (Mardhiah ve diğ., 2017).

Biyodizel, katalizör varlığında bir yağın alkol ile transesterleştirilmesinden elde edilen, yağ asidi alkil esterlerinin karışımı olarak da adlandırılan sıvı bir biyoyakıttır. Geleneksel dizel yakıt yerine önemli bir potansiyele sahiptir; çünkü çevre dostudur, biyolojik olarak parçalanabilir, yenilenebilir ve içten yanmalı motorlarda herhangi bir değişiklik yapılmadan kullanılabilir. Biyodizel üretimi için hammaddeler trigliseritler ve kısa zincirli alkollerdir. Bunlara ek olarak, katalizörler transesterifikasyon reaksiyonunda önemli bir rol oynar. Homojen katalizörler, transesterifikasyon reaksiyonunda en yaygın kullanılan katalizörlerdir. Bu katalizörler, yağın asitliğine göre asidik veya bazik formdadır. Bu tip katalizörler transesterifikasyon reaksiyonunda kısa sürede yüksek verime sahiptir. Bununla birlikte, homojen işlemden yıkama ve saflaştırma gibi adımlar, üretim maliyetini artırır ve yıkama işlemi sırasında büyük ölçekli atık su üretir. Bu nedenlerden dolayı, heterojen katalizörler, çevre dostu ve daha ucuz işlem anlamında transesterifikasyon reaksiyonu için umut

verici malzemelerdir. Biyodizel üretiminde yağ hammaddesi ise biyodizel maliyeti açısından belirleyici bir rol oynadığından en önemli hammaddedir. Bitkisel ve hayvansal yağların trigliserit kaynağı olarak elde edildiği yüzlerce hammadde kaynağı biyodizel üretimi için kullanılmaktadır. Fakat bu kaynakların sadece birkaçı ticari olarak uygundur. Bir biyodizel kaynağı, düşük üretim maliyetine ve büyük ölçekli üretim özelliğine sahip olmalıdır. Biyodizel üretim maliyetinin önemli bir bölümünü hammadde kaynağının maliyeti oluşturmaktadır (Mahesh ve diğ., 2015; . Mohammadshirazi ve diğ., 2014). Bu sebeple hem maliyeti düşürecek, hem de yenilebilir kaynaklara olan bağımlılığı azaltacak sürdürülebilir kaynakların bulunması gerekmektedir. Son yıllarda araştırmacılar, atık malzemelerin bir enerji kaynağı olarak geri dönüşümü ve / veya yeniden kullanılmasını mümkün kılan yeni teknolojiler geliştirmeye çalışmışlardır. Bu çalışmalar sonucunda alternatif enerji kullanımı gün geçtikçe artmıştır. Biyodizel üretiminde mevcut zorlukların çoğu üretim maliyetini düşürmeye odaklanmıştır. Atık yemeklik yağlar ucuz, yakıt tasarruflu ve çevre dostu olmalarından dolayı biyodizel üretiminde yenilenebilir hammadde kaynağı olarak dikkat çekmektedir (Othman ve diğ., 2017).

Doktora tez çalışmasında öncelikli hedef; çevre dostu ve yenilenebilir bir yakıt olan biyodizeli atık yemeklik yağlardan ve mikroalg yağlarından elde etmektir. Bu amaç doğrultusunda tezin odak noktası, transesterifikasyon sürecinde aktifliğini kaybetmeyen, uzun ömürlü, tekrar kullanılabilir, çevresel etkileri az heterojen katı katalizörlerin tasarlanması olmuştur. Ca, Mg ve Al içerikli hidrotalsit benzeri heterojen katalizörler transesterifikasyon reaksiyonu için tasarlanmış ve etkinlikleri farklı reaksiyon koşullarında incelenmiştir.

Tezin ilk bölümünde; enerji tanımı, sürdürülebilir ve yenilenebilir enerji kaynakları, Dünyada ve Türkiye’de biyoyakıt ve biyodizelin kullanımı hakkında bilgi verilmiştir. Tezin ikinci bölümünde ise biyodizelin transesterifikasyon yöntemi ile üretimi üzerinde durulmuştur. Kullanılan hammadde kaynakları ve katalizörler hakkında detaylı literatür çalışmalarına yer verilmiştir. Üçüncü bölümde, tez kapsamında kullanılan materyaller, yapılan çalışmaların metodları ve kullanılan analiz yöntemleri anlatılmıştır. Dördüncü bölüm ise elde edilen sonuçların literatür ile irdelendiği ve tartışıldığı Bulgular ve Tartışma kısmını oluşturmaktadır. Beşinci bölümde ise Sonuçlar ve Öneriler kısmı yer almaktadır.

1. ENERJİ VE SÜRDÜRÜLEBİLİRLİK KAVRAMI

Enerji; yaşamın her alanında ve tüm ülkelerde temel gereksinim olup; ekosistemin, uygarlıkların ve toplum refahının var olmasında önemli bir role sahiptir. Dünyanın çok eski çağlarından beri toplumlar kendi yaşadıkları bölgelerin çevresel koşullarına adapte olmuş, kendi enerji kaynaklarını ve enerji kullanımlarını belirlemişlerdir. Önceden küçük kabilelerde yaşayan insanların yakıt olarak kullandığı odun, köylerin ve küçük kasabaların ortaya çıkması ile ticari bir hammadde haline gelmiştir. Nüfus artışıyla birlikte kentler büyüdükçe enerjiye olan ihtiyaç artmış ve ormanlar bu talebin karşılanması için aşırı tüketilmiştir (Ozturk ve diğ.,2017; URL-1). Enerji kaynağının bilinçsizce kullanılması hammadde arz ve talebinin izlenmesi gerektiğini göstermiş ve “Enerji Sürdürülebilirliği” kavramının oluşmasına yol açmıştır.

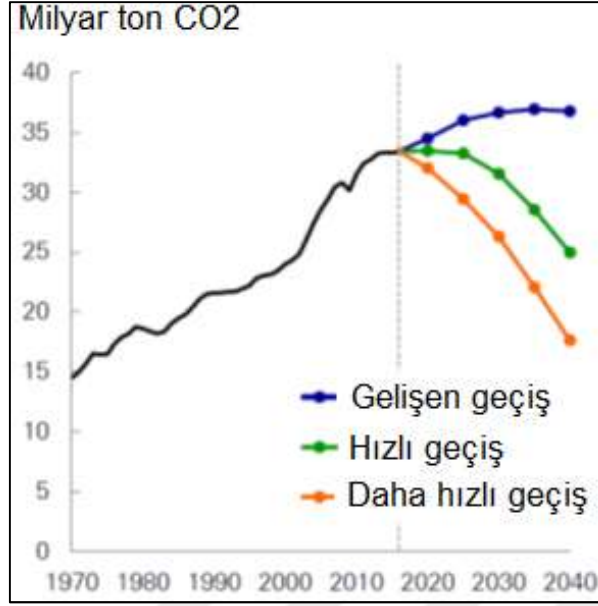
Sürdürülebilir kalkınma 1987 yılında Brundtland Dünya Çevre ve Kalkınma Komisyonu Raporu tarafından “gelecek nesillerin kendi ihtiyaçlarını karşılama kabiliyetinden ödün vermeksizin, günümüzün ihtiyaçlarını karşılayan bir gelişme” olarak tanımlanmıştır. Kelimenin tam anlamıyla; öngörülen gelecek için korunabilecek enerji üretimi olarak da açıklanabilir. Enerji sürdürülebilirliği ifadesi, sürdürülebilir enerji kaynakları arayışının yanı sıra sürdürülebilir enerji kaynaklarını kullanan ve bu kaynakları sürdürülebilir bir şekilde işleyen, depolayan, nakleden ve kullanan sistemleri de kapsamaktadır. Enerji kaynaklarının küresel olarak kullanıldığı göz önüne alındığında; sürecin çevresel etkileri ve bu etkilerin yerelden bölgesel ve küresel alanlara ulaşması enerji sürdürülebilirliğini küresel bir zorunluluk haline getirmiştir (Toklu ve diğ., 2010; Rosen, 2009).

20. yüzyılın büyük bölümünde, insanlık ve özellikle sanayileşmiş ülkeler, ulaşımda kullanılacak yakıt, kimyasal ve enerji üretimi için (ısı ve elektrik formunda) fosil karbonlu hammaddelerin ucuz ve bol miktarda bulunmasına büyük ölçüde güvenmişlerdi. Bununla birlikte, 20. yüzyılın sonlarına ve 21. yüzyılın başlangıcına doğru, insanlığın gelecekteki enerji kaynakları ve tüketimi açısından benzeri görülmemiş bir dizi zorluklarla karşı karşıya kaldığı açıkça ortaya çıkmıştır. Bunların başında gelen problemleri şu şekilde özetleyebiliriz (Madsen, 2011):

1) sosyal zorluklar: küresel nüfusun artması ile, özellikle gelişmiş ülkelerde yaşam standartlarının artması konut, yakıt, temiz su ve yiyecek gibi ihtiyaçlara olan talebi arttırmıştır.

2) çevresel zorluklar: Enerji arzı ve kullanımı, iklim değişikliği ile birlikte hava kirliliği, ozon tüketimi, orman tahribi ve radyoaktif madde emisyonları gibi çevresel kaygılarla doğrudan ilgilidir (Toklu ve diğ., 2010). Fosil yakıtların yanması ile milyonlarca yıldır küresel atmosferin veya biyosferin bir parçası olmayan sera gazlarından CO₂ atmosfere salınmaktadır. Atmosferdeki sera gazları, alt atmosferi ve dünya yüzeyini sıcak tutarken, kızılötesi radyasyonları emer ve yeniden oluşturur (Madsen, 2011; Hussain ve diğ., 2017). Dolayısıyla sera gazı etkisini artması küresel ısınmanın temel sebebidir. Özellikle atmosferdeki CO₂ miktarının artmasında fosil yakıtların tüketilmesinin ve ormanların yok edilmesinin ciddi bir etkisi vardır. Birleşik Milletler Çevre Koruma Ajansı'na göre küresel sera gazı emisyonlarından CO₂'in %65'i fosil yakıtlar ve endüstriden, %11'i ise ağaçların yok edilmesi ve toprakların tarımsal alanlar için tahrip edilmesinden meydana gelmektedir (URL-2). 2007 yılından 2017 yılına kadarki son on yıllık süreçte toplam CO₂ emisyonunun yaklaşık 30 milyar tondan 33,4 milyar tona yükseldiği görülmüştür. Son 25 yıla bakıldığında ise yaklaşık %50'lik bir artış söz konusudur. BP 2018 Enerji Görünümü "Gelişen Geçiş (Evolving transition, ET)" senaryosuna göre küresel enerji kullanımından kaynaklanan karbon emisyonları 2040 yılında %10 artış gösterecektir (Şekil 1.1). Aslında bu büyüme hızı son 25 yıla nazaran daha yavaştır. Buna rağmen öngörülen büyüme oranı Paris Anlaşmasının iklim değişikliği üzerindeki hedefleri ile ters düşmektedir. "Daha hızlı geçiş" (Even faster transition, EFT) senaryosu ise Uluslararası Enerji Ajansı'nın "Sürdürülebilir Kalkınma Senaryosu" nda karbon emisyonundaki aynı düşüşü izleyerek, emisyonların 2040 yılına kadar neredeyse %50 oranında azalacağını göstermektedir. "Gelişen Geçiş" senaryosundaki emisyonların "Daha da hızlı geçiş" senaryosundaki karbon emisyon değerlerine azaltılmasında en önemli pay enerji sektöründedir. Enerji sektörü, karbon emisyonlarının azaltılmasında baskın bir role sahiptir (URL-3).

2017 yılında CO₂ emisyonlarındaki %1,4'lük büyüme 170 milyon ilave otomobil emisyonuna eşdeğerdir. Ki bu durum küresel ekonominin %3,7 büyümesi, daha düşük fosil yakıt fiyatları ve yetersiz enerji verimliliği çabalarının bir sonucudur. İşte bu üç faktör, küresel enerji talebinin 2017 yılında % 2,1 oranında artmasında önemli bir role sahiptir (URL-4) .



Şekil 1.1. Dünya karbondioksit emisyon değerleri (URL-3)

3) enerji kaynağı zorlukları: Fosil yakıtlar gibi tükenbilir kaynakların önemli ölçüde azaltılması nedeniyle son yıllarda enerji krizi yaşanmaktadır. Fosil yakıtların çevresel ve sosyal etkilerinin yanında rezervlerinin de yakında tükenecek olması sürdürülebilir yeni kaynaklara olan araştırmaları hızla artırmıştır. BP Dünya Enerji İstatistiksel İncelemesinin en son verilerine göre, fosil yakıtlarda toplam küresel rezervler, petrol için 1696 milyar varil; doğal gaz için 193,5 trilyon metre küp ve kömür için 1035 milyar ton olarak değerlendirilmiştir. Bu hacimler ilk bakışta büyük görünse de, mevcut kullanım hızı ile petrol, doğal gaz ve kömürün küresel üretimi sırası ile yaklaşık 50 yıl, 52 yıl ve 134 yıl gibi süreler boyunca karşılayabileceği öngörülmektedir. BP, bu tahminleri kolayca değiştirebilecek etkenlerin var olduğunu kabul etmektedir, ancak bu etkenler sürdürülebilir fosil yakıtların geliştirilmesini desteklemeye yönelik zorlayıcı küresel politikayı değiştirmemektedir. Bu koşullarda tek ihtiyacımız olan, sürekli değişen pazar, politik ve sosyal koşullara karşı "sürdürülebilir" enerjiyi geliştirmektir (URL-3; URL-5).

Yukarıda bahsedilen çevresel, ekonomik ve sosyal zorluklar enerji sürdürülebilirliğinin temel hedeflerini oluşturmaktadır. Günümüzde halen enerji talebinin büyük bir kısmının fosil kaynaklardan sağlandığı düşünüldüğünde enerji sürdürülebilirliğinin zorunlu hale gelmesi kaçınılmaz olmuştur. Sürdürülebilir enerji kaynaklarının birçok formu vardır. Güneş, rüzgar, jeotermal, hidroelektrik, biyokütle ve okyanus enerjisi gibi yenilenebilir enerji kaynakları, istikrarlı ve bol miktarda mevcut olduğundan sürdürülebilir enerji kaynakları içine girmektedir. Yenilenemeyen

enerji kaynakları sınırlı miktarlarda bulunan enerji kaynaklarını içermektedir. Fosil yakıtlar, fosil olmayan uranyum, döteryum (füzyon malzemesi) ve atıklar yenilenemez niteliktedir ve sürdürülebilir enerji kaynakları olarak kabul edilmezler (URL-6; Rosen, 2009).

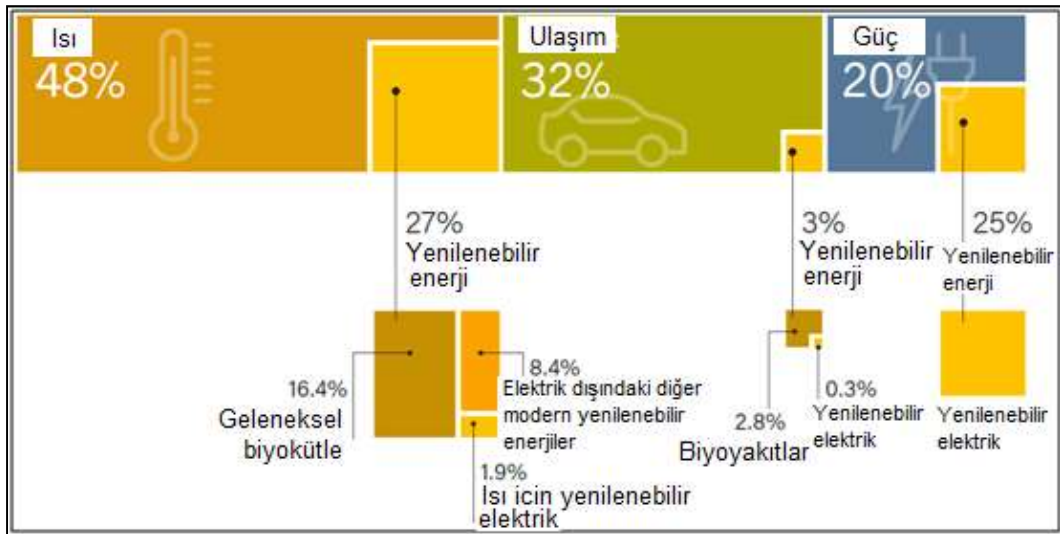
Sürdürülebilir ve yenilenebilir kelimeleri literatürde birincil enerji kaynaklarını tanımlamak için çoğunlukla birbirlerinin yerine kullanılabilir. Ancak bu kelimelerin anlamları birbirinden çok farklıdır. Yenilenebilir kaynaklar bile sürdürülemez hale gelebilir. Bir kaynak yenilenebildiğinden daha hızlı tüketilirse, yenilenebilirliğine rağmen sonunda tamamen tükenir. Tersine, ılımlı olarak kullanılırsa yenilenemez bir kaynak sürdürülebilir olabilir. Enerji için tanımlanan bu kelimeler önceden de bahsedildiği gibi kaynağın varoluş biçimi ve işlenişyle yakından ilgilidir (URL-7).

1.1. Yenilenebilir Enerji Kaynakları

Enerji kaynakları fosil yakıtlar, nükleer kaynaklar ve yenilenebilir enerji kaynakları olarak üç ana kategoriye ayrılabilir. Bunlar arasında yenilenebilir enerji kaynakları dünyanın geleceğinde önemli bir role sahiptir. Yenilenebilir kaynaklar yani güneş, rüzgar, jeotermal, okyanus ve biyokütle enerji üretmek için defalarca kullanılabilirler (Hussain ve diğ., 2017). Bu kaynaklar, kendini sürekli yenileyebilen ve yok olmayan enerji kaynaklarıdır. Bu bağlamda yenilenebilir enerji sürdürülebilir kalkınmanın temel bir bileşenidir. Bu tür kaynaklar ihtiyacımız olan enerjiyi sınırsız bir zaman diliminde fosil veya nükleer yakıtlardan çok daha az kirlilikle sağlamaktadır. Enerji piyasasındaki çeşitliliği arttırdığı sürece, uzun vadeli sürdürülebilir enerji kaynaklarını güvence altına alması, yerel ve küresel atmosferik emisyonları azaltması, fosil yakıtların tedariğini nitelendiren ithalata ihtiyaç duyulmadan yerel üretim için imkânlar sunarak yeni istihdam fırsatları yaratması ve arz güvenliğini artırması yenilenebilir enerjinin avantajlarından biridir (Gurung ve Oh, 2013).

Yenilenebilir enerji kaynaklarının yıllar içerisinde birincil enerji kaynakları arasında tüketiminin arttığı görülmektedir. BP 2018 yılı istatistiksel verilerine göre; 2007 yılı dünya yenilenebilir enerji tüketim değeri 107 milyon ton petrole eş değer iken; 2017 yılına gelindiğinde 486 milyon ton petrole eş değer olduğu görülmüştür. Ayrıca 2017 yılında birincil yakıt tüketimleri arasında doğal gaz 83 milyon ton petrol eşdeğer ile en büyük artışı sağlamış olup; ardından yenilenebilir enerji 69 milyon ton petrol eşdeğer artış ile ikinci ve petrol ise 65 milyon ton petrol eşdeğer artış ile üçüncü en

büyük artışı sağlamışlardır (URL-8). Bu artış oranı ne yazık ki birincil yakıt tüketimleri arasında yeterince tatmin edici değildir. Bunun temel sebepleri şu şekilde açıklanabilir. Gelişmekte olan ülkelerin enerji talepleri artmaktadır ve bunu fosil kaynaklı yakıtlardan sağlamaktadırlar. Gelişmiş ülkelerde ise enerji talebi daha yavaş artmakta ve mevcut enerji tüketim alışkanlıklarının değişmesi zaman almaktadır. Bunun yanında yenilenebilir enerji kaynaklarından üretilen biyoenerji fosil yakıtlar ile rekabet edebilecek fiyatlandırmaya sahip değildir (Karagöz ve Kavaz, 2017). Bu sebeple ülkeler enerji politikalarını yenilenebilir enerji kaynaklarından faydalanmaya ve geliştirmeye yönelik yapmaktadır. Uluslararası Enerji Ajansı (IEA) yenilenebilir enerjilerin küresel enerji talebini karşılamadaki payının önümüzdeki beş yılda beşte bir oranında artacağını ve 2023'de % 12,4'e ulaşacağını öngörmüştür. Yenilenebilir enerji kaynakları, elektrik sektöründeki en hızlı büyümeye sahip olacak ve 2017'de %24 olan payını 2023 yılında %30'a çıkaracağı öngörülmektedir. Bina ve sanayi içi ısıtma da dahil ısı sektörü elektrik sektörüne göre daha yavaş büyürken, 2023 yılına kadar %12'den %20'ye yükselmesi beklenmektedir. Ulaşım sektöründe yenilenebilir enerji kaynakları, bu üç sektörün en düşük payına sahiptir. 2017 yılında %3,4 olan payının 2023 yılında %3,8'e kadar çıkabileceği düşünülmektedir. Yenilenebilir enerji kaynakları halen devam eden petrol ürünleri tüketimi nedeniyle ulaşım sektöründeki tüm enerji talebinin yalnızca çok küçük bir kısmını karşılayabilmektedir. IEA'nın Yenilenebilir 2018 piyasa analiz ve tahmin raporuna göre, yenilenebilir enerji kaynakları önümüzdeki beş yıl içinde küresel enerji tüketimi artışının yaklaşık % 40'ını kapsayacak şekilde genişlemeye devam edecektir (URL-9).



Şekil 1. 2. Toplam Nihai Enerji Tüketiminde Sektöre Göre Yenilenebilir Enerji, 2015 (URL-10)

Şekil 1.2 2015 yılı toplam enerji tüketiminde yenilenebilir enerjinin sektörel olarak paylarını göstermektedir. Ulaştırma alanında, sektördeki küresel enerji ihtiyacının büyük çoğunluğu halen petrole karşılanmakta olup, küçük oranlarda biyoyakıtlar ve elektrik enerjisinden de faydalanılmaktadır. 2015 yılı itibariyle toplam enerji tüketiminde ısıtma ve soğutma % 48'lik paya sahip olmakla birlikte bunu ulaştırma % 32'lik ve elektrik tüketimi % 20'lik pay ile takip etmektedir. Isıtma ve soğutma alanında geleneksel biyokütlenin yenilenebilir enerji payında yüksek bir yüzdeye sahip olduğu görülmektedir. Bunun temel sebebi az gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerde halen biyokütlelerin ısıtma amaçlı direkt kullanılmasıdır.

Eski çağlardan bu yana yenilenebilir enerji kaynaklarının biyokütle olarak geleneksel yöntemlerle kullanılıyor olması, insanlık için biyokütleyi diğer yenilenebilir kaynaklardan daha önemli ve talep edilir kılmıştır. Bölüm 1.2 biyokütlenin enerjiye dönüşü ve avantajları hakkında bilgi vermektedir.

1.2. Biyokütle Enerjisi

Yenilenebilir enerji kaynakları arasında biyokütleden elde edilen enerji, gelişmekte olan dünyanın birçok bölgesinde yerel enerji talebinin karşılanmasında hayati bir rol oynamaktadır (Karekezi ve diğ., 2004). Küresel enerji talebinin yaklaşık % 14'ü biyokütleden sağlanmaktadır ve dünya nüfusunun yarıdan fazlası ana enerji kaynağı olarak biyokütleyi kullanmaktadır (Bilgen ve diğ., 2015). Küresel anlamda biyokütle enerjisine ilginin büyümesinin ana sebepleri şu şekilde açıklanabilir (Karekezi ve diğ., 2004; Bilgen ve diğ., 2015);

- ✓ Sürdürülebilir bir enerji kaynağıdır ve sera gazı etkisini azaltır. İhmal edilebilir düzeyde kükürt, azot ve küle sahip olduğundan geleneksel fosil yakıtlara nazaran yandığında daha düşük seviyede SO₂, NO₂ ve kurum emisyonu sağlar.
- ✓ Biyokütleden salınan CO₂ bitkilere fotosentez yoluyla niceliksel olarak dahil edilirse CO₂'nin sıfır emisyonu sağlanabilir,
- ✓ Doğada bol miktarda bulunur ve kentsel olmayan alanlarda kolaylıkla yetiştirilebilir,
- ✓ Gelişmekte olan ülkelerde yoksulluğun azaltılmasına katkıda bulunur; biyokütle temelli sanayi, kırsal alanlarda önemli bir kurumsal kalkınma, iş ve gelir yaratma kaynağıdır,
- ✓ Pahalı dönüştürme araçları olmaksızın her zaman enerji ihtiyacını karşılar,
- ✓ Enerjinin her formuna dönüştürülebilir,

- ✓ Verimsiz ve bozulmuş toprakların yenilenmesine, biyoçeşitliliğin, toprak veriminin ve toprağın su tutma kapasitesinin artmasına yardımcı olur.

Yukarıda da belirtildiği gibi biyokütle enerjisi dünya nüfusunun çoğunluğu için önemli bir enerji kaynağıdır. Gelişmekte olan ülkelerde (özellikle Afrika'da Sahra çölünün güneyinde yer alan ülkelerde) 1,4 milyar insan halen elektrikten yararlanamamaktadır. Bu bölgelerde hane halkının talebinin karşılanması için odun yakıtı, tarımsal atıklar ve hayvan gübresi gibi sağlık açısından tehlikeli olan geleneksel biyokütle enerjisi kullanılmaktadır. Buna ek olarak, gazyağı enerjisinden daha pahalı olan kerosin, mum ve gaz lambaları da temel aydınlatma ihtiyacını karşılamak için kullanılmaktadır (Gurung ve Oh, 2013; Karekezi ve diğ., 2004). Görüldüğü gibi yenilenebilir enerji kaynaklarından olan biyokütlenin büyük bir kısmı dünya genelinde sürdürülebilir olarak kullanılmamaktadır ve tüketim değerlerini takip etmek de oldukça zordur. Uluslararası Enerji Ajansı küresel enerji tüketiminin yaklaşık %10'unun ısıtma, aydınlatma ve pişirme için kullanılan geleneksel biyokütleden geldiğini söylemektedir. Ve yine 2010 yılı Enerji için Su Raporu'na göre geleneksel biyokütlenin küresel enerji tüketimine ek bir %10 eklenebilirliğini göstermektedir (URL-11).

Geleneksel biyokütle enerjisi odunun, kömürün, yaprakların, tarımsal kalıntıların, hayvan / insan atıklarının ve kentsel atıkların pişirme, ısınma, kurutma ve aydınlatma için doğrudan yanmasını (genellikle çok verimsiz cihazlarda) ifade etmektedir. Az gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerde enerji tüketimi geleneksel biyokütleye bağımlıdır; gelişmiş ülkelerin ulusal enerji sistemlerinde ise verimli biyokütle kullanımı daha da önem kazanmıştır. Biyokütle enerjisi "modernize olma" potansiyeline sahip olup, daha verimli ve maliyet açısından rekabet edebilir uygun enerji formlarına dönüştürülebilmektedir. Modern biyokütle enerji ifadesi, biyoyakıt enerjisinin ileri yakıtlara, yani sıvı yakıtlara, gaz ve elektriğe dönüştürülmesi anlamına gelmektedir. Modern teknolojiyi kullanan biyokütle geleneksel biyokütleden iki ana özelliği ile farklıdır. Bunlardan birincisi kullanılan organik madde kaynağının sürdürülebilir olması ve ikincisi ise, enerjiyi elde etmek için kullanılan teknolojinin baca gazları emisyonunu azaltmasıdır (Cherubini ve diğ., 2009; Larson ve Kartha, 2000; Karekezi ve diğ., 2004).

1.2.1. Biyokütleden biyoyakıta geçiş

Biyoküttele gelecek vaat eden bir tür "yeşil" enerji kaynağı olarak kabul edilir. Doğada bol miktarda bulunur ve kentsel olmayan ortamların çoğunda rahatça üretilebilir. Bir enerji kaynağı olarak biyoküttele, depolanabildiğı ve tüm yıl boyunca çeşitli kaynaklardan elde edilebildiğı için diğere yenilenebilir enerji kaynaklarına göre daha avantajlıdır (Ozturk ve diğ., 2017). Biyoküttele elektrik, ısı, buhar ve yakıt şeklinde biyoenerjiye dönüştürölmek üzere işlenir. Sonuç olarak biyoenerji, biyoküttele içerisinde depolanan enerji olarak tanımlanabilir. Biyoyakıtlar ise bitki kökenli biyoküttelelerden işlenirler ve ısı, ışık ve yakıt enerjisi için yakılarak kullanılırlar (Guo ve diğ., 2015). Diğere bir anlatımla biyoyakıtlar, doğada bol miktarda bulunan biyoküttelelerden üretilen ve atmosferik karbondioksiti fotosentez yoluyla, güneş enerjisi ve su kullanarak şekere dönüştüren enerji bakımından zengin kimyasallardır (Darda ve diğ., 2019). Fosil yakıtlara benzer olarak katı (yakacak odun, ağaç yongaları, odun peletleri ve odun kömürü gibi), sıvı (biyoetanol, biyodizel, piroliz biyo-yağı ve taşıt yakıtlarında damlamalı olarak) ve gaz (biyogaz ve sentez gazı) formlarında bulunurlar. Genel olarak katı biyoyakıtlar en uygun kaynak malzemelerdir, hammadde geri kazanımında en verimli, üretim maliyeti ve dönüşüm teknolojisinde ise en etkili biyoyakıtlardır. Fakat, katı biyoyakıtlar hacimlidir, kullanımı uygun değildir, enerji yoğunlukları düşüktür ve yalnızca katı yakıt yakıcılarında kullanılabilirler. Sıvı biyoyakıtların enerjisi yoğundur, taşınımları kolaydır ve petrol kökenli benzin ve dizel yakıtlar yerine kullanılabilirler. Bunun yanında net enerji verimlilikleri düşüktür, hammadde kaynağı zorlukları vardır ve yüksek üretim maliyeti ile birlikte dönüşüm teknolojileri karmaşıktır. Gaz biyoyakıtlar ise organik atık materyallerden ve artıklardan uygun tekniklerle üretilirler. Fakat yakıt iyileştirilmesi ve yan ürünlerin bertarafı gibi zorluklara sahiptirler (Guo ve diğ., 2015). Günümüzde biyoyakıtların en çok sıvı formu kullanılmaktadır. Özellikle ulaşım sektöründe biyodizel ve biyoetanol olarak kullanımı oldukça yaygındır.

Biyoyakıtların canlı bitkilerden ve tarımsal artıklardan üretilmesi veya biyolojik proseslerle atılmasından dolayı, üretimi küresel gıda sistemleri ve doğal çevre için büyük bir tehdit oluşturmaktadır. Üretim teknolojilerine göre biyoyakıtları dört gruba ayırabiliriz (Renzaho ve diğ., 2017).

Tablo 1.1. Biyoyakıt türleri (Renzaho ve diğ., 2017).

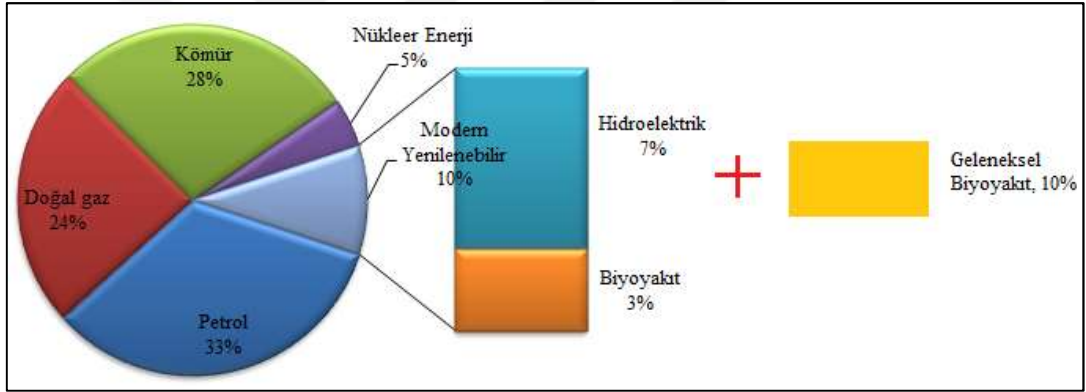
Biyoyakıt türleri	Açıklama
Birinci nesil biyoyakıt	Transesterifikasyon veya basit kimyasal işlemlerle yağın biyodizele dönüşümüne ve nişasta ve şekerin fermantasyonu ile bioetanol ve bütanol eldesine dayanmaktadır. Başlıca kullanılan hammaddeler arasında hayvansal yağlar, bitkisel yağlar, soya fasulyesi, kolza tohumu, aspir veya ayçiçeği gibi yağlı tohumlar ve ayrıca mısır, şeker kamışı gibi nişasta içeren mahsuller bulunur.
İkinci Nesil Biyoyakıt	Tarımsal lignoselülozik biyokütleyi yakıtlara dönüştürmek için biyokimyasal veya termokimyasal işlemlere dayanır. İkinci nesil biyoyakıtlar için lignoselülozik hammaddeler, yan ürünler (tahıl samanı, şeker kamışı küspesi, orman artıkları), atıklar (belediye katı atıklarının organik bileşenleri, çöplükler gibi) ve özel yetiştirilen bitki otları, kısa rotasyonlu ormanlar ve diğer enerji bitkilerini içerir.
Üçüncü Nesil Biyoyakıt	Maya, mantar ve mikro algler gibi türlerin mikrobiyolojik işlemlerine dayanmaktadır.
Dördüncü Nesil Biyoyakıt	Petrol benzeri hidroliz, termokimyasal veya oksijen-yakıt yanması proseslerine dayanmaktadır. Hammadde seviyesinde ve işleme teknolojisi sırasında karbonu yakalamak ve depolamak için tasarlanmış genetik olarak optimize edilmiş hammaddelere odaklanır.

Tablo 1.1 incelendiğinde hangi nesil biyoyakıtların sürdürülebilirlik çerçevesine uyduğu tartışma konusudur. Fakat üretim teknolojilerinde yapılacak iyileştirmeler ve hammadde kaynağındaki ekonomik ve sosyal sıkıntılar giderildiği sürece sürdürülebilir ve yenilenebilir yakıtlar içinde tanımlanmaları daha doğru olacaktır.

Biyoyakıt üretimi ve kullanımı coğrafi olarak oldukça yoğunlaşmıştır. Özellikle ABD, Brezilya ve AB biyoyakıt üretimi ve kullanımında %80'lik bir paya sahiptir. 2017 yılında küresel biyoyakıt üretimi 2016 yılına göre %2,5 artarak 143 milyar litreye (3,5 EJ'ye eşdeğer) ulaşmıştır. Amerika Birleşik Devletleri ve Brezilya, bugüne kadarki en büyük biyoyakıt üreticileri olmakla birlikte bu sırayı Almanya, Arjantin, Çin ve Endonezya takip etmektedir (URL-10).

1.3. Dünyada ve Türkiye’de Enerji Kullanımı

Dünya enerji kullanımı; hızlı sanayileşme, nüfusun artması ve daha yüksek yaşam kalitesi isteği ile hızlı bir artışa uğramıştır. Bu durum, iklim değişikliğine, yakıt fiyatlarında dengesizliğe ve fosil enerji kaynaklarının sürdürülemez hale gelmesine neden olmuştur (Yahya ve diğ., 2016; Mardhiah ve diğ., 2017). Yakıt krizi, hızla azalan mevcut küresel stok nedeni ile özellikle petrol tüketiminin fazla olduğu ülkeler başta olmak üzere her bölgede ekonomiyi küresel olarak kısıtırmıştır (Ayoub ve diğ., 2016). 2016 yılı birincil yakıt enerji tüketiminin yaklaşık 13,2 milyar ton petrole eşdeğer olduğu ve 2015 yılına göre 1%’lik bir artışla arttığı görülmektedir. Birincil enerji yakıtları arasında petrol, dünyanın önde gelen yakıtı olarak küresel enerji tüketiminin yaklaşık %33’lük kısmını oluşturmaktadır (Şekil 1.3.) (URL-12). Bu durum ham petrol fiyatını arttırmakta ve küresel ekonomik hareketliliği doğrudan etkilemektedir.



Şekil 1. 3. 2016 yılı dünya birincil enerji tüketimi (URL-12).

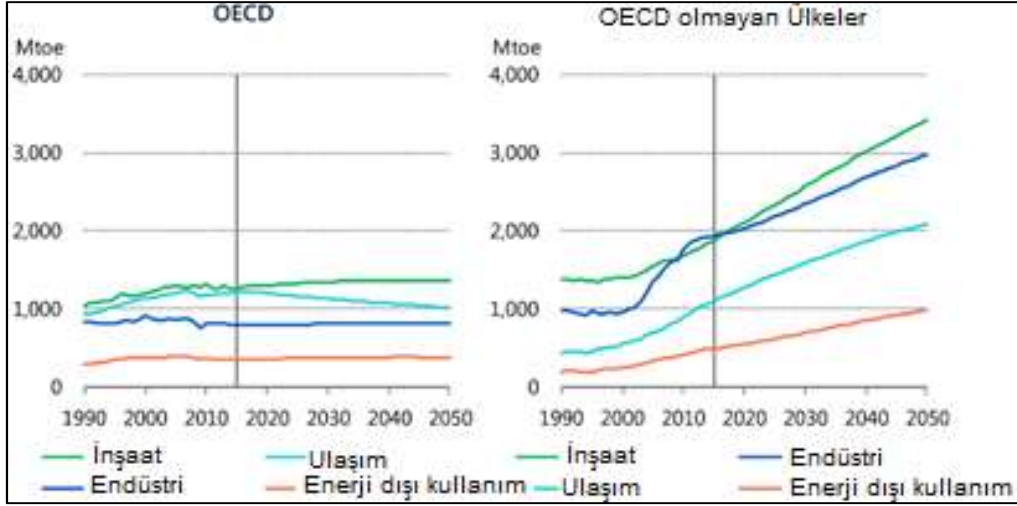
Enerji kaynaklarının hızla tüketilmesi ve buna bağlı olarak dünya petrol rezervlerinin azalması nedeniyle, çoğu ülkenin ithal enerji kaynaklarına bağımlılığı artmıştır. Tablo 1.2 dünya petrol üretimi ve ticaretini göstermektedir. Örneğin; Amerika 1953 yılından bu yana net bir enerji ithalatçısı olup; enerji ticaretinin büyük bir bölümünü ham petrol ve petrol ürünleri oluşturmaktadır. Amerika halen dünya petrol ithalatında birinci sıradadır; 2016 yılında yaklaşık 70 ülkeden 10,1 milyon varil /gün (MV/g) petrol ithalatı gerçekleştirmiş ve yaklaşık 5,2 MV/g petrolü ise 101 ülkeye ihraç etmiştir. (AEO2017; AEO2012; URL-13).

Tablo 1.2. 2016 yılı dünya petrol üretimi ve ticareti (URL-12, URL-14)

Dünya Petrol Üretimi, 2016, Ülke	Üretim Değeri, MilyonTon	% Paylaşım	İhracat Yapan Ülkeler, 2015	Değer, MilyonTon	İthalat Yapan Ülkeler, 2015	Değer, MilyonTon
Suudi Arabistan	585	13,4	Suudi Arabistan	369	ABD	348
Rusya	554	12,6	Rusya	243	Çin	333
ABD	543	12,4	Irak	148	Hindistan	203
Irak	219	5	Arap Emirlikleri	125	Japonya	165
Kanada	218	5	Kanada	116	Kore	139
İran	216	4,9	Nijerya	104	Almanya	91
Çin	200	4,6	Kuveyt	100	İtalya	67
Arap Emirlikleri	182	4,2	Venezuela	98	İspanya	65
Kuveyt	153	3,5	Angola	86	Hollanda	59
Brezilya	137	3,1	İran	64	Fransa	57
Diğer	1375	31,3	Diğer	539	Diğer	514
Toplam	4382	100	Toplam	1992	Toplam	2041

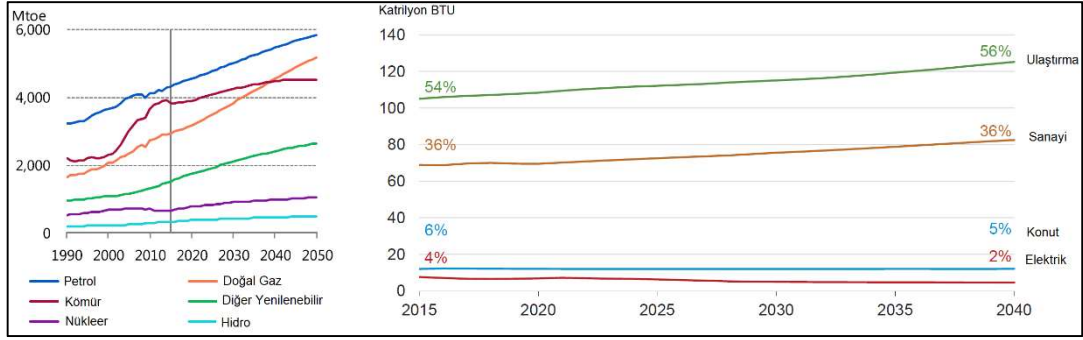
303 milyon tonluk kanıtlanmış petrol rezervi ile dünyada ilk sırada yer alan ve OPEC petrol rezervlerinin yaklaşık %27'sine sahip olan Venezuela 108,3 milyon ton üretimi ile Tablo 1.2'de "Diğer" satırının içinde yer almaktadır (URL-8). Düşük üretim seviyesi ve yetersiz ihracat altyapısı enerji kaynaklarından faydalanamamasına sebep olmuştur. Buradan da anlaşıldığı gibi sadece enerji kaynaklarına sahip olmak, doğru üretim teknolojileri ve ihracat adımları ile desteklenmediği sürece ülkenin ekonomik ve sosyal gelişimine katkı sağlamamaktadır. Venezuela'dan sonra dünyanın en büyük petrol rezervlerine sahip Suudi Arabistan, 561 milyon tonluk üretimi ile en büyük petrol üreticisi ve ihracatçısıdır. Bunun yanında Tablo 1.2 incelendiğinde ABD, Çin, Hindistan ve Japonya'nın küresel petrol tüketimi ve ithalatında ilk sıralarda yer aldığı görülmektedir. ABD petrol üretiminde üst sıralarda yer almasına rağmen iç tüketimden dolayı petrol ithalatında ilk sırada yer almaktadır.

Dünya enerji talebini sürdürülebilir şekilde karşılamak için çeşitli senaryolar üretse de öngörülen yıllar için fosil yakıtlara olan bağımlılık nispeten azalmasına karşın, enerji kaynakları arasındaki payı yine en büyük olmaya devam edecektir.



Şekil 1.4. OECD ve OECD olmayan ülkelerin sektörel enerji tüketimi (IEEJ, 2018)

Küresel enerji talebindeki büyüme konut, sanayi ve ulaşım gibi tüm ana sektörlerde geniş ölçüde hissedilmektedir. Bu sektörlerde enerjinin kullanılma ve tüketilme yönündeki farklı eğilimleri enerji geçişinde önemli bir etkiye sahiptir. Örneğin ABD Enerji Bilgi İdaresi Başkanlığı kaynağının 2017 verilerine göre ABD enerji tüketiminde endüstri/sanayi sektörü 239 katrilyon btu ile tüketim pastasının %54'lük payına sahiptir. Ulaştırma sektörü 112 katrilyon btu tüketim ile bu pastanın yaklaşık %25'ini oluşturmaktadır (URL-9). Avrupa'ya bakıldığında ise; AB üyesi 28 ülkenin 2015 yılı toplam enerji kullanım analizi üç ana sektörü baskın kılmaktadır: %33,1 ile ulaşım, %25,4 ile konut ve %25,3 ile endüstri sektörü. ABD'ye kıyasla ulaşım sektörü AB'de enerji tüketim payında birinci sırada yer almaktadır. OECD üyesi olmayan ülkelerin 7906 milyon ton petrole eş değer enerji tüketim miktarı, dünya enerji tüketiminin yaklaşık %59'una denk gelmektedir. Şekil 1.4 OECD ve OECD üyesi olmayan ülkelerin enerji tüketim hızlarını göstermektedir. OECD olmayan ülkelerdeki hızlı ekonomik büyüme ve nüfus artışı bu ülkeler için enerji talebini arttıran başlıca sebeplerdir. Bu enerji talebindeki artış konut, ulaştırma ve sanayi sektöründe benzer hızda artmaktadır. Bu ülkelerin birkaçı, özellikle Çin ve Hindistan büyük nüfuslara sahiptirler ve enerji tüketimlerinin birçok OECD ülkesine kıyasla daha hızlı büyümesi öngörülmektedir (URL-8; IEEJ, 2018).



Şekil 1.5. Kaynaklarına göre birincil enerji tüketimi ve son kullanım sektörüne göre rafine petrol tüketimi (IEEJ, 2018; URL-15).

Fosil yakıtlar 2015 yılında enerji tüketiminin yaklaşık %81'ine denk gelirken, 2050 yılında halen %79'luk pay ile pastanın büyük dilimini oluşturacaktır (Şekil 1.5). Son zamanlarda iklim değişikliğinden dolayı fosil yakıtlara olan bağımlılığını azaltmaya çalışan ülkeler artmaktadır. Fakat, Avrupa Birliği'nin iklim değişikliğine karşı aldığı katı önlemlere rağmen, 2050 yılında enerji ihtiyacının yaklaşık %60'ı için fosil yakıtlara bağlı olacağı görülmektedir (IEEJ, 2018).

Fosil yakıt tüketimi amaçlarına göre yakıttan yakıt farklılık gösterir. Özellikle petrole olan ihtiyaç doğal gaz ve kömürden farklıdır. Ulaştırma sektörü 2015 yılında petrol tüketiminin yaklaşık %54'ünden sorumlu iken, 2050 yılında da küçük bir artma ile rafine edilmiş petrol ve diğer sıvı yakıtların en büyük tüketicisi olacaktır (Şekil 1.5).

Ulaştırma sektörü, herhangi bir ülkenin sosyal ve ekonomik gelişimi için büyük öneme sahiptir. Özellikle gelişmekte olan ve gelişmiş ülkelerde ulaştırma sektörü atmosferdeki sera gazı emisyonunun artmasına önemli miktarda katkıda bulunur. AB'de ulaştırma sektörü, küresel ısınmaya katkıda bulunan sera gazı emisyonlarının yaklaşık %21'inden sorumludur (Othman ve diğ., 2017; Darda ve diğ., 2019)

Küresel olarak, ulaştırma sektörü sanayi sektöründen sonra enerji tüketen en büyük ikinci sektördür ve dünyadaki toplam enerji tüketiminin %30'unu oluşturmaktadır; bunun %80'i ise karayolu taşımacılığıdır. Bu sektörün şu anda dünyadaki toplam petrol talebinin yaklaşık %60'undan sorumlu olduğuna ve gelecekteki en güçlü büyüyen enerji talebi sektörü olacağına inanılmaktadır. Taşımacılık sektöründeki fosil yakıt enerji tüketiminin neredeyse %98'i petrolden sağlanmaktadır. 2006 ve 2030 yılları arasında, petrol talebindeki öngörülen artışın yaklaşık dörtte üçünün taşımacılık sektöründen gelmesi beklenmektedir (Atabani ve diğ., 2012). 2050 yılında OECD üyesi olmayan Asya ülkeleri küresel araç sahipliğinin %56'sını oluşturacaktır. Öngörülen ulaşım enerji talebinin ise 2015 ve 2040 yılları arasında

%64 artacağı düşünölmektedir (IEEJ, 2018). ABD geçmişten bugüne tüm bölgelerde ulaştırma sektöründe en yüksek CO₂ emisyon seviyelerine sahip olsa da; ABD'den beş kat daha büyük büyüme hızı ile Asya bu açığı hızla kapatmaktadır.

Türkiye, enerji ihtiyacının büyük bölümünü ithal eden bir ülke olduğundan, enerjiye olan dışa bağımlılığı giderek artmaktadır. 2017 yılı birincil enerji tüketiminde petrol 48,8 milyon ton petrole eşdeğer ile birinci; kömür 44,6 milyon ton petrole eşdeğer ile ikinci ve doğalgaz 44,4 milyon ton petrole eşdeğer ile üçüncü sırada yer almaktadır. Ülkemiz, toplam enerji tüketiminde 157,6 milyon ton petrole eşdeğer ile dünya enerji tüketiminde 18. sırada olup; 2017 yılı toplam enerji tüketim değeri, dünya enerji tüketiminin %1'lik kısmını oluşturmaktadır (URL-8). Görüldüğü üzere, Türkiye'de enerji ihtiyacının büyük bir kısmı fosil kaynaklardan sağlanmaktadır ve bu fosil kaynaklarının dörtte üçü ithal edilmektedir.

Birincil enerji talebimizin sektörel dağılımı incelendiğinde ilk üç sırayı sanayi %25, konut ve hizmet sektörü %24, ulaşım ise %20'lik pay ile oluşturmaktadır (Koç ve diğ., 2018). Ulaşım sektörü ülkemizde enerji tüketiminde ciddi bir yere sahip olup, enerji tüketiminin yaklaşık %99'unu fosil kaynaklardan sağlamaktadır. Dolayısıyla, fosil kaynaklarda dışa bağımlılığımız ulaşım sektöründeki büyüme ile artış gösterecektir.

Tablo 1.3. Trafiğe Kayıtlı Otomobillerin Yakıt Cinsine Göre Dağılımı (URL-16)

Yıl	Toplam	Benzin	(%)	Dizel	(%)	LPG	(%)	Bilinmeyen ⁽¹⁾	(%)
2010	7 544 871	3 191 964	42,3	1 381 631	18,3	2 900 034	38,4	71 242	0,9
2011	8 113 111	3 036 129	37,4	1 756 034	21,6	3 259 288	40,2	61 660	0,8
2012	8 648 875	2 929 216	33,9	2 101 206	24,3	3 569 143	41,3	49 310	0,6
2013	9 283 923	2 888 610	31,1	2 497 209	26,9	3 852 336	41,5	45 768	0,5
2014	9 857 915	2 855 078	29,0	2 882 885	29,2	4 076 730	41,4	43 222	0,4
2015	10 589 337	2 927 720	27,6	3 345 951	31,6	4 272 044	40,3	43 622	0,4
2016	11 317 998	3 031 744	26,8	3 803 772	33,6	4 439 631	39,2	42 851	0,4
2017	12 035 978	3 120 407	25,9	4 256 305	35,4	4 616 842	38,4	42 424	0,3
2018	12 475 682	3 089 626	24,9	4 568 665	36,8	4 708 815	37,7	380513	0,3

(1) ruhsat işlemlerinde yakıt türü boş bırakılan veya sehven hatalı veri girişi yapılan otomobilleri kapsamaktadır

Türkiye’de 2010 yılından 2018 yılına otomotiv sektöründe benzinli ve dizel yakıtlı araçların sayısının gün geçtikçe arttığı Tablo 1.3’te görülmektedir. Özellikle dizel yakıtlı araç kullanımında ciddi artış söz konusudur. 2018 yılında elektrikli hibrit sayısının 5367 olduğu TÜİK tarafından raporlanmıştır. Fakat Tablo 1.3, Türkiye için ulaşım sektöründe halen fosil kaynaklı yakıt kullanımının baskın olduğunu gözler önüne sermektedir.

1.4. Biyodizel ve Tarihçesi

Biyodizel, petrol dizeline karıştırılarak geleneksel motorlarda yakıt olarak kullanıldığında, yenilenebilir enerji kaynaklarının kataloğunda saygın bir yer edinmiştir. İlk olarak 1980’li yıllarda bilim insanları bitkilerden veya hayvanlardan elde edilen yağların, doğrudan veya dizel yakıtı ile karıştırılarak veya harmanlanarak kullanılabilirliğini düşünmüşlerdir. Hatta 1930 ve 1940’lı yıllarda bitkisel yağlar acil durumlarda dizel yakıtı yerine direkt kullanılmıştır (Bharathiraja ve diğ., 2014; Ma ve Hanna, 1999). Fakat yağların hiçbir işleme tabi olmadan direkt uygulanması enjektörlerde yakıt otomasyonunun düzgün sağlanamaması, karbon birikmesi, bitkisel yağlardaki safsızlıktan dolayı kirlenme ve tıkanma gibi problemlere sebep olmuştur. Bu sebeplerin kaynağına inildiğinde, bitkisel yağlarda bulunan yüksek doymamışlık, düşük uçuculuk ve doymamış hidrokarbon zincirlerinin reaktivitesinin olumsuz sonuçlara sebep olduğu belirlenmiştir. Bu yıllardan sonra yapılan çalışmaların hedefi bitkisel yağların viskozitelerinin ve moleküler ağırlıklarının indirgenmesinin yollarının bulunması olmuştur (Bharathiraja ve diğ., 2014). Biyodizel endüstrisinin tarihsel gelişimi Tablo 1.4’de detayları ile anlatılmaktadır.

Tablo 1.4. Biyodizel endüstrisinin gelişiminde kilit kilometre taşları (Lin ve diğ., 2011).

Tarih	Olay
10 Ağustos 1893	Rudolf Diesel’in yer fıstığı yağı ile çalışan ilk dizel motor modeli ilk defa Almanya’nın Augsburg kentinde kendi gücüyle çalıştı.
1900	Rudolf Diesel %100 yer fıstığı yağıyla çalışan motorunu Paris’teki dünya sergisinde gösterdi.
31 Ağustos 1937	Belçikalı bir bilim insanı olan G. Chavanne, “Bitkisel yağların yakıt olarak kullanımları için dönüşüm prosedürü” için patent aldı. Bugün “biyodizel” olarak bilinen şeyin kavramı ilk kez önerildi.
1977	Brezilyalı bir bilim insanı olan Expedito Parente, biyodizelin endüstriyel üretim sürecinin ilk patenti için başvurdu.

Tablo 1.4. (Devam) Biyodizel endüstrisinin gelişiminde kilit kilometre taşları (Lin ve diğ., 2011).

Tarih	Olay
1979	Transesterize edilmiş ayçiçek yağı kullanımı ve elde edilen yakıtın dizel yakıt standartlarına uygun olarak artırılması üzerine araştırmalar Güney Afrika'da başlatılmıştır.
1983	Yakıt kalitesinde motor testli biyodizel üretimi süreci uluslararası olarak tamamlandı ve yayınlandı.
Kasım 1987	Bir Avusturya şirketi olan Gaskoks ilk biyodizel pilot fabrikasını kurdu.
Nisan 1989	Gaskoks ilk endüstriyel ölçekli tesisini kurdu.
1991	Avusturya'nın ilk biyodizel standardı yayınlandı.
1997	Alman standardı, DIN 51606, resmileştirildi.
2002	ASTM D6751 ilk kez yayınlandı.
Ekim 2003	Avrupa çapında yeni bir biyodizel standardı DIN EN14214 yayınlandı.
Eylül 2005	Minnesota, eyalette satılan tüm dizel yakıtın en az %2 biyodizel içeriği zorunluluğu gerektiren, yakıtın kısmen biyodizel içermesini zorunlu kılan ilk ABD devleti oldu.
Ekim 2008	ASTM (Amerikan Test ve Malzeme Kurumu) yeni Biyodizel Karışım Özellikleri Standartlarını yayınladı.
Kasım 2008	EN 14214 Avrupa Standardı'nın güncel sürümü yayınlandı ve EN 14214: 2003'ün yerini aldı.

Biyoyakıt (biyodizel ve biyoetanol) harmanlama zorunlulukları karayolu taşımacılığı sektöründe yenilenebilir yakıt kullanımını artırmak için en yaygın kullanılan mekanizmalardan biri olmaya devam etmektedir. Bu zorunluluklar tüm coğrafi bölgeler ve ekonomik gelişme düzeyindeki ülkelerde yaygındır. Geçtiğimiz yıllarda olduğu gibi, 2017'de de ulusal ve alt ulusal hükümetler belirli biyodizel veya biyoetanol paylarının taşımacılık yakıtlarına harmanlanması talebinde bulunmaya devam etmişlerdir (URL-10). Tablo 1.5 dünya ülkelerindeki biyodizel kullanımın zorunlulukları hakkında bilgi vermektedir.

Tablo 1.5. 2017 yılında AB ve dünya ülkelerinde biyodizel kullanım zorunlulukları (URL-10; Lieberz, 2018)

Ülke	Mevcut Biyodizel Karışımı Zorunluluğu (Hacimce % Biyodizel)	Mevcut Biyodizel Karışımı Zorunluluğu (Enerji içeriği % Biyodizel)
Fransa		7,7
Macaristan		4,9
Romanya		6,5
Avusturya		6,3
Belçika	6	
Çek Cumhuriyeti	6	
Brezilya	8	
Hindistan	15	
Endonezya	20	
Malezya	10	
US, Minnesota	10	
Yeni Zelanda	7	
Tayland	7	
Kolombiya	10	
Kosta Rika	20	

Brezilya’da biyodizelin dizel yakıtına harmanlanması B8 oranında başlamış olup, 2018’in başlarında B10’a yükseltilmiştir ve Kolombiya ülkesinin belirli bölgeleri için B8’den B9’a kadar zorunluluklar artırılmıştır. Amerika Birleşik Devletleri’nde Minnesota, Mayıs 2019’da biyodizel kullanım zorunluluğunu B20 ile iki katına çıkartacağını belirtmiştir (URL-10). Avrupa’da ise, 2009 yılında AB Enerji ve İklim Değişikliği Paketi, taşımacılık sektörü tarafından tüketilen yenilenebilir enerji için 2020 yılında tüm AB üye ülkeleri tarafından sağlanacak olan yüzde 10'luk asgari bir hedef belirlemiştir (Lieberz, 2018). “Double counting (Çift sayma)” olarak tanımlanan atıklardan (atık yemeklik yağlar, hayvansal yağlar, gıda dışı selülozik maddeler, lignoselülozik malzemeler) elde edilen biyoyakıtlar da bu hedefin önemli bir parçası olmaktadır. Fransa 2014 yılından bu yana %7,7 olan biyodizel harmanlama oranının

%0,35'ini "double counting" biyoyakıtlardan sağlamaktadır. Avusturya, İrlanda ve Macaristan ülkelerinde de double counting kapsamına giren yakıtların kullanılmasının önü açılmıştır (Lieberz, 2018). AB üye devletleri biyoyakıt kullanım zorunlulukları ve hedeflerine rağmen, biyodizel harmanlama yaptırımları, biyodizel tüketimi fosil dizel tüketiminden daha ucuz ve dizel yakıta göre daha az vergi teşviki olduğunda uygulanabilir olmaktadır.

2017 yılı üretim hacmine göre dünyanın en büyük biyodizel üreten ülkeleri Tablo 1.6'da görülmektedir. Amerika Birleşik Devletleri 6 milyar litre ve Brezilya 4,3 milyar litre üretimleri ile dünyanın en büyük biyodizel üreticileridir. Avrupa ise en büyük üretici bölgesi olup, küresel biyodizel üretiminin yaklaşık %38'ini karşılamaktadır. ABD'nin 2005 yılı Enerji Politikası Yasası'nda belirli enerji türleri için vergi teşviki sağlaması ile biyodizel üretimi artmış ve 2025 yılına kadar biyodizel üretim hacmini 1 milyar galon seviyesine ulaştırması beklenmektedir. AB üyesi ülkelerden Almanya, yine 3,5 milyar litre ile en büyük Avrupalı üretici olmuştur. Arjantin'de biyodizel üretimi %8 artarak 3,3 milyar litreye, Endonezya'da ise 2017 yılında %10 azalarak 2,5 milyar litreye düşmüştür (URL-10).

Biyodizeldeki uluslararası ticaret ithalat vergilerinin değişmesinden büyük ölçüde etkilenmiştir. 2018 yılında, artan ithalat ve yüksek stokların bir sonucu olarak, AB biyodizel üreticileri artan yerli tüketimden yararlanamamaktadır. AB biyodizel üreticileri Arjantin'den ve Endonezya'dan gelen ucuz biyodizel ile rekabet etmek zorunda kalmaktadır. Bunun sonucu olarak AB ülkelerinde biyodizel üretiminin önümüzdeki yıllarda %7 oranında azalması beklenmektedir. Bu düşüşlerin özellikle Almanya, İspanya, Fransa ve az da olsa İtalya'da olacağı öngörülmektedir (Lieberz, 2018).

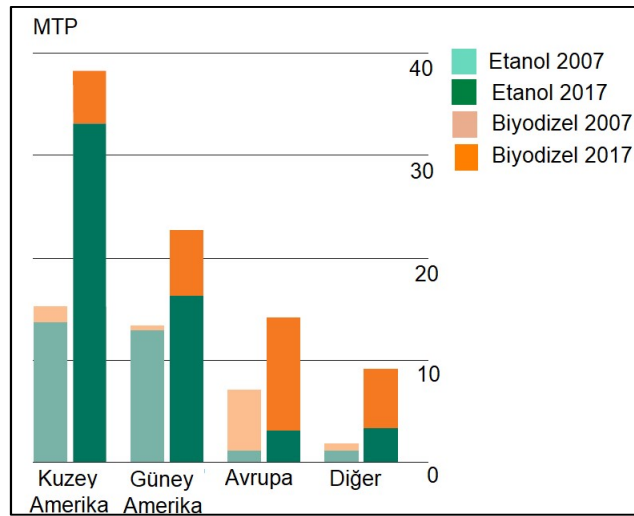
Tablo 1.6. 2017 yılı küresel biyodizel üretiminde başlıca ülkeler (Lieberz, 2018; URL-10)

Ülke	Biyodizel üretimi, milyar litre
ABD	6
Brezilya	4,3
Almanya	3,5
Arjantin	3,3
Endonezya	2,5

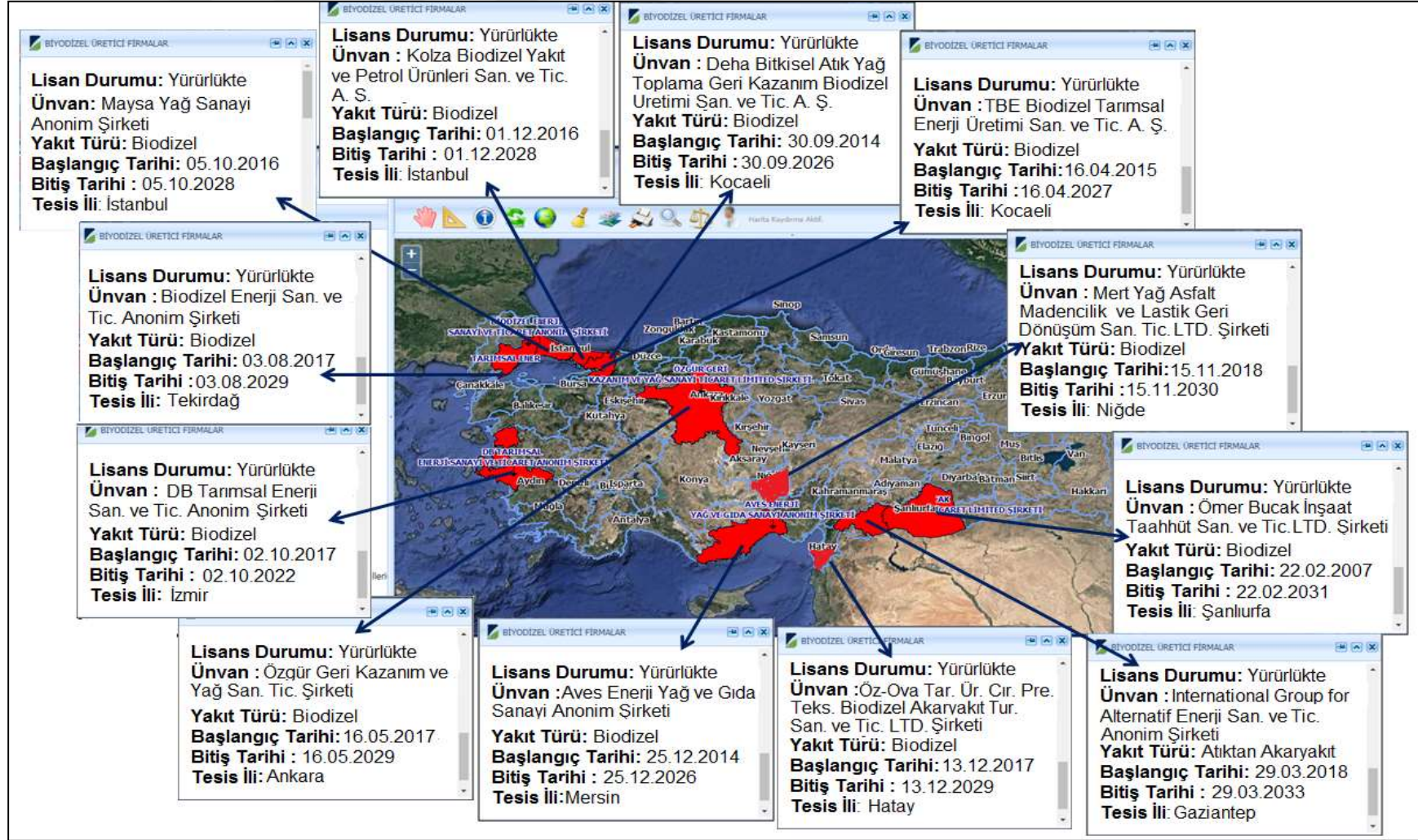
Tablo 1.6. (Devam) 2017 yılı küresel biyodizel üretiminde başlıca ülkeler (Lieberz, 2018; URL-10)

Fransa	2,3
Tayland	1,4
İspanya	1,3
Çin	1
Polonya	1
İtalya	0,6
Hollanda	0,5
Kanada	0,5
Belçika	0,5
İngiltere	0,5
Avrupa Ülkeleri Toplam	11,8
Dünya Toplam	30,7

Küresel biyoyakıt üretimi son on yılda ortalama %11,4 artış göstermiştir (Şekil 1.6). ABD 950 bin ton petrol eşdeğeri ile en büyük artışa sahiptir. Şekil 1.6 incelendiğinde biyodizelin en çok Avrupa'da büyüme gösterdiği görülmektedir (URL-8). Biyodizel AB'deki en önemli biyoyakıt olup, ulaşımda kullanılan biyoyakıt pazarının yaklaşık yüzde 75'ini temsil etmektedir. Her ne kadar politik uygulamalar ile sınırlamalar getirilmiş ve rekabet zorlukları da olsa Finlandiya, Lüksemburg ve Malta hariç AB üyesi diğer tüm ülkelerde biyodizel üretim tesisi bulunmaktadır (Lieberz, 2018).



Şekil 1.6. 2007 - 2017 yılları dünya biyoyakıt üretimi (URL-8)



Şekil 1.7. Türkiye’de lisans sahibi biyodizel üretim tesisleri (URL-17; URL-18; URL-19).

Şekil 1.7 Türkiye’de lisans almış biyodizel üretim tesislerini göstermektedir. Toplam 12 firmanın biyodizel üretim lisansı almasına rağmen; 2018 yılında sadece 6 firma biyodizel üretimi gerçekleştirmiştir. Enerji piyasası Düzenleme Kurulunun (EPDK) yıllık sektör raporları incelendiğinde 2010 yılında lisans sahibi bir biyodizel firmasının 7460 ton biyodizel ürettiği görülmektedir. 2011 yılında ise 11646 ton biyodizel lisans sahibi bir firma tarafından üretilmiştir. 2012 yılında 17729 ton biyodizel üretimi yapılmışken; 2013 yılında 21876 ton biyodizel üretimi yapılmış ve dağıtıcı lisans sahiplerine 21595 ton satılmıştır. 2014 yılında 32240 ton biyodizel ve 62278 ton etanol üretimi gerçekleştirilmiştir. 2015 yılında lisans sahibi 4 firmadan (Aves Enerji, DB Tarımsal Enerji, Maks Bio Kimya San. ve TBE Biyodizel Tarımsal Enerji) toplam 61689 ton biyodizel üretimi sağlanmıştır. Bu firmalar arasında DB Tarımsal Enerji firması 58707 ton üretim ile 2015 yılı en yüksek biyodizel üretimi sağlayan firmadır. 2016 yılında DB Tarımsal Enerji firması 32792 ton, TBE Biyodizel Tarımsal Enerji firması 25086 ton ve Aves Enerji firması 6225 ton biyodizel üretimi gerçekleştirmiştir. 2017 yılında ise Maysa Yağ sanayi ve Kolza Biyodizel Yakıt ve Petrol sanayi firmalarının da dahil olduğu 5 lisans sahibi firma toplam 65603 ton biyodizel üretmiştir. 2017 yılında motorin türlerine biyodizel harmanlama tebliği Resmi gazete’de yayınlanmış ve motorine hacimce %0,5 olacak şekilde bitkisel atık yağlardan üretilmiş biyodizel harmanlama zorunluluğu getirilmiştir. 2018 yılında lisans alan Ömer Bucak İnşaat Taahhüt Sanayi firmasının da eklendiği 6 lisans sahibi firmadan toplam 108400 ton biyodizel üretimi gerçekleştirmiştir (URL-20). Tablo 1.7 Lisans sahibi biyodizel firmaların yıllara göre üretim değerlerini göstermektedir.

Tablo 1.7. Biyodizel üretimi yapan firmaların yıllara göre üretim değerleri (URL-20).

Firma Unvanı	2015	2016	2017	2018
	Dağıtıcıya Teslim, ton	Dağıtıcıya Teslim, ton	Dağıtıcıya Teslim, ton	Dağıtıcıya Teslim, ton
DB Tarımsal Enerji Sanayi Ve Ticaret A.Ş.	58.707	32.792,940	44.432,880	74.791,912
TBE Biyodizel Tarımsal Enerji Üretimi Sanayi Ve Ticaret A.Ş.	7.497	25.086,998	14.332,065	20.541,794
Aves Enerji Yağ Ve Gıda Sanayi A.Ş.	2.982	6.225,434	5.979,855	9.758,442
Kolza Biodizel Yakıt Ve Petrol Ürünleri Sanayi Ve Ticaret A.Ş.	-	-	439,920	1.736,387
Maysa Yağ Sanayi A.Ş.	-	-	418,776	1.332,201
Maks Bio Kimya San. Ve Tic. A.Ş.	30	-	-	-
Ömer Bucak İnşaat Taahhüt Sanayi Ve Ticaret Limited Şirketi	-	-	-	215,525

Türkiye'de biyodizel ile ilgili ilk çalışmalar 1931'de Tarım Kongresi'nde gündeme getirildikten sonra; 1934 yılında Atatürk Ormanı Çifliğinde “Yağlı Tarım Traktörlerinin Kullanımı” adlı bir çalışma ile başlatılmış ve 1936'da Atatürk'ün hazırladığı İkinci Gelişim Projesi'nde dikkat çekmiştir. Atatürk'ün ölümünden sonra, İkinci Dünya Savaşı'nın uygulama planını engellemesine rağmen, 1942'de Türk ordusunda kullanılan araçlara belirli miktarda biyoyakıt ilave edilmiştir. 1970'li yıllara kadar Türkiye'nin ulusal ve uluslararası politikaları biyoyakıt desteği için yetersiz kalmıştır. 1970'lerde meydana gelen petrol krizi ile biyoyakıtlara olan ilgi tekrar gündeme gelmesine rağmen, 2000'li yıllara kadar bu ilgi devam ettirilememiştir. Biyodizel ve biyoetanol ilk olarak 4 Aralık 2003 tarihinde kabul edilen 5015 numaralı Petrol Piyasası Kanunu ile harmanlanmış ürünler tanımında yerini almıştır. Ardından, biyodizel üreticileri bir milyon ton kurulu kapasite ile üretime başlamışlardır. 2005 yılında kurulan biyodizel üretim şirketleri, araştırma geliştirme çalışmaları (AR-GE çalışmaları) üzerine yoğunlaşmış ve biyodizel üretimine yönelik bitkisel yağ ithalatı 2005 yılında 42000 ton olarak gerçekleşmiştir (Aytav ve Kocar, 2013).

Türkiye'de biyodizel gelişme süreci Türk Standartları Enstitüsü'nün (TSE), 2003 yılında Elektrik Enerjisi Genel Müdürlüğü tarafından önerilen biyodizel standartlarını incelemeye ve analiz etmeye başlaması ile daha da resmi bir boyut kazanmıştır. Türkiye Standartları Enstitüsü tarafından yapılan araştırma ve incelemelerin ardından, 2005 yılı Ekim ayında Türkiye'de TS EN 14214 oto biyodizel ve TS EN 14213 akaryakıt biyodizel standartları kabul edilmiştir. Biyodizel sektörüne ve piyasayı organize etmeye yönelik çalışmalara ilişkin koşullar ilerlerken, 30 Mart 2006'da 5479 sayılı Gelir Vergisi Kanunu'nda 0,65 TL'lik Özel Tüketim Vergisi (ÖTV) oto biyodizeline litre başına eklenmiştir. Oto biyodizele uygulanan bu vergi daha sonra 0,72 TL / L'ye yükseltilmiştir. Sektörü çok kötü etkileyen bu yüksek oranlı vergi nedeniyle çoğu üretici durma noktasına gelmiş veya üretimine ara vermiştir. 26 Aralık 2006 tarihinde Resmi Gazete'de yayınlanan ÖTV Genel Tebliği ile İşleme Lisansına sahip firmaların yerli tohum kullanmaları koşuluyla, biyodizele uygulanan ÖTV tutarı sıfıra indirilmiştir(Aytav ve Kocar, 2013, URL-21).

Vergi indirimlerinin yapılmasına karşın, motorine belirli oranlarda biyodizel harmanlama zorunluluğu getirilmediğinden biyodizel üretiminin sanayileşmesi ve büyümesi gerçekleşmemiştir. 27 Eylül 2011 yılında EPDK tarafından Resmi Gazete'de yayınlanan tebliğ ile piyasaya akaryakıt olarak arz edilen motorin türlerinin, yerli tarım ürünlerinden üretilmiş yağ asidi metil esteri (YAME) içeriğinin; 1/1/2014 tarihi itibarıyla hacimce en az %1, 1/1/2015 tarihi itibarıyla en az %2 ve

1/1/2016 tarihi itibariyle en az %3 olması zorunluluğu getirilmiştir. Yapılan bu değişikliklerle birlikte durma noktasına gelen biyodizel endüstrisinin tekrar canlandırılması hedeflenmiştir. Yine EPDK tarafından 30098 sayılı Resmi Gazete'de 16 Haziran 2017'de yayınlanan tebliğ ile enerjide dışa bağımlılığının azaltılması hedeflenmiş ve yerli tohumlardan ve/veya bitkisel atık yağlardan elde edilen biyodizelin motorin ile hacimce en az %0,5 olacak şekilde harmanlanmış olma zorunluluğu getirilmiştir (URL-21). Getirilen bu yasal zorunluluklar ile birlikte lisans sahibi firmaların üretim değerlerinin arttığı Tablo 1.7'de görölmektedir.



2. BİYODİZEL ÜRETİM YÖNTEMLERİ

1893 yılında Rudolf Diesel'in fıstık yağını motorda test etmesi ile yağların yakıt olarak kullanımının önü açılmıştır. Bitkisel yağlar dizel motorlar için alternatif bir yakıt olarak görünse de; maliyetleri, motor performansları, dayanıklılıkları ve yakıt kalitelerinin yetersiz olması, yakıt olarak direk kullanımının ne kadar doğru olduğu üzerinde tartışmalara sebep olmuştur. Ayrıca yüksek viskoziteleri, düşük uçuculukları ve yetersiz soğuk akış özellikleri bitkisel yağların direkt değil de türevlerinin araştırılmasının gerektiğini göstermiştir (Ma ve Hanna, 1999; Singh ve Singh, 2010).

ASTM standartına göre biyodizel, bitkisel veya hayvansal yağlardan üretilen uzun zincirli yağ asitlerinin mono alkil esteri olarak tanımlanmaktadır ve B100 yani yakıtın yüzde yüz biyodizel olduğu durumlarda bu tanımın kullanılabileceği vurgulanmıştır (Hoekman ve diğ., 2012). 2007 yılı Amerika'da Temiz Enerji Hareketi başlıklı kongrenin raporu biyodizeli biyokütle kaynaklı dizel yakıtı olarak tanımlamıştır (US Congress, 2007). Bu iki tanım birbirine çok benzer olmasına rağmen, biyodizelin kimyasal reaksiyon (transesterifikasyon) ile elde edilmesi üretim yöntemleri açısından farklılık oluşturmaktadır. Bu açıdan yorumlandığında biyodizel sadece ileride anlatılacak olan transesterifikasyon yöntemi ile üretilebilir. Fakat biyodizel, dizelin biyolojik formu olarak düşünüldüğünde yağın direk kullanımı, seyreltme, mikroemülsiyon, piroliz ve transesterifikasyon yöntemleri de biyodizel üretim yöntemlerinin içine girmektedir. Literatürde genel kanı biyodizelin yağ asiti metil esteri (YAME) olduğu ve transesterifikasyon yöntemi ile elde edildiği yönündedir. Bu sebeple, aşağıda kısaca bahsedilen yöntemler dizel motorlarda kullanılabilecek bitkisel yağ kaynaklı biyoyakıtların üretim yöntemleri; transesterifikasyon ise biyodizel üretim yöntemi olarak anlatılmıştır.

Seyreltme Yöntemi:

Seyreltme işleminde, motorda herhangi bir değişiklik yapılmadan, toplam gücü koruyabilmek için belirli yüzdelerde bitkisel yağ ile petrol dizeli karıştırılır. İlk başta başarılı bir sistem gibi görünse de, yağın viskozitesi, yoğunluğu, asitlik değeri, yağ asit kompozisyonunun yanı sıra depolama ve yanma sırasında oksidasyon ve

polimerizasyon reaksiyonları nedeniyle reçine oluşumundan dolayı hem yetersiz hem de pratik bir yöntem olmadığı görülmüştür. Karbon birikintileri ve yağlama yağı kalınlaşması da en belirgin sorunlardan ikisidir (Singh ve Singh, 2010; Aransiola ve diğ., 2014).

Yağın seyreltilerek kullanımında karşılaşılan zorluklardan dolayı, bitkisel yağın kimyasal/fiziksel işlemler ile daha kullanılabilir hale getirilebilmesi hedeflenmiştir. Fukuda ve arkadaşları (2001), bunun için üç yöntem tanımlamıştır.

Mikroemülsiyon Yöntemi:

Mikroemülsiyon, optik olarak izotropik mikro sıvı yapının, genellikle normal olarak karışmayan iki sıvıdan ve bir ve daha fazla iyonik amfifilden kendiliğinden oluşan 1-150 nm aralığında boyutlandırılmış kolloidal denge dispersiyonu olarak tanımlanır. Mikroemülsiyon yöntemi, metanol, etanol ve 1-bütanol gibi çözücülerin bitkisel yağların yüksek viskozite problemini çözmek için kullanıldığı bir yöntemdir. Fakat, laboratuvar ölçekli çalışmalarda düzensiz enjektör iğnesi yapışması, ağır karbon birikintileri, eksik yanma ve yağlama yağı viskozitesinde bir artış olduğu görülmüştür (Fukuda ve diğ., 2001; Singh ve Singh, 2010).

Piroliz yöntemi:

Piroliz, termal parçalama olarak da bilinen, katalizörlü veya katalizörsüz ortamda ısı ile bir maddenin başka bir maddeye dönüştüğü işlem olarak tanımlanır. Hava ya da oksijen yokluğunda ve katalizör varlığında, kimyasal bağlar bölünerek küçük moleküllere dönüşür. İşlem, diğer parçalama işlemlerine kıyasla basit, israfsız, kirlilik içermeyen ve etkili bir işlemdir (Singh ve Singh, 2010; Ma ve Hanna, 1999).

Yağların Transesterifikasyonu (Alkoliz):

Biyodizel üretiminin en yaygın teknolojisi olarak bilinen transesterifikasyon, trigliseritlerin alkoller ile reaksiyona girmesi sonucu ana ürün olarak yağ asiti alkil esterlerin; yan ürün olarak da gliserinin olduğu bir yöntemdir. Alkoliz olarak da bilinen bu yöntem hidrolize benzer bir işlem olup, alkolün bir esterden başka bir alkole yer değiştirmesidir (Abbaszaadeh ve diğ. 2012). Kullanılan alkole göre reaksiyonun ismi de tanımlanabilir (örneğin metanol kullanılıyorsa metanoliz). Bu işlem trigliseritlerin viskozitesini azaltmasında en sık kullanılan yöntemdir.

2.1. Biyodizel Üretim Teknolojisi, Transesterifikasyon Yöntemi

Biyodizelin dizel yakıtlar yerine potansiyelinin belirlenebilmesi için yoğunluk, viskozite, parlama noktası, soğuk filtre tıkanma noktası (SFTN) ve ısınma değeri gibi özellikleri belli standartlara göre belirlenmiştir. Biyodizel yakıtı, Yağ Asidi Metil Esteri (YAME) biçiminde birçok ülkede üretilmektedir. Amerika'da ASTM D 6751 biyodizel standardı kullanılırken; Avrupa Birliğinde araç kullanımı için Standart EN 14214, ısıtma amaçlı kullanım için Standart EN 14213 uygun görülmektedir (Meng ve diğ., 2009). Ülkeler bazında biyodizel için uygulanan standartlar Tablo 2.1'de verilmiştir.

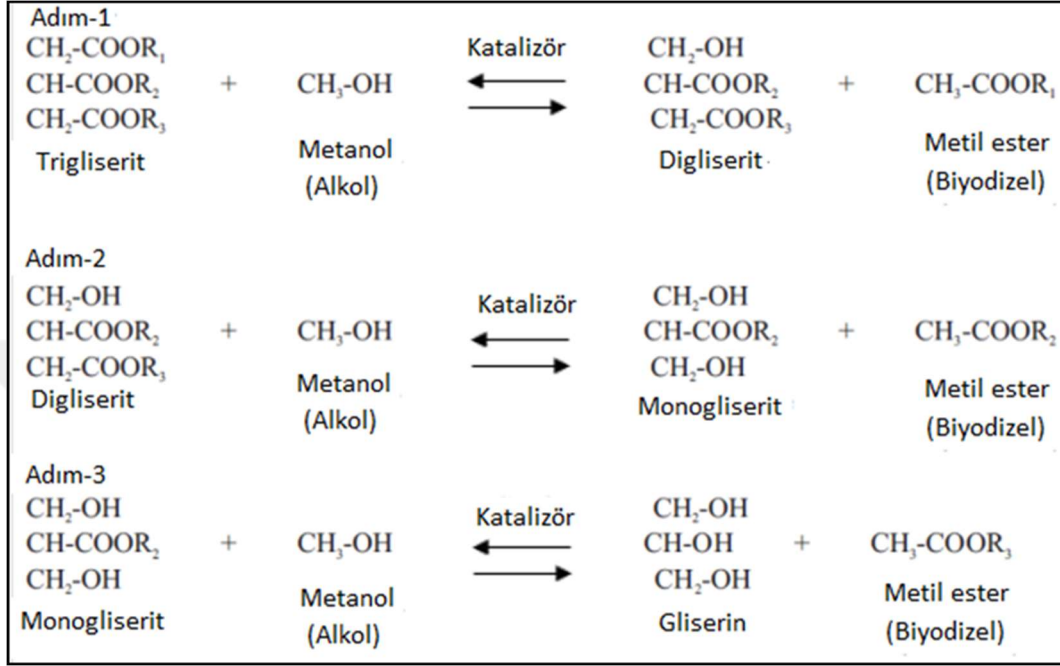
Tablo 2.1. Dünyada önemli biyodizel standartlarının listesi (Barabas ve Todorut, 2011)

Ülke	Standartlar	Başlık
Avrupa	EN 14213	Isıtma yakıtları - Yağ asidi metil esterleri (YAME) - Gereksinimler ve test yöntemleri
Avrupa	EN 14214	EN 14214 Otomotiv yakıtları - Yağ asidi metil esterleri (YAME) Dizel motorlar için - Gereksinimler ve test yöntemleri
ABD	ASTM D 6751	Orta distile yakıtlar için B100 biyodizel yakıt standardı
Avustralya		2003 yılı Yakıt standardı
Brezilya	ANP 42	Brezilya Biyodizel Standardı
Hindistan	IS 15607	Biyodizel-Dizel yakıt harman özellikleri, B100
Japonya	JASO M360	Otomotiv yakıtı – Mevcut harmanlama için yağ asidi metil ester (YAME)
Güney Afrika	SANS 1935	Otomotiv biyodizel yakıtı

Görüldüğü üzere dünya genelinde standartların tümü YAME içeriği üzerinden değerlendirilmektedir. Dolayısıyla, biyodizelin standartlara uygun üretiminin sadece transesterifikasyon ile elde edildiği doğrulanmaktadır.

Kimyasal açıdan, farklı kaynaklardan gelen yağlar, farklı yağ asidi kompozisyonuna sahiptir. Yağ asitleri karbon zincir uzunluklarına ve içerdikleri doymamış bağların sayısına göre değişir. Genel olarak, bitkisel yağlarda ve hayvansal yağlarda beş ana zincir tipi vardır: palmitik, stearik, oleik, linoleik ve linolenik yağ asitleri. Biyodizel üretiminde yaygın olan bu yağlar, doymuş ve doymamış monokarboksilik asitlerin

gliserol ile esterleridir. Bu esterlere trigliseritler denir. Trigliserit adım adım digliserit, monogliserit ve son olarak gliserole dönüştürüldüğünde, her adımda 1 mol yağ esteri serbest bırakılır (Leung ve diğ., 2010; Hoekman ve diğ., 2012). Şekil 2.1 transesterifikasyon adımlarını göstermektedir.



Şekil 2.1. Transesterifikasyon adımları (Bajhaiya ve diğ., 2010)

Trigliseritler kısa zincirli alkoller içinde çözünmezler ve reaksiyon sırasında emülsiyonlar oluşur, bu nedenle kütle transferi mekanik yollarla artırılmalıdır. Oluşan emülsiyonlara, alkollerden hidroksil grupları ve yağdan polar olmayan gruplar içeren mono ve digliseritler gibi ara maddeler neden olur. Bu emülsiyonlar kırıldığında, yüksek yoğunluklu gliserol ve düşük yoğunluklu ester fazları oluşmuş olur (Günay ve diğ., 2019).

Biyodizel üretim yöntemi olan transesterifikasyon reaksiyonunda hammadde kaynağı ve kompozisyonu YAME içeriğini etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Bu sebeple, öncelikle kullanılan trigliserit hammadde kaynakları hakkında kısaca bilgi edinelim.

2.2. Biyodizel Üretiminde Kullanılan Yağlar

Biyodizel, bitkisel yağlar, hayvansal yağlar, alg yağları ve atık yağlar gibi çeşitli yağlardan üretilebilirler. Dolayısıyla, üretilen biyodizelin de farklı bileşimi ve saflığı olacaktır. Biyodizel üretiminde yağ seçimi, üretilen biyodizelin maliyetini, verimini,

bileşimini ve saflığını etkileyen önemli bir adımdır. Önceki bölümlerde biyoyakıt üretimi için hammadde kaynaklarının birinci, ikinci, üçüncü ve dördüncü nesil olarak sınıflandırıldığından bahsedilmiştir. Aynı şekilde, biyodizel üretiminde de hammadde kaynakları mevcudiyetlerine ve kaynak türlerine göre kategorize (yenilebilir, yenilebilir olmayan veya atık) edilebilirler. Tablo 2.2 biyodizel üretiminde kullanılan yağların sınıflandırılmasını ve yağ asit dağılımlarını göstermektedir. Doymamlık ve doymamlık derecesinin yanı sıra karbon zincirinin uzunluğundaki değişim, temel olarak yağdaki farklı yapıdaki yağ asitlerinin varlığından kaynaklanmaktadır (Ambat ve diğ., 2018). Bu farklılıklar da elde edilen biyodizelin yakıt kalitesini etkilemektedir.

Tablo 2.2. biyodizel üretiminde kullanılan yağlar ve yağ asit dağılımları (Leung ve diğ., 2010; Orsavova ve diğ., 2015; Omari ve diğ., 2015; Ulfah ve diğ., 2018)

Yağ tipi	Türü	Ağırlıkça yağ asit kompozisyonu
Yenilebilir yemeklik yağlar (1. Nesil)	Ayçiçeği yağı	C16:0, C18:0, C18:1, C18:2
	Soya yağı	C16:0, C18:1, C18:2
	Kanola yağı	C16:0, C18:0, C18:1, C18:2, C18:3
	Zeytinyağı	C16:0, C18:1, C18:2
	Palm yağı	C16:0, C18:0, C18:1, C18:2
	Yer fıstığı yağı	C16:0, C18:0, C18:1, C18:2, C20:0, C22:0
Yenilemez yağlar (2. Nesil)	Jatropha yağı	C16:0, C16:1, C18:0, C18:1, C18:2
	Deniz mango yağı	C16:0, C18:0, C18:1, C18:2
	Hint yağı	C18:1 (Risinoleik asit)
	Mahua Yağı	C16:0, C18:0, C18:1, C18:2
	Kauçuk tohumu yağı	C16:0, C18:0, C18:1, C18:2, C18:3
Diğer yağlar (3. Nesil)	Alg yağı	Değişken
	Atık yemeklik yağlar	Taze yemeklik yağın içeriğine bağlı
	Hayvansal yağlar	C16:0, C16:1, C18:0, C18:1, C18:2, C18:3

Tablodan da görüldüğü gibi, hem yenilebilir hem de yenilemez bitkisel yağların yağ asit bileşimleri, hint yağı dışında benzerdir. Hint yağı, yaklaşık %90 oranında risinoleik asit ile en eşsiz bileşime sahiptir. Risinoleik asit ayrıca, çoğu organik çözücülerde çözünebilir doymamış bir yağ asidi olan hint yağı asidi olarak da bilinmektedir (Gui ve diğ., 2008).

2.2.1. Birinci nesil ve ikinci nesil yağlar

Birinci nesil hammaddeler, mahsullerin mevcudiyeti ve nispeten basit dönüşüm süreci gibi avantajlara sahip olsalar da, bu hammaddelerin en büyük dezavantajı,

biyodizel gıda kaynaklarından elde edildiğinde, gıda fiyatlarında artışa sebep olmaları ve bunun sonucu olarak gıda tedarikinin sınırlandırılmasıdır. Diğer yandan, yüksek maliyeti, kısıtlı bir ekim bölgesi ve iklim koşullarına adapte edilebilirlik gibi dezavantajları birinci nesil hammadde kullanımını da engellemektedir (Sakthivel ve diğ., 2018; Živković ve diğ., 2017). Knothe (2010) ise birinci, ikinci ve üçüncü nesil terimlerinin kullanımının bazen yanıltıcı olduğunu ve ikinci veya üçüncü nesil hammadde stoğundan elde edilen biyodizelin birinci nesilden daha üstün yakıt özelliklerine sahip olabileceğini ima etmek için kullanılmaması gerektiğini vurgulamıştır. Örneğin, jatrofa yağından elde edilen biyodizel yakalılık %25 C:16 ve C:18 doymuş yağ asiti metil esteri içermektedir. Bu sebeple daha düşük miktarlarda doymuş ester içeren soya yağına göre daha düşük soğuk akış özelliklerine sahiptir (Tiwari ve diğ., 2007; Ramadhas ve diğ., 2005).

Dünya genelinde biyodizel üretiminde kullanılan hammadde kaynaklarına bakıldığında, 2017 yılında Avrupa Birliği'nde kolza tohumu yağı halen toplam biyodizel üretiminin %45'lik kısmını oluşturmaktadır. Kullanılmış yemeklik yağlar %21 ile ikinci, palm yağı ise %18 ile üçüncü en önemli hammadde kaynaklarıdır (EU Biofuels Annual, 2018). ABD ve Brezilya'da biyodizel üretiminin büyük bir kısmı soya yağından üretilmektedir (URL-13). Benzer şekilde Malezya, Endonezya gibi Asya ülkeleri biyodizel üretiminde hammadde kaynağı olarak palm yağını kullanmaktadır. Hindistan'ın biyodizel üretiminde hammadde kaynağı palm yağı olmasına karşın, Jatrofa yağı, hint yağı gibi yemeklik olmayan yağlardan da biyodizel üretme potansiyeline sahiptir (Tamilselvan ve diğ., 2017; Sakthivel ve diğ., 2018). Kullanılan biyodizel hammadde kaynakları görüldüğü üzere bölgesel değişmektedir, dolayısı ile elde edilen biyodizelin fiziksel ve kimyasal özellikleri de farklılık göstermektedir. Tablo 2.3 farklı yağ kaynaklarından elde edilen biyodizelin önemli fiziksel ve kimyasal özelliklerini göstermektedir. Tablo 2.3'de listelenen tüm özellikler arasında, elde edilen biyodizelin soğuk akış karakteri (akma noktası ve bulutlanma noktası), üzerinde durulan en önemli yakıt özelliklerinden biridir. Soğuk akış özellikleri temel olarak, araçların çalışmasını olumsuz etkileyebilecek sıcaklık değişimlerinden dolayı kristalleşme, jelleşme veya viskozite artışı gibi biyodizelin yakıt kalitesinde meydana gelen değişikliklerle ilgilidir. Bu özellikler bulutlanma noktası ve akma noktası değerleri ile yansıtılmaktadır ve üretilen biyodizelin soğuk iklim ülkelerinde kullanılıp kullanılmayacağına belirleyici bir faktördür. Bu önemli bir noktadır, çünkü şu anda en büyük biyodizel talebi Avrupa ülkelerindedir. Biyodizelin soğuk akış özellikleri, hammadde yağındaki yağ asidi türleri ile belirlenir. Hammadde yağındaki doymamış

yağ asidinin daha yüksek olması, daha iyi soğuk akış özelliklerine sahip biyodizel ile sonuçlanacaktır. Örneğin, palm yağından elde edilen biyodizel düşük akışkanlık özelliğine sahiptir çünkü doymuş yağ asidi içeriği yüksektir (yaklaşık %50). Bununla birlikte, yüksek doymamış yağ asidi içeriğine sahip olan kolza yağı kaynaklı biyodizel ise en iyi soğuk akış özelliklerine sahiptir (Gui ve diğ., 2008).

Tablo 2.3. farklı yağlardan elde edilen biyodizelin yakıt özellikleri (Gui ve diğ., 2008)

Parametreler	Yenilebilir yağlar			Yenilemez yağlar		
	Soya yağı	Kolza yağı	Palm yağı	Jatrofa yağı	Hint yağı	Kauçuk tohumu yağı
Viskozite, cSt 40°C	4,08	4,5	4,42	4,8	-	5,81
Spesifik yoğunluk	0,885	0,882	0,860 – 0,9	-	0,96	0,874
Parlama noktası, °C	69	170	182	135	260	130
Bulutlanma noktası, °C	-2	-4	15	-	-12	4
Akma noktası, °C	-3	-12	15	2	-32	-

Yenilebilir yemeklik yağlar biyodizel üretimi için geleneksel olarak kullanılan hammadde kaynaklarıdır. Bununla birlikte, hızla büyüyen dünya nüfusu ve yemeklik yağların insanlar tarafından yoğun tüketimi, gelişmekte olan ülkelerde açlık gibi bazı önemli sorunlara neden olabilir. Bu nedenle, yenilebilir olmayan bitkisel yağlar, gıda olarak yenilebilir yağlara olan büyük talep, yemeklik yağların diğer yağların yakıtlarından daha yüksek fiyatları ve yenilebilir olmayan yağ bitkileri yetiştiriciliğinin düşük maliyeti nedeniyle, biyodizel üretimi için umut verici alternatif hammaddeler haline gelmiştir (Bankovic-Ilic ve diğ., 2012).

Biyodizel üretiminde jatrofa, karanja, hint yağı gibi yenilemez yağlar, geleneksel yemeklik yağlar ile su ve toprak kullanımı için yarışmadığından sürdürülebilir hammadde kaynağı olarak görülmektedir. Jatrofa yağı Güney Asya, Güney Amerika, Hindistan ve Afrika'da biyodizel üretiminde yenilemez yağlar arasında en umut verici olanıdır (Tamilselvan ve diğ., 2017). Jatrofa yağının en büyük problemi yüksek serbest yağ asidi (SYA) içeriğine ve toksit özelliğe sahip olmasıdır (Silitonga ve diğ., 2011). Fakat bunun yanında, jatrofa yağından elde edilen biyodizel, hint

yağı esterinden daha düşük viskozite, palm yağı esterinden ise daha iyi soğuk özelliklere sahiptir. Ayrıca hektar başına yağ içeriğinin yüksek olması biyodizel üretiminde kullanımını avantajlı kılmaktadır (Koh ve diğ., 2011).

2.2.2. Mikroalg yağı

Biyodizel üretiminde ikinci nesil hammadde kaynağı olan yenilemez yağlar, yemeklik yağlara alternatif olsa da; birçok ülkede mevcut kaynak materyallerinin olmaması büyük ölçekli üretimler için sınırlayıcıdır. Buna karşılık, yenilebilir ve tarımsal olmayan kaynaklardan elde edilen mikroalgler biyodizel üretiminde en iyi opsiyonlardan biri olarak düşünülebilir. Aynı zamanda dünyanın ulaştırma yakıt ihtiyaçlarını karşılama kapasitesine sahip tek yenilenebilir kaynak olarak da tanımlanabilirler. Bunun nedeni, diğer yağ hammaddeleri ile karşılaştırıldığında yüksek mikroalg üretkenliğine ve yağ verimine sahip olmalarıdır (Tablo 2.4). Gıda üretimi ile ilgili rekabet potansiyelinin olmaması; ekilebilir olmayan marjinal arazilerde yetiştirilme potansiyeli biyodizel üretiminde önü açık avantajları olduğunu göstermektedir. Mikroalg biyodizel üretiminin petrol dizelinin potansiyel olarak tamamen yerini alabileceği tahmin edilmektedir (Islam ve diğ., 2017; Khan ve diğ., 2009).

Tablo 2.4. Çeşitli biyokütle kaynaklarından elde edilen yağ verimleri (Chisti, 2007)

Bitkiler	Yağ verimi (l/hektar)
Mısır özü	172
Soya	446
Fıstık	1,059
Kanola	1,190
Pongamia pinnata (Karanja)	1,892
Jatropha	2,590
Hindistan cevizi	2,689
Palm yağı	5,950
Mikroalg (ağırlıkça 70% yağ)	136,900
Mikroalg (ağırlıkça 30% yağ)	58,700

Alglerden biyodizel üretiminde genel olarak üç çeşit yöntem kullanılır. Birincisi iki adımda biyodizel üretimidir: alg yağı ekstrakte edilir ve bir katalizör yardımıyla transesterifikasyon reaksiyonu ile biyodizele dönüştürülür. İkinci yöntem doğrudan transesterifikasyon olarak bilinen tek aşamalı analitik yöntemdir. Bu yöntemde asidik veya bazik katalizör varlığında atmosferik basınçta ve ortam sıcaklığında algal biyokütleden doğrudan biyodizel elde edilir. Bu sistem yakıt dönüşüm sürecini basitleştirir ve toplam süreç maliyetlerini düşürür. Üçüncü yöntem ise, yüksek basınç ve sıcaklıkta, süperkritik koşullarda, genellikle katalizörsüz bir ortamda tek adımda biyodizel eldesidir. Her yöntemin doğasında avantajı ve dezavantajı vardır. İkinci yöntemde biyokütle içindeki nem dönüşüm verimi için sınırlayıcı bir faktör olduğundan, yüksek konsantrasyonda sülfürik asit gerektirmektedir. Tam aksine nem, üçüncü yöntem koşullarında önemsenmeyebilir. Süperkritik koşullarda yan reaksiyonlarda karbonhidrat ve proteinlerin indirgenmesi ile organik asit ve heterosiklik azot bileşikleri üretilir. Bu kirleticiler biyodizel kalitesini düşürür ve saflaştırma sürecine engel olur (Chen ve diğ., 2012a).

Mikroalglerden biyodizel üretiminde en sık kullanılan *Chlorella p.* türü alglerden elde edilen yağın ve dizel yakıtın özellikleri Tablo 2.5'de verilmiştir.

Tablo 2.5. Dizel ve mikroalg yağının yakıt özellikleri (Chen ve diğ., 2012b).

Özellik	Birim	Dizel	Mikroalg yağı
Asit değeri	mg KOH/g	<0,005	0,13
Soğuk filtre tıkanma noktası	°C	-6	18
Yoğunluk (15°C)	kg/m ³	836	919
İyot değeri	g I ₂ /100 g	1,35	119,1
Kinematik viskozite (40°C)	mm ² /s	3,03	33,06
Oksidasyon kararlılığı (110°C)	Saat, dakika	17,3	8,83

Mikroalg yağının asit değeri, SFTN (soğuk filtre tıkanma noktası), yoğunluk, iyot değeri ve kinematik viskozitesi dizele göre önemli ölçüde büyük; fakat dizelin oksidasyon kararlılığı daha yüksektir. Mikroalg yağının özelliklerinin belirgin ölçüde büyük olması 52 veya 54 karbonlu atomları içermesi ve trigliseritlerin yığın şeklinde bulunmasıdır (Chen ve diğ., 2012b).

Tablo 2.6 literatürde mikroalg yağlarından üretilen biyodizelin reaksiyon koşulları ve biyodizel verimleri hakkında bilgi vermektedir. Görüldüğü üzere, doğrudan yöntemde yüksek oranlarda alkol kullanılmaktadır ve algal kütleinin kuru olması biyodizel verimi için oldukça önemlidir. Geleneksel yöntemle biyodizel üretiminde ise algal biyokütleden istenilen mikroalg yağının ekstraksiyonu halen iyileştirilme aşamasında olup, biyodizel üretime uygun yağ elde edildiğinde uygun reaksiyon koşulları altında yüksek verimlerin elde edilebileceği görülmektedir. Mikroalgler bitkisel yağlara kıyasla hızlı büyüme ve yüksek yağ içeriğine sahip olduklarından, biyodizel üretime yönelik ham madde adayı olarak gelecek vaat etmektedir. Ancak yapılan çalışmaların çoğu mikroalg üretkenliğini ve yağ içeriğini arttırmaya yöneliktir. Biyodizel üretimi için mikroalg potansiyelini araştırmakta en önemli nokta hammadde kaynağı olarak kalitesinin biyodizel üretimi için uygun olup olmadığıdır. Bu sebeple, algal biyokütlenin biyodizel üretimi için ticarileşebilmesinde katetmesi gereken mesafelerin olduğu düşünülmektedir (Chen ve diğ., 2018).

Tablo 2.6. Geleneksel yöntemle (iki aşamalı) ve doğrudan yöntemle alglerden biyodizel üretimi

Mikroalg türü	Biyokütle yağ verimi, %	Alkol/yağ molar oranı	Katalizör türü	Katalizör miktarı	Reaksiyon sıcaklığı, °C	Reaksiyon süresi, saat	Biyodizel verimi, %	Kaynak
Chlorella (heterotrofik) p.	48,7	3:1 (kesikli besleme, üç kez)	immobilize edilmiş lipaz Candidia sp. 99-125	%75 (yağ ağırlığı baz alınmış)	38	12	98	Li ve diğ., 2007
Oedogonium ve Spirogyra sp	sırası ile 9,2 ve 7,3	sırası ile 26,5 gram yağ /24 ml metanol, 20 gram yağ /24 ml metanol	NaOH	25 gram	-	3	>90	Hossain ve diğ., 2008
Nannochloropsis oculata	-	6:1 (molar oran)	CaO/Al ₂ O ₃ (80 % yükleme)	2%(yağ ağırlığı baz alınmış)	50	4	23	Umdu ve diğ., 2009
Nannochloropsis oculata	-	30:1 (molar oran)	CaO/Al ₂ O ₃ (80 % yükleme)	2%(yağ ağırlığı baz alınmış)	50	4	97,5	Umdu ve diğ., 2009
Scenedesmus sp., Nannochloropsis sp. ve heterotrofik Dinoflagellate	-	12:1 (molar oran)	KOH	2%(yağ ağırlığı baz alınmış)	65	30 dakika	91,6	Chen ve diğ., 2012a
Dunaliella tertiolecta	36	15 ml MeOH (yağ miktarı belirtilmemiş)	CH ₃ ONa	1,5 ml	110	5	21,7	Tang ve diğ., 2011
Tatlı su alg	45	75:250 (hacimce etanol:trigliserit miktarı)	KOH	1,25% (hacimce yağ)	-	1-9	21	Vijayaraghavan ve diğ., 2009
Schizochytrium sp.	Yağ direkt alınıyor	6:1 (molar oran)	KOH	1% (yağ ağırlığı baz alınmış)	60	1	89,7	Veillette ve diğ., 2011

Tablo 2.6. (Devam) Geleneksel yöntemle (iki aşamalı) ve doğrudan yöntemle alglardan biyodizel üretimi

Mikroalg türü	Biyokütle yağ verimi, %	Alkol/yağ molar oranı	Katalizör türü	Katalizör miktarı, %	Reaksiyon sıcaklığı, °C	Reaksiyon süresi, saat	Biyodizel verimi, %	Kaynak
Spirulina maxima	-	12:1, 9:1	H ₂ SO ₄ , KOH	1, 0,75	60, 65	90 dk, 20 dk	86	Rahman ve diğ., 2017
<i>Enteromorpha compressa</i>	-	12:1	H ₂ SO ₄ , NaOH	1,5, 1	60, 60	90 dk, 70 dk	90	Suganya ve diğ., 2013
Chlorella protothecoides CS-41	-	6,4:1	Hidrotalsit	1,7	66	4	90	Zeng ve diğ., 2014
Chlorella	Kuru algal kütle	105:1 ile 524:1	H ₂ SO ₄	-	23 - 90	8	92	Ehimen ve diğ., 2010
Ticari algal biyokütle	Kuru algal kütle	220:1	H ₂ SO ₄	23,5 mmol	65	2	83	Haas ve diğ., 2011
Chlorella v.	Kuru algal kütle	600:1	H ₂ SO ₄	0,35:1	60	20	97	Valesquez ve diğ., 2012

2.2.3. Atık yemeklik yağlar

Atık yemeklik yağlar, yemek pişirmede veya yiyeceklerin hazırlanmasında kullanılan hayvansal ve / veya bitkisel maddelerden oluşan yağ bazlı bir maddedir ve insan tüketimi için artık uygun değildir. Önceden atık yağlar hayvan yeminde bir bileşen olarak kullanılıyordu. Fakat AB, hayvan sağlığı ve müteakip gıda zinciri konusundaki endişelerden dolayı atık yemeklik yağların hayvan yemi olarak kullanılmasını yasaklamıştır (Gui ve diğ., 2008).

Yenilenebilir yağların pişirme işleminde kullanılması, ısı ve su miktarı arttıkça trigliseritlerin hidrolizi ve yağdaki serbest yağ asiti içeriğinin artmasına sebep olur. Kızartma işlemi sırasında yemeklik yağlarda hidroliz, oksidasyon ve polimerizasyon gibi reaksiyonlar oluşur ve yağın fiziksel ve kimyasal özellikleri değişir (Raqeeb ve Bhargavi, 2015). Kızartmadan sonra bitkisel yağlarda (i) viskozitede artış, (ii) özgül sıcaklıkta artış, (iii) yüzey geriliminde değişiklik, (iv) renkte değişiklik ve v) yağın köpürme eğiliminde artış gibi bazı fiziksel değişiklikler gözlemlenir (Kulkarni ve diğ., 2006). Atık yağların özellikleri, sıcaklık ve pişirme süresi gibi kızartma koşullarına bağlı olarak değişebilir. Pişirme işlemi, bitkisel yağın içerdiği trigliseritin parçalanmasına; digliseritler, monogliseritler ve serbest yağ asitlerinin oluşmasına neden olur. Bu işlem atık yağın oluşum proseslerinden biri olan trigliseritlerin hidrolizidir. Kızartmadaki sıcaklık ve su miktarı trigliseritlerin hidrolizini artırır, bu nedenle serbest yağ asitlerinin artmasına neden olur (Raqeeb ve Bhargavi, 2015).

Doymuş yağ asitleri içeren trigliseritler, oksijen olmadan çok yüksek bir sıcaklıkta (180 ° C) ısıtıldığında, normal alkan, alken, düşük yağ asidi, simetrik keton, oksopropil ester, CO ve CO₂ üretirler. Yemeklik yağların içeriği açık havada kızartma işleminden sonra tipik serbest radikal mekanizmalar yoluyla oksidasyon reaksiyonu ile değiştirilir. Sonuç olarak doymamış yağ asitlerinin oksijen ile reaksiyonunda, birincil oksidasyon ürünü olarak hidroperoksit üretilir ve hidroperoksit ayrıca 4-hidroksi-2-alkenaller gibi çok reaktif ve toksik ürünlere oksitlenebilir ve böylece atık pişirme yağını tehlikeli bir atık haline getirir (Kulkarni ve diğ., 2006). Atık yağ oluşum sürecinin bir diğer reaksiyonu ise polar olmayan dimerler ve oligomerlerin oluşumuyla sonuçlanan trigliseritlerin polimerizasyon reaksiyonudur (Tsoutsos ve diğ., 2016).

Atık yağ üretim miktarı, insan nüfusundaki büyük artışla birlikte evde ve restaronlarda hızlı bir şekilde artmaktadır. Ayrıca, gıda tüketimindeki artış da atık

yağ üretimine büyük miktarlarda katkıda bulunur. Her ülkede üretilen atık yağ miktarı kullanımları bitkisel yağ miktarına göre değişmektedir. Tablo 2.7 belirli ülkelerde üretilen tahmini atık yağ miktarını yağ kaynağı ile birlikte göstermektedir. ABD yıllık yaklaşık 10 milyon ton atık yağ üretirken; Çin 4,5 milyon ton ile dünyada atık yağ üretiminde ikinci sıradadır. Türkiye’de ise 1,5 milyon ton yağ gıda amacı ile kullanılırken; 0,35 milyon ton atık yağ üretilmektedir (URL-22).

Tablo 2.7. Dünyanın çeşitli ülkelerinde üretilen atık yağ miktarı (Yaakob ve diğ., 2013; URL-22).

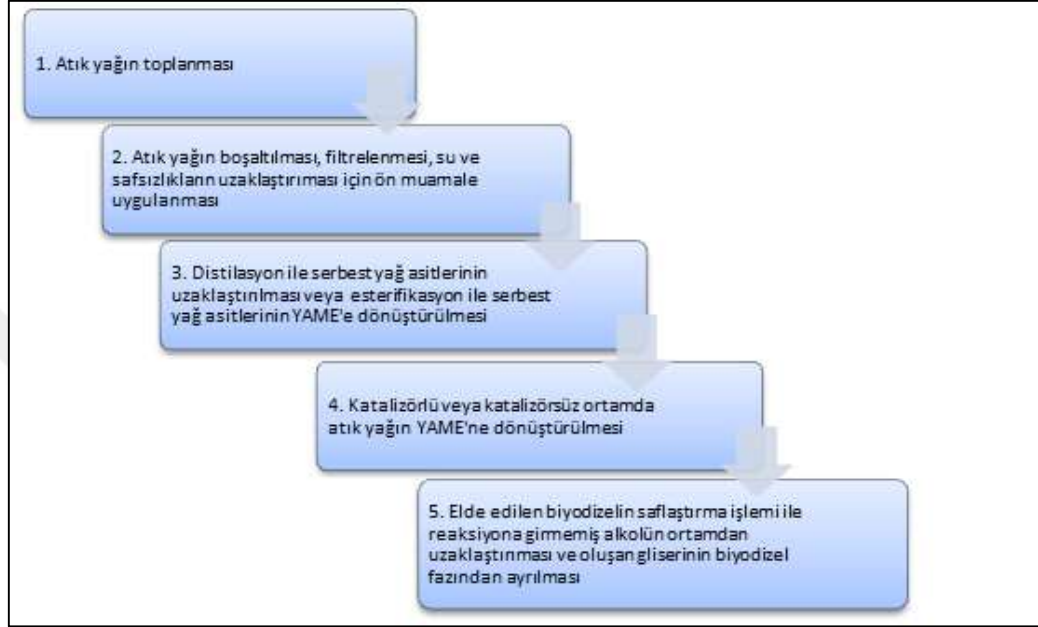
Ülke	Miktar (milyon ton/yıl)	Yağ kaynağı
ABD	10	Soya yağı
Çin	4,5	Hayvansal yağ
AB	0,7 – 1	Kanola yağı, ayçiçek yağı
Japonya	0,45 – 0,57	Soya yağı, palm yağı, hayvansal yağ
Tayvan	0,07	Soya yağı, palm yağı, hayvansal yağ
Malezya	0,5	Palm yağı
Kanada	0,12	Hayvansal yağ, kanola yağı
İngiltere	1,6	Soy yağı, kanola yağı
Türkiye	0,35	Ayçiçek yağı, mısır yağı
İrlanda	0,153	Kanola yağı

Görüldüğü gibi ülkeler tarafından üretilen yemeklik yağ miktarı oldukça fazladır ve gün geçtikçe artmaya devam edecektir. Atık yemeklik yağların bertaraf edilmesi önemli bir problemdir. Çünkü toprak ve su kaynaklarının olası kirliliğine sebep olabilir. Birçok gelişmiş ülke, atık yağların su drenajı yoluyla bertaraf edilmesine büyük cezalar veren politikalar belirlemiştir. Atık kızartma yağının, sızma yağ fiyatının yaklaşık yarısı kadar olduğu tahmin edilmektedir. Atıkların biyodizel sentezi için hammadde olarak kullanımı sadece bu atıkları elden çıkarmaya yardımcı olmakla kalmaz, aynı zamanda biyoyakıt üretim maliyetini de düşürür. Atık yemeklik yağların biyodizel kaynağı olarak kullanılması, CO₂, parçacık madde ve diğer sera gazlarını azaltma potansiyeline sahiptir çünkü biyokütle kaynaklı yakıtta bulunan karbon büyük ölçüde biyolojik olarak yenilenebilirdir (Mahesh ve diğ., 2015).

Atık yemeklik yağlardan biyodizel üretimi fosil yakıt kullanımından daha az karlı olsa da; yakıtın verimini ve kalitesini arttırmak için yapılan çalışmalar devam etmektedir.

Her yıl üretilenden daha fazla fosil yakıt kullanımı, atık yemeklik yağları biyodizel üretiminde en iyi alternatif hammadde kaynağı kılmaktadır.

Atık yemeklik yağlardan biyodizel üretim prosesi şematik olarak Şekil 2.2'de özetlenmektedir.



Şekil 2.2. Atık yağlardan biyodizel üretim prosenin akım şeması (Tsoutsos ve diğ., 2016)

Teknik olarak, atık yağlardan biyodizel üretim prosesi yemeklik yağlardan transesterifikasyon ile biyodizel üretim prosesinden farklı değildir. Sadece içerdikleri serbest yağ asiti değerlerinin fazla olmasından dolayı, ön iyileştirme ile serbest yağ asiti YAME'ye dönüştürülür. Biyodizel üretiminde atık yağın hammadde olarak kullanımının en önemli engeli su, katı safsızlıklar ve serbest yağ asiti gibi istenmeyen bileşimlere sahip olmasıdır. Yağın içindeki su varlığı trigliseritlerin hidrolizine sebep olur ve yağın serbest yağ asiti değerini artırır. Serbest yağ asitleri ise bazik ortamda sabunlaşma tepkimesine neden olurlar. Bu iki tepkime ile biyodizel verimi azalır (Yakoob ve diğ., 2013). Bu sebeple atık yağların serbest yağ asiti içeriğinin %1'in altında tutulması gerekmektedir.

Atık yağlardan transesterifikasyon ile biyodizel üretim süreçleri dört temel başlık altında incelenebilir:

- 1) Ultrasonik ses destekli transesterifikasyon
- 2) Mikrodalga ışıma transesterifikasyon
- 3) Katalizörsüz transesterifikasyon
- 4) Geleneksel katalitik transesterifikasyon

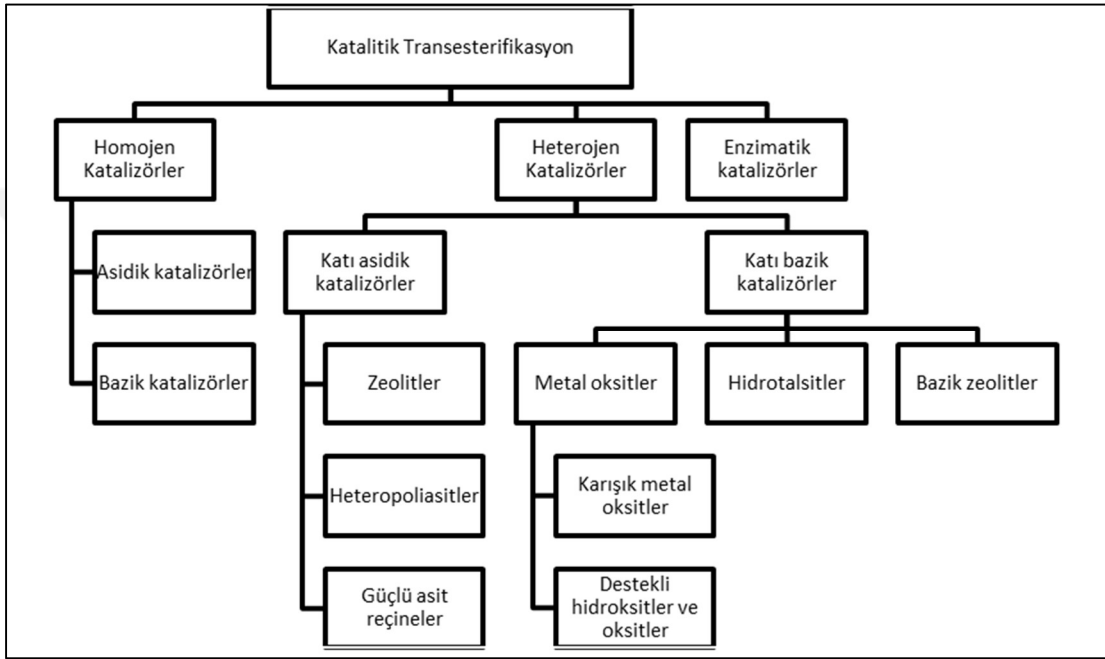
Ultrasonik teknoloji, biyodizel sentezi de dahil olmak üzere birçok reaksiyon sistemine yardımcı olmak ve geliştirmek için yeni ve etkili bir araç olarak kabul edilmiştir. Ultrasonik sesler, insan işitme kabiliyetinin üst sınırından daha büyük, yani genellikle 20 kHz'in üzerinde bir frekansa sahip ses dalgaları olarak tanımlanmaktadır. Herhangi bir ses dalgasında olduğu gibi, ultrason da içinde bulunduğu taşıyıcı ortamın moleküler aralığını sıkıştırır ve gerer, molekülleri sürekli titreşir ve kavitasyona neden olur. Daha sonra, ultrason destekli transesterifikasyon sırasında, karışmaz sıvı reaktanların mikrotürbülans ile emülsiyonlaşmasını teşvik eden alkol ve yağ fazları arasındaki sınırın yakınında kavitasyon kabarcıkları oluşturulur. Bu kavitasyon baloncuklarının avantajlarından biri, sıcaklıkta yerel bir artışa neden olmalarıdır. Sonuç olarak, üretim sürecinde dışardan ısıtma ve yoğun mekanik karıştırmaya gerek yoktur (Vyas ve diğ., 2010; Veljkovic ve diğ., 2012). Bu nedenle, kimyasal reaksiyon hızını, kütle transfer hızını ve transesterifikasyon reaksiyonlarının ester verimini arttırmak için ultrason uygulaması uygulanabilir. Yöntem ayrıca, geleneksel transesterifikasyon ile karşılaştırıldığında daha iyi ve daha az enerji tüketimine gereksinim duyar. Pukale ve arkadaşları (2015) atık yemeklik yağlardan K_3PO_4 heterojen katalizör varlığında ultrason destekli transesterifikasyon ve geleneksel yöntem ile biyodizel üretimini gerçekleştirmiştir. 50°C'de 1,5 saat reaksiyon süresinde, 6:1 alkol yağ molar oranı ve %3 katalizör miktarı ile reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Ultrasonik destekli reaksiyon ile %92 biyodiel verimi elde edilirken; benzer koşullarda geleneksel yöntem ile %59 biyodizel verimi elde edilmiştir. Literatürde atık yağlardan biyodizel üretiminin ultrasonik destekli çalışıldığı benzer çalışmalar da yöntemin geleneksel tranesterifikasyona göre daha verimli olduğunu göstermektedir (Gupta ve diğ., 2015; Maddikeri ve diğ., 2013; Hingu ve diğ., 2010).

Mikrodalga ışıma ile transesterifikasyon biyodizel üretiminde alternatif yöntemlerden biridir. Mikrodalga yöntemi, termal ön işlem ve reaksiyon için kullanılacak ileri bir ısı kaynağıdır. Yağ ekstraksiyonunun da gerekli olduğu in situ (direk) sistemlerinde hem ekstraksiyon hem de transesterifikasyonu gerçekleştiren etkili bir tekniktir. Mikrodalga ışıma işleminde reaktör ısıtılmadan sadece reaktanlar ısıtıldığından, işlem enerji açısından oldukça verimlidir (Günay ve diğ. 2019).

Mikrodalga ışıması, 0,01 ile 1 m dalga boyu aralığında ve frekans aralığı 0,3 ile 300 GHz arasında olan elektromanyetik bir ışınlamadır. Mikrodalgaların kimyasal reaksiyonlar üzerindeki etkilerinin moleküler sürtünme sonucu oluşan ısıdan kaynaklandığına inanılmaktadır, çünkü polar alkol molekülleri elektromanyetik ışınlama ile oluşturulan sürekli değişen manyetik alanla dizilirken hızlı bir şekilde dönmektedir. Böylece, ısı doğrudan reaksiyon ortamına depolanır ve numune boyunca hızlı sıcaklık artışı ile sonuçlanır. Geleneksel yöntem ile kıyaslandığında makul bir maliyet ve düşük enerji tüketimi ile yüksek biyodizel veriminin elde edildiği alternatif bir yöntem olarak görülmektedir (Lourinho ve Brito, 2015). Fakat, mikrodalga ısıtma durumunda, ışınlamanın neden olduğu aşırı sıcaklık artışları reaktörde bazı lokal sıcak noktalar ve homojen olmayan bir sıcaklık profili oluşturur. Işınlama sırasında reaktör sıcaklığını kontrol etmek için, mikrodalga ısıtma soğutma ile birleştirilebilir veya dikkatle izlenmelidir (Günay ve diğ., 2019).

Süper kritik alkol transesterifikasyonu olarak da bilinen, katalizörsüz transesterifikasyon reaksiyonunu gerçekleştirmek için katalizörlerin kullanılması yerine, yüksek basınç ve sıcaklığın kullanıldığı biyodizel üretimi için katalitik olmayan bir yöntemdir. Geleneksel transesterifikasyon yönteminde yüksek serbest yağ asidi ve su içeriği, sabun oluşumu, katalizör etkinliğinin azalması ve katalizörün tükenmesi gibi problemlere sebep olur. Süper kritik alkol transesterifikasyonu bu problemlerin çözümü için tasarlanmış bir yöntemdir. Bu yöntemde çözücü, kritik değerlerinin üzerinde sıcaklık ve basınca maruz bırakılır. Yüksek sıcaklık ve basınçta polar olmayan trigliserit molekülleri ile polar alkol molekülleri birbiri ile karışarak tek faz oluşturur. Böylece kütle transferini sınırlayan bir ara faz olmadığında reaksiyon hızı artar, ürün ayrımı kolaylaşır ve reaksiyon süresi azalır. Ayrıca serbest yağ asitlerinin esterifikasyonu ve trigliseritlerin transesterifikasyonu ayna anda gerçekleşir. Burada kullanılan alkol, hem reaktan; hem de asit katalizör görevi görür. Reaksiyonun ilk 10 dakikasında %50-95 dönüşüme ulaşılır. Fakat kısa sürede yüksek dönüşümler, 250°C - 400°C arasında sıcaklık, 35 – 60 MPa basınç ve 6:1-40:1 alkol yağ molar oranında sağlanır (Abbaszaadeh ve diğ., 2012; Vyas ve diğ., 2010; Aransiola ve diğ., 2014). Süper kritik alkol yöntemi geleneksel transesterifikasyon yönteminin dezavantajlarını yok etse de; büyük ölçekli üretimler için uygun değildir, çünkü biyodizel üretimi için yüksek sıcaklık ve basınç gerektirir. Dolayısıyla ekipman ve üretim maliyetleri de önemli ölçüde artar. Bu nedenle araştırmalar, reaksiyon sıcaklığını ve basıncını azaltmaya yönelik yeni yaklaşımlar bulmaya odaklanmıştır (Kiakalaieh ve diğ., 2013).

Bitkisel yağların geleneksel katalitik transesterifikasyonu ile biyodizel üretimi endüstriyel proseslerde kullanılan önemli bir yöntemdir. Biyodizel üretiminde kullanılan katalizörler, homojen, heterojen ve enzimatik olmak üzere üç genel kategoriye ayrılır. Homojen katalitik transesterifikasyon, katalizörün reaktanlar ile aynı fazda olduğu; heterojen katalitik transesterifikasyon ise katalizörün reaktanlar ile farklı fazda kaldığı proseslerdir. Şekil 2.3 katalitik transesterifikasyonda kullanılan katalizör türlerini özetlemektedir.



Şekil 2.3. Transesterifikasyon reaksiyonunda kullanılan katalizör türleri (Helwani ve diğ., 2009; Ullah ve diğ. 2016).

Katalitik yöntemlerde uygun katalizörün seçimi, biyodizel üretim maliyetini düşürmek için önemli bir parametredir. Biyodizelin ticari üretimi halen homojen bir katalizör çözeltisi kullanılarak transesterifikasyonla üretilmektedir. Katalizör türü seçimini etkileyen bir diğer faktör, yağda bulunan serbest yağ asidi (SYA) miktarıdır. Düşük SYA'lere sahip yağlar için baz katalizli reaksiyon nispeten kısa sürede daha iyi bir dönüşüm sağlarken; yüksek SYA içeren yağlarda önce asit katalizörlü esterleştirme ve ardından bazik katalizör ile transesterifikasyon uygundur. Enzimatik reaksiyonların SYA'ne ve yağdaki su içeriğine hassas olmadığı bilinmektedir. Dolayısıyla, enzimatik katalitik transesterifikasyonu atık yemeklik yağlardan biyodizel üretimi için uygun olabilir (Abbaszaadeh ve diğ., 2012). Fakat fiyatlarının yüksek olması bir dezavantajdır.

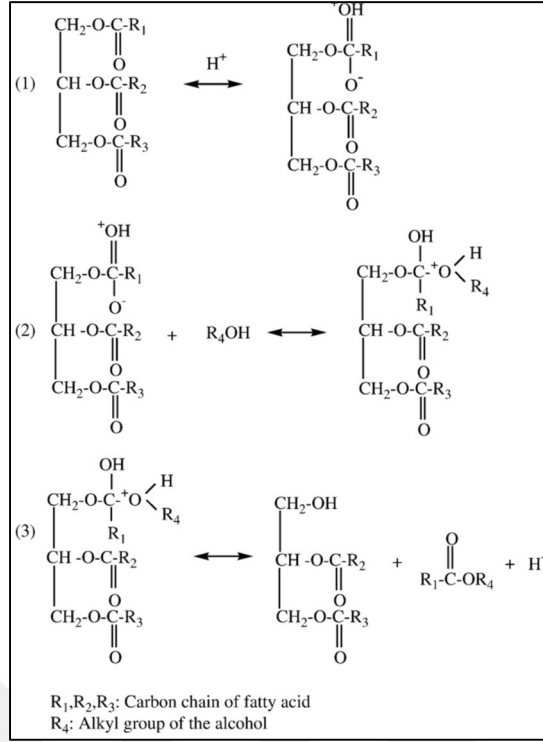
3. BİYODİZEL ÜRETİMİNDE KULLANILAN KATALİZÖRLER

3.1. Homojen Asidik Katalizörler

Homojen asit katalizörler bazik katalizörlere göre popüler değildir. Homojen asit katalizli reaksiyon, homojen baz katalizli reaksiyondan yaklaşık 4000 kat daha yavaştır (Lam ve diğ., 2010). Bununla birlikte, asit katalizörün performansı, besleme stoğundaki SYA'lerinin varlığından güçlü bir şekilde etkilenmez. Aslında, asit katalizörleri hem esterleşmeyi hem de transesterleşmeyi aynı anda katalize edebilir. Bu nedenle, asit katalizörlerin büyük bir avantajı, genellikle yüksek SYA konsantrasyonları ile bağlantılı olan düşük maliyetli lipit hammaddelerinden doğrudan biyodizel üretebilmeleridir. Dolayısıyla homojen asidik katalizörler atık yağlardan biyodizel üretiminde kullanım için oldukça uygundurlar. Fakat, reaksiyon hızının yavaş olması, reaksiyon koşullarının zorluğu ve korozif etkisi asidik katalizörlerin kullanımını sınırlamaktadır (Tablo 3.1). Literatürde atık yağlardan biyodizel üretiminde kullanılan asit katalizörlerin yüksek sıcaklık, katalizör konsantrasyonu ve alkol/yağ oranı ile uzun reaksiyon sürelerinde biyodizel verimini arttırdığı görülmektedir (Al-Widyan ve Al-Shoukh, 2002; Wang ve diğ., 2006).

Homojen asit katalizörlü transesterifikasyon mekanizması Şekil 3.1'de tanımlanmıştır. İlk olarak trigliserit karbonil grubu asit katalizörü tarafından protonlanır. Aktif karbonil grubu daha sonra bir alkol molekülünden nükleofilik saldırıya maruz kalır ve tetrahedral ara madde oluşturur. Çözücü destekli proton göçü, tetrahedral ara ürünlerin bölünmesini sağlar ve protonlanmış bir alkil monoester ve bir digliserit molekülü veren ayrılma grupları oluşturur. Proton transferi daha sonra asit katalizörünü yeniler. Bu dizi iki kez tekrarlanarak sonuçta 3 alkil monoester ve gliserol elde edilir (Helwani ve diğ., 2009).

Homojen asit katalizörlerin yukarıda belirtilen dezavantajlarından dolayı SYA içeriği yüksek yağların transesterifikasyonunda sadece ön iyileştirme, yani asit esterifikasyonu ile SYA'leri ortamdan uzaklaştırmak ve yağı transesterifikasyona hazırlamak için kullanılmaktadır.

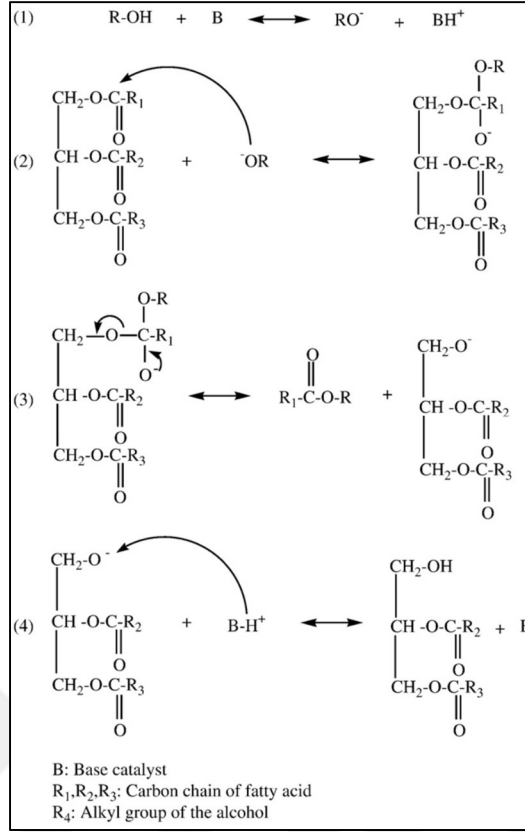


Şekil 3.1. Trigliseritlerin transesterifikasyonunda homojen asit katalizörlerin reaksiyon mekanizması (Lam ve diğ., 2010).

3.2. Homojen Bazik Katalizörler

Günümüzde biodizel üretiminde ucuz ve kolay temin edilebildiğinden dolayı bazik katalizörler (NaOH, KOH, CH₃ONa) sıklıkla kullanılmaktadır. Özellikle Tablo 3.1 belirtilen avantajlarından dolayı homojen bazik katalizörler ticari biyodizel üretiminde tercih edilmektedir. Fakat bu işlem, hammaddedeki su ve serbest yağ asidi içeriğine karşı oldukça hassastır. Yüksek su içeriği, reaksiyonu sabunlaşma reaksiyonuna döndürebilir; bu da ester veriminde düşümlere, gliserolün metil esterden zor ayrılmasına, viskozitede artmaya ve emülsiyon oluşumuna neden olur. Bu sebeple, atık yağlarda SYA içeriği yüksek ise transesterifikasyonda bazik katalizör kullanımı kesinlikle uygun değildir (Lam ve diğ., 2010).

Şekil 3.2. homojen bazik katalizörlerin reaksiyon mekanizması hakkında bilgi vermektedir. Öncelikle, alkoksit iyonu oluşur ve daha sonra doğrudan güçlü bir nükleofil olarak davranır. Alkali katalizinin aside kıyasla doğrudan bir yolu vardır. Transesterifikasyon reaksiyonunda baz ve asit katalitik aktivitesi arasındaki temel fark, sırasıyla daha güçlü nükleofil oluşumuna karşı elektrofilik türlerin oluşmasıdır (Kiakalaieh ve diğ., 2013).



Şekil 3.2. Trigliseritlerin transesterifikasyonunda homojen bazik katalizörlerin reaksiyon mekanizması (Lam ve diğ., 2010).

3.3. Enzimatik Katalizörler

Lipaz kullanılarak yapılan enzimatik transesterifikasyon, kolay ürün ayrımı, minimum atık su arıtma ihtiyaçları, gliserolün kolay geri kazanımı ve yan reaksiyonların bulunmaması nedeniyle biyodizel üretiminde dikkat çekici bir yöntemdir (Raman ve diğ., 2008). Lipazın sahte homojen reaksiyon sistemlerinde pratik kullanımı, ürünün enzimatik aktivite ile kirlenmesi ve ekonomik maliyet gibi çeşitli teknik zorluklar ortaya koymaktadır. Bu sorunun üstesinden gelmek için, enzim genellikle immobilize formda kullanılır, böylece hem maliyeti düşürmek hemde ürünün kalitesini artırmak için enzim birkaç kez tekrar kullanılabilir (Al-zuhair, 2007). Lipaz immobilizasyonu için adsorpsiyon, kovalent bağ, tutunma, kapsülleme ve çapraz bağlama dahil birkaç yöntem vardır. Son yıllarda bu immobilizasyon yöntemleri, biyodizel üretiminde lipaz stabilitesinin artırılması için kullanılmıştır. Adsorpsiyon, lipaz immobilizasyonu için hala en yaygın kullanılan yöntemdir (Shimada ve diğ., 1999).

Enzim katalizörlü sistem normalde baz katalizörlü sistemlerden çok daha uzun bir reaksiyon süresi gerektirir. Bazik katalitik transesterifikasyon reaksiyonu hızlı olmasına rağmen, dezavantajları, esas olarak, enerji yoğunluğundan ve gliserolün metil esterlerden ayrılmasındaki zorluktan kaynaklanmaktadır. Daha fazla işlem gerektiren alkali atık suya ek olarak, serbest yağ asidi ve su transesterifikasyon reaksiyonunu inhibe eder. Hem hücre dışı hem de hücre içi lipazlar, sulu veya sulu olmayan sistemlerde trigliseritlerin transesterifikasyonunu etkili bir şekilde katalize edebilmeleri bakımından uygundur. Enzim katalizörlü reaksiyonlar oldukça spesifik ve kimyasal olarak temiz olsa da, lipaz katalizörlü işlemin temel sorunu, lipazların yüksek maliyetidir. Çoğu lipaz ayrıca alkole de engelleyicidir (Helwani ve diğ., 2009). Enzimatik transesterifikasyonun bu dezavantajları ticarileşmelerinde önemli bir engel oluşturmaktadır.

3.4. Heterojen Katalizörler

Heterojen katalitik sistemlerde katalizörler katı fazdadır. Homojen katalitik transesterifikasyonun en büyük problemleri, ürün saflaştırma sürecinde oluşan fazla miktardaki atık su ve katalizörün tekrar kullanılamamasıdır. Bu sebeple araştırmalar bu faktörleri elimine etmek için heterojen katalizörler üzerine yoğunlaşmıştır.

Heterojen asit katalizörler, homojen asit katalizörlerin neden olduğu korozyon sorunlarını ve bunun sonucu olan çevresel tehlikeleri ortadan kaldırma potansiyeline sahiptirler. Bununla birlikte, transesterifikasyon için katı asit katalizörlerden yararlanmak, düşük reaksiyon hızları ve yüksek reaksiyon sıcaklığı gereksinimlerinden dolayı genellikle transesterifikasyon reaksiyonunda tercih edilmemektedir.

Günümüzde bazik katalizörler ile transesterifikasyon reaksiyonu biyodizel üretimi için en geniş araştırılan proseslerden biridir. Bu alanda metal oksitler en çok çalışılan bazik heterojen katalizörler grubudur. Kalsiyum oksit, magnezyum oksit, stronsiyum oksit, karışık oksitler ve hidrotalsitler üzerinde çalışılan en yaygın metal oksit gruplarıdır. Bazik katalizörlerin en büyük avantajı, çevre dostu yenilenebilir kaynaklardan da elde edilebilmeleri ve reaksiyon ortamından kolayca ayrılabilmesidir. Ayrıca, atık su üretiminin olmaması ve tekrar kullanılabilme gibi özellikleri transesterifikasyon reaksiyonunda kullanımlarını cezbedici kılmaktadır. Literatürde CaO katalizörleri yüksek bazik özellikleri ve tekrar kullanılabilmelerinden dolayı oldukça fazla araştırılmaktadır.

Tablo 3.1. Transesterifikasyon reaksiyonu için farklı türde katalizörlerin avantajları ve dezavantajları (Abdullah ve diğ., 2017)

Katalizör türü	Örnek	Avantajları	Dezavantajları
Homojen bazik katalizörler	NaOH, KOH	<ul style="list-style-type: none"> • Homojen transesterifikasyonuna göre reaksiyon hızı 4000 kat daha hızlı • Transesterifikasyon ılıman reaksiyon koşullarında gerçekleşebilir • Katalizörler nispeten daha ucuz ve kolay bulunabilir • Uygun reaksiyon kinetiği 	<ul style="list-style-type: none"> • Yağ düşük SYA içermeli • Yağ içindeki su ve SYA'ne yüksek hassasiyet • Yan reaksiyon olarak sabunlaşma reaksiyonu oluşabilir • Yüksek miktarlarda atık su oluşumu söz konusudur
Homojen asit katalizörler	H ₂ SO ₄ , HCL, HF, H ₃ PO ₄	<ul style="list-style-type: none"> • Yağ içindeki su ve SYA'e hassas değil • Esterifikasyon ve transesterifikasyon reaksiyonu eş zamanlı katalizlenir • Yağ kalitesi düşük olduğunda tercih edilir 	<ul style="list-style-type: none"> • Reaksiyon hızı oldukça yavaştır, dolayısıyla reaksiyon süresi uzundur • Reaktörde ve borularda korozyona sebep olur • Yüksek reaksiyon sıcaklığı ve alkol/yağ oranında gerçekleşir • Katalizör geri dönüşümü zordur, nötralizasyondan dolayı atık oluşumu söz konusudur.
Heterojen bazik katalizörler	CaO, MgO, SrO	<ul style="list-style-type: none"> • Korozyif değil • Çevre dostu, tekrar kullanılabilir, uzun katalizör ömrü • Asidik katalizörlere göre reaksiyon hızı yüksek • Yüksek seçicilik • Ürünlerden kolaylıkla ayrılabilir 	<ul style="list-style-type: none"> • Homojen katalizörlere kıyasla reaksiyon hızı yavaş • Yağ düşük SYA içermeli • Yağ içindeki su ve SYA'ne yüksek hassasiyet • Katalizör aktif yüzeylerin ürüne geçmesi • Kütle transferinde sınırlama • Katalizör hazırlama süreci karmaşık ve pahalı olabilir

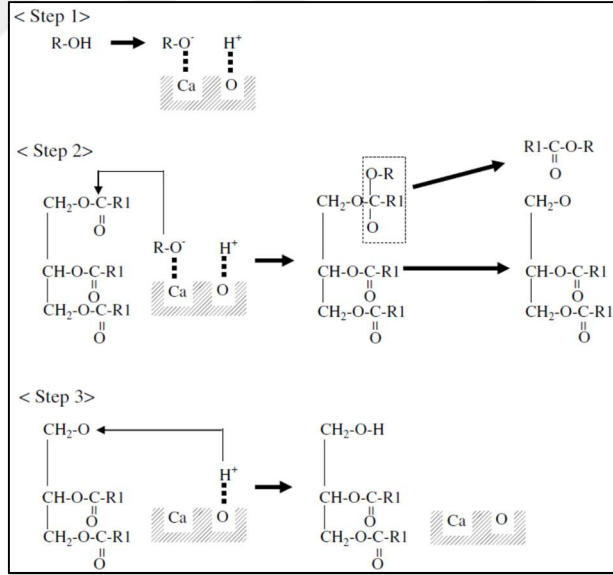
Tablo 3.1. (Devam) Transesterifikasyon reaksiyonu için farklı türde katalizörlerin avantajları ve dezavantajları (Abdullah ve diğ., 2017)

Katalizör türü	Örnek	Avantajları	Dezavantajları
Heterojen asit katalizörler	ZrO, TiO, ZnO, iyon değiştirici reçinesi, sülfatlanmış mezoyapılı silika	<ul style="list-style-type: none"> Yağ içindeki su ve SYA'e hassas değil Esterifikasyon ve transesterifikasyon reaksiyonu eş zamanlı katalizlenir Tekrar kullanılabilir Çevre dostu Ürünlerden kolaylıkla ayrılabilir 	<ul style="list-style-type: none"> Katalizör hazırlama süreci karmaşık ve pahalı olabilir Katalizör aktif yüzeylerin ürünlere geçmesi biyodizelin kirlenmesine neden olabilir Yüksek reaksiyon sıcaklığı, alkol/yağ oranında gerçekleşir ve reaksiyon hızı yavaştır Kütle transferinde sınırlama
Enzimatik katalizörler	Lipaz enzimler	<ul style="list-style-type: none"> Yağ içindeki su ve SYA'e hassas değil Yağ kalitesi düşük olduğunda tercih edilir Reaksiyon homojen bazik katalizörlere kıyasla daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşir Ürünlerin ayrılması kolay Çevre dostu 	<ul style="list-style-type: none"> Reaksiyon hızı asit katalizörlerden daha yavaştır Yüksek maliyete sahiptir Alkole karşı yüksek hassasiyeti vardır

3.4.1. CaO katalizörleri

Katı katalizörler arasında, saf, yüklenmiş, karışık veya desteklenmiş olarak kullanılabilen CaO formundaki kalsiyum bileşikleri, yağlı tohum stoklarının transesterleştirme reaksiyonunda literatürde çok sık kullanılan katalizörlerdir (Hebbar ve diğ., 2018). CaO katalizörü, yüksek aktivite, kolay bulunabilirliği ve düşük maliyeti nedeniyle biyodizel üretimi için en çok çalışılan sistemlerden biridir. CaO'nun katalizör olarak uygulanmasına ilişkin çok sayıda araştırma rapor edilmiştir. 1984 yılında Peterson yüksek lisans çalışmasında CaO bazlı katalizörlerin transesterifikasyon reaksiyonunda yüksek aktivitesini kanıtlaması ile bundan sonraki çalışmalarda CaO katalizörleri umut vaat eden katalizör olarak araştırılmaya başlanmıştır (Peterson, 1984).

lizuka ve arkadaşlarının (1971) bildirdiği bir araştırma makalesine göre, CaO'nun katı bazik katalizleri yüzey oksijen anyonundan kaynaklanır. CaO, iyonik kristalden oluşan alkali toprak metal oksitlerinden biridir ve metal katyonun Lewis asiditesi, küçük elektronegatifliği nedeniyle çok zayıftır. Bu nedenle, konjuge oksijen anyonu güçlü bazik özelliği gösterir.



Şekil 3.3. CaO katalizörü üzerinden trigliseritin metanol ile transesterifikasyon mekanizması (Kouzu ve diğ., 2008).

Şekil 3.3'te gösterildiği gibi transesterifikasyon reaksiyonu, katalizör yüzeyine bağlı trigliserit molekülünün karbonil karbonuna bağlı metoksit iyonunun saldırısı ile tetrahedral ara madde oluşturarak başlar. İkinci aşamada, dengesiz tetrahedral ara

madde yeniden düzenlenir ve digliserit anyon ve yağ asidi metil estere ayrılır. Digliserit anyonu daha sonra digliserit oluşturmak için katalizör yüzeyinden bir proton ile stabilize edilir ve aynı zamanda katalizör yüzeyindeki aktif bölge yeniden üretilir. Daha sonra, metoksit anyonu, digliseritte başka bir karbonil karbon atomuna saldırır ve başka bir metil ester ve monogliserit molü oluşturur. Bu üç adım, trigliseritin her üç karbonil merkezinin de bir mol gliserol ve üç mol metil ester verecek şekilde metoksit iyonları tarafından saldırıya uğramasına kadar tekrarlanır (Kesic ve diğ., 2016). Kouzu ve arkadaşları (2012) ayrıca kayda değer miktarda gliserol miktarı üretildikten sonra katalitik olarak aktif faz olarak hareket eden başka bir kalsiyum bileşiğinin üretildiğini gösteren bazı ilginç veriler buldu. CaO, transesterifikasyon mekanizmasında gliserol ile reaksiyona girdi ve elde edilen Ca türleri kalsiyum gliseroksit olarak tanımlandı. Fakat kalsiyum gliseroksitin CaO'ten daha düşük katalitik aktiviteye sahip olduğu görüldü.

Toprak alkali oksitler, katı katalizör olarak transesterifikasyon reaksiyonunda büyük potansiyele sahiptirler. Toprak alkali oksitlerdeki bazik alanlar M^{+2} ve O^{2-} iyon çiftlerinin varlığı ile üretilir. II grup oksit ve hidroksitlerin bazik kuvvetlerinin sırası ile $Mg < Ca < Sr < Ba$ olarak arttığı bilinmektedir (D'Cruz ve diğ., 2007). Lakin BaO ve SrO katalizörleri yüksek aktiviteye sahip olmalarına karşın; reaksiyon ortamında çok fazla çözünmelerinden dolayı dezavantaja sahiptirler. (Mootabadi ve diğ., 2010). Gryglewicz (1999), Metal alkoksitlerin, metanolde iyi çözünmelerinde veya heterojen katalizörlerin yüzeyinde aktif merkezler oluşturabildiklerinde homojen katalizörler olabileceklerini söylemektedir. Dolayısıyla BaO ve SrO katalizörleri ile ilerleyen kataliz işlemi reaksiyon ortamında çok fazla çözüldüğünden heterojen olarak düşünölmeyebilir. Ayrıca, kovalent bağın önemli bir özelliği olduğu MgO, metanol içinde nispeten iyi bir çözünlüğe sahip olsa da; düşük bazik özelliği nedeniyle metanol ile magnezyum metoksit oluşturacak bir reaksiyona girmediğinden transesterifikasyon reaksiyonunda aktif bir katalizör değildir (Gryglewicz, 1999).

Lewis teorisine göre toprak alkali metallerin oksit formlarının hidroksit formlarına göre daha bazik olduğunu vurgulamıştır. Metoksit formları ise oksit ve hidroksit formlarından daha da baziktir. Bu sebeple, kalsiyum bileşikleri, baryum ve magnezyum bileşiklerine benzer olarak bazik kuvvetleri $Ca(OH)_2 < CaO < Ca(CH_3O)_2$ olarak değişmektedir (Gryglewicz, 1999). Şekil 3.3'de görüldüğü gibi CaO katalizörleri üzerinden ilerleyen transesterifikasyonda, asıl katalizör ara adımlarda oluşan kalsiyum metoksit anyonudur. Yüksek bazikliği, metanol içinde düşük çözünlüğü ve aktif yüzeylerin çok iyi geliştiği bir süspansiyon oluşturması kataliz

işleminin heterojen olarak ilerlemesini sağlamaktadır. Böylece transesterifikasyon reaksiyonunda yüksek dönüşüm elde edilmektedir.

Transesterifikasyon reaksiyonunda kullanım şekillerine göre CaO bazlı katalizörler dört gruba ayrılabilir: (a)saf, (b) katkılı, (c) destekli ve (d) karışık CaO katalizörler. Saf CaO katalizörünün katalitik aktivitesi, sadece yüzey alanını genişletmekle değil (katalizör partikül büyüklüğünü azaltmak suretiyle), aynı zamanda, CaO partiküllerinin alkalin bileşikleri ile desteklenerek bazik alanların sayısının artırılmasıyla da elde edilebilir. Burada elde edilen katalizör, katkılı CaO olarak tanımlanır. Katalitik aktivite, CaO'nun alümina, silika, MgO ve diğerleri gibi çeşitli taşıyıcılara dahil edilmesiyle de artırılır. Bu katalizörler desteklenen CaO olarak tanımlanmaktadır. Karışık CaO ise, CaO katalizörünün katalitik kabiliyeti, çinko, lantan ve seryum oksitler gibi metal oksitler ile karıştırılarak artırılır (Marinkovic ve diğ., 2016). Bu sınıflandırmaya ek olarak son zamanlarda kataliz alanı, katalizörlerin yüksek üretim maliyeti ve metal kayıpları nedeniyle, katalitik işlemlerin tam olarak sürdürülebilirliğini arttırmak için yenilenebilir kaynaklardan üretilen heterojen katalizörlerden faydalanma ve geliştirme konusunda büyük bir dikkat çekmektedir. Katalizör, atık kaynaktan saf olarak elde edildiğinden, saf CaO sınıflandırmasının içine de girebilir. Bu katalizörlerin tepkime sırasındaki yüksek aktiviteleri ve seçiciliklerinin yanı sıra, yenilenebilir kaynaklardan ucuz bir şekilde sentezlenebilir olmaları, biyodizel üretiminin maliyetini daha da azaltır (Shan ve diğ., 2018). Düşük maliyetli yenilenebilir kaynak olarak kalsiyum bakımından zengin atık maddeler dünyada yaygın olarak bulunmaktadır. Biyodizel üretiminde bu tür kaynaklardan katalizörlerin elde edilmesi önemli bir potansiyele sahiptir: (1) Ca-bazlı katalizörler transesterifikasyon reaksiyonunda iyi derecede katalitik aktiviteye sahiptirler; (2) atıklardan katalizörlerin elde edilmesi, atıkların çevresel etki ve elden çıkarma problemini kısmen önleyebilir; (3) katalizörler düşük maliyetli olarak hazırlanabilir, bu da biyodizelin yüksek sentez maliyetini azaltabilir ve rekabet gücünü artırabilir; (4) bu katalizörlerin kullanılması, geri dönüştürülmüş atıklar için daha yüksek değerli uygulamalar üretecektir. Son zamanlarda biyodizel üretimi için Ca bakımından zengin kaynakların kullanımı, bir çok araştırmaya konu olmuştur (Shan ve diğ. 2016). Tablo 3.2 literatürde CaO ile yapılmış çalışmaları kısaca özetlemektedir.

Tablo 3.2. Transesterifikasyon reaksiyonlarında kullanılan CaO temelli katalizörler

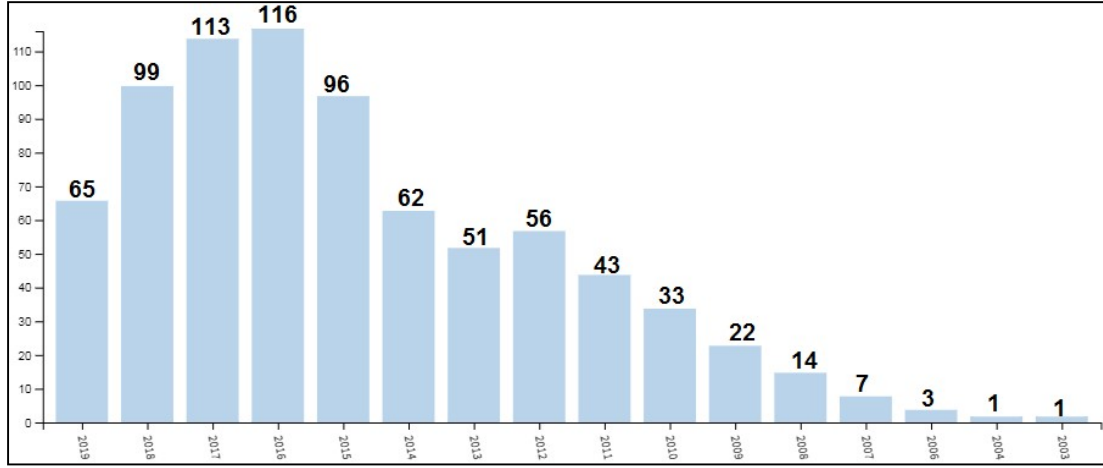
Yağ kaynağı	Katalizör	Alkol/yağ oranı	Katalizör miktarı, %	Reaksiyon sıcaklığı, °C; süre, saat	Verim, %; çözünme, ppm	Kaynak
Süt atığı yağı	Yumurta kabuğu, 800°C 3 saat kalsinasyon	6:1	2,4	65/3	96, 69	Kavitha ve diğ., 2019
Okaliptüs yağ	Yumurta kabuğu, 900°C 4 saat kalsinasyon	6:1	5	55/1,5	68, -	Rahman ve diğ., 2019
Kauçuk tohumu yağı	Yumurta kabuğu, 900°C 4 saat kalsinasyon	12:1	4	65/3	99, -	Bharadwaj ve diğ., 2019
Pamuk yağı	Yumurta kabuğu, 900°C 2 saat kalsinasyon	9:1	3	60/3	97, 6009	Castro ve diğ., 2019
Atık yemeklik yağ	Yumurta kabuğu, 850°C 3 saat kalsinasyon	10:1	1,5	60/50dk	96, -	Gupta ve Rathod, 2018
Soya yağı	Salyangoz kabuğu, 800°C 3 saat kalsinasyon	12:1	5	65/1,5	98,5, 121,7	Roschat ve diğ., 2016a
Palm yağı	Deniz salyangozu, 800°C 3 saat kalsinasyon	12:1	5	-	86,5	Lee ve diğ., 2015
Soya yağı	Ticari CaO, 600°C 2 saat	4:1	1,5	75/2	76	Verziu ve diğ., 2011
Polikarbonat transesterifikasyon	CeO-CaO-ZrO,	8:1	5	100/2	100	Liu ve diğ., 2019
Atık yemeklik yağ	CaO/MCM-41	9:1	5	60/6	96,8	Dehghani ve diğ., 2019

Tablo 3.2. (Devam) Transesterifikasyon reaksiyonlarında kullanılan CaO temelli katalizörler

Yağ kaynağı	Katalizör	Alkol/yağ oranı	Katalizör miktarı, %	Reaksiyon sıcaklığı, °C; süre, saat	Verim, %; çözünme, ppm	Kaynak
Ayçiçek yağı	CaO.SiO ₂	10:1	2	60/5	96,5	Zdujic ve diğ., 2019
Calophyllum inophyllum yağı	Zn katkılı CaO	9:1	6	55/80dk	89	Naveenkumar ve Baskar, 2019
Kanola yağı	LiNO ₃ /CaO, NaNO ₃ /CaO, KNO ₃ /CaO:	6:1	5	60/3	100, 200-600	Macleod ve diğ., 2008
Atık yemeklik yağ	Zn katkılı CaO	20:1	5	65/4	96,7	Borah ve diğ., 2019
Atık yemeklik yağ	CaO/MgO	15:1	6	90/2	96,4	Rabie ve diğ., 2019
Soya yağı	CaO-SnO ₂	4:1	8	65/6	89, 29	Xie ve Zhao, 2013
Çin mum yağı	KF/CaO	12:1	4	65/2,5	96,8, 31,6 mg/l	Wen ve diğ., 2010
Atık kızartma yağı	Karınca yuvası-yumurta kabuğu-Ni-Co karışık metal oksitler	12:1	3	70/2	90	Yusuff ve diğ., 2019
Hindistan cevizi atıkları	CaO/PVA	12:1	2,29	61/3	95	Talha ve Sulaiman, 2018
Kanola yağı	Manyetik CaO/α-Fe	12:1	5	60/2	95, 1104	Lin ve diğ., 2012
Neem yağı	Atık yengeç kabuğundan elde edilen CaO emdirildiği Na-ZSM-5 katalizörü	12:1	%15	75/6	95	Shankar ve Jambulingam, 2017
Atık yemeklik yağ	W0.6-Mo0.4/CaO	15:1	2	70/2	96,2, %2,9	Manir ve diğ., 2017
Palm yağı	CaO-CeO ₂	20:1	5	85/3	95, 159	Thitsartarn ve Kawi, 2011

Tablo 3.2'den görüldüğü gibi, CaO temelli katalizörler transesterifikasyon reaksiyonunda oldukça aktif olmalarına karşın, reaksiyon ortamında çözünmeleri söz konusudur. Bu katalizörlerin katı katalizör olarak kullanıldığı düşünüldüğünde, katalizör aktif yüzeylerinin reaksiyon ortamına homojen olarak geçmesi araştırılması gereken önemli bir konudur. Granados ve arkadaşları (2009) yaptıkları çalışmada, CaO'in transesterifikasyon reaksiyonunda hem heterojen hem de homojen olarak katkısı olduğunu vurgulamıştır. Reaksiyonun bir kısmı katalizör yüzeyinde bazik bölgelerde meydana gelirken; kalan kısmı metanol veya gliserin içinde homojen olarak çözülmüş aktif türlerden kaynaklanmaktadır. Yapılan çalışma, CaO'in metanol içinde çözünürlüğünün az olduğunu; biyodizel-gliserin-metanol ve gliserin-metanol karışımında daha fazla olduğunu göstermiştir. Yoosuk ve arkadaşlarının (2010) yaptığı çalışmada ise, saf CaO biyodizel içinde 0,456 mg/ml olarak çözünürken; gliserin-metanol karışımında 0,975 mg/ml miktarında çözülmüştür. Verziu ve arkadaşları (2011) ise ticari CaO katalizörleri ile yaptıkları çalışmada, ikinci ve üçüncü kullanımdan sonra sırası ile 325 ppm ve 825 ppm Ca^{+2} 'nin transesterifikasyon boyunca çözüldüğünü vurgulamışlardır. Yapılan çalışmalardan da görüldüğü üzere, heterojen CaO katalizörlerinin reaksiyon ortamında çözünmesi, ticari biyodizel üretiminde katı katalizör olarak kullanımlarında büyük bir dezavantajdır.

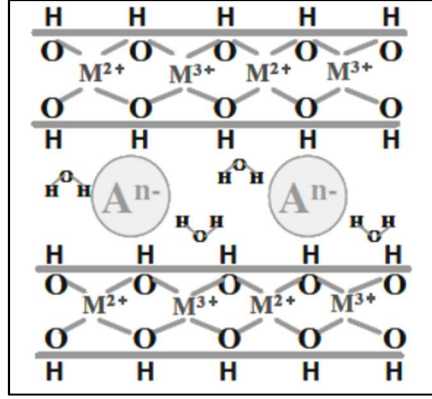
Geçmişten günümüze, CaO katalizörleri ile biyodizel üretimi üzerine yüzlerce çalışma yapıldığı görülmektedir. Web of Science veri tabanında CaO ve biyodizel üzerine yapılmış çalışmalar istatistiksel olarak incelendiğinde; 698'i makale, 78'i konferans çalışmaları ve 6 tane diğer yayınlar olmak üzere toplam 782 adet çalışma yapıldığı görülmüştür. Yapılan 698 adet makalenin 17'si derleme ve 3'ü veri incelemesi olarak yapılmıştır (URL-23). 2003 yılından 2019 yılına kadar yapılmış çalışmaların yıllara göre dağılımı Şekil 3.4'de verilmiştir. Literatürde CaO ile yapılan çok fazla çalışma olmasına rağmen, aralarında Kesic ve arkadaşları (2016), Kouzu ve arkadaşları (2012), Marinković ve arkadaşları (2016) ve Boey ve arkadaşları (2011) tarafından hazırlanmış dört derleme (incelemesi) makalesi spesifik olarak biyodizel üretiminde CaO katalizörünün etkinliğinin incelendiği çalışmaları derlemiştir. Bu makalelerde literatürde yapılan çalışmalara geniş ölçüde yer verilmiştir.



Şekil 3.4. Web of Science veri tabanında biyodizel üretiminde CaO katalizörü ile yapılan çalışmaların yıllara göre dağılımı (2019 yılı Temmuz ayına kadar yapılan çalışmaları göstermektedir) (URL-23)

3.4.2. Hidrotalsit katalizörler

Tabakalı çift hidroksit olarak da bilinen hidrotalsit benzeri bileşikler, bir grup anyonik kildir ve genel formülü $[M^{2+}_{(1-x)}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot yH_2O$ olup, burada M^{2+} ve M^{3+} brusit benzeri hidroksit tabakalarında oktahedral konumda bulunan iki değerli ve üç değerlikli katyonları temsil eder. A^n , ara tabakadaki n negatif yüklerle değiştirilebilen bir anyondur ve y, su molekülleri sayısıdır (Theiss ve diğ., 2016; Liao ve diğ., 2017; Hosni ve Srasna, 2009). Formülündeki X değeri iki değerlikli ve üç değerlikli katyonların bir fraksiyonudur ve yapıdaki M^{3+} katyonlarının toplam katyonlara oranını temsil eder. Literatürde bu değer 0,1 ile 0,5 arasında olması gerektiği vurgulanmaktadır; bu değerlerin dışında çalışıldığında hidrotalsit benzeri yapıların aksine hidroksit formları oluşmaktadır (Navajas ve diğ., 2018; Cantrell ve diğ., 2005). Bu yapının son zamanlarda dikkate değer olmasının nedenlerinden biri, yapının istenildiği şekilde değiştirilebilmesidir. Katyon katmanları arasındaki çapraz bağlamanın olmaması, iki değerli katyonların benzer iyonik çaplı üç değerlikli katyonlarla değiştirilebilmesine izin verir ve bu hidrotalsit yapısında önemli bir özelliktir. Böylece, tabakalar arası boşluklar genişletilebilir veya daraltılabilir, böylece tabakalar arası anyonlar rahat hareket edebilir (Theiss ve diğ., 2016). Şekil 3.5 hidrotalsit yapısının genel görünümü hakkında bilgi vermektedir.



Şekil 3.5. hidrotalsit benzeri yapıları şematik görüntüsü (Zhang ve diğ., 2008)

Bu inorganik malzemeler ayarlanabilir özellikleri nedeniyle, adsorpsiyon, karbonillerin alkilasyonu, dehidrojenasyon, transesterifikasyon ve diğer kimyasal prosesler gibi endüstriyel organik reaksiyonlarda geniş bir uygulama alanına sahiptirler (Dixit ve diğ., 2013). Bu proseslerde hidrotalsit benzeri yapılar doğrudan veya termal işleminden sonra (kalsinasyon) kullanılmıştır. Kalsinasyon işleminden sonra hidrotalsit benzeri yapıların en çekici özellikleri şunlardır: 1) Yüksek yüzey alanı, 2) kuvvetli bazik özellikler, 3) elde edilen homojen karışık metal oksit formları ve 4) ılımlı koşullarda anyon içeren suya maruz kaldıktan sonra hafıza etkileri ile tekrar eski hallerine dönebilmeleri (Cavani ve diğ., 1991).

Hidrotalsit benzeri yapılar, kimyasal bileşimindeki çok yönlülükleri nedeniyle transesterifikasyon reaksiyonunda katalitik malzemeler olarak oldukça tercih edilirler. Bu yapılara uygulanan kontrollü kalsinasyon işlemi, transesterifikasyon reaksiyonu için istenen bazik metal oksit formlarının elde edilmesini sağlar (Bing ve diğ., 2018; Dhawan ve diğ., 2018). Biyodizel üretiminde (transesterifikasyon veya esterifikasyon reaksiyonları ile), uygun sıcaklıkta termal ayrışmaya maruz kalan ve böylece yüksek biyodizel verimine ulaşan hidrotalsit katalizörleri ile ilgili birçok çalışma vardır (Coelho ve diğ., 2017; Hajek ve diğ., 2015; Costarrosa ve diğ., 2018; Anuar ve Abdullah, 2016; Wang ve diğ., 2015; Helwani ve diğ., 2013). İstenen aktif metal oksidin kalsinasyondan sonra oluşması ve yapıya başka metal katyonların dahil edilmesiyle yapının zenginleştirilmesi, transesterifikasyon reaksiyonu için hidrotalsit katalizörlerini eşsiz bir katalizör haline getirmiştir.

Gomes ve arkadaşları (2011), soya fasulyesi yağının metanol ile transesterifikasyonunu MgAl hidrotalsit katalizörleri üzerinden incelemişlerdir. Kalsinasyon sıcaklığının MgAl hidrotalsit benzeri katalizörlerin yapısı üzerindeki

etkilerini araştırmışlar ve ana bileşen olan MgO formunu 507°C ve 700°C kalsinasyon sıcaklığında elde etmişlerdir. Ayrıca, bu sıcaklıklarda oluşan katalizörler yüksek biyodizel verimine sahip olduğu görölmüştür. Bunun temel nedeni, kalsinasyon sıcaklığının, yüksek bazik mukavemetli MgO fazının oluşumu için uygun olmasıdır. Gao ve arkadaşları (2010b) palm yağından biyodizel üretimini CaAl hidrotalsit katalizörüne KF yükleyerek incelemişlerdir. Yapılan çalışmada, kalsine edilmemiş hidrotalsit benzeri katalizörün biyodizel üretiminde neredeyse hiç dönüşüm göstermediği görölmüştür. Bununla birlikte, KF yüklenmeden kalsinasyona tabi tutulmuş ve aktivitesi tekrar transesterifikasyonda test edilmiştir. Fakat % 8 gibi çok düşük bir verim elde edilmiştir. Gao ve arkadaşları (2010b) bunun nedenini CaO'nun havadaki su ve CO₂ ile etkileşimi sonucu CaCO₃'e dönüşmesi ve bu sebeple aktivitesinin azalması olarak yorumlamışlardır. Bazikliği yüksek olan KF yüklendiğinde ise, metanol / yağ molar oranı 12: 1, katalizör miktarı ağırlıkça % 5, 5 saat reaksiyon süresi ve 110 ° C reaksiyon koşulları altında biyodizelin verimi çarpıcı bir şekilde % 97'ye kadar yükselmiştir. Hidrotalsit benzeri katalizörlerin yapısına farklı katyonlar ekleyerek biyodizel aktivitesinin arttığı bir diğer örnek Nowicki ve arkadaşları (2016) tarafından çalışılmıştır. Birlikte öktürme yöntemiyle ZrMgAl hidrotalsitleri sentezlenmiş ve yağın % 99 dönüşümü 120°C'de 6 saat reaksiyon süresinde, 5 atm basınç altında ve yüksek alkol/yağ molar oranlarında elde edilmiştir. Hidrotalsit benzeri katalizörün yapısına yüklenen Zr'nin, katalizörün bazik özelliklerini güçlendirdiği görölmüştür. Benzer bir alışma Wang ve Jehng (2011) tarafından da yapılmıştır. Mg⁺² iyonlarını Ni⁺² ile yer değiştirerek hidrotalsit benzeri katalizörlerini sentezlemişler ve MgAlNi hidrotalsit katalizörlerinin belirli molar oranlarını elde etmişlerdir. Biyodizelin verimi, en yüksek bazikliği göstermesi nedeniyle MgAlNi₁₆ katalizörü ile % 87 olarak elde edilmiştir.

Tablo 3.3' de hidrotalsit benzeri katalizörler ile yapılmış çalışmalar özetlenmiştir. Hidrotalsit benzeri katalizörler (veya çift katmanlı hidroksit yapıları) transesterifikasyon reaksiyonunda son on yılda dikkatleri üzerine çekmiştir. Bunun en önemli nedenleri ılımlı reaksiyon koşulları altında yüksek verim elde etmeleridir.

Tablo 3.3. Hidrotalsit benzeri katalizörler ile yapılmış çalışmalar

Yağ kaynağı	Katalizör	Biyodizel üretim teknolojisi	üretim katalitik	Katalizör miktarı, %	Alkol	Alkol/yağ molar oranı	Sıcaklık (°C)/ zaman (saat)	Dönüşüm, %	Kaynak
Soya yağı	KI yüklenmiş MgAl	Geleneksel yöntem	katalitik	5	Metanol	20	70/8	>90	Tantirungrotechai ve diğ., 2010
Palm yağı	KF/CaAl	Geleneksel yöntem	katalitik	5	Metanol	12:1	65/5	98	Gao ve diğ., 2010
Soya yağı	MgAl	Geleneksel yöntem	katalitik	5	Metanol	12	65/6	97,1	Gomes ve diğ., 2011
Soya yağı	MgAl	Geleneksel yöntem, Parr reaktör, 5,5 kPa basınç	katalitik	3	Metanol	14:1	80/8	95	Prado ve diğ., 2014
Soya yağı	K ₂ CO ₃ yüklenmiş CaAl	Geleneksel yöntem	katalitik	2	Metanol	13:1	65/2	87,4	Sun ve diğ., 2014
Metil asetat	Ca(NO ₃) emdirilmiş MgAl	Geleneksel yöntem	katalitik	4	Etanol	6:1	50/4	85	Castro ve diğ., 2014
Kanola yağı	Nitratin katkılı MgAl	Geleneksel yöntem	katalitik	5	Metanol	12:1	75/6	91	Reyes ve diğ., 2014
Soya yağı	K yüklenmiş MgAl	Geleneksel yöntem	katalitik	6	Metanol	10:1	70/24	>90	Meloni ve diğ., 2015
Soya yağı	KF yüklenmiş CaMgAl seramik katalizör	Sabit yataklı membran reaktör		5	Metanol	12:1	65/3	93	Xu ve diğ., 2015
Soya yağı	CaFeAl	Geleneksel yöntem	katalitik	6	Metanol	12:1	60/1	>80	Lu ve diğ., 2015

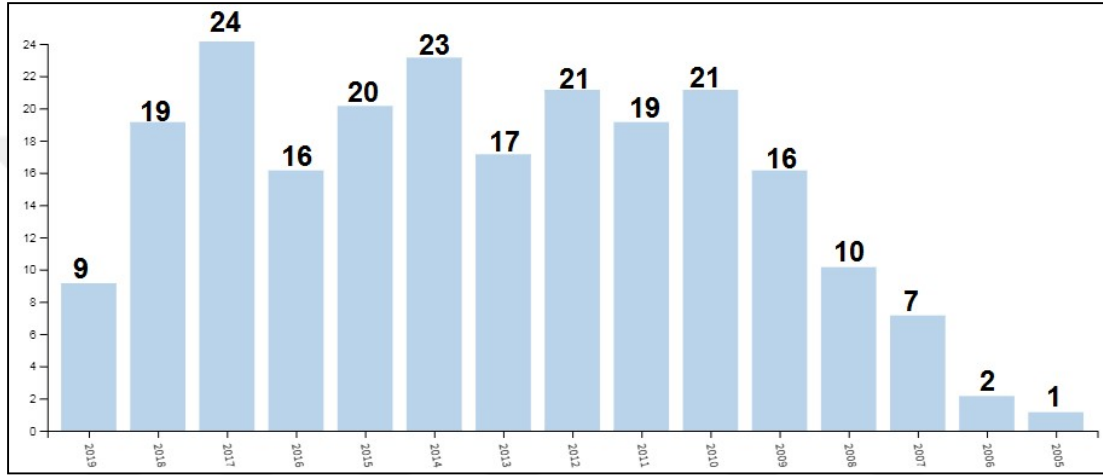
Tablo 3.3. (Devam) Hidrotalsit benzeri katalizörler ile yapılmış çalışmalar

Yağ kaynağı	Katalizör	Biyodizel üretim teknolojisi	Katalizör miktarı, %	Alkol	Alkol/yağ molar oranı	Sıcaklık (°C)/ zaman (saat)	Dönüşüm, %	Kaynak
Jatrofa yağı	KF yüklenmiş MgCaAl	Geleneksel katalitik yöntem	3,6	Metanol	6:1	60/4	90	Guzman-Vargas ve diğ., 2015
Hint yağı	CaAl hidrokalümin at	Geleneksel katalitik yöntem	4	Metanol	11,5/1	60/15 dk	22	Sánchez ve diğ., 2015
Mikroalg yağı	MgFe	Geleneksel katalitik yöntem	2	Metanol	6:1	60/1,5	85	Xu ve diğ., 2015
Jatrofa yağı	Ca(OH) yüklenmiş MgAl	Geleneksel katalitik yöntem, Parr reaktör, 5,5 kPa basınç	5	Metanol	30:1	160/4	93,4	Wang ve diğ., 2015
Kanola yağı	MgAl	Geleneksel katalitik yöntem	4	Metanol	24:1	117/8	78	Hajek ve diğ., 2015
Jatrofa yağı	MgAl	Geleneksel katalitik yöntem	3	Metanol	9:1	65/6	91,2	Helwani ve diğ., 2016
Atık yağ	MgAl	Geleneksel katalitik yöntem (reaksiyona küçük miktarda NaOH ilave ediliyor)	1,5	Metanol/ etanol (2:1)	6:1	80/2,5	95,2	Ma ve diğ., 2016
Hardal yağı	Zeolit üzerine MgAl	Geleneksel katalitik yöntem	7	Metanol	12:1	65/6	93,4	Volli ve Purkait, 2016
Kanola	Zr yüklü MgAl	Geleneksel katalitik yöntem	8	Metanol	12:1	100/6	95	Nowicki ve diğ., 2016
Atık yağ	MgAl	Ultra ses destekli reaksiyon	8	Metanol	15:1	57/1	76,5	Anuar ve Abdullah, 2016
Atık yağ	MgAl	Geleneksel katalitik yöntem	8,5	Metanol	8:1	65/3	86	Costarrosa ve diğ., 2018

Tablo 3.3. (Devam) Hidrotalsit benzeri katalizörler ile yapılmış çalışmalar

Yağ kaynağı	Katalizör	Biyodizel üretim teknolojisi	Katalizör miktarı, %	Alkol	Alkol/yağ molar oranı	Sıcaklık (°C)/ zaman (saat)	Dönüşüm, %	Kaynak
Soya yağı	Hidrotalsit-hidroksiapatit katalizör	Geleneksel katalitik yöntem	5	Metanol	12:1	240/4	80	Brasil ve diğ., 2017
Soya yağı	Mısır nişastası ile hazırlanmış MgZnFeAl	Geleneksel katalitik yöntem	20	Etanol	20:1	120/12	85	Coelho ve diğ., 2017
Soya yağı	ZnAl-Zr	-	3	Metanol	30:1	200/2	82	Munguia ve diğ., 2017
Ayçiçek yağı	MgAl	Geleneksel katalitik yöntem	6	Metanol	48:1	60/24	96	Navajas ve diğ., 2018
Jatrofa yağı	KF destekli MgAl	Mikradalga destekli reaksiyon, 900 watt	10	Metanol	8:1	30 dk	96,7	Fatimah ve diğ., 2018
Ayçiçeği yağı	MgAl	Geleneksel katalitik yöntem	4	Metanol	24:1	65/30dk	98,6	Reyna-Villanueva ve diğ., 2019
Soya yağı	Lantanit iyonlar ile desteklenmiş (La, Ce, Lu) MgAl	Geleneksel katalitik yöntem	20	Etanol	20:1	120/14	84	Rossi ve diğ., 2019
Soya yağı	MgAl	Geleneksel katalitik yöntem	5	Metanol	12:1	110/6	95,6	Coral ve diğ., 2019
Atık yemeklik yağ	CoFe hidrotalsit benzeri katalizör	Geleneksel katalitik yöntem	3	Metanol	12:1	65/30dk	96	Gutiérrez-Ortega ve diğ., 2019

Web Of Science veri tabanında 2005 yılından 2019 yılına kadar toplam 225 çalışmanın hidrotalsit katalizörleri ile biyodizel üretimi üzerine olduğu görülmektedir. Araştırmaların yıllara göre dağılımı incelendiğinde 2009 yılından sonra biyodizel üretiminde hidrotalsit katalizörler üzerine yapılan çalışmalar artmıştır. Bu çalışmaların büyük bir kısmı geleneksel katalitik yöntemlere dayanmaktadır. Yapılan çalışmaların tümü hidrotalsit ve hidrotalsit benzeri katalizörlerin kalsinasyondan sonra metal oksit formlarının oluşmasından dolayı çok daha aktif olduğu konusunda hemfikirdir.



Şekil 3.6. Web of science veri tabanında yıllara göre hidrotalsit üzerinden biyodizel üretimi ile ilgili çalışmaların sayısı(2019 yılı Temmuz ayına kadar yapılan çalışmaları göstermektedir) (URL-23)

Hidrotalsit benzeri katalizörlerin aktiviteleri yapıya eklenen farklı katyonlar ile iyileştirilebilmektedir. Yapıya eklenen bu katyonlar katalizörün bazik özelliğini değiştirebildiği gibi, yapının daha kararlı olmasına da olanak sağlar. Ayrıca reaksiyon ortamında çözünürlüklerinin düşük olması ve laboratuvar ortamlarında kolay hazırlanabilmeleri transesterifikasyon reaksiyonunda tercih edilmelerini sağlamaktadır. CaO katalizörlerinin ise yüksek bazik özellikleri ve transesterifikasyon reaksiyonundaki yüksek aktiviteleri nedeniyle literatürde oldukça geniş araştırılan metal oksit katalizörleridir. Fakat, reaksiyon ortamındaki çözünürlüklerinin nispeten yüksek olması araştırmaları, farklı hazırlama yöntemlerine ve farklı destek veya katkı malzemeleri ile iyileştirilmesine doğru yönlendirmiştir. Literatür incelendiğinde Ca^{+2} 'nin bazik özelliğinden yararlanılarak hazırlanmış hidrotalsit katalizörler üzerine çok az çalışma yapıldığı görülmektedir. Bunun temel nedeni Ca^{+2} 'nin iyon çapının büyük olmasından dolayı hidrotalsit yapısına giremediğinin düşünülmesidir. Bu sebeple çalışmalar Ca^{+2} 'nin MgAl hidrotalsit üzerine oksit formunun emdirildiği katalizörler üzerine yoğunlaşmıştır.

Tez kapsamında, CaO katalizörünün bazik kuvveti ile hidrotalsit katalizörünün kararlılığı temel alınarak hidrotalsit benzeri katalizörler ile transesterifikasyona uygun katalizörlerin tasarlanması hedeflenmiştir. Böylece, Ca^{+2} 'nin hidrotalsit yapısına hangi oranlarda girebileceği araştırılmış ve elde edilen CaMgAl hidrotalsit benzeri katalizörün transesterifikasyonda etkinliği incelenmiştir.



4. MATERYAL VE METOT

Bu bölüm kapsamında öncelikle katalizör üretim sürecinde kullanılan malzemelerden, metotlardan ve karakterizasyon testlerinden bahsedilmiştir. Ayrıca, biyodizel üretim sürecinde kullanılan atık yağların karakterizasyonunda, laboratuvar ölçekli biyodizel üretim sürecinde ve bu süreci etkileyen parametrelerin incelenmesinde kullanılan materyaller ve metotlar ile elde edilen biyodizelin ürün analiz sürecinde kullanılan materyaller ve metotlar da anlatılmıştır.

4.1. Kullanılan Kimyasallar ve Gazlar

Tez kapsamında kullanılan kimyasalların ve gazların tümü yüksek saflıktadır. Kullanılan kimyasalların ve gazların özellikleri ve uygulama alanları Tablo 4.1 - 4.3'te verilmiştir.

Tablo 4.1. Katalizör hazırlama sürecinde kullanılan kimyasallar

Kimyasal	Formülü	Markası	Saflığı	Uygulaması
Aluminyum nitrat nona hidrat	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Sigma Aldrich	>%95	Katalizör metal tuzu
Kalsiyum nitrat tetra hidrat	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	Merck	>%99	Katalizör metal tuzu
Magnezyum nitrat heksa hidrat	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Sigma Aldrich	>%97	Katalizör metal tuzu
Sodyum hidroksit	NaOH	Merck	>%98	pH düzenleyici ve çöktürücü ajan
Sodyum karbonat	Na_2CO_3	Merck	>%99,9	pH düzenleyici ve çöktürücü ajan

Tablo 4.2. Katalizör karakterizasyon, reaksiyon ve ürün analizi sürecinde kullanılan kimyasallar

Kimyasal	Formülü	Markası	Safılığı	Uygulaması
Sıvı azot		Habaş		Yüzey alanı, gözenek boyutu analizi
Bromtimol mavi	C ₂₇ H ₂₈ Br ₂ O ₅ S	Merck	>%99	Hammett indikatör
Fenolfitalein	C ₂₀ H ₁₄ O ₄	Merck	>%99	Hammett indikatör
2,4-dinitroanilin	C ₆ H ₅ N ₃ O ₄	Merck	>%99	Hammett indikatör
4-nitroanilin	C ₆ H ₆ N ₂ O ₂	Merck	>%99	Hammett indikatör
Benzoik asit	C ₇ H ₆ O ₂	Merck	>%99	Hammett indikatör
Metanol	CH ₃ OH	Merck	%99,5	Biyodizel üretim reaksiyonu
Metilheptadekonat	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	Sigma Aldrich	≥ %99	Gaz kromatografi
Heptan	C ₇ H ₁₆	Riedel-de Haen	≥ %99	Gaz kromatografi

Tablo 4.3. Katalizör karakterizasyonu ve reaksiyon ürün analizi sürecinde kullanılan gazlar

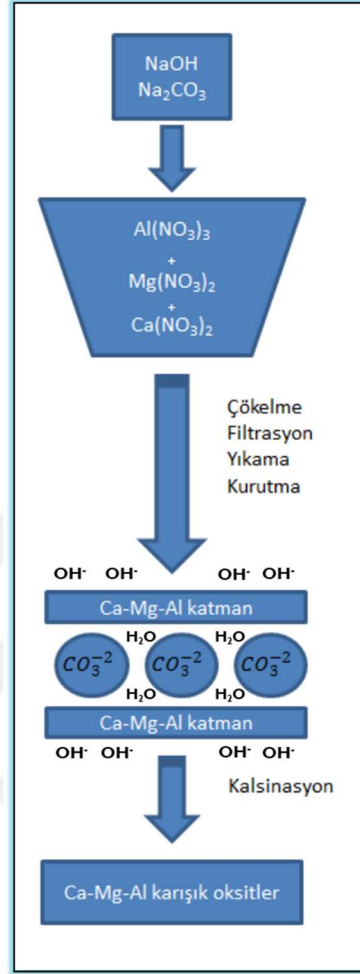
Gazlar	Marka	Safılık	Uygulaması
Azot	Habaş	Yüksek safılık	Yüzey alanı ve gözenek boyutu analizi, TGA analizi
Kuru Hava	Linde	Yüksek safılık	Gaz kromatografi
He	Habaş	Yüksek safılık	Gaz kromatografi
H ₂	Linde	Yüksek safılık	Gaz kromatografi

4.2. Katalizörlerin Hazırlanması

Katalizörler birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanmış olup, kullanılan kimyasalların tümü analitik safılıktadır. Katalizör hazırlama aşamasında kullanılan malzemelerin listesi Tablo 4.1'de verilmiştir.

Doktora çalışmasında MgAl ve CaMgAl hidrotalsit katalizörleri $x=0,33$ ve $0,25$ ($x=Al^{+3} / (Al^{+3}+Mg^{+2}+Ca^{+2})$ molar oranı) değerlerinde ve toplam katyon konsantrasyonu 1 M olacak şekilde hazırlanmıştır. x değeri +3 değerli Al katyonunun toplam katyon konsantrasyonuna oranıdır. Hazırlanan katalizörlerde x değeri sabit tutulup, Ca/Mg molar oranları 0, 0,5, 1 ve 2 olacak şekilde

değiştirilmiştir. Katalizör hazırlama yönteminin şematik görüntüsü Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1. Birlikte çöktürme yöntemi adımları

Katalizör hazırlama sürecinde gerçekleştirilen temel basamaklar aşağıda özetlenmiştir;

- ✓ Katyonların (metal tuzların) molar toplamı 1 olacak şekilde 100 ml sulu nitrat çözeltisi hazırlanır.
- ✓ Çöktürücü çözelti olarak 2 M NaOH ve x değerine bağlı olarak 0,165 M ve 0,125 M konsantrasyonlarında (x/n değeri) Na₂CO₃ karışımı, 100 ml çözelti olacak şekilde hazırlanır.
- ✓ Çöktürücü ajanlar 1 ml/dk hız ile metal nitrat tuzlarının içine peristaltik pompa ile damlatılır.
- ✓ Çöktürücü ajan damlatılırken metal tuzlarını içeren çözelti mekanik karıştırıcıda 700 rpm hızla karıştırılır. Aynı anda çözelti pH değeri pH metre ile

sürekli ölçülür. İşlem süresi çöktürücü çözeltinin bitmesi ile tamamlanır. Başlangıçta 2-3 arasında olan pH değeri çöktürücü çözeltinin bitmesi ile 12-13 değerine kadar çıkmaktadır. pH değeri metal tuzlarındaki Ca miktarı ile değişmektedir.

✓ Elde edilen beyaz süspansiyon 60°C'de 24 saat olgunlaşma işlemine tabi tutulur.

✓ Oluşan çökelti Whatman no1 filtre kağıdı kullanılarak süzülür. Daha sonra çökelti saf su ile yıkanır ve tekrar filtre edilir. Her süzme işleminden sonra atık su pH değeri ölçülür. Elde edilen değerler Tablo 4.4'te verilmiştir.

Tablo 4.4. Filtrasyon işlemine ortaya çıkan atık su ve pH değerleri

Atık su	pH değeri
İlk süzüntü	12,32
Birinci yıkama	12,12
İkinci yıkama	12,03
Üçüncü yıkama	11,97
Dördüncü yıkama	11,67
Beşinci yıkama	11,6
Altıncı yıkama	11,72

✓ Altıncı ve yedinci yıkamalarda süzme işleminde yaşanan zorluklar (jel oluşması) ve beşinci yıkamadan sonra atık su pH değerinin sabit kalması sebebi ile yıkama işlemi beşinci tekrardan sonra yapılmamıştır.

✓ Filtrasyon işleminden sonra elde edilen çökelek 80°C'de gece boyunca etüvde kurutulmuştur. Elde edilen beyaz katı havanda ezilmiş ve sonra kül fırınında 800°C'de 5 saat kalsinasyon işlemine tabi tutularak aktif metal oksit formları elde edilmiştir.

Katalizörlerin tümü kapalı formülleri ($[M^{2+(1-x)}M^{3+x}(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot yH_2O$) olacak şekilde tasarlanmıştır. Hazırlanan katalizörlerin kodları ve içerikleri Tablo 4.5'te verilmiştir.

Tablo 4.5. Hazırlanan katalizörler ve kodları

Katalizör	Ca/Mg oranı	X değeri [M ⁺³ /(M ⁺² +M ⁺³)]	Katalizör Kodları
MgAl Hidrotalsit	0	0,33	0.33MgAl
CaAl Hidrotalsit benzeri yapılar	-	0,33	0.33CaAl
CaMgAl Hidrotalsit benzeri yapılar	0,5	0,33	0.33CaMgAl0.5
CaMgAl Hidrotalsit benzeri yapılar	1	0,33	0.33CaMgAl1
CaMgAl Hidrotalsit benzeri yapılar	2	0,33	0.33CaMgAl2
CaAl Hidrotalsit benzeri yapılar	-	0,25	0.25CaAl
MgAl Hidrotalsit	0	0,25	0.25MgAl
CaMgAl Hidrotalsit benzeri yapılar	0,5	0,25	0.25CaMgAl0.5
CaMgAl Hidrotalsit benzeri yapılar	1	0,25	0.25CaMgAl1
CaMgAl Hidrotalsit benzeri yapılar	2	0,25	0.25CaMgAl2

4.3. Katalizör Karakterizasyon Testleri

Doktora tez çalışmasında hazırlanan tüm katalizörlerin fiziksel ve yapısal özelliklerinin belirlenmesi için analizler yapılmıştır. X-ışını Kırınım Yöntemi (XRD), Brunauer, Emmet ve Teller (BET) metodu ile N₂ Adsorpsiyon-Desorpsiyon analizleri, Fourier Dönüşümlü Kızıl ötesi spektroskopisi (FTIR), Endüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES), Termogravimetrik analiz (TGA), Sıcaklık Programlı CO₂ Desorpsiyon (CO₂-TPD), Hammett indikatörler ile baziklik, Taramalı Elektron Mikroskobu ve Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (SEM/EDS) teknikleri ile katalizörlerin karakterizasyonları incelenmiştir.

4.3.1. X-ışını kırınımı (XRD) analizi

Katalizörlerin kristal yapısı ve faz dağılımları hakkında bilgi veren XRD analizi Kocaeli Üniversitesi bünyesinde Alternatif Yakıtlar Araştırma ve Geliştirme Merkezi'nde (AYARGEM) bulunan Rigaku MiniflexII XRD cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Cihazın X ışınımı kaynağı Cu K α olup, $\lambda(K\alpha)$ değeri 0,154 nm'dir. Katalizörler $2\theta = 5 - 80^\circ$ arasında, 2° derece/dakika hız ve $0,02^\circ$ adım aralığı ile taranmıştır. Elde edilen veriler ile katı faz tanımı Denklem (4.1)'de Bragg yasasına göre değerlendirilmiş ve kristal boyutu Denklem (4.2)'deki Scherrer yasası ile belirlenmiştir (Waseda ve diğ., 2011).

$$d = \frac{0,5\lambda}{\sin\theta_B} \quad (4.1)$$

$$t = \frac{0,9\lambda}{B_{1/2}\cos\theta_B} \quad (4.2)$$

Burada;

t = Kristal çapı, nm

λ = Dalga boyu, 0,1542 nm

$B_{1/2}$ = XRD piklerinde en büyük pikin yarı genişliği (FWHM), randyal

θ_B = Bragg açısı, $^\circ$

ifade etmektedir. Örnek hesaplama Ek-A' da verilmiştir.

4.3.2. Brunauer, Emmet ve Teller (BET) metodu ile yüzey alanı ve gözenek boyutu analizi

Katalizörlerin yüzey alanları ve gözenek boyutları analizleri Kocaeli Üniversitesi bünyesinde Alternatif Yakıtlar Araştırma ve Geliştirme Merkezi'nde (AYARGEM) bulunan Micromeritics ASAP 2020 cihazı ile yapılmıştır. Spesifik yüzey alanlarını belirlemek için Brunauer-Emmett-Teller teorisi, katalizörlerin gözenek hacmini ve gözenek genişliğini belirlemek için ise Barrett-Joyner-Hallender (BJH) yöntemi kullanılmıştır. Numuneler analiz edilmeden önce tartımları alınmış, gözeneklerindeki kirliliği ve nemi uzaklaştırmak için ısı, vakum ve azot gazı ile degaz işlemine tabi tutulmuştur. Gözeneklerin boşaltılma işlemi 200°C 'de 2 saat

boyunca gerçekleştirilmiştir. Degaz işlemi sonlandığında numune tartılmış ve analiz kısmına yerleştirilmiştir. Analize başlamadan önce devar kabı sıvı azot ile doldurulmuştur. Katalizörlerin yüzey alanları ve gözenek boyutu dağılımları gibi özellikleri 77K'de adsorplanan ve desorplanan azotun izotermi ile belirlenmiştir.

4.3.3. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizi

FTIR analizinin temel prensibi IR ışınlarına maruz kalan molekülün veya atomların titreşim hareketlerinden, bağların eğilip bükülmesinden, gerilmesinden veya dönme hareketinden moleküllerin fonksiyonel gruplarının tayin edilmesine dayanmaktadır. Bu amaçla tüm katalizörlerin (IR) spektrumu Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünde bulunan Perkin Elmer Spectrum 100 ATR-FTIR model spektrofotometre ile oda sıcaklığında ve dalga sayısı 400 ile 4000 cm^{-1} aralığında olacak şekilde analiz edilmiştir.

4.3.4. Endüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) analizi

Katalizörlerin elementel konsantrasyonları, Endüktif Olarak Eşleşmiş Plazma Spektroskopisi Optik Emisyon (ICP-OES) tekniği ile Orta Doğu Teknik Üniversitesi bünyesinde bulunan Merkez Laboratuvarında Perkin Elmer Optima 4300DV cihazı kullanılarak hizmet alımı yoluyla analiz edilmiştir.

4.3.5. Termogravimetrik (TGA) analiz

Termogravimetrik analiz, bir maddenin ağırlığının artan sıcaklık ile değişimini kantitatif olarak veren bir yöntemdir. Bu yöntem ile katalizörlerin dehidrasyonu ve yüksek sıcaklıklarda bozunması sırasındaki ağırlık değişimleri sıcaklığın bir fonksiyonu olarak belirlenmiştir. Katalizörlerin termal ayrışma sıcaklıklarının tahmininde başvurulan bu yöntem için Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünde bulunan Mettler Toledo Termal gravimetrik analiz (TGA) cihazı kullanılmıştır. Analiz koşulları 50 ml/dk hız ile N_2 atmosferi altında 25°C' den 950°C' ye kadar artan ısıtma işlemini içermektedir.

4.3.6. Sıcaklık programlı CO_2 desorpsiyon (CO_2 -TPD) analizi

CO_2 -TPD analizi hazırlanan katalizörlerin bazikliğini ölçmek için kullanılmıştır. Analizler, İzmir Yüksek Teknoloji Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümünde

bulunan MICROMERITICS AutoChem II 2920 model Kimyasal sorpsiyon cihazı ile analiz edilmiştir. Bu analiz hizmet alımı yoluyla karşılanmıştır.

4.3.7. Hammett indikatörler ile baziklik analizi

Katalizörlerin baziklik aralığını ölçmek için Hammett indikatörlere başvurulmuştur. Katalizörün baz kuvveti (H_p) genellikle, renk değişikliğinin olduğu en zayıf göstergenin baz kuvvetinden daha yüksek ve hiçbir renk değişikliğinin olmadığı en güçlü göstergeden daha düşük baz kuvvet aralığı olarak rapor edilir (Manerung ve diğ., 2016; İlgen, 2009). Bu çalışmada bazik aralığın tespiti için bromtimol mavi ($H_p = 7,2$), fenolfitalein ($H_p = 9,8$), 2,4-dinitroanilin ($H_p = 15,0$) ve 4-nitroanilin ($H_p = 18,4$) indikatörleri kullanılmıştır. Yaklaşık 50 mg katalizör numunesi üzerine önceden hazırlanmış indikatör çözeltilerinden 1 ml ilave edilmiştir. Bu işlem renk değişimi olmayana dek devam etmiş ve bazik aralık belirlenmiştir. Katalizörlerin bazikliği ise Hammett indikatörü-benzen karboksilik asit (0,02 mol/L etanol çözeltisi) titrasyonu ile gerçekleştirilmiştir (İlgen, 2009). Başvurulan testin ayrıntıları Ek-B'de verilmiştir.

4.3.8. Taramalı elektron mikroskobu ve enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (SEM/EDS)

Hazırlanan katalizörlerin morfolojik özelliklerinin tanımlanması ve metalik atom konsantrasyonlarının belirlenmesi için Taramalı Elektron Mikroskobu ve Enerji Dağılımlı X ışını spektroskopisi yöntemine başvurulmuştur. SEM/EDS analizleri için Orta Doğu Teknik Üniversitesi bünyesinde bulunan Merkez Laboratuvarında QUANTA 400F Field Emission SEM analizörü kullanılarak hizmet alımı yoluyla gerçekleştirilmiştir.

Hazırlanan katalizörlere uygulanan analizlerin tümü Tablo 4.6'da sunulmaktadır.

Tablo 4.6. Hazırlanan katalizörler ve uygulanan karakterizasyon testleri

Hazırlanan Katalizörler	Karakterizasyon Testleri							
	XRD analizi	BET analizi	FTIR analizi	SEM/EDS analizi	ICP/OES analizi	TGA Analizi	CO ₂ /TPD analizi	Hammet Baziklik Analizi
Kalsinasyon Öncesi								
0.33MgAl	√		√	√		√		
0.33CaAl	√		√	√		√		
0.33CaMgAl0.5	√		√			√		
0.33CaMgAl1	√		√			√		
0.33CaMgAl2	√		√	√		√		
Kalsinasyon Sonrası								
0.33MgAl	√	√	√	√	√		√	√
0.33CaAl	√	√	√	√	√		√	√
0.33CaMgAl0.5	√	√	√	√	√		√	√
0.33CaMgAl1	√	√	√	√	√		√	√
0.33CaMgAl2	√	√	√	√	√		√	√
0.25CaAl	√	√	√					
0.25MgAl	√	√	√					
0.25CaMgAl0.5	√	√	√					
0.25CaMgAl1	√	√	√					
0.25CaMgAl2	√	√	√					
Reaksiyon Sonrası Karakterizasyon Testleri								
0.33CaAl	√		√		√			

4.4. Biyodizel Üretiminde Kullanılan Yağların Analizi

Tablo 4.7 ve Şekil 4.2 transesterifikasyon reaksiyonunda kullanılan yağları göstermektedir.

Tablo 4.7. Transesterifikasyon reaksiyonunda kullanılan yağlar

Kimyasal ve Atık Yağlar	Markası
Atık Yağ_1	Yemek firması
Atık Yağ_2	Ticari biyodizel firmasının atık yağ karışımı
Mikroalg yağı	Soley



Şekil 4.2. Transesterifikasyon reaksiyonunda hammadde olarak kullanılan Atık Yağ_1, Atık Yağ_2 ve Mikroalg yağları

Transesterifikasyon reaksiyonunda kullanılan Atık Yağ_1 yağı Gebze ilçesinde özel bir yemek firmasından temin edilmiştir. Atık Yağ_2 hammaddesi ticari olarak biyodizel üretimi yapan bir firmanın kullandığı atık yağ karışımıdır. Transesterifikasyonda kullanılan son hammadde kaynağı mikroalg yağı ise Soley firması aracılığı ile sağlanmıştır. Kullanılan atık yağların ve mikroalg yağının yağ asit dağılımları ve asitlik değerleri Tablo 4.8'de verilmiştir. Transesterifikasyon reaksiyonu öncesi atık yağların yağ asit dağılımları belirlenerek molekül kütleleri hesaplanmıştır. Yağ asit dağılımının belirlendiği birkaç yöntem bulunmakla birlikte, Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Biyoteknoloji Laboratuvarı'nda gerçekleşen analizler Agilent 7820A model gaz koromotografi cihazında Agilent yağ asidi metil esteri tayini metoduna uygun olarak yapılmıştır. Yağ asitlik değeri Reaksiyon Mühendisliği Laboratuvarında tayin edilmiş olup, analiz KOH titrasyonu üzerinden gerçekleştirilmiştir. Yağ asit dağılımı ve asitlik değeri analizlerinde kullanılan yöntemler Ek-C'de verilmiştir.

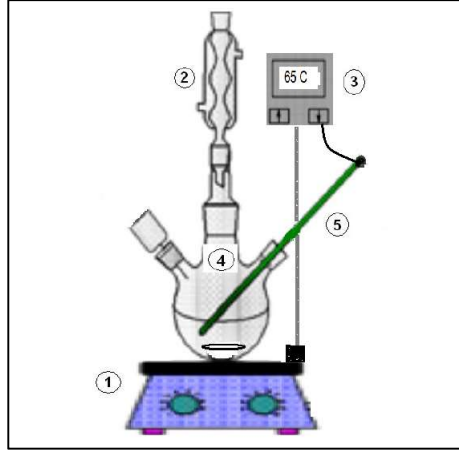
Tablo 4.8. Biyodizel üretiminde kullanılan yağların yağ asit dağılımları ve asitlik değerleri

Yağ Asit kompozisyonu , %	Yağ Asitin Adı	Molekül ağırlığı, g/mol	Mikroalg yağı	Atık yağ_1	Atık yağ_2
Asitlik değerleri (mg KOH/g yağ)			1,09	0,76	1,12
C16:0	Palmitoleik asit	254	4,89	9,22	24,70
C18:0	Stearik asit	284	1,93	-	-
C18:1	Oleik asit	282	61,17	38,4	5,34
C18:2	Linoleik asit	280	2,98	49,9	38,06
C18:3	Linolenik asit	278	20,31	3,6	28,34
C20	Arasidik asit	312	0,49	1,55	0,68
C20:1	Gadoleik asit	310	5,28	-	-

4.5. Biyodizel Reaksiyon Testleri

Yağların katalizör varlığında metanol ile transesterifikasyon reaksiyonu Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Reaksiyon Mühendisliği Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sistemi Şekil 4.3'te verilmiştir.

Reaksiyon sistemi Heidolph marka ısıtıcılı manyetik bir karıştırıcı üzerinde 250 ml'lik üç boyunlu cam reaktör içinde gerçekleştirilmiştir. 700 rpm sabit karıştırma hızında ve 65°C sabit sıcaklıkta gerçekleşen reaksiyonda buharlaşan metanolün sistemden uzaklaşmaması için cam reaktöre geri soğutucu entegre edilmiştir.



Şekil 4.3. Reaksiyon sistemi 1) ısıtıcı manyetik karıştırıcı, 2) geri soğutucu, 3) sıcaklık göstergesi, 4) cam reaktör ve 5) ısı çifti (İlgen, 2009).

Laboratuvar ölçekli transesterifikasyon reaksiyonlarının tümü Şekil 4.2'de görülen reaksiyon sisteminde ve 25 gram sabit yağ ağırlığı üzerinden gerçekleştirilmiştir. Kullanılan metanol miktarı, yağ ağırlığı sabit tutularak belirli mol oranlarında hesaplanmıştır. Tez çalışması boyunca yağların transesterifikasyonunda kullanılan katalizörlerin tümü aktif metal oksit formlarını ihtiva etmelerinden dolayı kalsine edilmiş katalizörlerdir. Katalizörler reaksiyona girmeden önce tanecik boyutlarının belirlenmesi için elenmiş ve 45 ile 60 mesh arasında tanecik boyutuna sahip katalizörler biyodizel üretiminde kullanılmıştır. Reaksiyonda katalizör miktarı ise yine sabit yağ ağırlığı baz alınarak ağırlıkça belirli yüzdelerde hesaplanan miktarlarda reaktöre eklenmiştir. Üç boyunlu cam reaktöre eklenen atık yağ ve metanol reaksiyon sıcaklığı 65°C'ye ulaşıncaya kadar 700 rpm karıştırma hızında ısıtılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı 65°C'ye ulaştığında belirli miktardaki katalizör reaktöre ilave edilmiştir. Reaksiyon süresi bu andan itibaren başlamış ve 5 saat boyunca sabit karıştırma hızında ve reaksiyon sıcaklığında devam etmiştir. Reaksiyon sona erdiğinde katalizör Whatman no1 marka süzgeç kağıdı ile filtrasyon işlemine tabi tutulmuş ve ürünler ayırma hunisine aktarılmıştır. Üst faz biyodizel (YAME) ürünü olarak, alt faz ise gliserin olarak ayrılmıştır. Tez çalışması boyunca incelenen reaksiyon parametreleri Tablo 4.9'da verilmiştir.

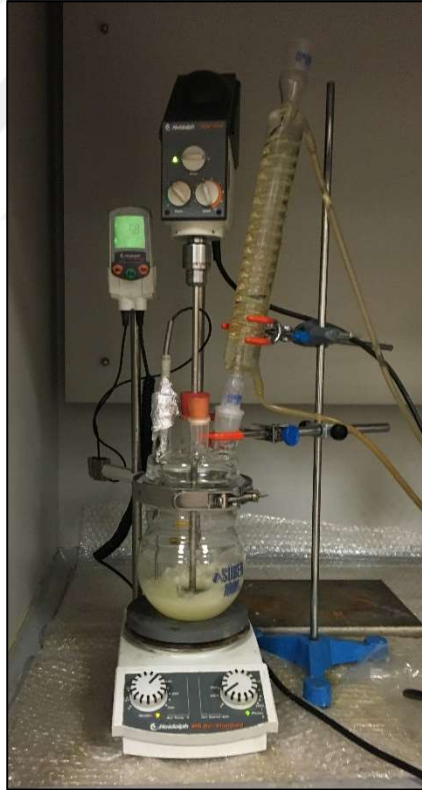
Tablo 4.9. Atık yağın hazırlanan katalizörler ile transesterifikasyon reaksiyonu parametreleri

Kullanılan katalizörler	Reaksiyon sıcaklığı	Molce alkol/yağ oranı	Ağırlıkça % katalizör miktarı	Reaksiyon süresi, saat	Karıştırma hızı, rpm
Atık Yağ_1					
0.33MgAl	65°C	6:1	3	5	700
0.33CaAl	65°C	3:1, 6:1, 9:1, 15:1	1, 3, 5, 7, 9	1, 2, 3, 4, 5, 6	700
0.33CaMgAl0.5	65°C	6:1	3	5	700
0.33CaMgAl1	65°C	6:1	3	5	700
0.33CaMgAl2	65°C	6:1	3	5	700
0.25CaAl	65°C	6:1	3	5	700
0.25MgAl	65°C	6:1	3	5	700
0.25CaMgAl0.5	65°C	6:1	3	5	700
0.25CaMgAl1	65°C	6:1	3	5	700
0.25CaMgAl2	65°C	6:1	3	5	700
Atık Yağ_2					
0.33CaAl	65°C	3:1, 6:1, 9:1, 15:1	1, 3, 5, 7, 9	1, 2, 3, 4, 5, 6	700
0.33MgAl	65°C	6:1	3	5	700
0.33CaMgAl0.5	65°C	6:1	3	5	700
0.33CaMgAl1	65°C	6:1	3	5	700
0.33CaMgAl2	65°C	6:1	3	5	700
Mikroalg yağı					
0.33CaAl	65°C	6:1	3	5	700
0.33MgAl	65°C	6:1	3	5	700
0.33CaMgAl0.5	65°C	6:1	3	5	700
0.33CaMgAl1	65°C	6:1	3	5	700
0.33CaMgAl2	65°C	6:1	3	5	700

Biyodizel yakıt analizlerinin belirlenmesi için, en aktif katalizör üzerinden ticari atık yağın metanol ile transesterifikasyonu 1 litrelik özel tasarlanmış reaktör ile

gerçekleştirilmiştir. Reaktör sistemi Şekil 4.4'de görülmektedir. Bu reaksiyon sisteminin diğer sistemden farkı karıştırma işleminde Hiedolph RZR 2020 model mekanik karıştırıcı kullanılmasıdır. Reaksiyon hacminin büyümesiyle reaktanlar arasında kütle transferinin gerçekleşebilmesi için daha fazla karıştırma hızına ihtiyaç duyulmuştur. Manyetik karıştırıcılı reaksiyon sisteminde 700 rpm'in üzerinde karıştırma hızına ulaşılammışken; manyetik karıştırıcı ile 1500 rpm hızla reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir.

Reaktörde gerçekleşen transesterifikasyon reaksiyonu 200 gram yağ üzerinden gerçekleştirilmiştir. Reaktanlardan metanol, molce 6:1 orana denk gelen miktarda sisteme eklenmiştir. Katalizör miktarı ise 200 gram yağın ağırlık %3'üne denk gelen miktarda reaksiyona eklemiştir. 65°C'de 5 saat gerçekleşen reaksiyonlar sonucunda toplam 500 ml biyodizel eldesi hedeflenmiştir. Bu amaç için 4 set reaksiyon gerçekleştirilmiştir ve yaklaşık 650 ml biyodizel elde edilmiştir.



Şekil 4.4. Büyük ölçekli biyodizel üretim sistemi

4.6. Ürün Analizleri

Elde edilen biyodizel 1 ml eppendorf tüpüne alınarak 10000 rpm dönme hızında 10 dakika süre ile santrifüj edilmiştir. Santrifüj işleminden sonra YAME verimi, Kocaeli

Üniversitesi Kimya Mühendisliği Reaksiyon Laboratuvarında bulunan Agilent 6890 gaz kromatografi cihazı ile EN14103 metoduna uygun olarak analiz edilmiştir. Analiz ve metodun ayrıntıları Ek-D bölümünde verilmiştir. Elde edilen sonuçlar atık yağın YAME içeriği üzerinden değerlendirilmiştir.

4.6.1. Biyodizel yakıt analizleri

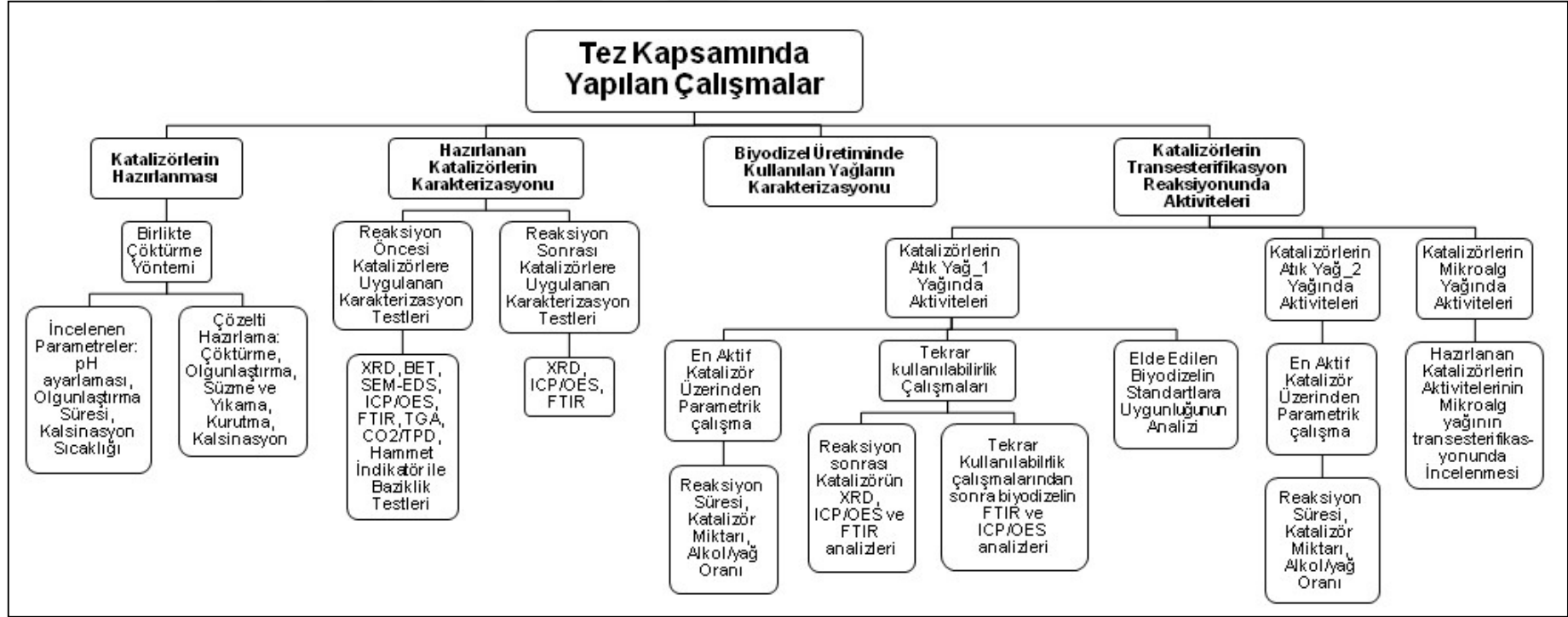
Tez çalışmasının bu bölümü, Avrupa Birliği EN14214 ve Amerika ASTM D6751 biyodizel standartlarına uygun biyodizel üretimi için katalizör tasarımı ve en uygun koşulların belirlendiği parametrik çalışmayı içermektedir. En aktif katalizör varlığında en uygun reaksiyon koşulları içerisinde elde edilen biyodizelin standartlara uygunluğu biyodizel kalitesi açısından oldukça önemli bir konudur. Bu kapsamda yapılan çalışmada Bölüm 4.4'te de bahsedildiği gibi yaklaşık 650 ml biyodizel elde edilmiştir. Elde edilen biyodizelin yakıt analizleri için Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı'nın Karadeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü'nde bulunan Enerji Tarımı Araştırma Merkezi'ne başvurulmuştur. Araştırma Merkezi'nde parlama noktası tayini, kinematik viskozite tayini, soğuk filtre tıkanma noktası, su tayini, yoğunluk tayini, oksitlenme tayinin kararlılığı ve akma noktası tayini analizleri yapılmıştır.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

Hidrotalsit benzeri yapıların tasarlanmasında içerdği metal konsantrasyonu önemli bir parametredir. +3 katyonlarının tüm kanyonlara molar oranı $0,2 < x < 0,4$ aralığında olduğunda çift katmanlı hidroksit yapısının oluştuğu bilinmektedir. Özellikle $x=0,33$ değeri hidrotalsit minarelinin temel katyon oranıdır. Bu sebeple tez çalışmasında ilk olarak x oranına karar verilmiştir. $x=0,25$ ve $0,33$ oranlarında metal katyon konsantrasyonları belirlenmiş ve Ca/Mg molar oranı 0, 0,5, 1, 2 ve Mg/Ca oranı 0 olacak şekilde katalizörler tasarlanmıştır. Teorik olarak tasarlanan katalizörler birlikte çöktürme yöntemine uygun olarak sentezlenmiştir. Katalizör hazırlamada önemli parametrelerden biri olan kalsinasyon sıcaklığı 700°C ve 800°C 'de denenmiş ve en uygun sıcaklık 800°C olarak belirlenmiştir. Tez kapsamında, katalizörlerin aktif metal oksit formlarına dönüşmesi önemli bir adımdır. Çünkü, literatürde metal oksit formlarının, özellikle CaO fazının, transesterifikasyonda oldukça aktif olduğu görülmüştür.

Hazırlanan katalizörlerin tümü transesterifikasyon reaksiyonunda kullanılmadan önce yapısal ve morfolojik özelliklerinin belirlenmesi için karakterizasyon testlerine tabi tutulmuşlardır. Tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmaların şematik gösterimi Şekil 5.1' de verilmiştir.

Katalizörlerin karakterizasyonu detaylı incelendikten sonra, atık yağların ve mikroalg yağının metanol ile transesterifikasyonunda aktiviteleri incelenmiştir. En aktif katalizör üzerinden parametrik çalışmalar gerçekleştirilmiş ve en aktif katalizörün tekrar kullanılabilirlik çalışması detaylandırılmıştır. Son olarak elde edilen biyodizelin standartlara uygunluğu yapılan analizler ile yorumlanmıştır.



Şekil 5.1. Tez kapsamında yapılan çalışmaların şematik gösterimi

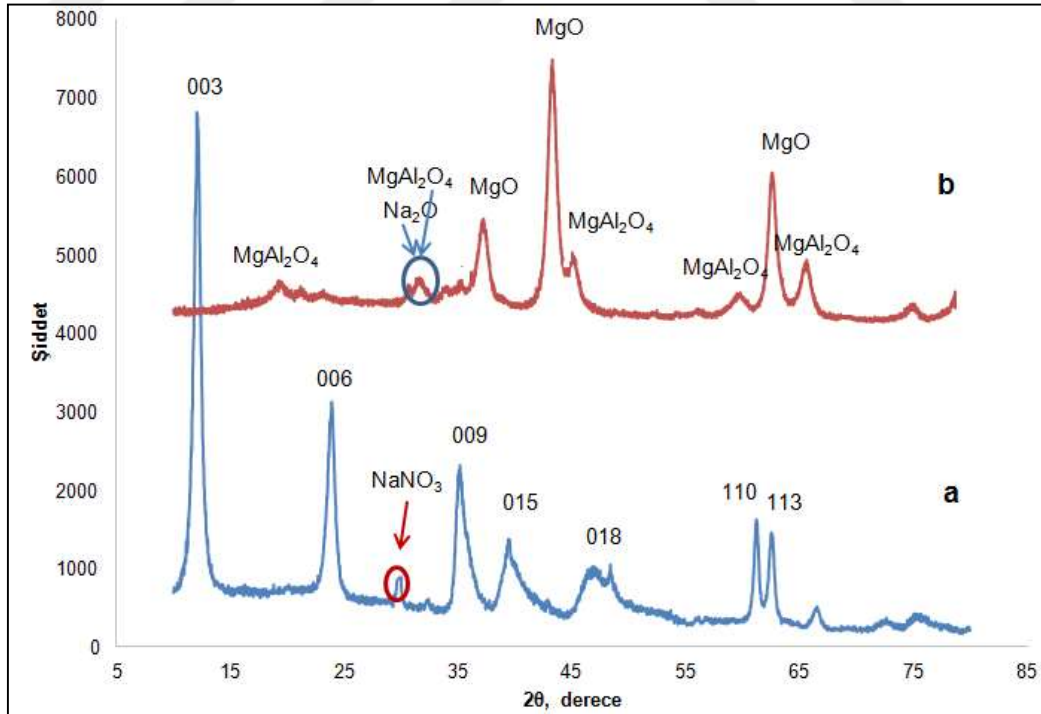
5.1. Katalizörlerin Yapısal Analizleri

Bu bölümde, tez kapsamında hazırlanan katalizörlerin XRD, FT-IR, TGA, ICP-OES, Hammett indikatörler ile baziklik ve TPD-CO₂ analizleri ile gerçekleştirilen analiz sonuçları sunulmuş ve tartışılmıştır. Yapısal inceleme ile katalizörlerin ihtiva ettiği fazları, bu fazların hangi termal bozunma aralığında oluştukları, yüzeydeki metal dağılımları ve bağ özellikleri hakkında bilgi edinilmiştir.

5.1.1. XRD analiz sonuçları

MgAl hidrotalsit benzeri malzemeler Mg₆Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O formülüne sahip mineraller olup, çift katmanlı hidroksitler olarak da bilinmektedir. Katalizörlerin kalsinasyon öncesi XRD analizleri, kafes parametreleri ile incelenerek çift katmanlı hidroksit yapılarının oluşup oluşmadığı ve literatür ile uyumluluğu incelenerek yorumlanmıştır.

Şekil 5.2 birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan 0.33MgAl hidrotalsit katalizörlerinin XRD desenlerini göstermektedir. Şekil 5.2 a, kalsinasyon öncesi MgAl hidrotalsit katalizörünün faz dağılımı hakkında bilgi vermektedir.



Şekil 5.2. 0.33MgAl hidrotalsit katalizörlerinin XRD desenleri a) kalsinasyon öncesi, b) kalsinasyon sonrası

033MgAl katalizörlerinin kalsinasyon öncesi faz dağılımı incelendiğinde en yüksek yoğunluklara sahip üç tepe noktası $2\theta = 12,143, 23,89$ ve $35,21$ değerlerinde çıkmıştır. Bu pikler sırası ile (003), (006) ve (009) düzlemlerine karşılık gelmektedir ve $Mg_{0.667}Al_{0.333}(OH)_2(CO_3)_{0.167}H_2O_{0.5}$ formülüne sahip hidrotalsit yapısının karakteristik piklerini oluşturmaktadır (PDF No: 01-089-0460). Piklerin yarı yükseklikteki küçük genişlikleri (FWHM) ile belirtilen tepe noktalarının yüksek yoğunluğu kristalleşmenin iyi olduğu anlamına gelmektedir. Bunların dışında (015), (018), (110) ve (113) düzlemleri de hidrotalsit yapılarının varlığını işaret etmektedir. (110) ve (113) düzlemlerine denk gelen düzlem içi kırınımalarının keskin pikleri, brusit yapısındaki hidroksit formunun oluştuğunu ve Mg^{+2} ve Al^{+3} metal iyonlarının hidroksit yapısı içinde iyi bir dağılıma sahip olduklarını göstermektedir (Cao ve diğ., 2019). $2\theta = 29,32$ değerinde çıkan pikin $NaNO_3$ fazına ait olup, bu durum katalizör hazırlama aşamasında saf su ile yıkama işlemine rağmen çok küçük miktarlarda Na^{+2} 'nin ortamdan uzaklaştırılmadığını göstermektedir. Nitekim, ICP/OES sonuçlarında da küçük miktarlarda Na izine rastlanmaktadır.

Kalsinasyon öncesi tüm katalizörler için hesaplanan kafes değerleri ve ortalama kristal boyutları Tablo 5.1'de sunulmaktadır. Kalsinasyon sonrası $x= 0,33$ ve $0,25$ oranındaki katalizörlerin ortalama kristal boyutları ise Tablo 5.2' de verilmiştir. Hidrotalsit katalizörlerin birim katmanı brusit benzeri bazik tabakadan $[Mg_{1-x}Al_x(OH)_2]^{x+}$ ve anyonların ve suyun olduğu ara tabakadan $[A_{x/n}^{2-}.mH_2O]$ oluşmaktadır. Brusit benzeri tabakanın yaklaşık kalınlığı $0,477$ nm'dir (Miyata ve Odaka 1977). Rombohedral yapıdaki hidrotalsit kristali $3R$ simetriye sahip olup, birim tabakanın kalınlığı (003) yansımasının d_{003} değeri ile ifade edilmektedir. (110) yansımasının d_{110} değeri ise komşu metal iyonlarının boyutuna karşılık gelmektedir (Cao ve diğ., 2019; Cavani ve diğ., 1991). d_{003} ve d_{110} değerleri Bragg yasası ile; kafes parametreleri ise $a=2d_{110}$ ve $c=3d_{003}$ eşitlikleri ile hesaplanmıştır. Galeri yüksekliği olarak da tanımlanan anyonların olduğu ara tabaka mesafesi ise brusit benzeri tabaka kalınlığının (yaklaşık $0,477$ nm) birim tabaka kalınlığından (d_{003} , nm) çıkarılması ile hesaplanmıştır (Velu ve diğ., 1997). Örnek hesaplamalar Ek-A'da verilmiştir. Kalsinasyon öncesi katalizörlerin Scherrer yasası ile hesaplanan kristalit boyutları ve Bragg yasası ile hesaplanan kafes parametreleri, katalizörlerin ihtiva ettikleri katyonların farklılığından dolayı, her biri kendi içerisinde incelenmiş, benzer özellikteki katalizörler ile kıyaslanmıştır.

Tablo 5.1 incelendiğinde 033MgAl hidrotalsit yapısının (003) düzlemsel yansımasında d değerinin $0,728$ nm olduğu görülmektedir. Bu değer brusit benzeri

tabaka ve ara tabaka kalınlığının toplamına eşittir. Brusit yapısının kalınlığı yaklaşık 0,477 nm olduğuna göre anyonların olduğu ara tabaka kalınlığı yaklaşık 0,251 nm olarak hesaplanmıştır. CO_3^{2-} anyonunun iyonik çapının ara katman yüksekliğinden küçük olması (0,178 nm), karbonat anyonlarının ara yüzeye tek tabaka şeklinde yerleştiğini göstermektedir (URL-24). Panda ve diğ. (2011), aynı katalizör için bu değerleri sırasıyla 0,76 nm ve 0,289 nm olarak bulmuşlardır. Benzer şekilde Xi ve Davis (2009), birlikte çöktürme yöntemi ile hazırladıkları MgAl hidrotalsit katalizörlerinin birim tabaka kalınlığını 0,741 nm olarak hesaplamışlardır. Ayrıca, 033MgAl hidrotalsit katalizörünün ortalama kristal boyutu da 10,59 nm olarak bulunmuş ve literatür ile yakın değerlerde olduğu görülmüştür (Climent ve diğ., 2004; Zeng ve diğ., 2014).

Tablo 5.1. Kalsinasyon öncesi 0.33MgAl, 0.33CaMgAl0.5, 0.33CaMgAl1 0.33CaMgAl2 ve 033CaAl katalizörlerinin ortalama kristal boyutları ve kafes parametreleri değerleri

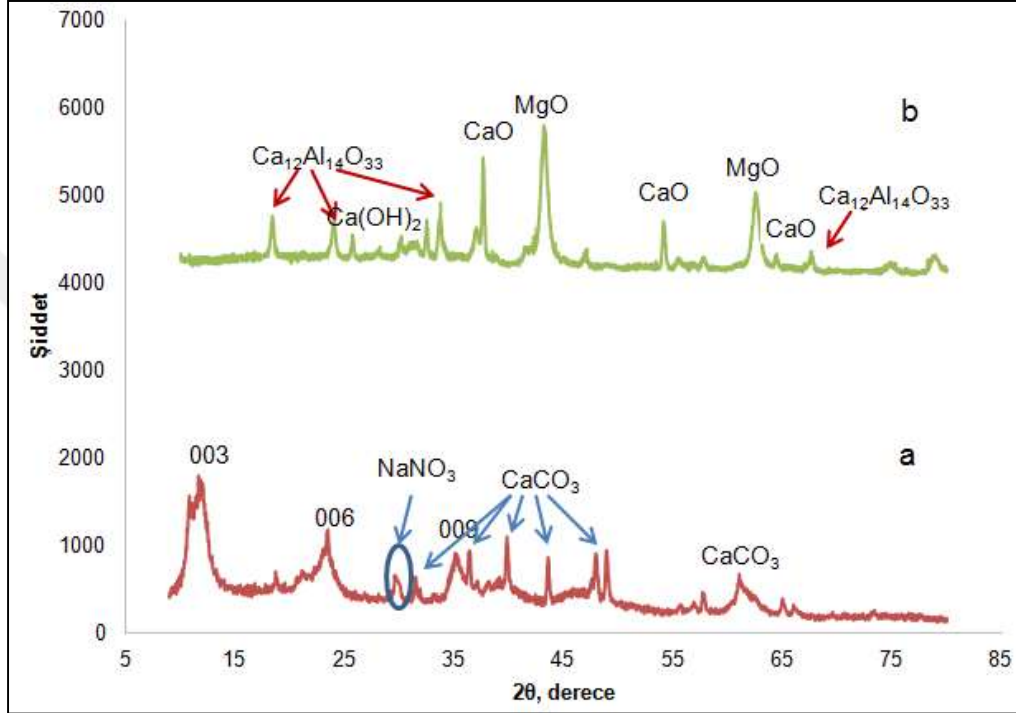
Kalsinasyon öncesi katalizörler	Scherrer ortalama kristal boyut, nm	d_{003} , nm	d_{110} , nm	Kafes parametresi a, nm	Kafes parametresi c, nm	Ara tabaka mesafesi, nm
0.33MgAl	10,59	0,728	0,151	0,302	2,184	0,251
0.33CaMgAl0.5	4,25	0,754	0,151	0,302	2,262	0,277
0.33CaMgAl1	22,69	0,815	0,153	0,306	2,445	0,338
0.33CaMgAl2	21,77	0,793	0,153	0,306	2,379	0,316
0.33CaAl	6,89	0,745	0,143	0,286	2,235	0,268

Tablo 5.2. Kalsinasyon sonrası tüm katalizörlerin ortalama kristal boyutları

Katalizörler	0.33MgAl	0.33CaAl	0.33CaMgAl0.5	0.33CaMgAl1	0.33CaMgAl2
Ortalama kristal boyut, nm	9,42 (MgO)	29,25 (CaO)	11,85 (MgO), 41,6 (CaO)	35,14 (CaO)	31,10(CaO)
Katalizörler	0.25MgAl	0.25CaAl	0.25CaMgAl0.5	0.25CaMgAl1	0.25CaMgAl2
Ortalama kristal boyut, nm	4,67	30,26	29,28 (CaO) 15,56 (MgO)	35,76	25,70

Şekil 5.2 b, kalsinasyon işleminden sonraki faz değişimleri hakkında bilgi vermektedir. 800°C kalsinasyon işlemi 033MgAl hidrotalsit yapısının bozunmasına ve karışık metal oksit formlarının oluşmasına olanak sağlamıştır. XRD desenlerindeki ana pikler $2\theta=37,35^\circ$, $43,28^\circ$ ve $62,65^\circ$ değerlerinde çıkmış ve MgO

fazına atfedilmiştir (PDF no: 01-075-1525). Bu piklerin dışında $2\theta=19,33^\circ$, $45,16^\circ$, $59,68^\circ$ ve $65,47^\circ$ pikleri spinal formdaki $MgAl_2O_4$ fazının oluştuğunu göstermektedir (PDF no: 01-072-6948). $2\theta=31,6^\circ$ değerinde görünen pik $MgAl_2O_4$ ve Na_2O fazlarına aittir. Kalsinasyon öncesi görünen $NaNO_3$ fazı kalsinasyon sonrası Na_2O fazına dönüşmüş olduğu düşünülmektedir. $800^\circ C$ kalsinasyon işlemi sonrası en yoğun şiddete sahip olan MgO fazının ortalama kristal boyutu $9,42$ nm olarak bulunmuştur.

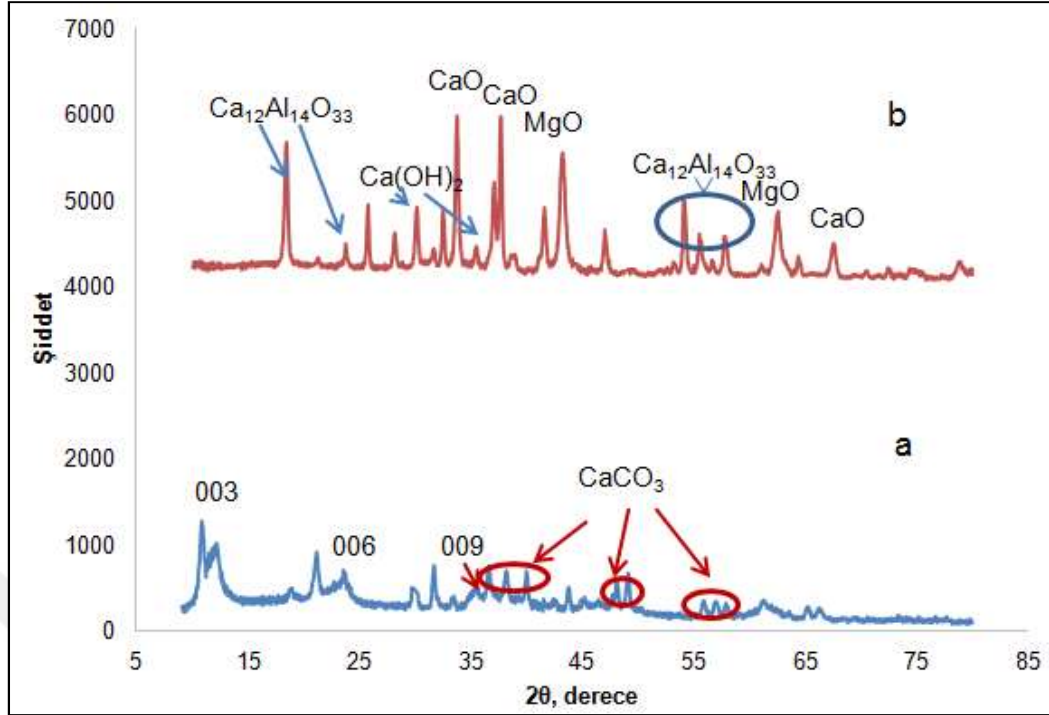


Şekil 5.3. 0.33CaMgAl0.5 hidrotalsit benzeri katalizörlerinin XRD desenleri a) kalsinasyon öncesi, b) kalsinasyon sonrası

$MgAl$ hidrotalsit yapısına molar oran $Ca/Mg = 0,5$ olacak şekilde Ca^{+2} ilavesi ile oluşan yapıların kalsinasyon öncesi ve sonrası XRD desenleri Şekil 5.3'de sunulmaktadır. Kalsinasyon öncesinde çift katmanlı hidroksit yapısının karakteristik pikleri $2\theta=11,71^\circ$, $23,38^\circ$ ve $35,09^\circ$ değerlerinde ortaya çıkmıştır. Bu pikler sırası ile (003), (006) ve (009) düzlemsel yansımalarının görüntüsüdür. (003) düzlemine ait pikin iki tepe noktası vermesi $0.33MgAl$ hidrotalsit yapısının değiştiğini göstermektedir. Yapıya eklenen Ca^{+2} katyonu hidroksit yapısını büktüğü ve brusit katmanı ve iç ara tabakadaki anyonlar ile arasındaki bağlanma kuvvetini arttırdığı düşünülmektedir (Cao ve diğ., 2019). $2\theta=31,42^\circ$, $36,34^\circ$, $39,81^\circ$, $43,55^\circ$, $47,93^\circ$, $48,87^\circ$ ve $61,116^\circ$ pikleri $CaCO_3$ fazlarına aittir (PDF no:9014611). $0.33MgAl$ hidrotalsit yapısında görülen $NaNO_3$ fazına $0.33CaMgAl0.5$ katalizöründe de rastlanmıştır.

Yapıya eklenen Ca ile d_{003} değeri artış göstermiştir (Tablo 5.1). Bunun başlıca sebebi yapıda bulunan katyonların iyonik çaplarının farklı olmasıdır ($Al^{+3}=0,05$ nm, $Mg^{+2}=0,065$ nm ve $Ca^{+2}=0,098$ nm) (Cavani ve diğ., 1991). Kafes parametresi a ise birim katman içinde birbirine en yakın katyonların mesafesini ifade etmektedir (Panda ve diğ., 2011). $0.33CaMgAlO_{0.5}$ katalizörünün kafes parametresi a'nın $0.33MgAl$ ile aynı olduğu görülmektedir. Bu sonuçtan, hidroksit yapısı içine Ca^{+2} 'nin tam olarak giremediğini ve yapıyı tahrip ettiği düşünülebilir. Nitekim, $0.33MgAl$ hidrotalsit yapısına kıyasla, hem ortalama kristal boyutunun azalması (4,25 nm), hem de düzlemler arası mesafe ve ara tabaka mesafesinin artması (sırası ile 0,754 nm ve 0,277 nm) yapının çift katmanlı hidroksit formunda değişikliğe sebep olduğunu göstermektedir.

Şekil 5.3 – b, $0.33CaMgAlO_{0.5}$ katalizörünün kalsinasyon sonrası faz değişimleri hakkında bilgi vermektedir. Görüldüğü üzere yüksek sıcaklıkta uygulanan termal işlem, kristal fazların tamamen değişmesine sebep olmuştur. $2\theta=37,1^\circ$, $54,06^\circ$ ve $64,37^\circ$ açıları kübik yapıdaki CaO fazına aittir (PDF no: 01-074-1226) ve $CaCO_3$ fazının termal bozunmaya uğradığının göstergesidir. MgAl hidrotalsit yapısının bozunması ile kübik formdaki MgO fazı $2\theta=43,18^\circ$ ve $62,46^\circ$ açılarında elde edilmiştir (PDF no: 01-075-1525). Kalsinasyon sonrası Al^{+3} , Al_2O_3 formunda görülmemiş olup, mayenit $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ (PDF no: 00-009-0413) formunda veya spinal formlar oluşturmadan MgO içerisine dağılmış olabileceği düşünülmektedir. Kalsinasyon sonrası $0.33CaMgAlO_{0.5}$ katalizörünün ortalama kristalit boyutu en yüksek pik şiddetine sahip olan MgO fazının $2\theta=43,87^\circ$ değerinden hesaplanmış ve 11,85 nm olarak bulunmuştur. Yapıdaki CaO fazının ortalama kristal boyutu $2\theta=37,35^\circ$ açısındaki değerler ile hesaplanmış ve 41,6 nm olarak bulunmuştur. Kalsinasyon sonrası piklerin sivri keskin tepe noktaları katalizörün homojen bir kristalit forma sahip olduğunu göstermektedir.



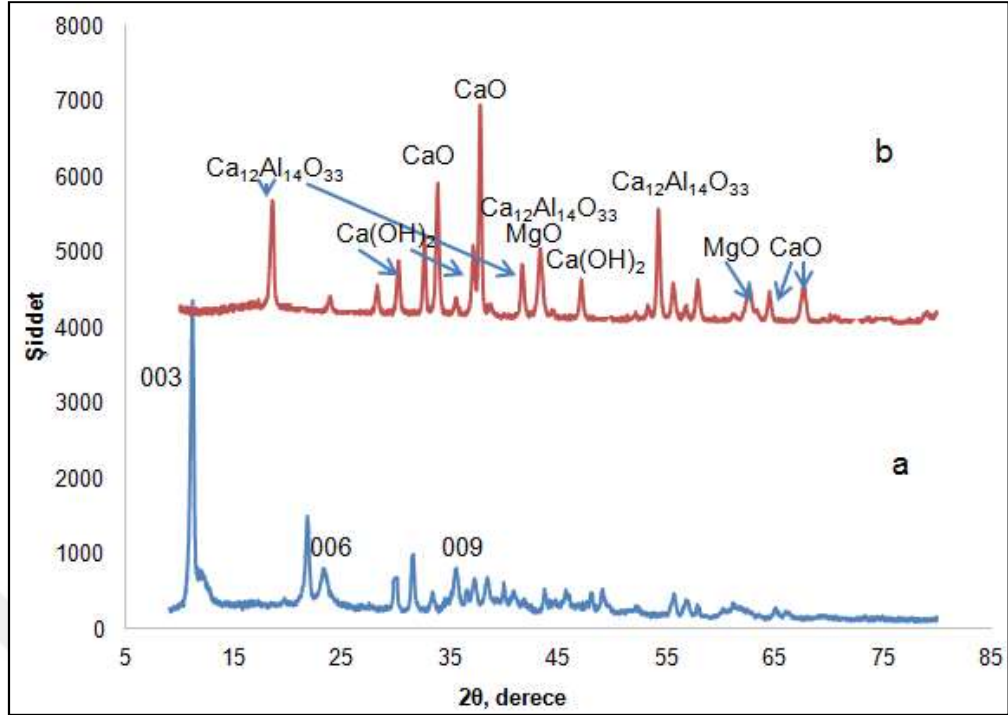
Şekil 5.4. 0.33CaMgAl1 hidrotalsit benzeri katalizörlerinin XRD desenleri a) kalsinasyon öncesi, b) kalsinasyon sonrası

Ca^{+2} ilavesinin artması ile hem hidrotalsit yapısının hem de kalsinasyon sonrası elde edilen metal oksit fazlarının daha karmaşık hale geldiği Şekil 5.4'de görülmektedir. Şekil 5.4, Ca/Mg molar oranının 1 olduğu 0.33CaMgAl1 katalizörünün XRD desenlerini göstermektedir. Şekil 5.4 – a incelendiğinde, 0.33CaMgAl0.5 katalizörüne göre çift katmanlı hidroksit yapısının gitgide bozulduğu ve yeni formların oluştuğu görülmüştür. Çift katmanlı hidroksit yapısının temel pikleri olan (003), (006) ve (009) düzlemlerinin parçalanması ve şiddetlerinin azalması katalizörün yapısal değişikliğe uğradığını göstermektedir; piklerin geniş ve belirsiz tepeleri yapının kristal yapıdan daha çok amorf yapıya doğru kaydığını işaret etmektedir. (003) düzlemi açısı olarak $2\theta=10,842^\circ$ ve $12,13^\circ$ değerlerine denk gelmektedir. Bu düzlemin iki tepe noktası, hidrotalsit ($\text{Mg}_{0.667}\text{Al}_{0.333}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.167}\text{H}_2\text{O}_{0.5}$, PDF no: 01-089-0460) ve hidrokalümit olarak bilinen $\text{Ca}_{0.66}\text{Al}_{0.33}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.165}\text{H}_2\text{O}$ çift katmanlı hidroksit yapısının varlığını işaret etmektedir (Sánchez-Cantú ve diğ., 2015). $2\theta= 36,54^\circ, 39,93^\circ, 45,14^\circ, 47,64^\circ, 59,87^\circ$ ve $57,81^\circ$ açılarında çıkan CaCO_3 fazı hazırlama aşamasında Ca^{+2} iyonlarının karbonat olarak çöktüğünü göstermektedir.

0.33CaMgAl1 katalizörünün kafes parametreleri incelendiğinde katyonlar arası mesafenin 0,306 nm olduğu görülmektedir (Tablo 5.1). (003) düzleminin $2\theta=10,842^\circ$ ve $12,13^\circ$ açılarında iki tepeye sahip olması ve kafes parametrelerinin

033CaMgAl_{0.5} katalizörüne göre daha büyük olması MgAl hidrotalsit yapısında Ca ve Mg katyonlarının az da olsa brusit yapısı içinde yer değiştirmiş olabileceğini göstermektedir. Bu açıdan bakıldığında, yukarıda bahsettiğimiz iki fazın ($Mg_{0.667}Al_{0.333}(OH)_2(CO_3)_{0.167}H_2O_{0.5}$ ve $Ca_{0.66}Al_{0.33}(OH)_2(CO_3)_{0.165}mH_2O$) aslında $Ca_{0.33}Mg_{0.33}Al_{0.33}(OH)_2(CO_3)_{0.167}mH_2O$ formundaki hidrotalsit benzeri yapıya dönüşmüş olabileceği de düşünülebilir.

Şekil 5.4 – b, 033CaMgAl₁ katalizörünün kalsinasyon sonrası faz dağılımı hakkında bilgi vermektedir. $2\theta=32,64^\circ$, $37,61^\circ$ ve $67,9^\circ$ değerlerinde görülen pikler kübik CaO fazına aittir. Bu piklerin keskin ve sivri tepeleri CaO fazının iyi bir kristaliteye sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca, $2\theta=55,18^\circ$ açısına ait pik, mayenit formuna atanmış olsa da; CaO ve $Ca(OH)_2$ formuna ait 2θ değerleri ile de çakışmaktadır. $2\theta=43,15^\circ$ ve $62,51^\circ$ değerlerindeki pikler MgO fazına ait olup, $Mg(OH)_2$ formuna rastlanmamıştır. $Ca(OH)_2$ fazının ise $2\theta=28,14^\circ$ ve $33,7^\circ$ açılarında pik verdiği görülmüştür. XRD deseninde Al^{+3} , mayenit formu içinde var olup, 033CaMgAl_{0.5} katalizörüne kıyasla daha şiddetli ve keskin piklere sahiptir. Al^{+3} bu form dışında herhangi bir formu ile karşılaşılmamıştır. Ayrıca, Al^{+3} 'ün 033CaMgAl_{0.5} katalizöründe olduğu gibi küçük partikül boyutları ile MgO içerisine dağılmış olabileceği düşünülmektedir. Benzer durum Zeng ve diğ. (2008) ve Albuquerque ve diğ. (2008) çalışmalarında da raporlanmıştır. Scherrer denklemi ile hesaplanan ortalama kristal boyutu incelendiğinde 033CaMgAl_{0.5} katalizörüne göre CaO fazının kristalit boyutunun biraz düştüğü görülmektedir. 35,14 nm kristalit boyutu $2\theta=37,61^\circ$ açısında oluşan CaO fazının değerleriyle hesaplanmıştır (Tablo 5.2). Hemen hemen benzer 2θ açılarında CaO fazlarının oluşmasına karşın, 0.33CaMgAl_{0.5} katalizörünün yarı yükseklikteki genişliğinin daha küçük olması kristalitesinin daha yüksek çıkmasına sebep olmuştur.

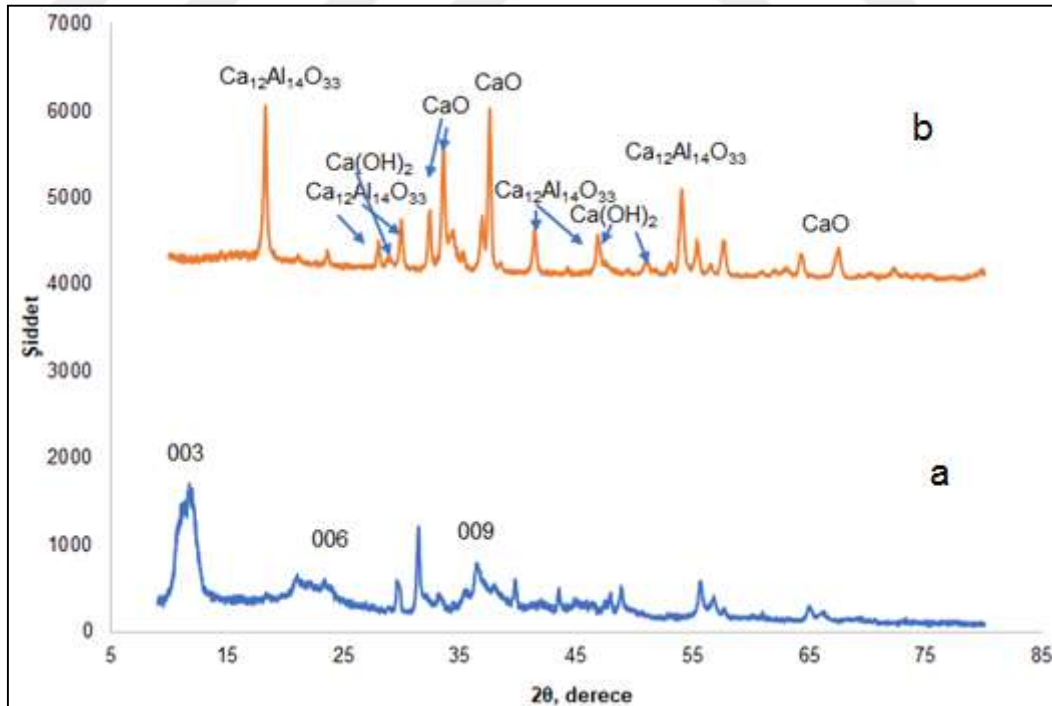


Şekil 5.5. 0.33CaMgAl₂ hidrotalsit benzeri katalizörlerinin XRD desenleri a) kalsinasyon öncesi, b) kalsinasyon sonrası

Hidrotalsit yapısına eklenen Ca^{+2} katyonunun katalizör yapısına etkisi XRD desenlerinden açıkça görülmektedir. Ca/Mg molar oranı arttıkça karakteristik piklerin şiddetlerinin azaldığı ve piklerin bölündüğü görülmüştür. 0.33CaMgAl₂ katalizörünün kalsinasyon öncesi faz dağılımı incelendiğinde (Şekil 5.5) yüksek kristaliniteye sahip (003) düzleminin çift katmanlı hidroksit yapısına ait olduğu açıkça görülmektedir. $2\theta=11,35^\circ$ değerinde oluşan bu pik; MgAl hidrotalsit yapısından uzaklaşmış olup, CaAl veya CaMgAl çift katmanlı hidroksit yapılarına ait olduğu düşünülmektedir. (006) ve (009) düzlemlerine ait $2\theta= 21,72^\circ$ ve $35,47^\circ$ açılarındaki pikler yine aynı fazlara ait çift katmanlı hidroksit formlarıdır. 0.33CaMgAl_{0.5} ve 0.33CaMgAl₁ katalizörlerine nazaran bu piklerin kristalitesinin daha iyi olduğu Şekil 5.5 a'da görülmektedir. Fakat burada dikkat edilmesi gereken bu piklere ait tepe noktalarının temel hidrotalsit yapısına göre daha düşük açılarda oluşmasıdır (Bknz. Şekil 5.2). Bunun sebepleri biri, Ca^{+2} katyonunun iyon çapının Mg^{+2} katyonuna göre büyük olmasına bağlı olarak ara katman mesafesinin daha büyük olması ve kurutma aşamasında ortamdaki suyun daha kolay buharlaşarak uzaklaşması sonucu oluşan yapı gösterilebilir. Diğer bir sebep ise, Şekil 5.5 a' da görüldüğü üzere, geri kalan piklerin tümünün $CaCO_3$ fazına ait olmasıdır ki bu durum hazırlama aşamasında Ca^{+2} , Mg^{+2} ve Al^{+3} metallerinin homojen karışmadığını göstermektedir. Kafes parametreleri incelendiğinde ise (Tablo 5.1) 0.33CaMgAl₁ katalizörü ile aynı katyon-katyon mesafesine sahip olmasına karşın, d_{003} bazal boşluğun daha düşük

olduğu görülmüştür. Cao ve diğ.,(2019) Ca ve Zn metalleri ile oluşturdukları çift katmanlı hidroksit yapısında Ca içeren yapının bazal boşluğunun Zn içeren yapıya göre daha düşük olmasını şu şekilde yorumlamışlardır: Ca-hidrotalsitlerin tam ayrışma için Zn-hidrotalsitlerden daha fazla enerji, yani daha yüksek sıcaklık gerektirdiğini söylemişlerdir. Nitekim bu çalışmada Ca/Mg oranı 2 olduğunda, Ca içerikli hidrotalsit benzeri bir yapının oluşumu söz konusudur. TGA analiz sonuçlarına bakıldığında da d_{003} bazal boşluğu küçük olan yapıların ilk kütle kayıplarının daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiği görülmektedir.

Kalsinasyon sonrası 0.33CaMgAl₂ katalizörünün faz dağılımı Şekil 5.5 b' de sunulmaktadır. Yüksek kalsinasyon sıcaklığı diğer katalizörlerde de olduğu gibi metal oksit formlarının oluşmasına olanak sağlamıştır. Yüksek kristaliteye sahip CaO fazları $2\theta=33,78^\circ$, $37,79^\circ$ ve $67,56^\circ$ açılarında ortaya çıkmıştır.0.33CaMgAl₁ katalizöründe olduğu gibi, mayenit formuna atfedilen $2\theta=54,26^\circ$ açısı CaO ve Ca(OH)₂ formunun 2θ değerleri ile de çakışmaktadır. $2\theta=37,79^\circ$ açısı en şiddetli kırınımına sahip olup; CaO fazının ortalama kristalit boyutunun 31,10 olduğu Tablo 5.2'de verilmiştir. $2\theta=43,67^\circ$ ve $61,13^\circ$ değerlerindeki pikler MgO fazına aittir. MgO piklerinin şiddetlerinin Ca⁺² ilavesi ile azaldığı XRD desenlerinden görülmektedir.



Şekil 5.6. 0.33CaAl katalizörünün XRD deseni a) kalsinasyon öncesi, b)kalsinasyon sonrası

0.33CaAl katalizörünün XRD desenleri Şekil 5.6' da verilmektedir. Kalsinasyon öncesi oluşan yapılardan çift katmanlı hidroksit formuna ait olan pikler $2\theta= 11,82^\circ$,

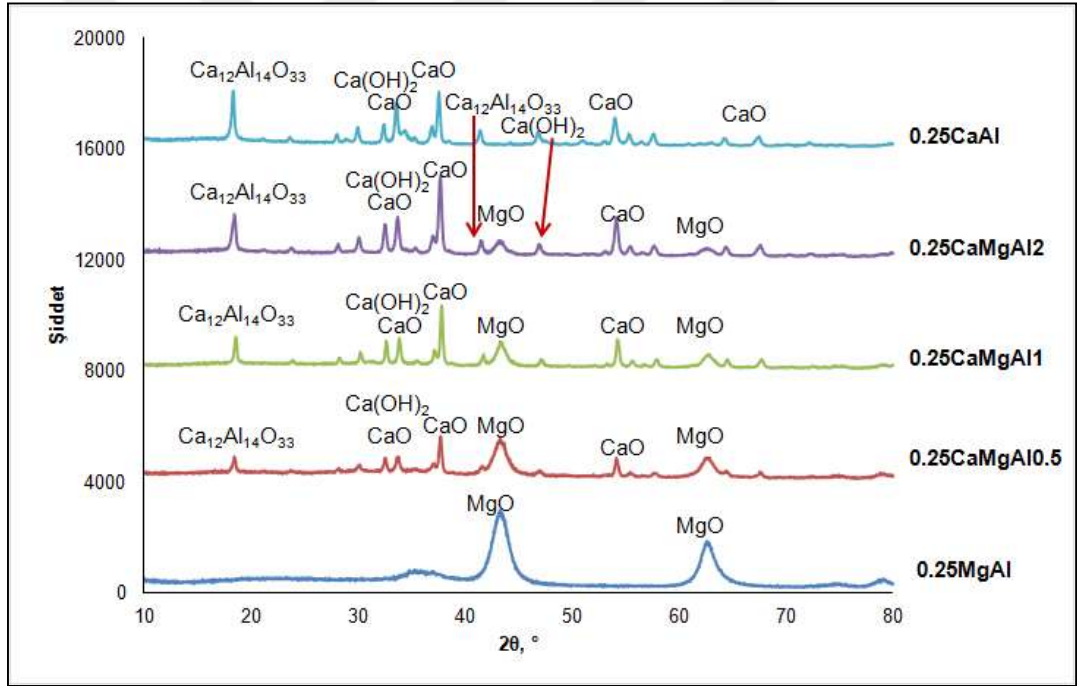
23,86° ve 35,36° değerlerinde ortaya çıkmıştır. Fakat bu fazların şiddetlerinin küçük ve yarı yükseklik genişliklerinin büyük olması iyi bir kristalit yapıya sahip olmadıklarını göstermektedir. Scherrer denklemi ile hesaplanan ortalama kristalit boyut 6,89 nm olarak bulunmuştur. MgAl hidrotalsit yapısına kıyasla düşük kristalit boyutuna sahip olmakla birlikte kafes parametrelerindeki değişiklik yapının ihtiva ettiği kationların farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Katalizörün yapısında $\text{Ca}_{0.66}\text{Al}_{0.33}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.165}\text{mH}_2\text{O}$ çift katmanlı hidroksit fazının dışında CaCO_3 ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$ fazları da diğer örneklerde olduğu gibi oluşmuştur. Benzer sonuçların Gao ve arkadaşları (2010a) ve Kou ve arkadaşları (2018) tarafından da bulunduğu görülmektedir. Yaptıkları çalışmalarda, çift katmanlı hidroksit yapısını iyi bir kristalitede elde etmelerine rağmen, ikincil fazlar olarak $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve CaCO_3 yapısının da oluştuğunu raporlamışlardır. Bu fazların oluşması ve çift katmanlı hidroksit yapısının geniş ve zayıf piklere sahip olması, Ca'un hidroksit yapısında düşük çözünürlüğe sahip olması ve Al ve Ca iyonik boyutlarının ($\text{Al}^{+3}=0,05$ nm, $\text{Ca}^{+2}=0,098$ nm) uyumsuz olmasına bağlanabilir. Bu sonuç bize sınırlı miktarda Ca'un stokiyometrik olarak çift katmanlı hidroksit yapısına bağlanabileceğini göstermektedir (Chang ve diğ., 2011).

0.33CaAl katalizörünün kalsinasyon sonrası faz dağılımı incelendiğinde çift katmanlı hidroksit yapısının bozunduğu ve karışık metal oksit formlarının oluştuğu görülmektedir. Bu formlar içinde aktif faz olarak elde etmek istediğimiz CaO fazı $2\theta=32,38^\circ$, $37,54^\circ$ ve $67,43^\circ$ açılarında iyi bir kristaliteye sahiptir. $2\theta=37,54^\circ$ açısında elde edilen pikin kristalit boyutu 29,25 nm olarak hesaplanmıştır. Kalsinasyon sonrası elde edilen diğer katalizörlerin içerdiği CaO fazının kristalit boyutunun Ca arttıkça azaldığı Tablo 5.2'den görülmektedir. Pik şiddeti artsa da yarı yükseklik genişliğinin de artması kristalit boyutunu düşürmüştür. Katalizörün ihtiva ettiği diğer pikler ise mayenit $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$ piklerine aittir. Beklendiği gibi Ca ilavesinin artması ile yapıdaki diğer fazların şiddetinde de artma olmuştur.

$x=0,25$ katalizörlerinin kalsinasyon sonrası faz dağılımı Şekil 5.7'de verilmiştir. 0.25MgAl hidrotalsit yapısında kalsinasyon sonrası MgO fazları $2\theta=42,88^\circ$ ve $63,04^\circ$ değerlerinde elde edilmiştir. $2\theta=35,52^\circ$ değerinde ise geniş ve küçük şiddete sahip pik Al_2O_3 fazının 2θ değeri ile çakışmaktadır. 0.33MgAl katalizöründe görülen MgAl_2O_4 fazına 0.25MgAl katalizörlerinde rastlanmamıştır. Sonuçlardan, Al^{+3} 'ün MgO fazı içinde dağılmış ve karışık MgAlO metal oksit formlarının oluşmuş olabileceği düşünülmüştür. Scherer yasası ile hesaplanan kristalit boyutu 0.25MgAl katalizörü için 4,67 nm'dir. 0.25MgAl katalizörünün kristalit boyutu 0.33MgAl

katalizöründen daha küçüktür. x değeri Al^{+3} katyonunun toplam katyonlara molar oranını ifade ettiğinden; Al^{+3} miktarındaki azalmanın MgAl katalizöründe kristalit boyutunu da etkilediği görülmektedir.

Yapıya eklenen Ca^{+2} ilavesi ile MgO formunun şiddetinde azalma olmuştur. CaO fazı Ca içeren tüm katalizörlerde $2\theta=31,68^\circ$, $37,7^\circ$, $54,78^\circ$ ve $67,68^\circ$ değerlerinde ortaya çıkmıştır. 0.33CaMgAl ve 0.33CaAl katalizörlerinde olduğu gibi Ca ilavesi ile $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ (mayenit) ve $Ca(OH)_2$ piklerinin oluştuğu da görülmektedir. katalizörlerin x değerleri farklı olmasına karşın, ihtiva etkileri fazların benzer olduğu görülmüştür. Elde edilen fazların şiddetlerinin farklı olması kristalit boyutunu etkilemiştir. 0.25CaMgAl0.5, 0.25CaMgAl1, 0.25CaMgAl2 ve 0.25CaAl katalizörlerinin kristalit boyutları sırası ile 29,28 nm, 35,76 nm, 25,70 nm ve 30,26 nm olarak hesaplanmıştır.



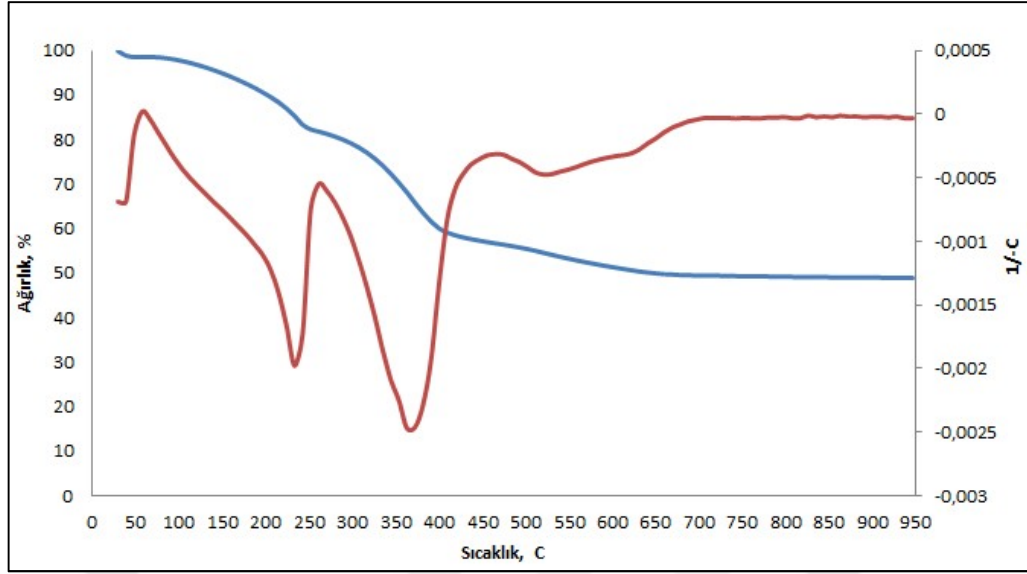
Şekil 5.7. $x=0,25$ katalizörlerinin kalsinasyon sonrası XRD deseni

5.1.2. TGA analiz sonuçları

Bu bölümde kalsinasyon öncesi 0.33MgAl, 0.33CaMgAl0.5, 0.33CaMgAl1, 0.33CaMgAl2 ve 0.33CaAl katalizörleri incelenmiş ve elde edilmek istenen aktif metal oksit formlarının oluşma sıcaklıkları belirlenmiştir. TGA analiz koşulları Bölüm 4.2.5'te anlatılmaktadır. Tablo 5.3 katalizörlerin kütle kayıtları hakkında bilgi vermektedir.

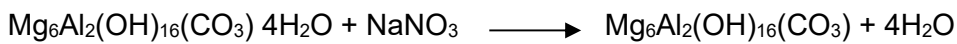
Tablo 5.3. Katalizörlerin toplam kütle kayıpları

Katalizörler	1.pik		2.pik		3.pik		4.pik		5.pik		6.pik		Toplam kütle kaybı, %
	T (°C)	Δm (%)	T (°C)	Δm (%)	T (°C)	Δm (%)	T (°C)	Δm (%)	T (°C)	Δm (%)	T (°C)	Δm (%)	
0.33MgAl	233,5	15	378,5	34	520	5	-	-	-	-	-	-	54
0.33CaMgAl0.5	168	10	289,5	8	390-409	14	538	9	742	9	-	-	50
0.33CaMgAl1	159,5	6	289,5	9	363	12	548	6	742	10	-	-	43
0.33CaMgAl2	178	9	307	12	372	6	548	6	742	7	899,5	4	44
0.33CaAl	187	9	307	13	585	11	723	5	899,5	5	-	-	43

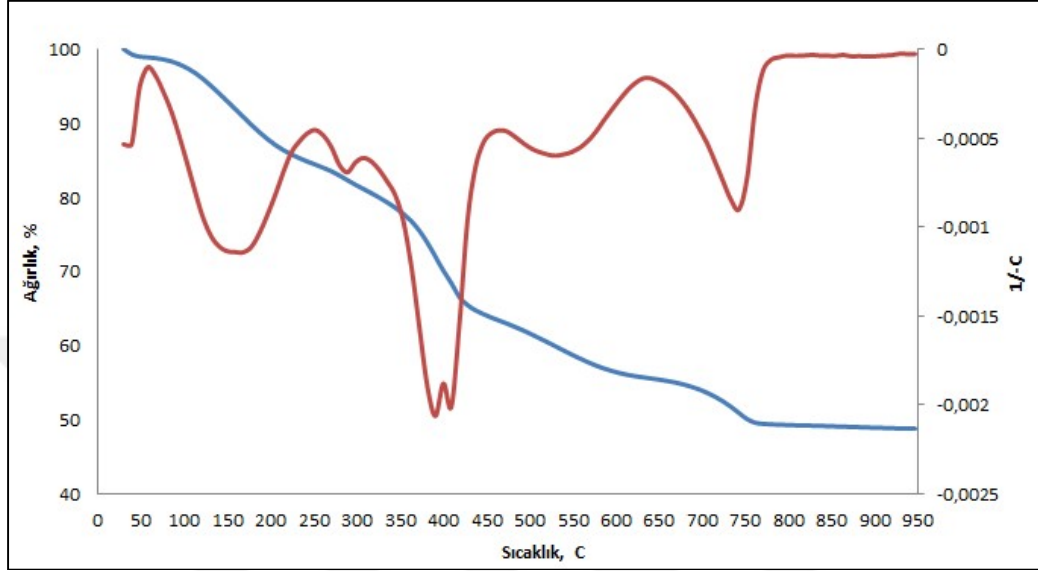


Şekil 5.8. 0.33MgAl katalizörünün kalsinasyon öncesi TGA analizi

Şekil 5.8 0.33MgAl katalizörünün kalsinasyon öncesi TGA analizine aittir. TGA eğrisi ve türevi 3 tane endotermik olayın gerçekleştiğini, iki keskin ve bir geniş pik ile göstermektedir. İlk kütle kaybı 57 – 252°C aralığında %15 olarak gerçekleşmiştir. Bu sıcaklık aralığına sahip endotermik zirve 233,5°C'dir ve fiziksel olarak emilen yüzey suyunun ve ara tabakadaki suyun hidrotalsit yapısında çökme olmadan elimine edildiği sıcaklıktır (Xie ve diğ., 2006; Velu ve diğ., 1997; Liao ve diğ., 2017). %34 kütle kaybının gerçekleştiği ikinci endotermik pik ise 378,4°C'de gerçekleşmiştir. Bu aşamada brusit yapısı içindeki Al^{+3} ve Mg^{+2} katyonlarına bağlı OH^- iyonları ortamdaki uzaklaşmıştır (Koyuncu, 2015). Üçüncü kütle kaybı ise 520°C'de gerçekleşmiş olup, dehidroksilasyon tamamen tamamlanmış; ara katmandaki karbonat iyonlarının CO_2 'e ayrışması yani dekarboksilasyon ve XRD analizinde de görülen NO_3^- 'ün denitrifikasyon termal olayları gerçekleşmiştir (Velu ve diğ., 1997). Tablo 5.3'ten toplam kütle kaybının %54 olduğu görülmektedir. Kütle kayıplarının gerçekleştiği piklerin sıcaklığının diğer Ca katkılı MgAl hidrotalsit katalizörlerden daha yüksek olması, (Tablo 5.3) 033MgAl katalizörünün diğer katalizörlere göre termal dayanıklılığının daha yüksek olduğu şeklinde yorumlanabilir. 033MgAl katalizörünün termal ayrışma sürecine uygun olarak bozunma mekanizması şu şekilde yazılabilir (Lopez ve diğ., 1997):



900°C'ye kadar çıkılan TGA analizinde yaklaşık 800°C'de katalizörün tamamen ayrıştığı ve aktif meta oksit formlarının oluştuğu görülmüştür. 033MgAl katalizörünün kalsinasyon sonrası Şekil 5.2. b' de görülen faz dağılımı TGA analizini desteklemektedir.

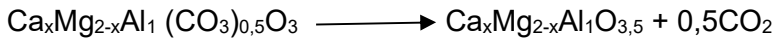
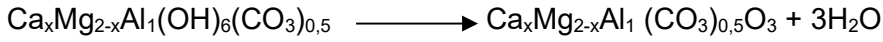
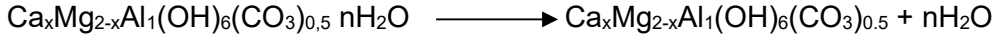


Şekil 5.9. 0.33CaMgAl0.5 katalizörünün kalsinasyon öncesi TGA analizi

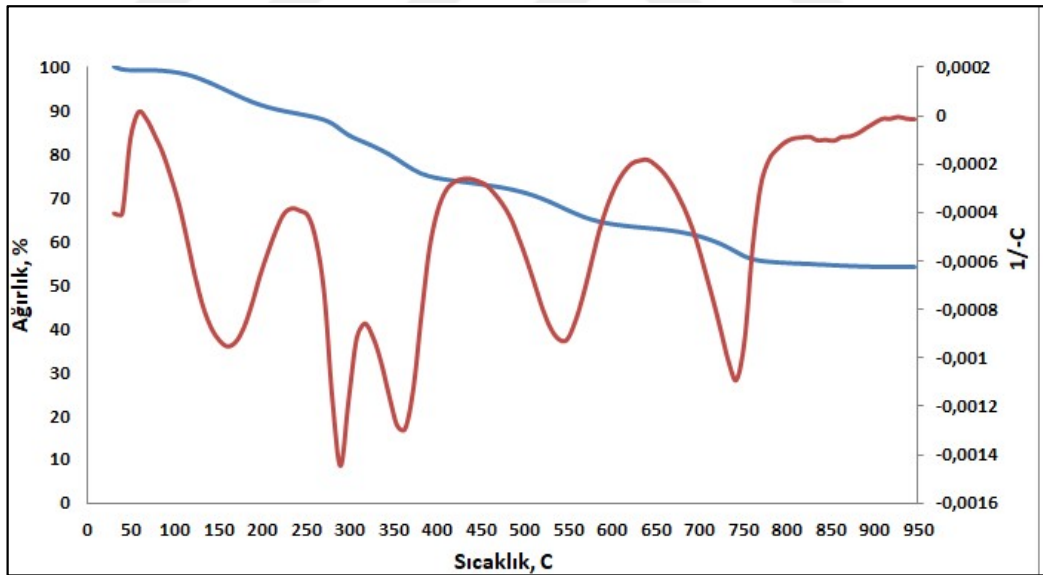
033MgAl hisrotalsit katalizörüne Ca/Mg molar oranı 0,5 olacak şekilde eklenen Ca^{+2} 'nin TGA analiz eğrileri Şekil 5.9'da verilmiştir. Yapıya kalsiyum ilavesi ile birçok termal olayın kütle kayıpları gözlemlenmiştir. Birden fazla ayrışma tepe noktalarının gerçekleşmesi, yeni fazların oluşumunun bir göstergesidir. Bu bakımdan, XRD sonuçları ile tutarlı olduğu görülmektedir. Ca/Mg molar oranı 0,5 olduğunda, ayrıştırmanın gerçekleştiği ilk termal olay 168°C' de, 033MgAl katalizöründe ise bu pik 233,5°C' de oluşmuştur. Bunun nedeni, brusit yapısında Ca^{+2} 'nin Mg^{+2} ile yer değiştirmesi yoluyla yüzeyinin tahrip olması olabilir. Kalsiyumun yıkıcı etkisinin ana nedeni büyük iyon çapına (0,98 Å) sahip olmasıdır. Bu nedenle yüzeyde hasara neden olmuştur. Su molekülleri ve OH^- iyonları düşük sıcaklıklarda ara tabakadan daha kolay hareket ederek ortamdan uzaklaşmışlardır. Nitekim, Tablo 5.1'de de 033CaMgAl0.5 katalizörünün ara katman boşluğunun 033MgAl katalizörüne göre daha geniş olduğu görülmektedir. Bu katalizöre ait diğer termal pikler 289,5°C, 390°C – 404°C, 548°C ve 742°C sıcaklıklarda gerçekleşmiştir. Bu piklerde gerçekleşen işlemler sırası ile dehidroksilasyon, dekarboksilasyon ve kalsit bozunma işlemleridir ve toplam kütle kaybı %50'dir. Çift katmanlı hidroksit yapısından CO_3^{2-} iyonun uzaklaşması ile $CaCO_3$ fazından CO_3^{2-} iyonun ayrışması farklı sıcaklıklarda gerçekleşmiştir. 500°C ile 750°C arasında

gerçekleşen bozunma CaCO_3 fazının CO_2 'e ayrıştığı kütle kaybına denk gelmektedir (Boonyuen ve diğ., 2018; Harsha Hebbar ve diğ., 2018; Syazwani ve diğ., 2017).

0.33CaMgAl0.5 katalizörü için deneysel olarak belirlenen bozunma mekanizması şu şekildedir:



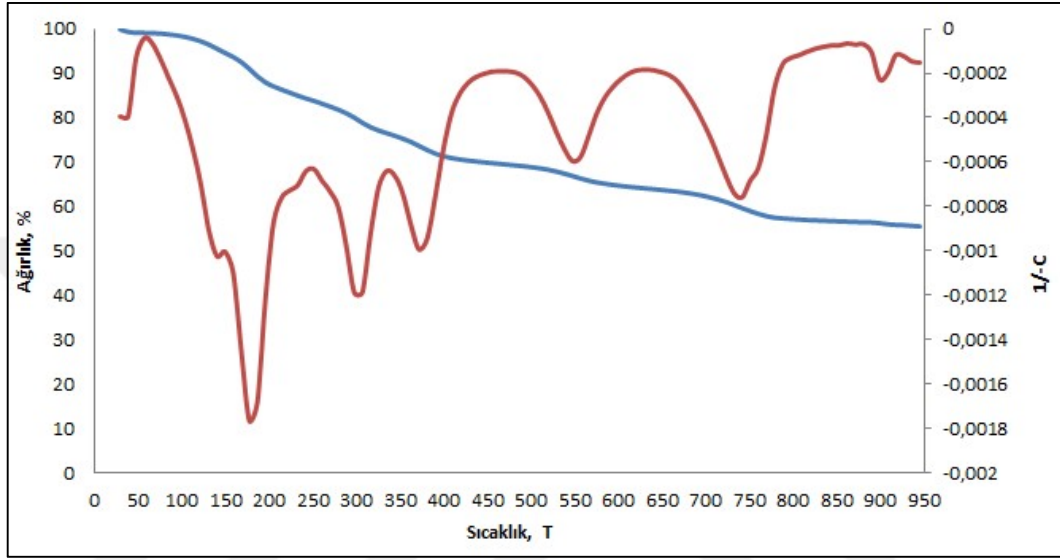
Elde edilen son ürün $\text{Ca}_x\text{Mg}_{2-x}\text{Al}_1\text{O}_{3,5}$ genel formülüne sahip karışık metal oksit formu olarak belirlenmiştir. Bu ampirik formül Ca/Mg molar oranı 1 ve 2 değerleri için de geçerlidir. X (+3 kationunun toplam kanyonlara molar oranı) değerinin 0,33 ve Ca/Mg molar oranının 0,5 olduğu katalizörde elde edilen son ürünün $\text{Ca}_{0,66}\text{Mg}_{1,33}\text{Al}_1\text{O}_{3,5}$ formüle sahip karışık metal oksit formu olduğu hesaplanmıştır.



Şekil 5.10. 0.33CaMgAl1 katalizörünün kalsinasyon öncesi TGA analizi

0.33CaMgAl1 katalizörünün sıcaklık ile kütle kaybı eğrisi ve değerleri Şekil 5.10 ve Tablo 5.3'de sunulmuştur. İlk kütle kaybı 159°C'de dehidrasyon ayrışması ile %6 olarak gerçekleşmiştir. 252°C ile 448°C arasında gerçekleşen termal kütle kaybı %21 olarak gerçekleşmiştir. Bu aşama dehidroksilasyon ve dekarboksilasyon termal olaylarının gerçekleştiğini göstermektedir. Dördüncü ve beşinci endotermik pikler sırası ile 548°C'de ve 742°C'de gerçekleşmiştir ve kalan hidroksi iyonlarının

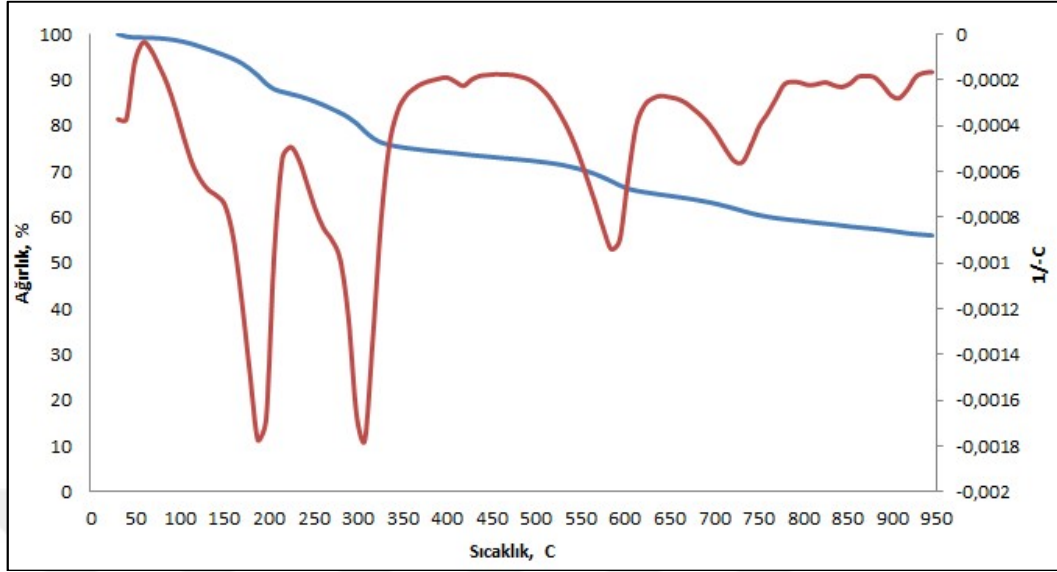
tamamen ayrışması, dekarboksilasyon ve denitrifikasyon süreçlerinin tamamlanmasını işaret etmektedir. Beşinci endotermik pikin sonunda toplam 43% kütle kaybı ile istenilen CaO, MgO ve $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ karışık metal oksit fazlarının oluştuğu görülmektedir. TGA analizi ile $x = 0,33$ değerinde ve Ca/Mg molar oranı 1 olduğunda elde edilen son ürünün $\text{CaMgAlO}_{3,5}$ ampirik formüle sahip olduğu hesaplanmıştır.



Şekil 5.11. 0.33CaMgAl2 katalizörünün kalsinasyon öncesi TGA analizi

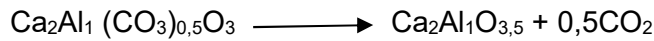
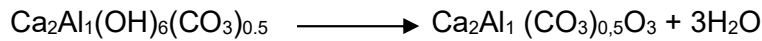
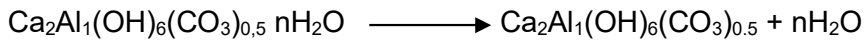
0.33CaMgAl2 katalizörünün TGA eğrisi altı tane keskin endotermik piklere sahiptir (Şekil 5.11). Ca^{+2} arttıkça yapıdaki CaCO_3 miktarında artış olduğu ve yeni fazların oluştuğu Bölüm 5.1.1'de anlatılmıştı. 0.33CaMgAl2 katalizörünün sıcaklık ile kütle kaybı 0.33CaMgAl1 ile benzerlik göstermektedir. Birinci, ikinci ve üçüncü endotermik piklerin sıcaklıklarının 0.33CaMgAl1 katalizörüne göre arttığı Tablo 5.3'de verilmiştir. Katalizöre ait bazal boşluğun ve ara tabaka mesafesinin de azalması yapının bozunması için daha fazla enerjinin, dolayısı ile daha yüksek sıcaklığın gerektiğini göstermektedir (Cao ve diğ., 2019). 178°C'de oluşan endotermik pik %9'luk kütle kaybına denk gelmektedir ve ara katmandaki suyun uzaklaşmasına atfedilir. Diğer termal olaylar 307°C, 372°C, 548°C, 742°C'de meydana gelmiş olup, toplam kütle kaybı %44'e ulaşmıştır.

$\text{Ca}_x\text{Mg}_{2-x}\text{Al}_4\text{O}_{3,5}$ genel formülünde, TGA analizi ile $x = 0,33$ değerinde ve Ca/Mg molar oranı 2 olduğunda elde edilen son ürünün $\text{Ca}_{1,33}\text{Mg}_{0,66}\text{AlO}_{3,5}$ ampirik formülüne sahip olduğu hesaplanmıştır.



Şekil 5.12. 0.33CaAl katalizörünün kalsinasyon öncesi TGA analizi

0.33CaAl katalizörünün kalsinasyon öncesi TGA eğrisi Şekil 5.12’de verilmiştir. İlk kütle kaybı %9 olup, 58°C ile 221°C arasında gerçekleşmiştir. Çift katmanlı hidroksit yapısının ara katmanındaki zayıf bağlı suyun TGA analizi verilerinden elde edilen mol değeri yaklaşık olarak 4 bulunmuştur. Hidrotalsit benzeri yapının ihtiva ettiği su moleküllerinin tamamının bu sıcaklıkta uzaklaştığı görülmüştür. 307°C’deki ikinci ve 585°C’deki üçüncü pikler çift katmanlı hidroksit yapısında dehidroksilasyon ve dekarboksilasyon aşamalarının gerçekleştiği sıcaklıklardır. 723°C ve 899°C endotermik piklerinin olduğu sıcaklıklarda dehidroksilasyon ile birlikte kalsit yapısının bozunması da tamamlanmıştır. Beş endotermik pikin sonunda yaklaşık %47’lik bir kütle kaybı söz konusudur.



Termal bozunma tamamen tamamlandığında elde edilen karışık metal oksit formun genel formülü $\text{Ca}_2\text{Al}_1\text{O}_{3,5}$ olarak hesaplanmıştır. Karışık metal oksit formunun ihtiva ettiği fazlar CaO ve $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ fazlarını içermektedir.

TGA analizi aktif metal oksit formlarının elde edilebilmesi için en uygun kalsinasyon sıcaklığının belirlenmesini sağlamıştır. Tüm katalizörlerin TGA analizinin sonuçları,

800°C sıcaklığın elde edilmek istenen metal oksit formlarının oluşumu için uygun olduğunu göstermektedir.

5.1.3. Katalizörlerin ICP/OES elementel analiz sonuçları

Katalizörlerin elementel dağılımları Endüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICP/OES) ile incelenmiş ve analiz sonucu elde edilen ve hedeflenen metal dağılımları Tablo 5.4' te verilmiştir.

Tablo 5.4. Hazırlanan katalizörlerin ICP/OES sonuçları

Katalizör	Ca (%)		Mg(%)		Al(%)		Na(%)		X değeri	
	Elde edilen	Teorik	Elde edilen	Teorik	Elde edilen	Teorik	Elde edilen	Teorik	Elde edilen	Teorik
033MgAl	-	-	36	36,6	18,1	20	2,8	0	0,31	0,33
033CaAl	48	49	-	-	14,3	16,5	-	0	0,32	0,33
033CaMg Al0.5	18	18,9	25	22,6	15,5	19	0,42	0	0,28	0,33
033CaMg Al1	27	27	16,8	16	14,7	18	0,32	0	0,28	0,33
033CaMg Al2	34,4	35	11,6	10,4	14,6	17	0,031	0	0,28	0,33
0.25MgAl	-	-	42	42	14,6	15,7	0,1	0	0,24	0,25
025CaAl	48,4	54	-	-	13,2	12,3	-	0	0,28	0,25
025CaMg Al0.5	19,9	21	26	25,6	13,6	14,4	0,095	0	0,24	0,25
025CaMg Al1	29	30	18,4	18,4	13,1	13,8	0,186	0	0,25	0,25
025CaMg Al2	35	39	12,5	11,8	12,6	13,3	0,068	0	0,25	0,25

ICP/OES elementel analiz sonuçları ile olması gereken teorik değerlerin küçük hata oranları ile benzer olduğu görülmektedir. Elementel analiz sonuçlarının teorik sonuçlara benzer olması 800°C kalsinasyon sıcaklığı ile TGA analizindeki kütle kaybı adımlarının gerçekleştiği ve istenilen metal oksit fazlarının elde edildiği anlamına gelmektedir.

Yapılan analiz, kalsinasyon sonrası tüm katalizörlerde; özellikle 033MgAl katalizöründe çok düşük miktarlarda sodyuma rastlandığını göstermektedir. Katalizörlerin hazırlanma sürecinde yıkama işleminin tam gerçekleştirilememesi katalizörlerden sodyumun tam olarak uzaklaştırılmamasına sebep olmuştur.

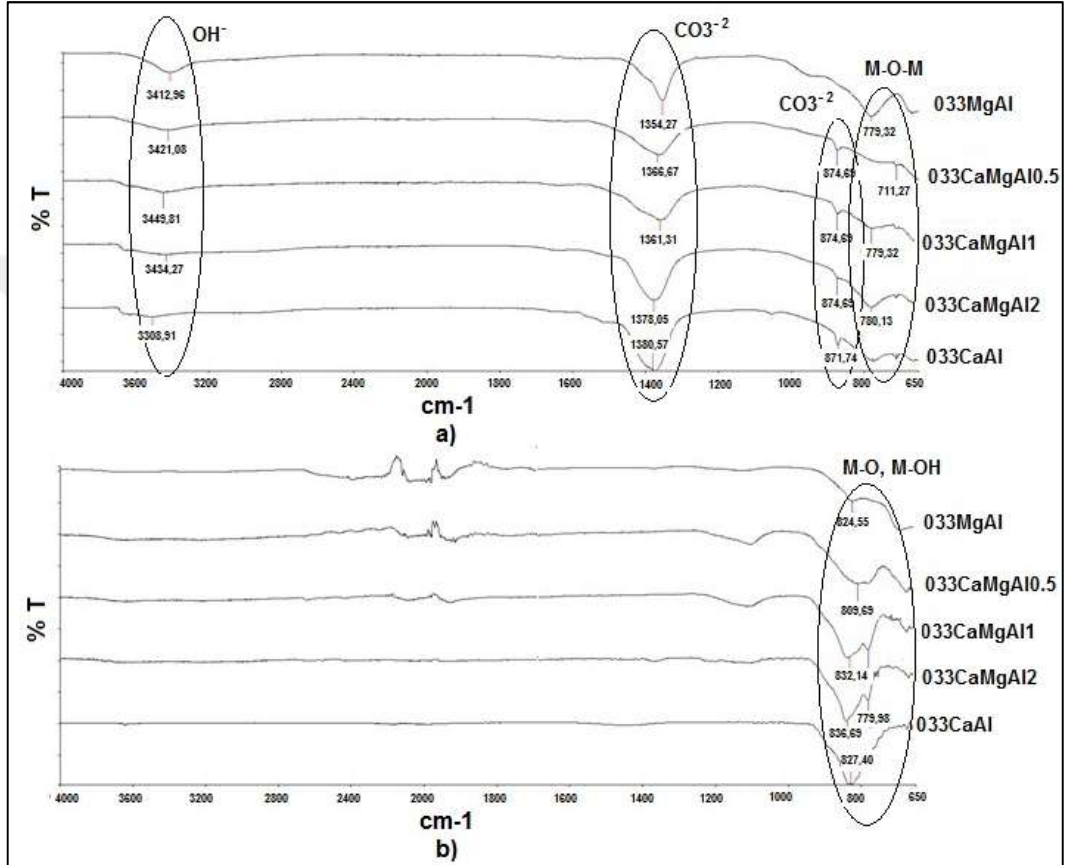
Hazırlanan katalizörlerde x değeri $Al/(Al+Mg+Ca)$ molar oranını ifade etmektedir ve bu oran 0,33 ve 0,25 olarak belirlenmiştir. Kalsinasyon sonrası teorik olarak $x=0,33$ ve 0,25 katalizörlerinin kapalı formülü Tablo 5.5'de verilmiştir.

Tablo 5.5. Hazırlanan katalizörlerin kapalı formülleri

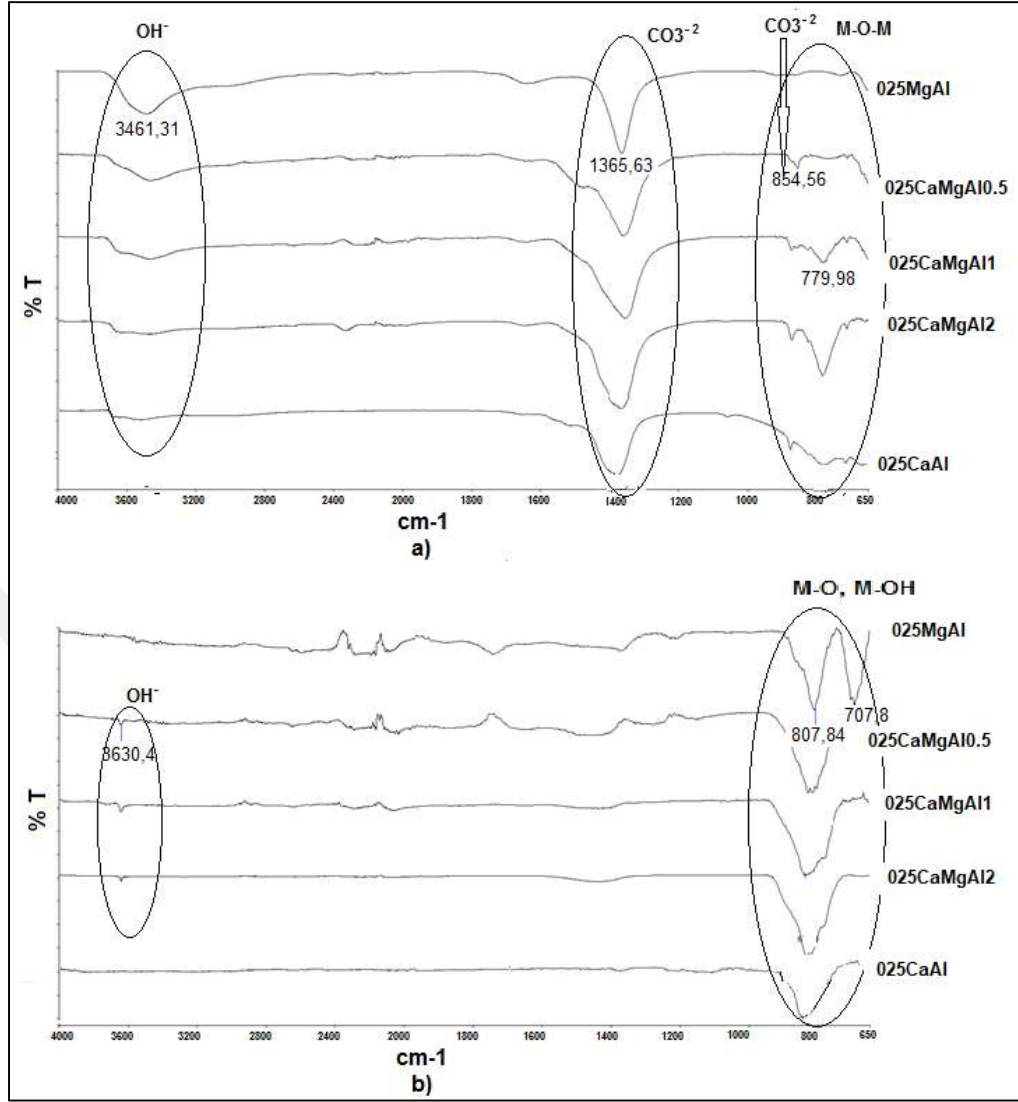
X değeri	Kapalı Formül	Ca/Mg Molar Oran	Molekül Formülü	Molekül Ağırlığı, g/mol
0,33	Ca_yMg_{2-y}AlO_{3,5}	0	Mg ₂ AlO _{3,5}	131
		0,5	Ca _{0,66} Mg _{1,33} AlO _{3,5}	141
		1	CaMgAlO _{3,5}	147
		2	Ca _{1,33} Mg _{0,66} AlO _{3,5}	152
		-	Ca ₂ AlO _{3,5}	163
0,25	Ca_yMg_{3-y}AlO_{4,5}	0	Mg ₃ AlO _{4,5}	171
		0,5	CaMg ₂ AlO _{4,5}	187
		1	Ca _{1,5} Mg _{1,5} AlO _{4,5}	195
		2	Ca ₂ MgAlO _{4,5}	203
		-	Ca ₃ AlO _{4,5}	219

5.1.4. FTIR analizi

Hazırlanan katalizörlerin $x=0,25$ ve $0,33$ değerlerinde kalsinasyon öncesi ve sonrası ihtiva ettikleri bağların analizi için FTIR tekniğine başvurulmuştur. Şekil 5.13, 5.14 ve Tablo 5.6 $x=0,33$ ve $0,25$ katalizörlerinin FTIR grafiklerini ve karakteristik bantlarını göstermektedir.



Şekil 5.13. $x=0,33$ katalizörlerinin a) kalsinasyon öncesi, b) kalsinasyon sonrası FTIR analizi



Şekil 5.14. $x=0,25$ katalizörlerinin a) kalsinasyon öncesi, b) kalsinasyon sonrası FTIR analizi

Tablo 5.6. Kalsinasyon öncesi $x=0,25$ ve $x=0,33$ katalizörlerinin FTIR analizinde karakteristik bantları

Dalga boyu (cm^{-1})	Tür	$x=0,25$ katalizörleri	$x=0,33$ katalizörleri
3200-3600	OH^-	Var	Var
1200-1500	CO_3^{2-} , NO_3^-	Var	Var
1600-1700	OH^- , CO_3^{2-}	Var	Yok
800-900	CO_3^{2-}	Var	Var
700-800	M-O-M, M-O, M-OH	Var	Var

Kalsine edilmemiş tüm katalizörler geniş bir bantta yaklaşık 3400-3500 cm^{-1} aralığında brunit benzeri plakada OH^- germe titreşimini sergilemişlerdir. Bu bant aynı zamanda iç katmandaki su moleküllerinin gerilme titreşimini de içerir (Othman ve diğ., 2006; Xi ve Davis, 2009). Ayrıca, $x=0,25$ katalizörlerinde görülen zayıf 1640 cm^{-1} bandı, yapıda su moleküllerinin varlığını göstermektedir (Dhawan ve Yadav, 2018). Hem $x=0,33$ hem de $x=0,25$ katalizörlerinde dikkat çeken durum Ca ilavesi ile OH^- bandındaki gerilmenin git gide azalmasıdır. Bu görüntü hidrotalsit yapısının deforme olduğunu göstermektedir. Nitekim, XRD ve TGA analiz sonuçlarında da Ca ilavesinin yapıyı nasıl etkilediği görülmüştür. Şekil 5.13 a) ve 5.14 a) incelendiğinde yaklaşık 1300-1400 cm^{-1} bandındaki piklerin ara katmandaki CO_3^{2-} veya NO_3^- fonksiyonel grubuna ya da her ikisine de ait olduğu düşünülebilir (Othman ve diğ., 2006; Vargas ve diğ., 2015). XRD analizinde $\text{Na}(\text{NO}_3)_2$ fazına rastlanması ara katmanda nitrat fonksiyonel grubunun olabileceğini gösterse de 1360 – 1370 cm^{-1} bandının çift katmanlı hidroksit yapısında ara tabakadaki karbonatın titreşim modu olduğu bilinmektedir (Vargas ve diğ., 2015). Her iki tip katalizörde de MgAl hidrotalsit yapıları dışında görülen 854 – 880 cm^{-1} arasındaki zayıf bantların Ca'un karbonat olarak çökmesi sonucu oluşan kovalent CO_3^{2-} fonksiyonel grubunun titreşim modu olduğu düşünülmektedir (Anuar ve Abdullah, 2016). 700 – 800 cm^{-1} arasında görülen bantlar hidrotalsit yapısının karakteristik kafes titreşimi olup, M^{+2} ve M^{+3} iyonlarının doğasına bağlı olarak M-O ve M-OH bantlarını göstermektedir (Xi ve Davis, 2009; Vargas ve diğ., 2015; Zeng ve diğ., 2008).

Katalizörler 800°C'de 5 saat aktive edildiğinde yaklaşık 3400 cm^{-1} ve 1640 cm^{-1} bantlarında görülen OH titreşiminin oluşmadığı görülmüştür. Yalnızca $x=0,25$ katalizörlerinin Ca içeren formları 3630 cm^{-1} bandında düşük OH bandı göstermiştir. Her iki tip katalizörlerin de kalsinasyon sonrası XRD desenlerinde $\text{Ca}(\text{OH})_2$ fazlarına rastlanmıştır. Fakat FTIR analizinde yalnızca x değeri 0,25 olan katalizörlerde düşük şiddetlerde OH bandı görülmüştür. Ayrıca, kalsinasyon sonrası tüm katalizörlerde nitrat ve karbonat fonksiyonel gruplarının titreşim modlarına rastlanmamış olunması hidrotalsit benzeri katalizörlerin dekompozisyonunun tam olarak gerçekleştiğini göstermektedir. 800°C kalsinasyon işlemi ile dehidrasyon, dehidroksilasyon, denitrifikasyon ve dekarboksilasyon işlemleri gerçekleşmiş ve metal oksit formları elde edilmiştir. Kalsine edilmiş tüm katalizörlerdeki 707 cm^{-1} ve 836 cm^{-1} arası oluşan pikler

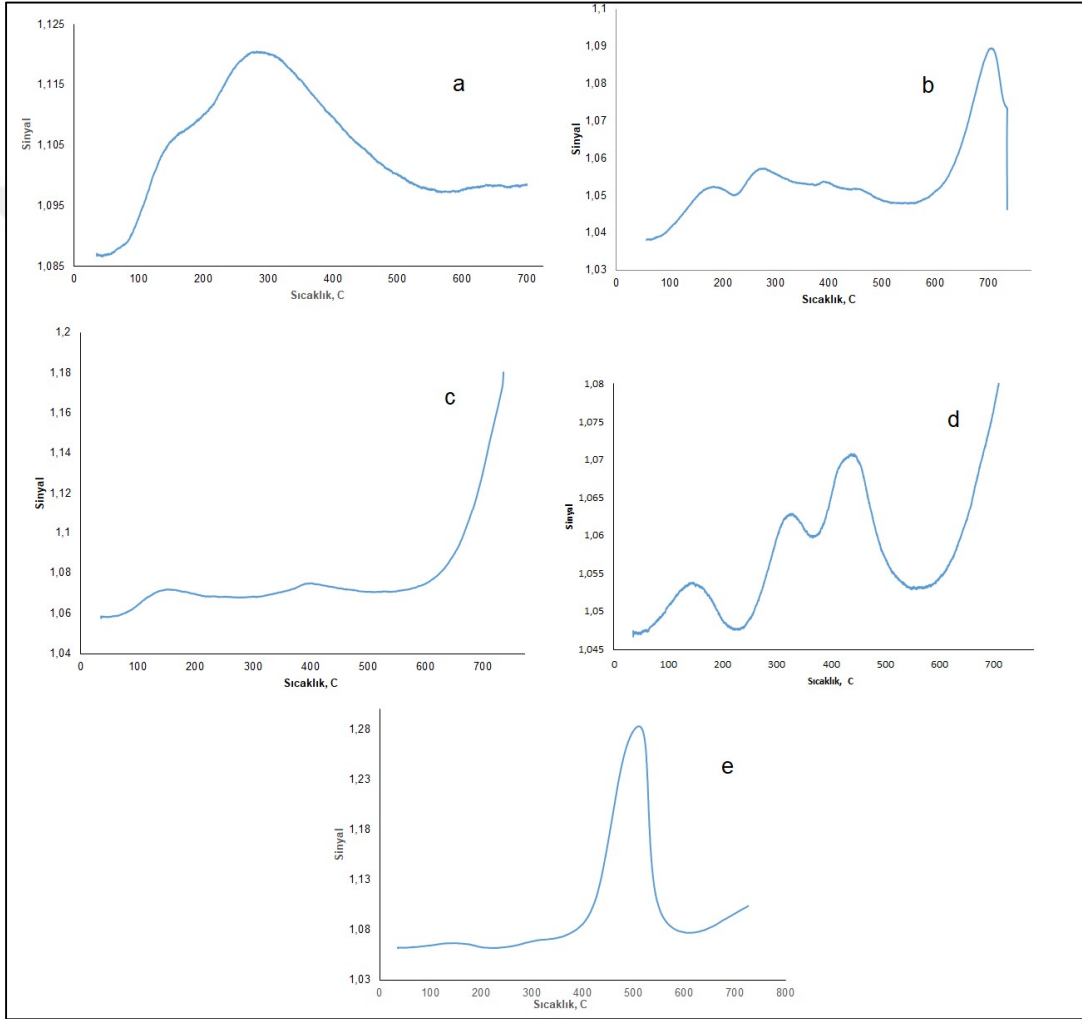
literatüre göre (M-O, M-O-M, M-OH) Mg-O, Mg-O-Al, Ca-O, Ca-O-Ca, Ca-O-Al veya Ca(OH)₂ titreşimlerine atfedilmiştir (Julianti ve diğ., 2017).

Genel olarak her iki tip katalizör de taze ve aktive edilmiş olarak pik pozisyonlarındaki küçük değişiklikler hariç benzer spektrum göstermişlerdir. Bu benzerlik XRD analiz sonuçları ile de uyum içindedir. Kalsinasyon öncesi katalizörlerin karakteristik pikleri Tablo 5.6'da verilmiştir. Vargas ve diğ. (2015), çift katmanlı hidroksit yapısının FTIR titreşimlerini üç gruba ayırmışlardır: hidroksil gruplarının moleküler titreşimleri, oktahedral tabakaların kafes titreşimleri ve ara tabaka türlerinin titreşimleri. Bu açıdan incelendiğinde kalsinasyon öncesi tüm katalizörlerin çift katmanlı hidroksit yapısına uygun olduğu görülmektedir.

5.1.5. x=0,33 Katalizörlerinin CO₂/TPD analizleri

Tez kapsamında hazırlanan x=0,33 katalizörlerinin kalsinasyon sonrası bazik özelliklerini incelemek için sıcaklık programlı CO₂ desorpsiyon analizi yapılmış ve sonuçlar Şekil 5.15'de verilmiştir. Tüm katalizörler farklı sıcaklıklarda CO₂ desorpsiyon tepe değerleri sergilemişlerdir. 0.33MgAl katalizörü 100°C ile 470°C arasında, 155°C'de geniş ve 279°C dar bantlarda sıcaklık pik zirveleri göstermiştir. Bu sıcaklık bantları sırası ile yüzeyde zayıf bağlı OH- gruplarına ve orta bazik kuvvetlerdeki Mg⁺² - O⁻² ve Al⁺³ - O⁻² çiflerine atfedilmiştir (Castro ve diğ., 2011). 0.33CaMgAl_{0.5} katalizöründe ise 185°C'de zayıf bazik alanlar, 280°C'de orta bazik alanlar ve 710°C'de kuvvetli bazik alanların olduğu görülmektedir. Düşük ve orta sıcaklıktaki CO₂ desorpsiyonları yapıdaki MgO, Ca₁₂Mg₁₄O₃₃ ve Ca(OH)₂ fazlarından ileri gelmektedir. 398°C ve 463°C'de görülen geniş pikler güçlü bazik kuvvetlerin oluşumunu işaret etmektedir. 710°C'de görülen keskin pik, çok güçlü bazik alanların varlığını göstermektedir ve CaO fazının varlığı ile ilişkilidir (Taufiq-Yap ve diğ., 2011). 0.33CaMgAl₁ katalizöründe ise 155°C'de CO₂ desorpsiyonu yapıdaki OH- ve MgO fazlarının yoğunluğunu göstermektedir. Lakin Ca ilavesi ile artması beklenen bazik alanların pikleri 405°C'de geniş ve belirsiz olarak görünmektedir. 600°C'den sonra ise CO₂ desorpsiyonun tekrar olduğu görülmüştür. Analiz koşullarının 730°C'de sonlanması, bu sıcaklıklarda oluşacak desorpsiyon işleminin yorumlanmasını kısıtlamaktadır. Fakat 600°C'den sonra oluşan bu pik, yapıda çok güçlü bazik alanların varlığı ile ilişkilidir. 0.33CaMgAl₂ katalizöründe zayıf ve orta bazik alanlara ait desorpsiyon piklerin daha net olduğu görülmüştür. Diğer katalizörlerde de olduğu gibi 100°C ile 200°C arasında zayıf CO₂ desorpsiyonu gerçekleşmiştir. 336°C ve 441°C gerçekleşen

desorpsiyonlar Mg^{+2} - O^{-2} ve Ca^{+2} - O^{-2} bağlarını işaret etmektedir. 0.33CaMgAl0.5 katalizöründe olduğu gibi 600°C'den sonra yüksek sıcaklıklarda CO_2 desorpsiyonu söz konusudur. 0.33CaAl katalizöründe ise 502°C'de Ca^{+2} - O^{-2} bazik alanlarına ait tek bir pik görünmektedir. 0.33CaMgAl1 ve 0.33CaMgAl2 katalizörlerinde olduğu gibi 0.33CaAl katalizöründe de 600°C'den sonra yükselme gösteren eğri çok güçlü bazik alanlara atfedilmiştir. Görüldüğü gibi, Ca ilavesinin artması ile çeşitlenen metal oksit yapısı bazikliği de etkilemiştir.



Şekil 5.15. X=0,33 katalizörlerinin TPD profilleri a)0.33MgAl, b)0.33CaMgAl0.5, c)0.33CaMgAl1, d)0.33CaMgAl2 ve e)0.33CaAl

5.1.6. Hammett indikatörler ile baziklik analizi

Baziklik, transesterifikasyon reaksiyonunda katalizörün önemli özelliklerinden biridir. Tez kapsamında x=0,33 katalizörlerinin bazik kuvvetleri Hammett indikatörler kullanılarak belirlenmiş ve sonuçlar Tablo 5.7'de sunulmuştur. 0.33MgAl ve 0.33CaMgAl0.5 katalizörlerine yaklaşık 1 ml Bromtimol mavisi (H_+ =

7,2) eklendiğinde, renk maviye dönüşmüştür. Benzer şekilde, fenolftalein aynı katalizörlere eklendiğinde, rengin pembeye dönüştüğü fark edilmiştir. Aksine, 2,4-dinitroanilin ($H_2 = 15,0$) eklendiğinde ise renk değişikliği gözlemlenmemiştir. Elde edilen sonuçlara göre, 0.33MgAl ve 0.33CaMgAl_{0.5} katalizörlerinin bazik aralığı $9,8 < H_2 < 15,0$ olduğu görülmüştür. Hidrotalsit benzeri katalizörlerde Ca ilavesinin artması ile bazik aralık $15,0 < H_2 < 18,4$ aralığına artarken, bu katalizörlerin toplam bazikliğinde küçük düşmeler gözlemlenmiştir. Maneerung ve arkadaşları (2016) yaptıkları çalışmada bu durumu, katalizörlerin yüzey alanlarının azalması nedeniyle aktif bazik bölgelerin azalmış olmasından kaynaklanabileceği şeklinde yorumlamıştır. Nitekim hazırlanan hidrotalsit benzeri katalizörlerde Ca ilavesi ile yüzey alanının azaldığı Bölüm 5.2.1’de vurgulanmıştır.

Tablo 5.7. Katalizörlerin bazik kuvvet aralığı

Katalizörler	Bazik aralığı	Toplam baziklik (mmol/g)
0.33MgAl	$9,8 < H_2 < 15,0$	6,32
0.33CaMgAl _{0.5}	$9,8 < H_2 < 15,0$	6,54
0.33CaMgAl ₁	$15,0 < H_2 < 18,4$	5,9
0.33CaMgAl ₂	$15,0 < H_2 < 18,4$	5,32
0.33CaAl	$15,0 < H_2 < 18,4$	5,3

Katalizörlerin katalitik aktivitelerinin incelendiği Bölüm 5.3.1’de Ca ilavesi ile katalizörlerin tranesterifikasyondaki katalitik aktivitelerinin arttığı görülmüştür. Mohamad ve arkadaşları (2018), yüksek bazik özelliğe sahip katalizörün tranesterifikasyon reaksiyonu için mutlaka en iyi katalizör olmadığı; güçlü bazik yüzeylere sahip katı katalizörlerin reaksiyon sonunda ürün desorpsiyonunu tam olarak gerçekleştirememesinden dolayı aktivitenin azalabileceğini vurgulamışlardır. Diğer taraftan, zayıf bazik özelliğe sahip katalizörler de reaksiyonun başlaması için reaktan adsorpsiyonunu gerçekleştiremediklerinden reaksiyon aktivitesi düşecektir. Dolayısıyla, tranesterifikasyon reaksiyonu için aktif bazik alanların en uygun kuvveti gereklidir (Mohamad ve diğ., 2018).

5.2. Katalizörlerin Dokusal (Morfolojik) Analizleri

Katalizörlerin yapısal özellikleri katalitik aktivitede önemli bir role sahip olmasına karşın, dokusal yani morfolojik özellikleri de katalitik aktiviteyi etkileyen önemli parametrelerdir. Bu bölümde öncelikle katalizörlerin yüzeyin gözenekliliğinin, hacminin ve alanının incelendiği BET analiz sonuçlarından bahsedilmiştir. Daha sonra katalizörün yüzey şeklinin, kristalit veya amorf yapısının, homojenliğinin incelendiği SEM analiz sonuçları tartışılmıştır.

5.2.1. BET analiz sonuçları

Tablo 5.8, $x=0,25$ ve $0,33$ değerlerinde birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan katalizörlerin kalsinasyon sonrası BET analiz sonuçlarını göstermektedir. Tablo genel olarak incelendiğinde 0.33MgAl ve 0.25MgAl hidrotalsit katalizörlerinde Al^{+3} konsantrasyonunun artmasının yüzey alanını azalttığı; diğer bir ifade ile Mg^{+2} konsantrasyonunun artmasının yüzey alanını artırdığı söylenebilir. Kalsine edilmiş katalizörlerin yüzey alanlarının $7,22 - 149,20 \text{ m}^2/\text{g}$ arasında değiştiği görülmektedir. Helwani ve diğ., (2013) yaptıkları çalışmada $x=0,25$ değerinde kalsinasyon sıcaklığının yüzey alanına etkisini incelemişler ve 850°C için yüzey alanını $124,3 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulmuşlardır. Yaptığımız çalışmada ise yüzey alanı $149 \text{ m}^2/\text{g}$ bulunmuştur. Yapıya Ca^{+2} ilavesi ile $0,25$ ve $0,33$ katalizörlerinin hepsinde yüzey alanında ve gözenek hacminde ciddi düşüş görülmüştür. $x=0,25$ olan katalizörlerin ortalama gözenek boyutu Ca ilavesinden çok etkilenmezken; $x=0,33$ olan katalizörde ise Ca ilavesi ortalama gözenek boyutunda değişimlere neden olmuştur.

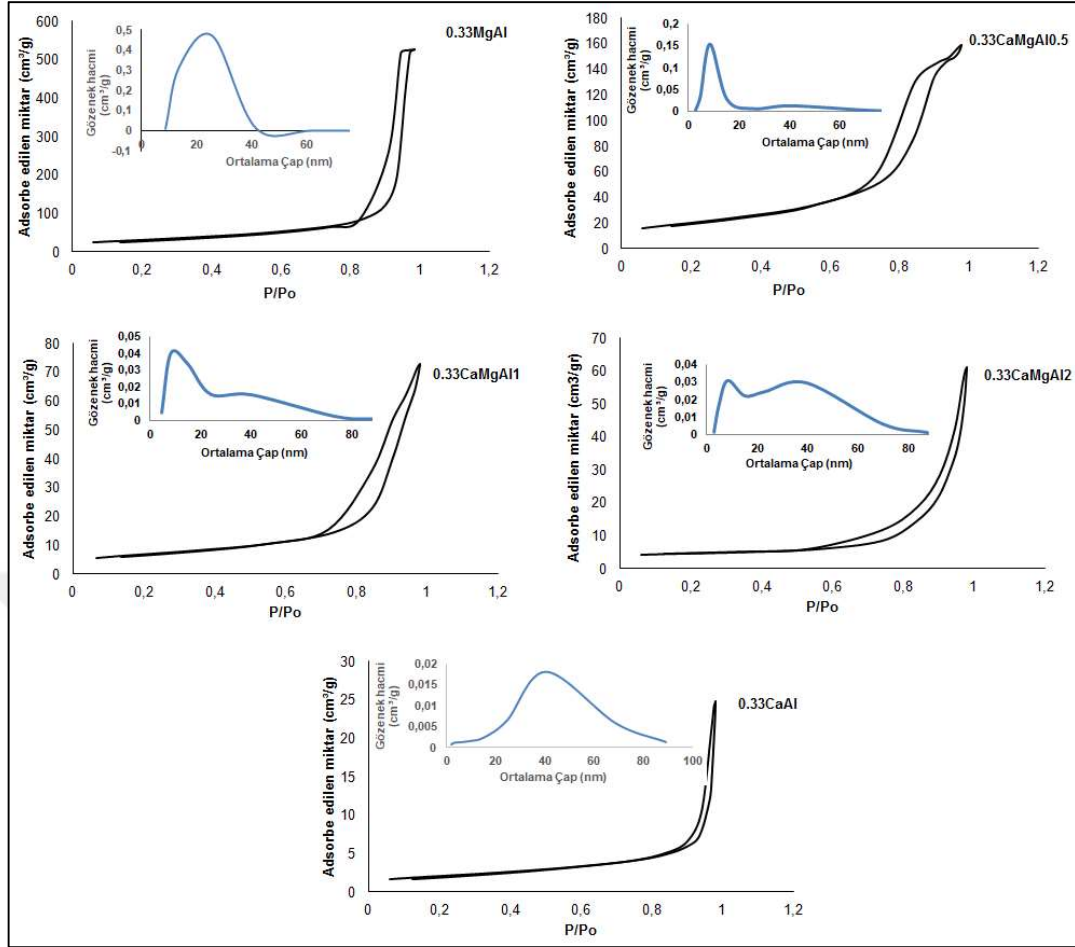
Tablo 5.8. Kalsinasyon sonrası $x=0,25$ ve $0,33$ katalizörlerinin BET analiz sonuçları

Katalizörler	Yüzey alanı (m^2/g)	Gözenek hacmi (cm^3/g)	Ortalama gözenek boyutu, (nm)
0.33MgAl	106,6	0,814	18,88
0.33CaMgAl0.5	71,77	0,246	8,433
0.33CaMgAl1	24,05	0,113	12,44
0.33CaMgAl2	16,11	0,096	15,96
0.33CaAl	7,22	0,038	18,37

Tablo 5.8. (Devam) Kalsinasyon sonrası $x=0,25$ ve $0,33$ katalizörlerinin BET analiz sonuçları

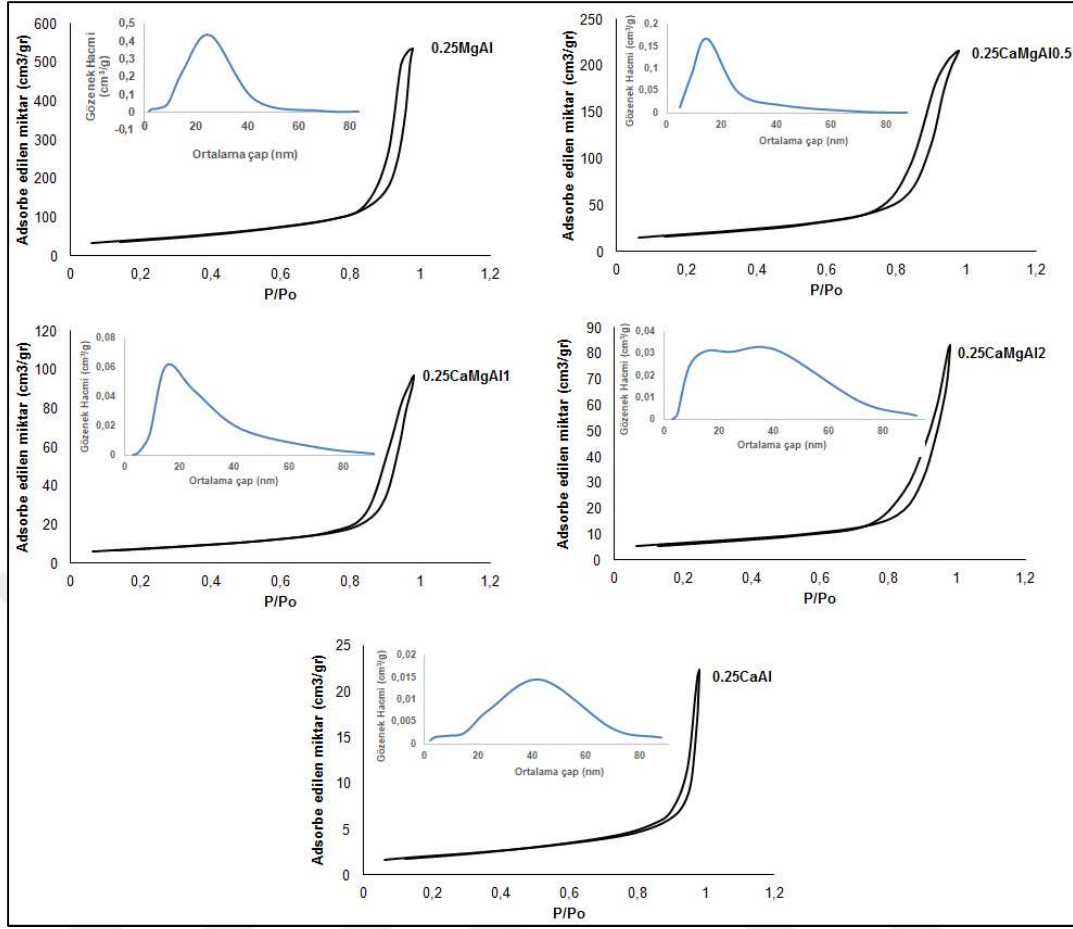
Katalizörler	Yüzey alanı (m^2/g)	Gözenek hacmi (cm^3/g)	Ortalama gözenek boyutu, (nm)
0.25MgAl	149,20	0,828	16,39
0.25CaMgAl0.5	68,076	0,361	12,94
0.25CaMgAl1	26,43	0,149	17,16
0.25CaMgAl2	22,77	0,129	17,54
0.25CaAl	7,66	0,034	17,93

Ca içeren katalizörlerin tümü beklendiği gibi MgAl hidrotalsit katalizörlere kıyasla daha düşük gözenek hacmi ve yüzey alanına sahiptir. 0.33CaMgAl0.5 ve 0.25CaMgAl0.5 katalizörlerinde gözenek boyutu ciddi düşüş göstermişken, Ca ilavesinin artması ile gözenek boyutunda tekrar artış söz konusu olmuştur. Tablo 5.8 ve Şekil 5.16 – 5.17 tüm katalizörlerin 2 nm ile 50 nm arasında bulunan mezo gözenekli yapıya sahip olduklarını göstermektedir. Transesterifikasyon reaksiyonunda, baziklik katalizörün aktivitesi için en önemli faktörlerden biri olmasına rağmen, yüzey alanı ve büyük gözenek boyutu da (özellikle gözenekli bölge) katalitik aktivitede önemli bir artış sağlar. Literatürde gözenek boyutunun büyük olmasının trigliseritlerin ve alkollerin katalitik yüzeye difüzyonunda önemli bir faktör olduğu vurgulanmaktadır (yağ molekülünde gliserin boyutu yaklaşık 0,6 nm) (Maneerung ve diğ., 2016; Granados ve diğ., 2007). Bu bakımdan, Ca içeren katalizörlerin düşük yüzey alanlarına rağmen, gözenek boyutları sonuçlarının katalitik aktivite sonuçları ile iyi bir uyum içinde olduğu görülmektedir. Ayrıca gözenek boyutunun artması katalizör gözenekliliğini de azaltmaktadır. Nitekim SEM görüntüleri incelendiğinde katalizör yüzeyinde gözenekliliğin Ca ilavesi arttıkça azaldığı görülmektedir.



Şekil 5.16. 0.33 katalizörlerinin adsorpsiyon desorpsiyon eğrileri ve ortalama gözenek çapı dağılımları

Kalsine edilmiş $x=0,33$ ve $0,25$ katalizörlerinin 77 K 'de adsorpsiyon desorpsiyon izotermeleri incelendiğinde (Şekil 5.16 ve Şekil 5.17) IUPAC sınıflandırmasına göre IV ve V tipi izoterm sergiledikleri görülmektedir (URL-25). Bu tip izotermeler mezogözenekli yapılarda gerçekleşen çok katmanlı adsorpsiyonun ardından kılcal yoğunlaşma yolu ile ilerlediğini göstermektedir (URL-26). Katalizörlerin adsorpsiyon sürecine başlama bağıl basınçlarının farklılık gösterdiği Şekil 5.16 ve 5.17'de görülmektedir. Bu farklılıklar katıların değişen morfolojik özelliklerinden kaynaklanmaktadır (Valente ve diğ. 2009). Yapıya Ca ilavesi her iki tip katalizörde de adsorplanan gaz miktarını düşürmüştür; katalizör gözenek çapları Ca partikülleri ile dolmuştur ve dolayısı ile gözenek hacimlerini azaltmıştır (Amani ve diğ., 2016). Ayrıca tüm katalizörlerin adsorpsiyon desorpsiyon eğrilerinin histerisis oluşturması mezogözenekli yapılara sahip olduklarını göstermektedir.

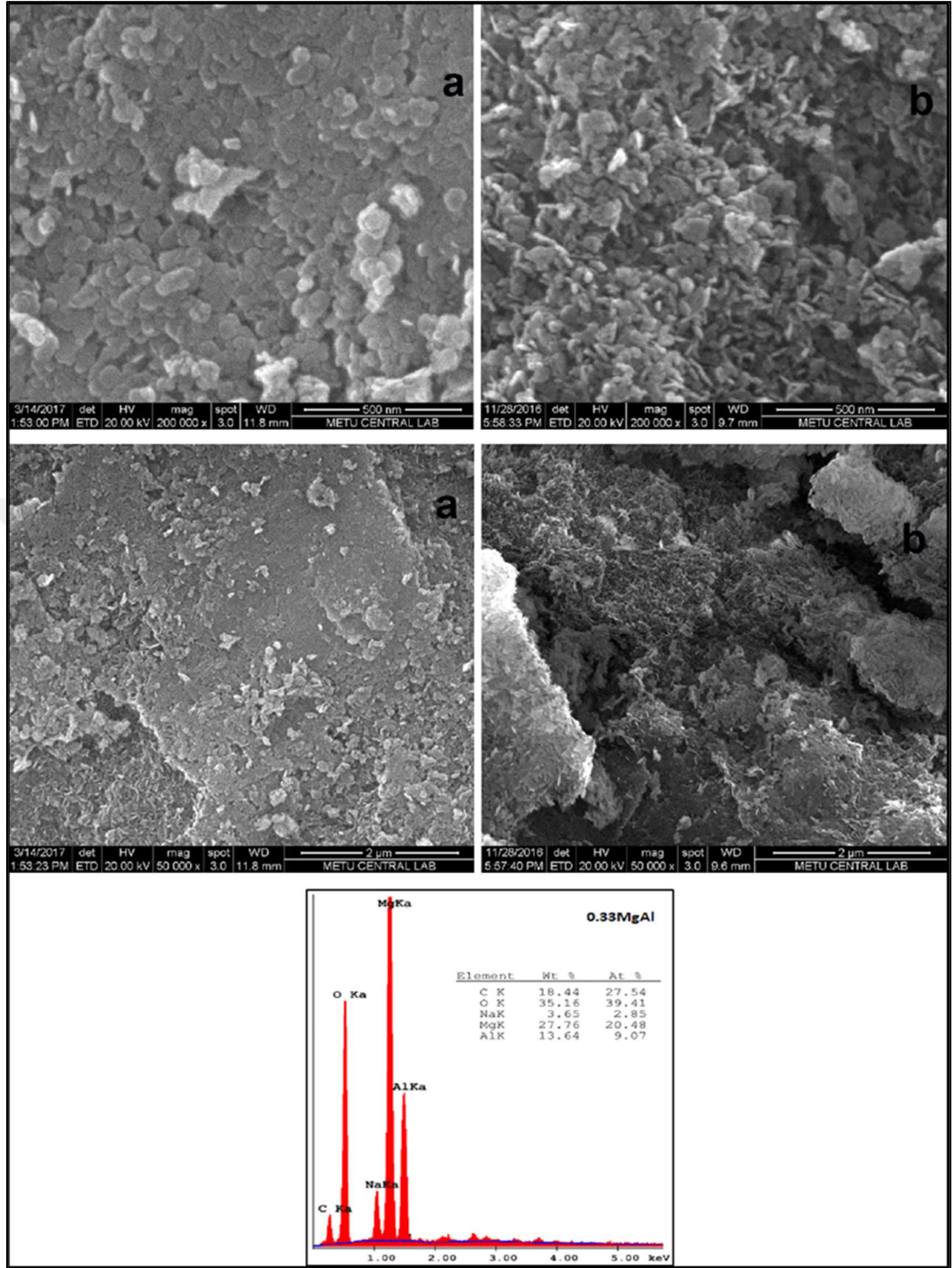


Şekil 5.17. 0.25 katalizörlerinin adsorpsiyon desorpsiyon eğrileri ve ortalama gözenek çapı dağılımları

0.33MgAl ve 0.33CaMgAl0.5 katalizörleri H1 tipi histerisis seğılemektedir. Bu tip histerisise sahip malzemeler aglomera olmuş küresel, düzgün gözenek geometrisine sahip yapılarıdır. Diğer x=0,33 ve 0,25 katalizörlerinin tümü H3 tipi histerisis göstermektedir. Bu tip histerisise sahip malzemeler plaka benzeri yapıları benzerler ve düzensiz gözenek boyutuna veya dağılımına sahip olup, yarık benzeri gözeneklere sahiptirler(URL-26). Morflojik özelliklerinin incelendiği SEM analizi de yüzey özelliklerinin değişiminin adsorpsiyon/desorpsiyon eğrilerinin sonuçları ile uyumlu olduğunu göstermektedir.

5.2.2. SEM/EDS sonuçları

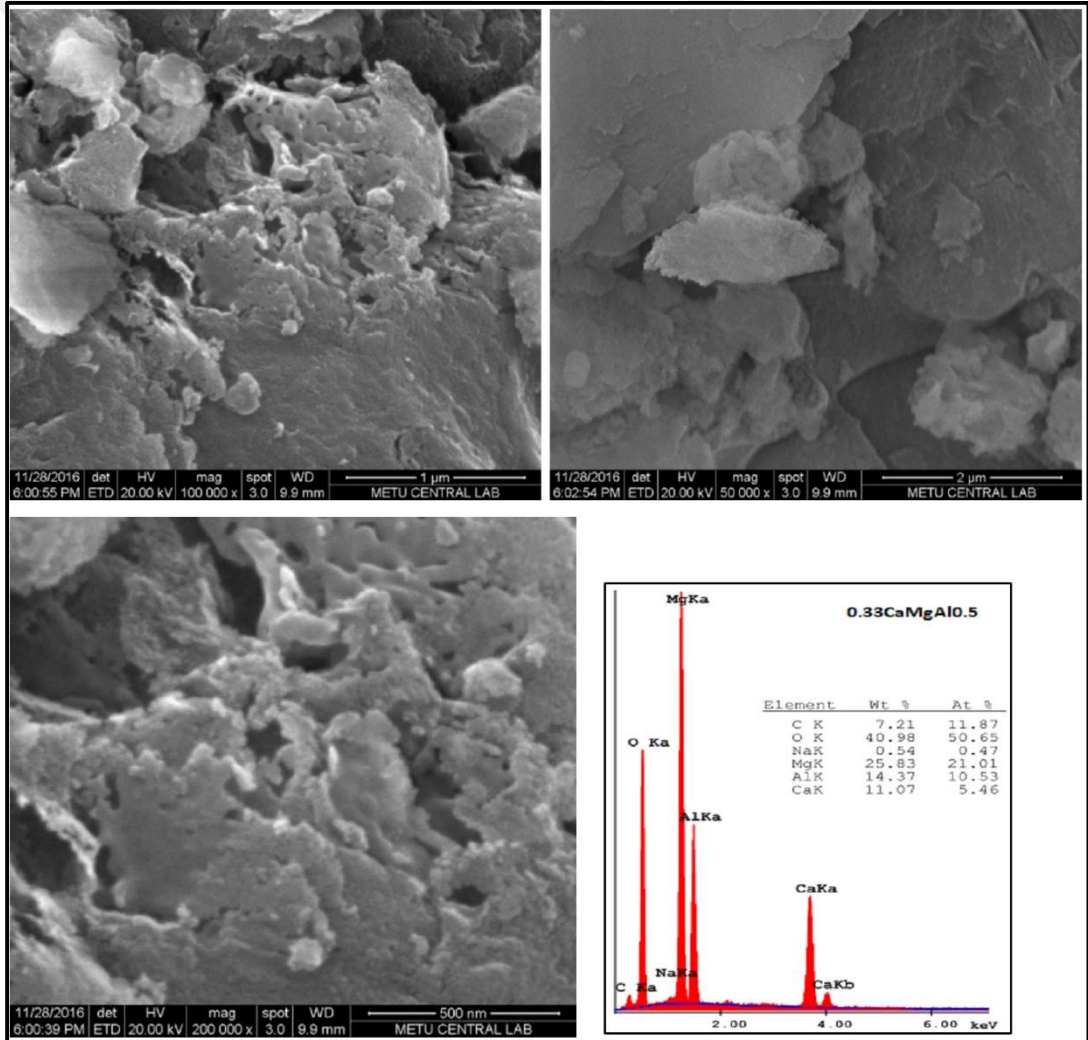
x=0,33 katalizörlerinin parçacık morfolojisini görselleştirmek ve elementel analizlerini incelemek için Taramalı Elektron Mikroskopi / Enerji Dağılımı X-Ray Spektroskopi yöntemi kullanılmıştır.



Şekil 5.18. 0.33MgAl katalizörünün SEM fotoğrafları ve EDS sonuçları a) kalsinasyon öncesi, b)kalsinasyon sonrası

0.33MgAl katalizörlerinin kalsinasyon öncesi ve sonrası yüzey özellikleri incelendiğinde, hidrotalsit yapısından elde edilen karışık metal oksitlerin ortalama 50 – 70 nm boyutlarında plaka benzeri yapılara sahip olduğu görülmektedir. Şekil 5.18 a, 0.33MgAl hidrotalsit katalizörünün katmanlı malzemelerin temsilcisi olan trombosit benzeri morfolojiye sahip olduğunu göstermektedir. Birlikte çöktürme

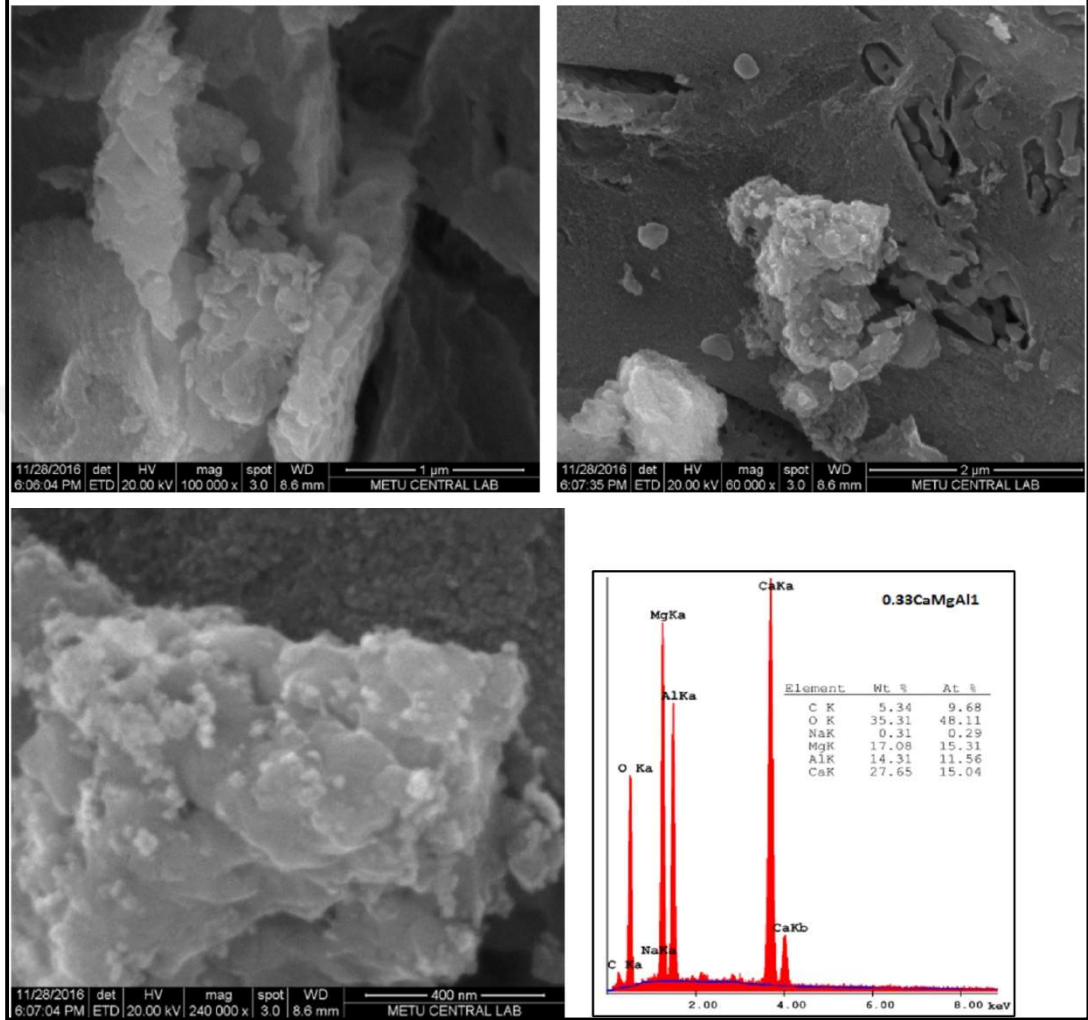
yöntemi ile hazırlanan MgAl katalizörlerinin kalsinasyon sonrası kristal morfolojisinde çok büyük değişikliklerin olmadığı görülmektedir. Bu durum, MgAl hidrotalsit katalizörünün ayrışmasının orijinal morfolojiyi koruyan Mg-Al-O periklaz yapı ürettiğini gösteren başka çalışmalar ile de uyumludur (Castro ve diğ., 2011; Xie ve diğ., 2006). Ayrıca önceki bölümlerde incelenen yapısal analiz sonuçları ile karşılaştırıldığında kristal boyutunun değişmediği Tablo 5.1 ve 5.2'de de görülmektedir. Kalsinasyon sonrası katalizör, birçoğu çeşitli şekillerde olan kümeleşmiş plaka benzeri yapılara ve gözenekli bir yüzeye sahip olmuştur. EDS sonuçları elementel analiz ile hesaplanan x değerini 0,30 olduğunu; bunun da hedeflenen $x=0,33$ değerine yakın olduğunu göstermiştir. ICP analizinde görülen sodyuma SEM/EDS sonuçlarında da rastlanmıştır.



Şekil 5.19. 0.33CaMgAl_{0.5} katalizörünün SEM fotoğrafları ve EDX sonuçları

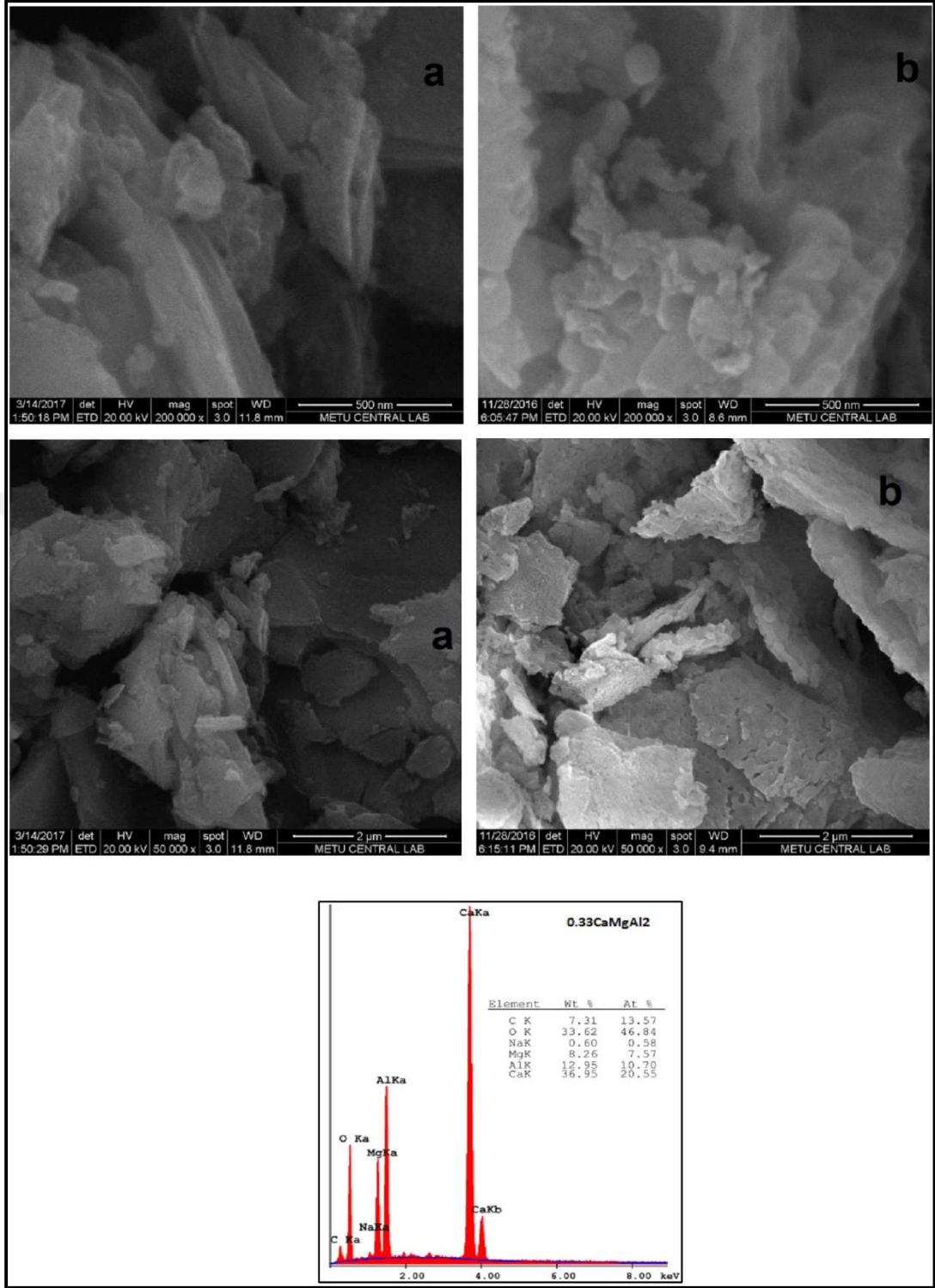
$x=0.33$ MgAl katalizörleri yapısına Ca/Mg molar oranı 0,5 olacak şekilde eklenen Ca ile yüzey morfolojisindeki değişim Şekil 5.19'de verilmektedir. MgAl

katalizörünün aksine daha düz ve geniş plaka benzeri yapılar üzerinde Ca formları görülmektedir. SEM/EDS sonuçları yüzeydeki metal dağılımının hedeflenen değerlere ($x=0,28$) yakın olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.20. 0.33CaMgAl1 katalizörünün SEM fotoğrafları ve EDX sonuçları

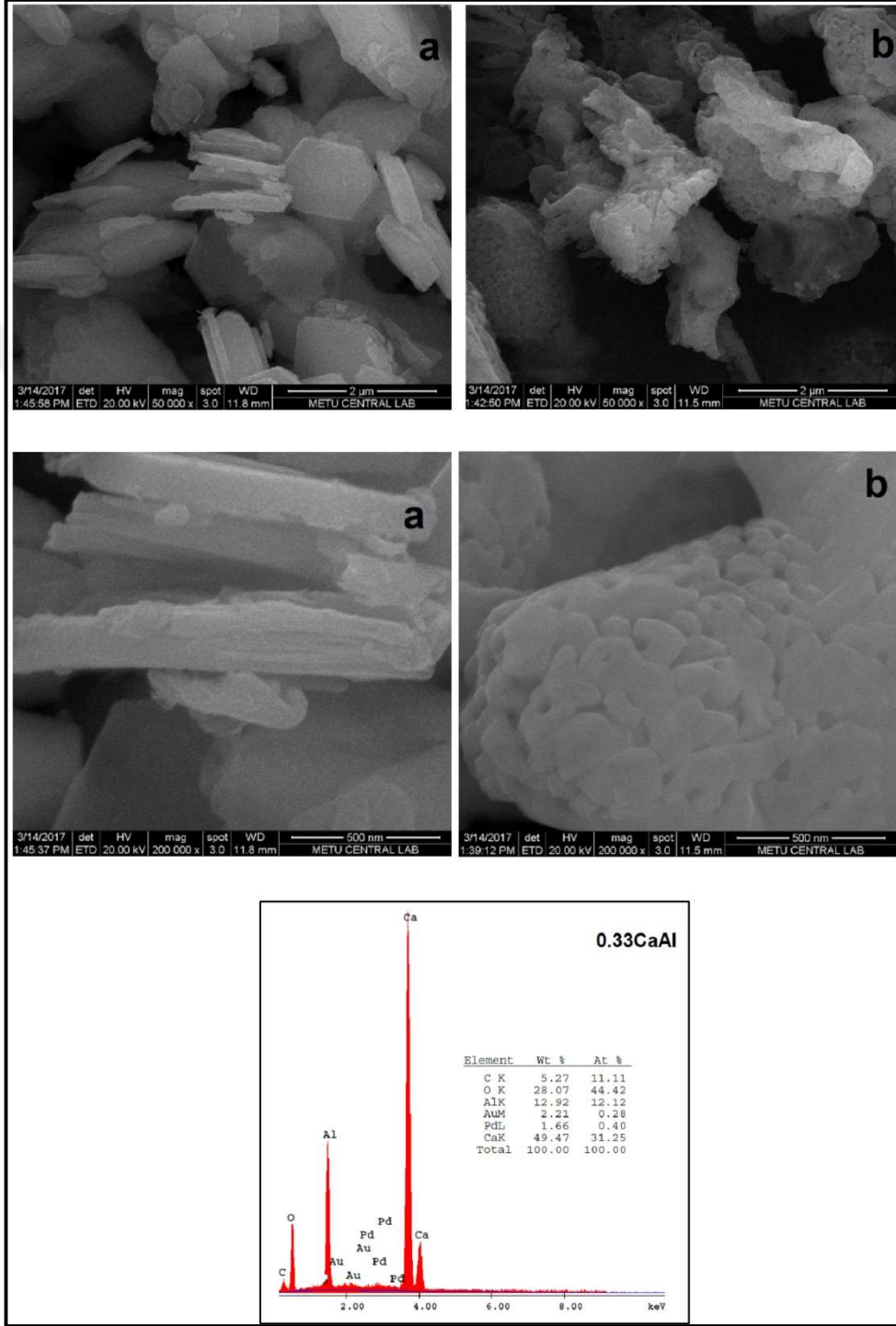
0.33CaMgAl1 katalizörüne ait SEM fotoğrafları Şekil 5.20'de verilmiştir. Kalsine edilmiş katalizörlerde Ca miktarı arttıkça plaka benzeri düz ve az gözenekli yapılar meydana gelmiştir. Ayrıca plakalar üzerinde çeşitli boyutlarda düzensiz küresel partiküler yapıların varlığına da rastlanmıştır. 800°C kalsinasyon sıcaklığı ile ana bileşenlerden biri olan Ca malzemesinin büyük ve düzensiz formlara dönüştüğü söylenebilir. Nitekim XRD yapısal analizinde de Ca'un Ca(OH)_2 , CaO ve $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ olarak üç formunun da oluştuğu görülmüştü.



Şekil 5.21. 0.33CaMgAl₂ katalizörünün SEM fotoğrafları ve EDS sonuçları a) kalsinasyon öncesi, b)kalsinasyon sonrası

0.33CaMgAl₂ katalizörünün kalsinasyon öncesi ve sonrası SEM görüntüleri Şekil 5.21'de verilmiştir. Kalsinasyon öncesi (Şekil 5.21-a) düzensiz plaka şeklinde yapıların varlığı görülmektedir. Kalsinasyon sonrası dehidrasyon, dehidroksilasyon ve dekarboksilasyon işlemleri ile kısmen daha gözenekli, aglomera olmuş plaka

benzeri yapılar oluşmuştur. Yapıda Ca miktarı arttıkça gözenekliliğin daha da azaldığı SEM görüntülerinden belirlenmiştir. 0.33CaMgAl₂ katalizörünün EDS sonuçları, katalizör yüzeyinde hedeflenen metal yüzdesine yakın metal dağılımının (x=0,28) elde edildiğini göstermiştir.



Şekil 5.22. 0.33CaAl katalizörünün SEM fotoğrafları ve EDS sonuçları a) kalsinasyon öncesi, b)kalsinasyon sonrası

0.33CaAl katalizörlerinin kalsinasyon öncesi ve sonrası SEM görüntüleri Şekil 5.22'de verilmiştir. Kalsinasyon öncesi görüntülerde katmanlı, kristalit bir yapının olduğu görülmektedir. 033CaAl çift katmanlı hidroksit yapısının ayrıca hegzagonal partikül yapısı Şekil 5.22-a'da net bir şekilde görülmektedir. Literatürde Bing ve diğ. (2018) yaptığı çalışmada benzer sonuçları elde ettiği görülmüştür. Kalsinasyon sonrası katmanlı hidroksit yapısı, aglomera olmuş gözenekli bir yapıya dönüşmüştür.

5.3. Katalizörlerin Transesterifikasyon Reaksiyonunda Katalitik Aktivitelerinin İncelenmesi

Bir önceki bölümde, hazırlanan katalizörlerin yapısal ve morfolojik özellikleri incelenmiş ve transesterifikasyon reaksiyonu için uygunluğu belirlenmişti. Tüm katalizörlerin mezogözenekli yapıya ve büyük gözenek boyutlarına sahip olmaları ve en önemlisi bazik kuvvetlerinin yüksek olması biyodizel üretimi için uygun olduklarını göstermiştir. Bu bölümde, kalsinasyon sonrası elde edilen katalizörlerin katalitik aktiviteleri Atık Yağ_1, Atık Yağ_2 ve mikroalg yağının metanol ile transesterifikasyon reaksiyonunda incelenmiş ve elde edilen YAME içeriği (% olarak) EN14103 metodu ile hesaplanmıştır.

5.3.1. Katalizörlerin Atık Yağ_1 ile metanolün transesterifikasyonunda katalitik aktivitelerinin incelenmesi

Bu bölümde ticari bir yemek firmasından tedarik edilen Atık Yağ_1 kodlu atık yağın metanol ile katalitik transesterifikasyonu incelenmiştir. Bu atık yağın yağ asit dağılımının (Bknz. Tablo 4.8) yaklaşık %35'ini oleik asit, %50'sini ise linoleik asit oluşturmaktadır. Atık Yağ_1 yağının yağ asit dağılımı literatür ile benzer sonuçlar sergilemiştir (Şanlı, 2014; Ranjan ve diğ., 2018; Costarrosa ve diğ., 2018; Hong ve diğ., 2016). Yemek firmasından toplanan atık yağların yağ asit dağılımları ayçiçek yağı kullanımından dolayı ayçiçek yağının yağ asit dağılımına benzer olduğu görülmüştür(Şanlı, 2014).

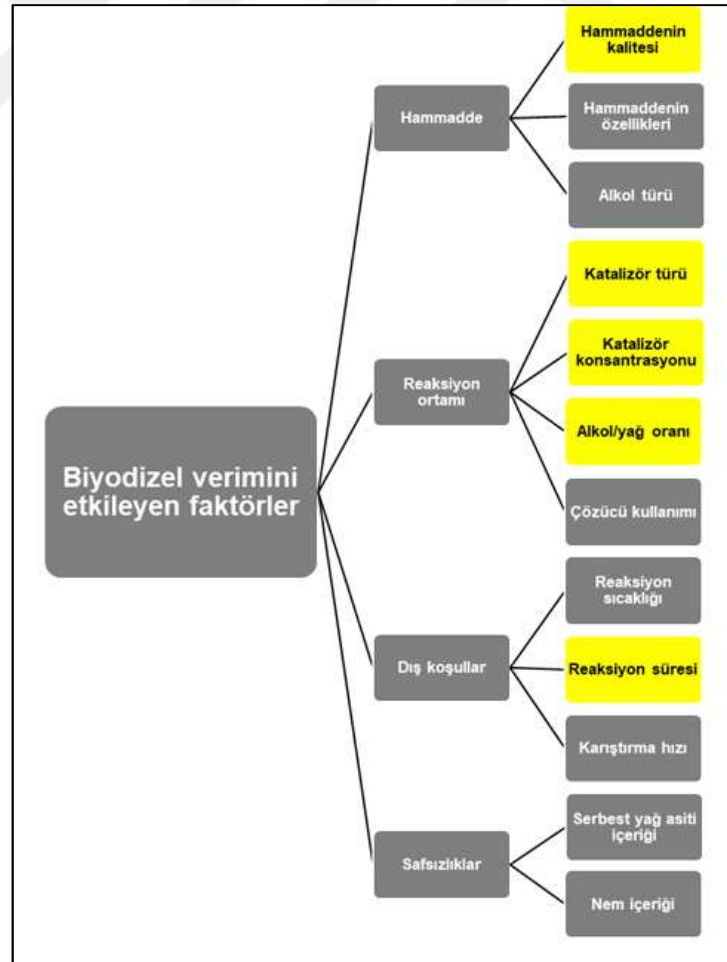
Bu aşamada öncelikle, hazırlanan $x=0,25$ ve $0,33$ değerlerindeki katalizörlerin katalitik aktiviteleri atık yağın metanol ile transesterifikasyonunda incelenmiştir. Katalitik reaksiyonlar, 65°C 'de metanolün geri akış sıcaklığında, 6:1 metanol/yağ molar oranında, %3 katalizör miktarı ile 5 saat sürede gerçekleştirilmiştir (Tablo 5.9). Reaksiyon koşulları literatürde benzer katalizörlerin kullanıldığı ve en fazla dönüşümün elde edildiği en uygun koşullar göz önüne alınarak seçilmiştir. Nitekim

literatürde yapılmış bitkisel ve atık yağların biyodizel üretim koşullarından daha ılımlı koşullarda (daha düşük molar alkol/yağ oranı, katalizör miktarı, reaksiyon süresi gibi) yüksek dönüşümlerin elde edildiği görülmüştür (Wang ve diğ., 2011; Gao ve diğ., 2010a; Gao ve diğ., 2010b., Vargas ve diğ., 2015; Xie ve diğ., 2006; Costarrosa ve diğ., 2018).

Tablo 5.9. Transesterifikasyon reaksiyon koşulları

Katalizör miktarı, %	Alkol/yağ oranı	Reaksiyon sıcaklığı, °C	Reaksiyon süresi, saat	Karıştırma hızı, rpm
3	6/1	65	5	700

Tüm katalizörlerin katalitik aktiviteleri belirlendikten sonra en yüksek dönüşümlerin elde edildiği $x=0,33$ değerindeki katalizörler üzerinden en uygun koşulların belirlenmesi için parametrik çalışma gerçekleştirilmiştir.

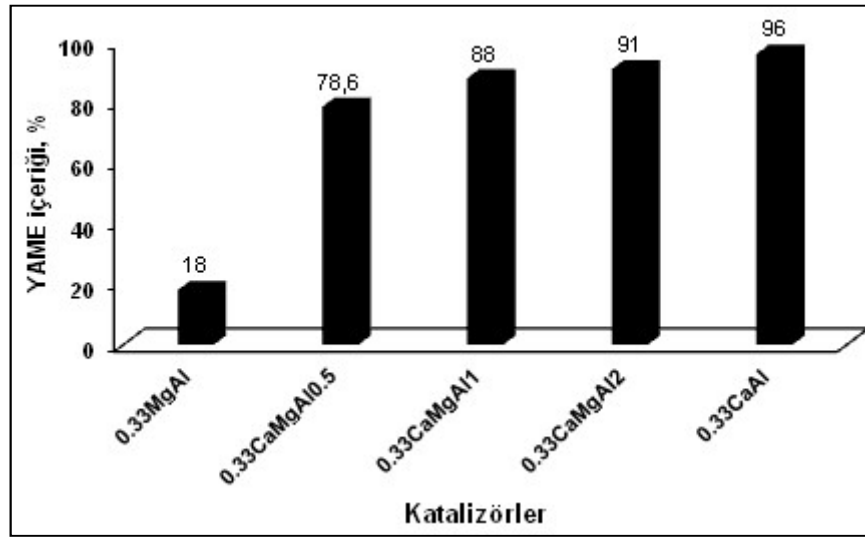


Şekil 5.23. Biyodizel üretimini etkileyen faktörler (Hanif ve diğ., 2018)

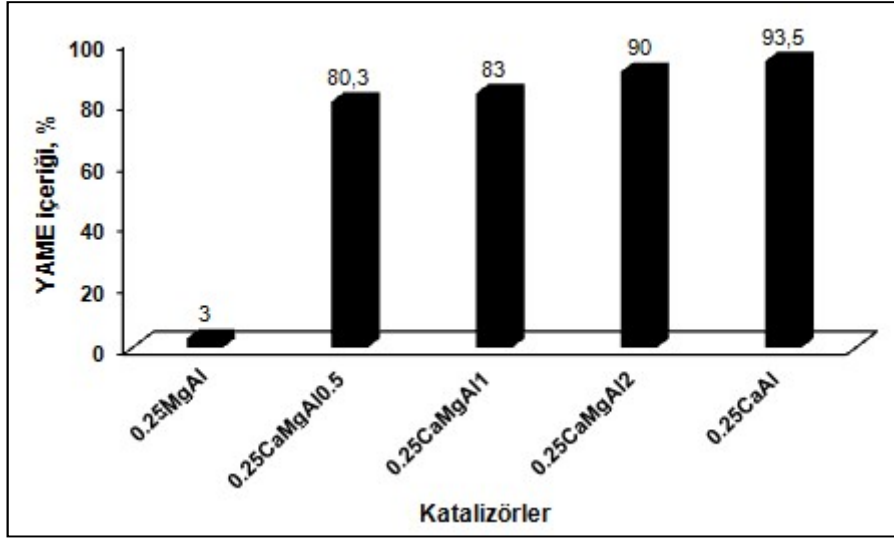
Biyodizel verimini etkileyen dört ana faktör bulunmaktadır (Şekil 5.23). Hammadde kaynağı, reaksiyon ortamı, dış koşullar ve safsızlıklar olarak kategorize edilen faktörlerden hammadde kaynağı ve reaksiyon ortamı verimi en çok etkileyen faktörlerdir. Çalışmada amaçlanan, bu faktörlerin etkisinin incelenmesi ve en uygun koşullarda biyodizel eldesinin gerçekleştirilmesidir. Bu amaçla, öncelikle farklı kaynaklardan elde edilen atık yağlardan (Atık Yağ_1 ve Atık Yağ_2) biyodizel eldesinde reaksiyon ortamının etkisi incelemek için katalizör çeşidi, katalizör miktarı ve alkol/yağ oranı değiştirilerek en uygun koşullar belirlenmiştir. Dış koşulların etkisinde ise reaksiyon süresi incelenen bir diğer parametre olmuştur. Daha sonra mikroalg yağından biyodizel eldesinde $x=0,33$ katalizörlerin aktiviteleri incelenmiş ve yorumlanmıştır.

Çalışmanın devamında, parametrik çalışma ile belirlenen koşullar kullanılarak en aktif katalizörün tekrar kullanılabilirliği incelenmiştir. Bu bölümde son olarak Atık Yağ_1 yağı ile elde edilen biyodizelin standartlara uygunluğu yorumlanmıştır.

Şekil 5.24 ve 5.25 grafikleri sırası ile $x=0,33$ ve $0,25$ değerlerindeki kalsine olmuş katalizörlerin Atık Yağ_1 kodlu atık yağın metanol ile transesterifikasyon reaksiyonundaki katalitik aktiviteleri hakkında bilgi vermektedir.



Şekil 5.24. $x=0,33$ kodlu katalizörlerin Atık yağ_1 yağının metanol ile transesterifikasyonundaki aktivite sonuçları



Şekil 5.25. $x=0,25$ kodlu katalizörlerin Atık yağ_1 yağının metanol ile transesterifikasyonundaki aktivite sonuçları

$x=0,33$ katalizörlerinin ve $x=0,25$ katalizörlerinin katalitik aktiviteleri benzer sonuçlar sergilemiştir. Katalizörlerin katalitik aktiviteleri $0.25/0.33CaAl > 0.25/0.33CaMgAl2 > 0.25/0.33CaMgAl1 > 0.25/0.33CaMgAl0.5 > 0.25/0.33MgAl$ olarak sıralanmaktadır ve Ca içeren katalizörler için YAME veriminin %75 üzerinde olduğu görülmektedir. Yalnızca, $0.33MgAl$ katalizörü ile $0.25MgAl$ katalizörünün YAME içeriği karşılaştırıldığında Mg/Al oranındaki artışın biyodizel verimini etkilediği düşünülmüştür. Katalizörler kendi aralarında benzer morfolojik ve yapısal özellikler sergilemelerine karşın, katalizör karakterizasyonunun detaylı incelendiği önceki bölümlerde MgO kristalit boyutunun ve gözenek çapının $0.33MgAl$ katalizöründe daha büyük olduğu belirtilmişti. Bu farklılığın $0.33MgAl$ katalizörünün katalitik aktivitesini $0.25MgAl$ katalizörüne kıyasla arttırdığı düşünülmektedir. Bununla birlikte, MgAl katalizörlerine Ca/Mg oranı 0,5 olacak şekilde Ca ilavesinin biyodizel verimini önemli ölçüde arttırdığı görülmüştür. Ca ilavesindeki oran 2'ye çıktığında her iki tip katalizörler için biyodizel verimi %90 ve üzeri olmuştur. Katalizör yapısı Ca ilavesi ile zenginleştirilmiş ve Ca içerikli aktif formların eldesi ile YAME içeriği yüksek değerlere çıkarılmıştır. Detaylı olarak incelenen katalizör karakterizasyonunda Ca içerikli katalizörlerde aktif metal oksit formlarının yüzeyde homojen dağılımları, kristal yapıları ve gözenek boyutlarının büyük olması ve bazikliklerinin yüksek olması katalizör aktivitesini olumlu yönde etkilemiştir. Vargas ve arkadaşları (2015), Ca/Mg molar oranı 1 ve %30 KF yüklemesi ile 4 saatlik reaksiyon sonunda Jatropa yağının %90'ını biyodizele dönüştürmüşlerdir. Benzer şekilde Xu ve arkadaşları (2015) CaMgAl hidrotalsit katalizörünü inorganik bir seramik üzerinde sentezlemişler ve aktivitesini palm yağının metanol ile

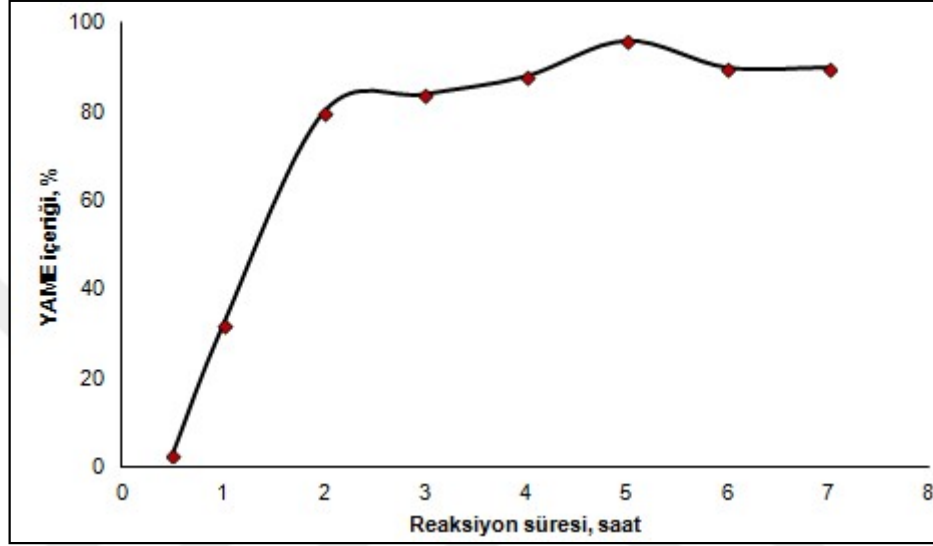
transesterifikasyonunda test etmişlerdir. %17 dönüşüm elde ettikleri katalizörün aktivitesini katalizöre %76 KF yükleyerek %92'e kadar çıkarmışlardır. Literatür ile kıyaslandığında bu çalışmada hazırlanan CaMgAl hidrotalsit benzeri katalizörlerin herhangi bir katkı maddesi ilave edilmeksizin (KF, KOH gibi) atık yağ transesterifikasyonunda yüksek aktiviteye sahip olduğu söylenebilir.

Çift katmanlı hidroksit (hidrotalsit benzeri yapılar) yapısının Ca ve Al ile oluşturulduğu 0.33CaAl ve 0.25CaAl katalizörlerinde ise literatür ile kıyaslanabilecek değerler elde edilmiştir (Albuquerque ve diğ., 2008; Gao ve diğ., 2010b; Simonetti ve diğ., 2014) . Her iki katalizörlerde de YAME içeriği %96 ve %94 olarak bulunmuştur. 0.33CaA katalizörü en yüksek dönüşümü gösterdiğinden bir sonraki bölümde anlatılacak olan parametrik çalışmalar bu katalizör üzerinden ilerlemiştir.

5.3.1.1. 0.33CaAl katalizörünün Atık Yağ_1 ve metanol ile transesterifikasyonunda reaksiyon süresinin etkisi

Biyodizel üretim reaksiyonunda reaktanların moleküler çarpışma yoluyla birbirleri ile etkileşime girebilmeleri ve heterojen katalitik tepkimelerde reaktanların katalizör yüzeyine adsorpsiyonu için belirli bir kalma süresi verildiğinde, reaksiyon ortamındaki kütle transferi iyileştirilebilir (Dhawane ve diğ., 2018). Reaksiyon süresi bu sebeple biyodizel üretiminde önemli parametrelerden bir tanesidir. Atık Yağ_1 yağının metanol ile 0.33CaAl katalizörü üzerinden transesterifikasyonunda reaksiyon süresinin YAME içeriğine etkisinin belirlenmesi için farklı reaksiyon sürelerinde çalışmalar gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.26). 65°C'de, %3 katalizör miktarı ve atık yağ/metanol molar oranı 1:6 olacak şekilde gerçekleşen reaksiyonlar 7 saate kadar sürdürülmüş ve her saatte bir örnek alınarak GC/FID sisteminde ürün analizi gerçekleştirilmiştir. İlk yarım saatte yağ asiti metil ester (YAME) dönüşümü neredeyse hiç yokken; 30. dakikadan sonra dönüşüm hızla artmış ve 2. saatte YAME dönüşümü %81'e ulaşmıştır. 2. saatten 5. saate kadar olan süre içinde de dönüşümün %96'ya kadar arttığı görülmüştür. 5. saatten sonra reaksiyon süresi arttırıldığında YAME içeriğinde düşme gözlemlenmiştir. Bu düşüş reaksiyonun tersinir olmasından ileri gelmektedir ve reaksiyonun yönü değiştiğinden biyodizel veriminde azalma görülmüştür. Yapılan çalışma sonunda, çalışılan koşullar için en uygun reaksiyon süresi 5 saat olarak belirlenmiştir.

Literatürde 0.33CaAl katalizörü üzerinden reaksiyonlara çok rastlanmamakla birlikte, son zamanlarda atık yağdan biyodizel üretiminde CaO katalizörleri ile yapılan çalışmaların arttığı görülmüştür. Hazırlanan katalizör kalsinasyon sonrası yüksek kristalit boyuta sahip CaO metal oksit formuna dönüşmüştür. Dolayısıyla, benzer yapılar ihtiva ettiklerinden dolayı CaO katalizörü ile çalışmış örnekler ile kıyaslama yapabilmek mümkün olmuştur (Maneerung ve diğ., 2016).

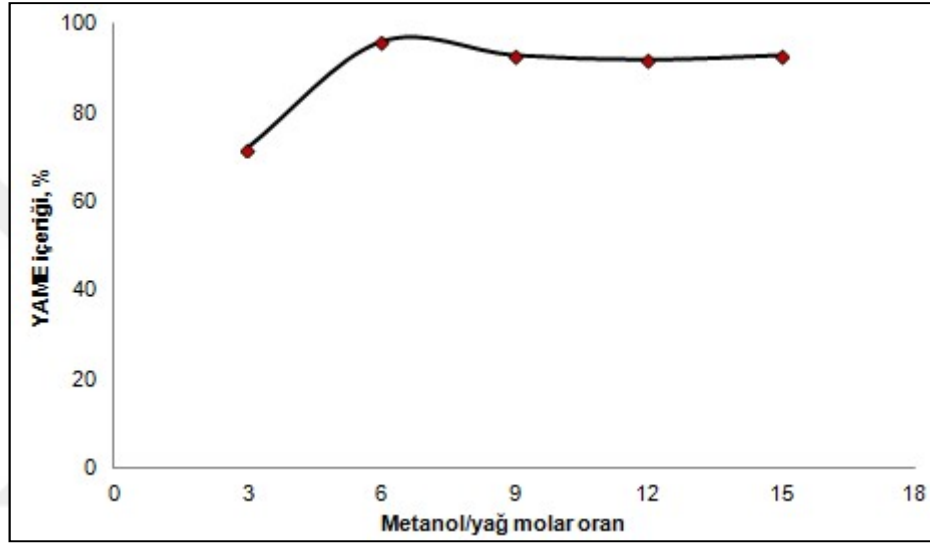


Şekil 5.26. 0.33CaAl katalizörünün Atık Yağ_1 ile metanolün transesterifikasyonunda reaksiyon süresinin etkisi (reaksiyon koşulları: 65°C, %3 katalizör miktarı ve 6:1 metanol/yağ molar oranı)

5.3.1.2. 0.33CaAl katalizörünün Atık Yağ_1 ve metanol ile transesterifikasyonunda alkol/yağ oranının etkisi

Biyodizel üretiminde alkol en önemli hammaddelerden biridir ve çok sayıda alkol bu süreç için araştırılmıştır. Kısa zincirli bir alkol olması, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin avantajları, ucuz maliyeti ve trigliseritler ile reaksiyonunun hızlı olmasından dolayı metanol en fazla tercih edilen alkoldür (Musa, 2016; Hanif ve diğ., 2018). Transesterifikasyon reaksiyonunda alkol/yağ molar oranı YAME içeriğini etkileyen kritik parametrelerden biridir. Reaksiyonun doğasının tersinir olmasından dolayı ileri reaksiyonda biyodizel verimi, alkol fazlalığında veya ürünlerden birinin reaksiyon karışımından ayrılması ile sağlanır. Alkol/yağ oranı transesterifikasyonda ters reaksiyonun olumsuz etkisini ortadan kaldırmak için reaksiyonun denge noktasını belirlemede önemli bir rol oynar (Banerjee ve Chakraborty, 2009; Yahya ve diğ., 2016).

Transesterifikasyon reaksiyonunun stokiyometrisinden, 1 mol trigliserit 3 mol metanol ile reaksiyona girer ve 3 mol metil ester ile yan ürün olarak bir mol gliserol oluşur. Bu sebeple reaksiyon dengesini ürünler yönüne ilerletebilmek için metanolün fazlası kullanılır. Çalışmada öncelikle stokiyometrik metanol/atık yağ oranı olan 3:1 değeri ile deneylere başlanmıştır. Daha sonra 6:1, 9:1, 12:1 ve 15:1 molar oranlar ile deneyler ayrı ayrı yapılmıştır. Reaksiyon koşulları ise 65°C'de 5 saat ve %3 katalizör miktarı olacak şekilde sabit tutulmuştur. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.27'de verilmektedir.



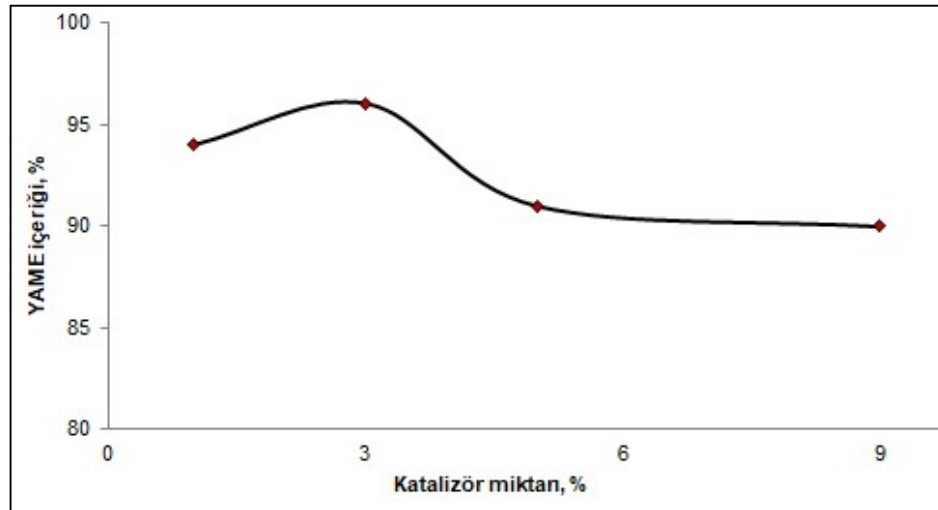
Şekil 5.27. 0.33CaAl katalizörünün Atık Yağ_1 ile metanolün transesterifikasyonunda metanol/yağ oranının YAME içeriğine etkisi (reaksiyon koşulları:65°C, %3 katalizör miktarı ve 5 saat reaksiyon süresi)

Stokiyometrik oran ile çalışıldığında reaksiyon sonunda YAME içeriğinin %72 olduğu görülmüştür. Deneysel çalışmada metanol/yağ oranı 6:1 değerlerine çıkarıldığında FAME içeriği %96'ya kadar yükselmiştir. Fakat metanol/yağ molar oranı arttıkça YAME içeriğinde az da olsa azalma gözlemlenmiştir; %96'ya çıkmış olan biyodizel verimi %91'e düşmüştür. Benzer düşüşler farklı trigliserit kaynağı ve katalizör kullanımı olsa da literatürde de görülmektedir (Maneerung ve diğ., 2016; Dehkordi ve Ghasemi, 2012; Kudre ve diğ., 2017). Aboelazayem ve arkadaşları (2017) bu durumu şu şekilde açıklamıştır; fazla metanol reaksiyon karışımı bileşenlerine nazaran daha düşük kritik sıcaklığa sahip olduğu için reaksiyon ürünlerinin kritik sıcaklığını düşürür. Ürünün kritik sıcaklığının düşürülmesi YAME ayrışmalarını artırır; YAME ayrışması gliserol-metanol yan reaksiyonunu da artırır ve verimi düşürür. Sonuç olarak fazla metanol gliserinin YAME içinde çözünürlüğünü arttırabilir ve monogliseritlerin oluşumunu kolaylaştırır. Dahası,

fazla metanol gliserinin metanol içinde çözünürlüğünü de arttırdığından reaksiyon içindeki dengeyi reaktanlar tarafına kaydırabilir ve YAME verimini azaltır. Reaktanlar içindeki atık yağ konsantrasyonunu da azaltacağından verimin düşmesine sebep olacaktır (Maneerung ve diğ., 2016; Amani ve diğ., 2016; Al-Hamamre ve Yamin, 2014, Yahya ve diğ., 2016). Fazla metanolün ortamdaki uzaklaştırılması için fazla enerji harcanımı da söz konusudur. Tüm bu sebepler göz önüne alındığında Atık Yağ_1 yağının 0.33CaAl katalizörü üzerinden metanol ile transesterifikasyonunda en uygun metanol/yağ oranı 6:1 olarak seçilmiştir.

5.3.1.3. 0.33CaAl katalizörünün Atık Yağ_1 ve metanol ile transesterifikasyonunda katalizör miktarının etkisi

Transesterifikasyon reaksiyonunda hızı etkileyen diğer önemli parametre reaksiyonun ihtiva ettiği katalizör miktarıdır. Atık Yağ_1 yağının metanol ile transesterifikasyonunda 0.33CaAl katalizörünün miktarı atık yağ ağırlığı baz alınarak hesaplanmış ve diğer reaksiyon koşulları sabit tutulmuştur. Katalizör miktarının YAME içeriğine etkisi 65°C'de 5 saatlik reaksiyon süresinde, 6:1 metanol/yağ molar oranı sabit tutularak %1, %3, %5 ve %9 katalizör miktarları üzerinden incelenmiştir.



Şekil 5.28. 0.33CaAl katalizörünün Atık Yağ_1 ile metanolün transesterifikasyonunda katalizör miktarının YAME içeriğine etkisi (reaksiyon koşulları:65°C, 6:1 metanol/yağ oranı ve 5 saat reaksiyon süresi)

Şekil 5.28 katalizör miktarının YAME içeriği üzerine etkisini göstermektedir. Yağ ağırlığı baz alınarak %1 katalizör reaksiyona eklendiğinde 5 saatlik süre sonunda yaklaşık %93 verim elde edilmiştir. Katalizör miktarı %3 artırıldığında ise YAME

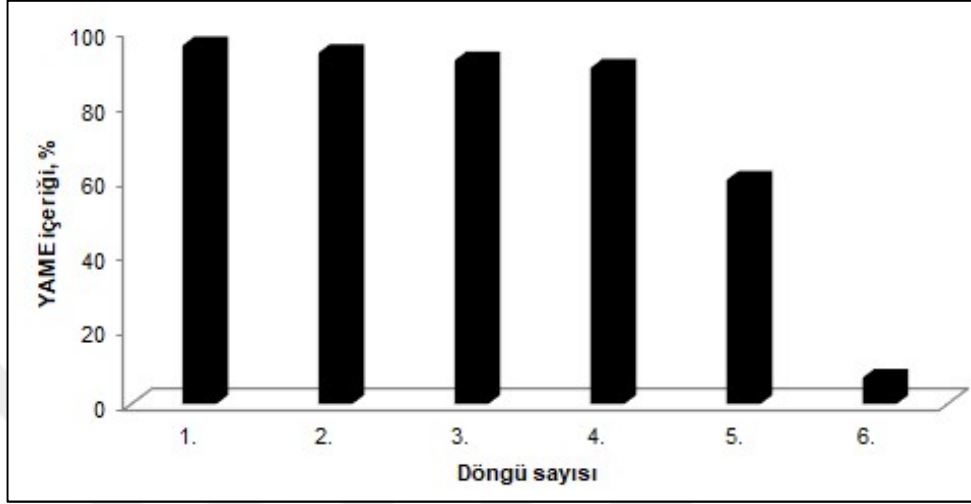
içeriğindeki artış %96'ya kadar çıkmıştır. %5 ve %9 artışlarda sırası ile %91 ve %90 YAME içeriği elde edilmiştir. Görüldüğü üzere 0.33CaAl katalizörü yüksek baziklik özelliği ve aktif oksit formların yüzeyde homojen dağılımı ile %1'lik bir miktar ile %90'ın üzerinde biyodizel verimi sağlamıştır. Katalizör miktarı arttıkça Şekil 5.28'de görüldüğü gibi YAME içeriğinde düşüş gözlemlenmiştir. Katalizör miktarındaki artışın katalizörün ihtiva ettiği bazik yüzey sayısını arttırmasına rağmen reaksiyon için çok etkili olmadığı söylenebilir. Ayrıca katalizör miktarı arttıkça oluşan çok fazlı yapıda karıştırma hızına direnç oluşmakta ve katalizörlerin reaksiyon içinde düzgün dağılımı engellenmektedir. Reaksiyon karışımı daha viskoz hale geldiğinden metanol-yağ-katalizör sistemindeki reaktanların zayıf difüzyonu gerçekleştiği ve bu sebeple metil ester dönüşümünün azalmış olabileceği düşünülmektedir. Nitekim literatürde de benzer sonuçlarla karşılaşılmıştır (Yan ve diğ., 2009; Maneerung ve diğ., 2016; Korkut, 2018). Parametrik çalışmada hedeflenen standartlara uygun biyodizelin optimum reaksiyon koşullarında elde edilmesidir. %96 YAME içeriği göz önüne alındığında Atık Yağ_1 yağının transesterifikasyonunda en uygun katalizör miktarı %3 olarak seçilmiştir.

5.3.2. 0.33CaAl katalizörünün Atık Yağ_1 ve metanol ile transesterifikasyonunda tekrar kullanılabilirliği

Tekrar kullanılabilirlik, hazırlanan hidrotalsit benzeri katalizörlerin biyodizel üretiminde heterojen katalizör olarak uygulanabilirliğini belirleyen önemli testlerden biridir. Ayrıca, katalizörün yeniden kullanımı işlem maliyetini azalttığı için önemli bir adımdır.

0.33CaAl katalizörünün Atık Yağ_1 ile metanolün transesterifikasyonunda tekrar kullanılabilirliği 65°C'de 5 saatlik reaksiyon süresinde, 6:1 alkol yağ molar oranı ve %5 katalizör miktarı ile 6 döngüde incelenmiştir. Her reaksiyonun sonunda, reaksiyon karışımından katalizör filtrelenmiş ve bir sonraki reaksiyon karışımına hiç bir işleme tabi tutulmadan ilave edilerek her döngü için dönüşümler ölçülmüştür. Her döngü sonunda kullanılmış katalizördeki değişiklikleri analiz etmek amacıyla da yeni bir deney planı uygulanarak 1., 2., 3., 4., 5. ve 6. döngülerin sonundaki katalizörler filtrelenmiş, hegzan ve metanol ile yıkanmış ve kurutulmuştur. Bu işlemler reaksiyon sonrası katalizör yapısındaki değişimi gözlemlemek için uygulanacak karakterizasyon testlerine ön hazırlık olmuştur. YAME içeriğindeki değişim GC/FID sistemi ile analiz edilmiş; FTIR analizi ile biyodizel yapısı

incelenmiş ve biyodizel içindeki metal konsantrasyonu ise EN 14538 metoduna uygun olarak ODTU Petrol Araştırma Merkezinde analiz edilmiştir. Her döngü sonunda katalizör karakterizasyonu ise XRD, FTIR ve ICP/OES teknikleri kullanılarak yorumlanmıştır.



Şekil 5.29. 0.33CaAl katalizörünün tekrar kullanılabilirliğinin YAME içeriğine etkisi

Şekil 5.29 0.33CaAl katalizörünün tekrar kullanılabilirliğinin YAME içeriğine etkisini göstermektedir. Tekrar kullanılabilirlik çalışmaları göstermiştir ki ilk dört kullanımda katalizör aktivitesinde çok az bir düşme gerçekleşmiştir; FAME içeriği %96'dan %92'ye kadar düşmüştür. Fakat beşinci kullanımda %60'a kadar inen bir düşüş gözlemlenmiştir. Altıncı kullanımdan sonra ise YAME içeriği yaklaşık %10'a kadar azalmıştır. Deneysel çalışma sırasında gözlemlenen en önemli nokta, beşinci kullanımdan sonra filtreleme ve santrifüj ile katalizörün reaksiyon ortamından uzaklaştırılamamasıdır. Altıncı kullanımda katalizörün homojen bir katalizör olarak çalıştığı gözlenmiştir. Bu durumun en önemli sebebi katalizörün reaksiyon ortamında çözünmesidir. Nitekim, ileride de bahsedilecek olan katalizör ICP/OES sonuçlarından, katalizörde ciddi metal kaybı olduğu görülmektedir. Benzer sonuçlara literatürde de rastlanmaktadır (Fan ve diğ., 2016; Farooq ve diğ., 2015; Alhassan ve diğ., 2015; Suwannasom ve diğ., 2016).

Yapılan çalışmalar ardışık reaksiyonlarda meydana gelen düşüşleri şu sebeplere bağlamaktadır:

- ✓ Karıştırmanın neden olduğu mekanik erozyon sonucu katalizörün geri dönüşümsüz bir şekilde kaybolması,

- ✓ Katalizör yüzeyinde aktif bölgelerin sayısını azaltan trigliserit, biyodizel ve gliserin gibi organik türlerin gözenekleri doldurması ve yüzeyi zehirlemesi (Farooq ve diğ., 2015; Marinkovic ve diğ., 2017).

Literatürdeki çalışmaların ve bu tez kapsamındaki çalışmanın benzer sonuçları katalizörün deaktive olduğunu göstermektedir. Elde edilen biyodizellerin metal içeriği, katalizör deaktivitesi ve buna bağlı olarak biyodizel verimindeki azalmayı gösteren önemli analizlerden biridir. Ayrıca biyodizelin EN14214 Avrupa Biyodizel Standartlarına uygunluğu için biyodizel içinde metal konsantrasyonu belli bir değeri aşmamalıdır. Bu amaçla ODTU Petrol Araştırma Merkezi'nde hizmet alımı ile yapılan biyodizel içinde metal değerleri Tablo 5.10'da verilmiştir.

Tablo 5.10. Tekrar kullanılabilirlik çalışmasında elde edilen biyodizelin metal içeriği

	1. Biyodizel	2. Biyodizel	3. Biyodizel	4. Biyodizel	5. Biyodizel
Ca ⁺² içeriği, ppm	302	954	1162	1539	1857
Al ⁺³ içeriği, ppm	1,98	3,83	7,68	5,72	6,34

EN14214 Standartı biyodizel içindeki Ca⁺² konsantrasyonunu maksimum 5 ppm ile kısıtlamaktadır. Sonuçlardan anlaşıldığı üzere, elde edilen biyodizel ürünlerinin Ca⁺² içeriği standardın çok üzerindedir. Colombo ve arkadaşları (2016) ve Taufiq-Yap ve arkadaşları (2011) Ca⁺² içerikli katalizörler üzerinden elde ettikleri biyodizel ürünlerinde yüksek miktarlarda Ca⁺²'nin biyodizel içinde çözündüğünü vurgulamışlardır. Granados ve arkadaşları (2009) Ca⁺²'nin metanol, metanol-gliserin ve metanol-gliserin-biyodizel karışımları içerisindeki çözünürlüklerini incelemişler ve her bir çözeltilde çözünürlüğünün olduğunu; fakat en fazla gliserin içerisinde çözündüğünü belirtmişlerdir. Bu çalışmada da 0.33CaAl katalizörünün reaksiyon ortamında çözündüğü aşikardır. Bu durumu daha net anlayabilmek için tekrarlanabilirlik çalışmasında kullanılan katalizörlerin her birine ICP/OES analizi yaptırılmıştır. Böylece, katalizörde her kullanımdan sonra ne kadar metal kaybı olduğu belirlenmiştir. Altıncı kullanımdan sonra katalizör filtrelenememiş ve tamamen ürünler içinde çözünmüştür. Bunun sebeplerinden biri de altıncı kullanımda reaksiyon ortamına eklenen katalizörün diğer döngülerden daha az olmasıdır. Sonuç olarak, katalizörün altıncı tekrar kullanımında tamamen homojen katalizör görevi gördüğü yorumlanmıştır. Tablo 5.11, 0.33CaAl katalizörünün

tekrar kullanımında ihtiva ettiği Ca^{+2} ve Al^{+3} metallerinin kütlece değişimlerini göstermektedir.

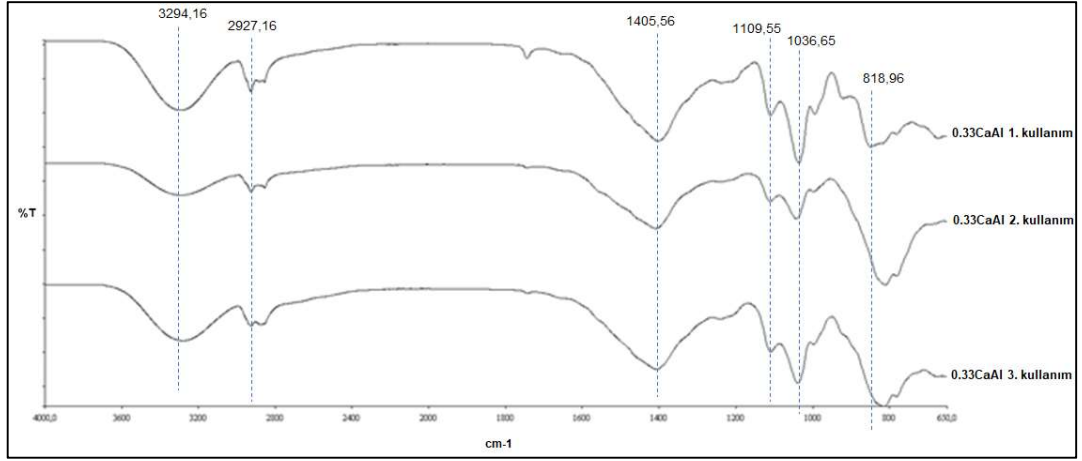
Tablo 5.11. Tekrar kullanım sonucu katalizörün ihtiva ettiği Ca^{+2} ve Al^{+3} metallerinin kütlece değişimi

	Kalsine 0.33CaAl	1.Kullanım 0.33CaAl	2.Kullanım 0.33CaAl	3. Kullanım 0.33CaAl	4. Kullanım 0.33CaAl	5. Kullanım 0.33CaAl
Ca^{+2} içeriği, %	48	23,4	19,8	14,2	12,1	5,2
Ca^{+2} içeriği, ppm	480000	234000	198000	142000	121000	52000
Al^{+3} içeriği, %	14,3	14,0	10,0	4,7	3,4	2,6
Al^{+3} içeriği, ppm	143000	140000	100000	47000	34000	26000

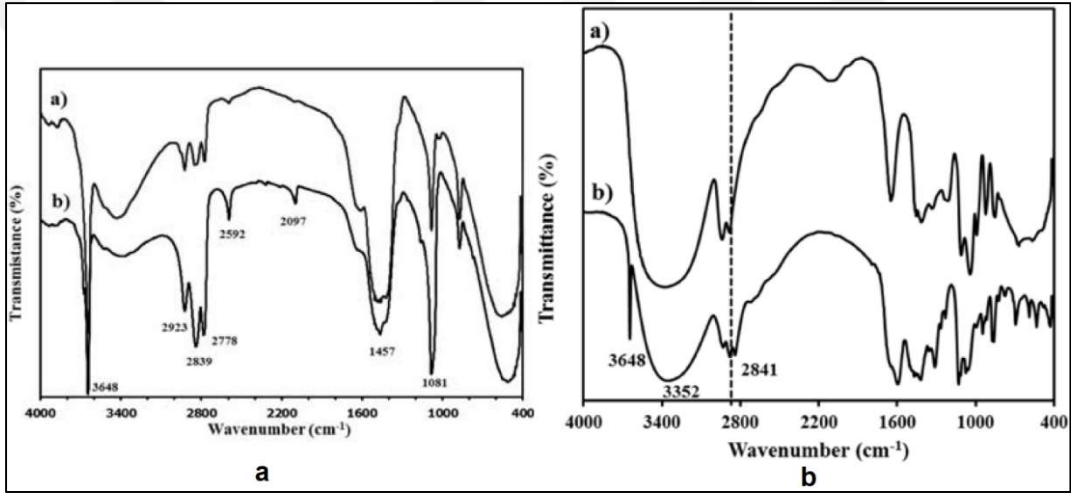
Taze 0.33CaAl katalizörünün ICP/OES analizi Bölüm 5.1.3'de detaylı olarak ele alınmıştır. Birinci kullanımda Ca^{+2} 'nin neredeyse %50 si katalizörden kaybolmuştur. Beşinci kullanımda ise %48'ten %5'e kadar ciddi bir azalma görülmüştür. Al^{+3} metali ise ilk reaksiyonda çok düşük bir azalma gösterse de, beşinci kullanımdan sonra %82'lik bir azalma ile %2,6 değerine düşmüştür. Sonuçlardan, mayenit formunun da reaksiyon karışımı içinde çözündüğü ve bu sebeple reaksiyon sonunda katalizörde Al^{+3} metalinde azalma olduğu düşünülmüştür.

Tekrar kullanılabilirlikte katalizör yüzeyindeki değişimi daha detaylı inceleyebilmek için katalizörlere FTIR ve XRD analizi de yapılmıştır. 0.33CaAl katalizörünün tekrar kullanımından sonraki değişiminin analizinde birinci, ikinci ve üçüncü kullanımdan sonraki katalizörler incelenmiştir. Dördüncü ve beşinci kullanımdan sonraki katalizörlere FTIR ve XRD analizi için yeterli miktarda olmadıklarından uygulanamamıştır.

Şekil 5.30 birinci, ikinci ve üçüncü kullanımların FTIR analizlerini göstermektedir. 0.33CaAl taze katalizörünün FTIR analizi Bölüm 5.1.4'te detaylı olarak incelenmiştir. Reaksiyona girmemiş taze katalizörde 707 cm^{-1} ve 836 cm^{-1} arası oluşan piklerin (M-O, M-O-M, M-OH) Mg-O, Mg-O-Al, Ca-O, Ca-O-Ca, Ca-O-Al veya $\text{Ca}(\text{OH})_2$ titreşimlerine atfedildiği vurgulanmıştır (Bknz. Şekil 5.13). Reaksiyondan sonra katalizör yapısında farklılıklar olduğu Şekil 5.30'da görülmektedir.



Şekil 5.30. 0.33CaAl katalizörünün ilk üç kullanımının FTIR grafikleri

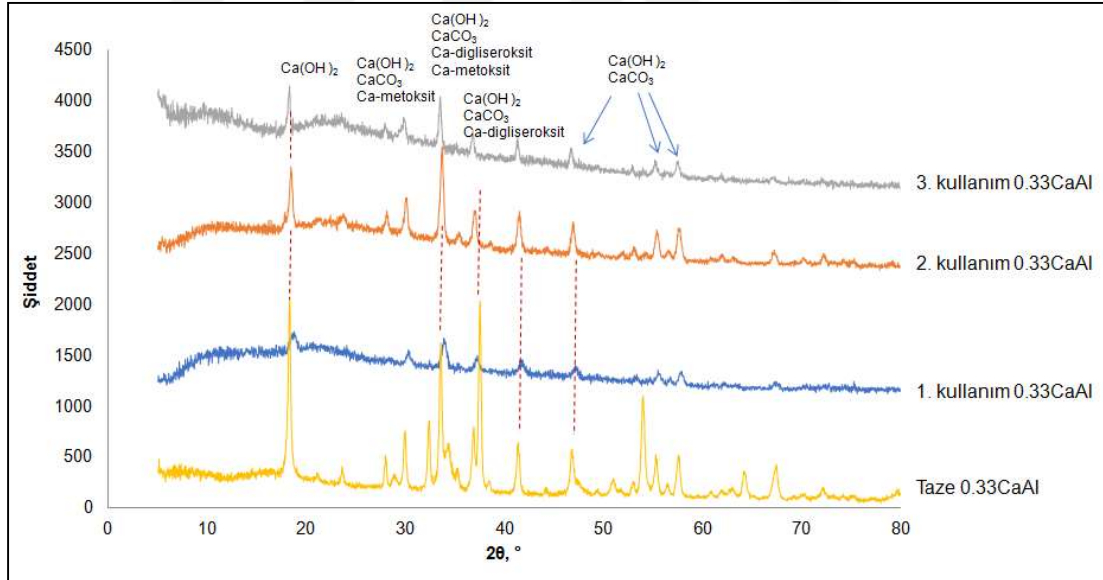


Şekil 5.31. a. Kalsiyum metoksit oluşumu a) Ticari CaO'ten, b) Laboratuvar ölçekli CaO'ten, b. Kalsiyum digliseroksit oluşumu a) Gliserin, b) Kalsiyum digliseroksit (Thaoklua ve diğ., 2016)

Transesterifikasyondan sonra filtrelenen, hegzan ve metanol ile yıkandıktan sonra kurularak analiz edilen katalizörlerin bazı safsızlıklara sahip oldukları görülmektedir. Thaoklua ve arkadaşları (2018) yaptıkları çalışmada yüksek serbest yağ asiti içeren palm yağının transesterifikasyonunda nano CaO katalizörlerinin aktivitesini incelemişlerdir. CaO katalizörünü hem metanol, hem de gliserin-metanol çözeltilerinde sırası ile Ca metoksit ve Ca digliserit elde edilerek FTIR ile incelenmiştir. Şekil 5.31 Thaoklua ve arkadaşlarının (2018) elde ettiği FTIR grafiklerini göstermektedir. 0.33CaAl katalizörünün Şekil 5.30'daki FTIR grafiği incelendiğinde, 3600 ile 2800 cm^{-1} arasındaki bantlarda Ca digliserit oluşumunun etkisi olduğu görülmektedir. 3294,16 ve 2927,16 cm^{-1} bantları sırası ile CaO yüzeyine adsorbe olmuş OH gruplarını ve Ca metoksitin karakteristik piki olan C-H gerilmesini göstermektedir. Yani, Ca digliserit üzerinde Ca metoksit

oluşumu söz konusu olmuştur. Thaoklua ve arkadaşları (2018) Bu durumu OH gruplarındaki gliseroksil anyonunun hidrojen bağına neden olan zorlayıcı moleküller arası kuvvetler nedeniyle metanolün adsorpsiyonunu desteklediğinden dolayı olduğunu varsaymıştır. 1400 cm⁻¹ civarlarında çıkan şiddetli pik ise Şekil 5.32 a'da Ca metoksite görülen C=O karbonat bağına aittir. 1200 – 900 cm⁻¹ arasında görülen pikler biyodizel içindeki kalıntılardan gelen H-C-H bağına atfedilmiştir. 800 cm⁻¹ civarlarında oluşan pikler ise zayıf Ca-O-H bağından gelmektedir (Sierra-Cantor ve diğ., 2010).

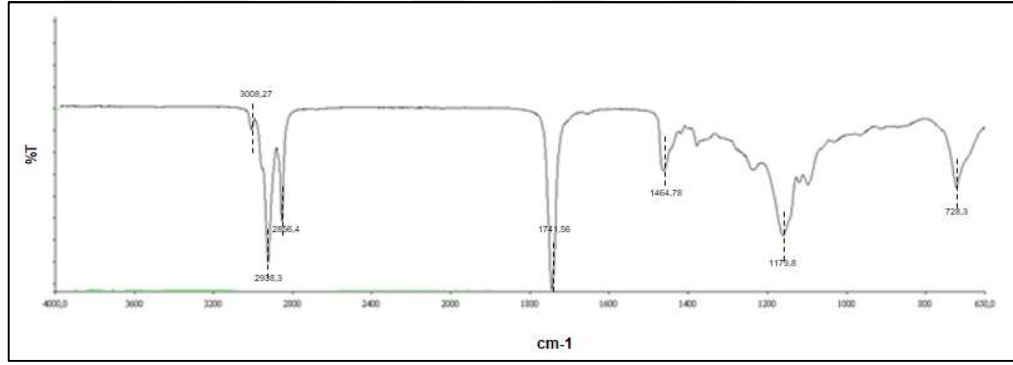
Sonuç olarak tekrar kullanılabilirlik çalışmalarında katalizörün FTIR grafikleri yüzeyde safsızlıkların olduğunu ve yüzey özelliklerinin değiştiğini göstermektedir. İlk üç reaksiyonda katalitik aktivitenin değişmemesi, oluşan Ca metoksit ve Ca digliserit yapılarının transesterifikasyon reaksiyonunda aktif olmasından kaynaklanmaktadır. Yüzeydeki faz dağılımının net şekilde anlaşılabilmesi için aynı katalizörler XRD analizine de tabi tutulmuştur. Şekil 5.32 ilk üç katalizörün XRD deseninin taze katalizör ile kıyaslanmasını göstermektedir.



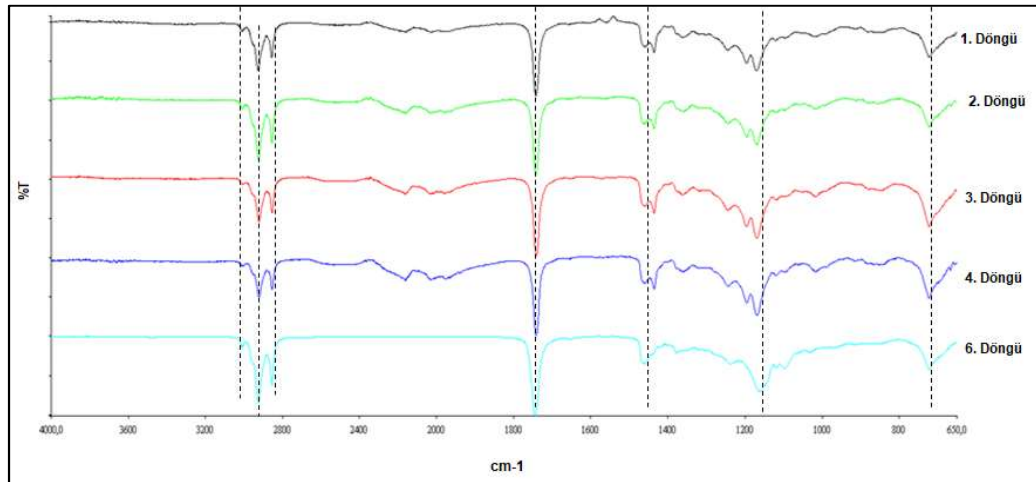
Şekil 5.32. 0.33CaAl katalizörünün ilk üç kullanımının XRD deseni

0.33CaAl katalizörünün reaksiyon öncesi XRD deseni Bölüm 5.1.1'de detaylı olarak incelenmişti. Taze 0.33CaAl katalizörünün ana piklerini CaO ve mayenit formları oluşturmaktadır. Reaksiyon sonrası katalizörün ihtiva ettiği fazların değişimi Şekil 5.33'de açıkça görülmektedir. FTIR analizinde tekrar kullanım ile değişen bağ özellikleri XRD analizinde çok büyük farklılıklara sebep olmamıştır. Ca digliseroksit fazının karakteristik pikleri $2\theta = 8,2^\circ, 10,2^\circ, 21,2^\circ, 24,4^\circ, 26,6^\circ, 34,4^\circ$

ve 36,2° değerlerinde ortaya çıkmaktadır (Todorović ve diğ., 2019). Ca metoksit ise 10,62°, 21,32°, 28,58° ve 32,24° değerlerinde pik vermektedir (Sivagurulingam ve diğ., 2018). Ana piklerin şiddetinin azalması ve 2θ değerlerindeki küçük kaymalar farklı fazların da oluşmuş olabileceğini düşündürmektedir. Nitekim FTIR analizi ile birlikte yorumlandığında Ca(OH)₂, CaCO₃, Ca metoksit ve Ca digliseroksit formlarının da oluşması beklenmektedir. 2θ=27,87°, 33,5°, 36,8° pikleri Ca metoksit ve Ca digliseroksit pikleri olabileceği gibi; Ca(OH)₂ ve CaCO₃ fazlarına da atfedilmektedir. 0.33CaAl katalizörünün her reaksiyondan sonra hiçbir yıkama işlemi uygulanmadan bir sonraki reaksiyon karışımının içine eklendiği de göz önüne alındığında; tekrar kullanımlar sonunda katalizörün Ca(OH)₂, CaCO₃, Ca metoksit ve Ca digliseroksit fazlarını ihtiva ettiği düşünülmektedir. 0.33CaAl katalizörünün ihtiva ettiği mayenit formları ise Ca(OH)₂ fazının 2θ değerleri ile çakışmıştır.



Şekil 5.33. Atık Yağ_1 FTIR görüntüsü



Şekil 5.34. Atık Yağ_1 biyodizeli FTIR görüntüsü

Şekil 5.33 ve 5.34 incelendiğinde Atık Yağ_1 ve Atık Yağ_1 biyodizelinin benzer fonksiyonel gruplara sahip olmalarından dolayı benzer pikler gösterdiği

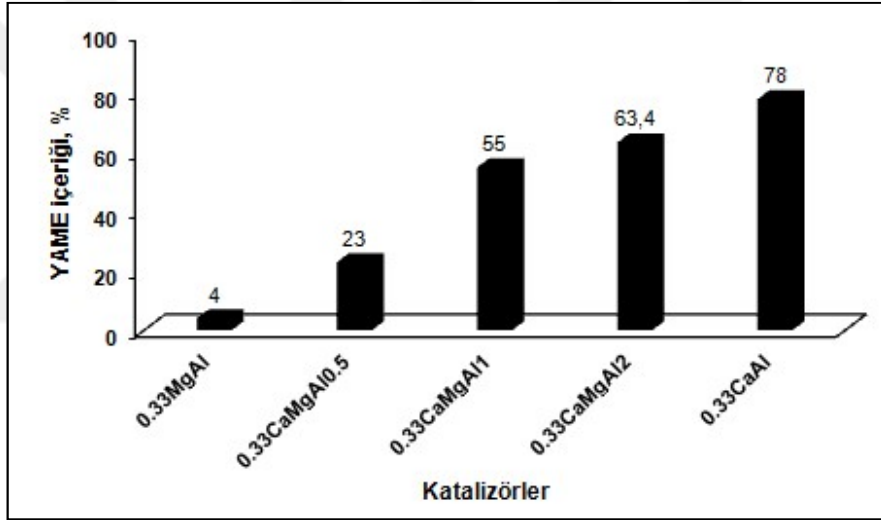
görülmektedir. Zirvenin karbonil gruplarının titreşimine bağlı olarak piklerin pozisyonunda küçük farklılıklar olmuştur. Atık Yağ_1 yağı 1464,78 cm⁻¹ tek bir pik gösterirken; tekrarlanabilirlik çalışmasında altıncı döngüye kadar elde edilen biyodizellerin FTIR görüntüsünde ise 1438 ve 1461 cm⁻¹'de iki pik görülmüştür. Bu iki pik altıncı döngüde 1463 cm⁻¹'de tek pik olarak tekrar karşımıza çıkmıştır. Bununla birlikte, 1000 – 1200 cm⁻¹ arasında 1179 cm⁻¹ değerinde tek bir pike sahip olan Atık Yağ_1 yağının, biyodizele dönüştüğünde 1200 cm⁻¹ değerlerinde iki pike parçalandığı görülmektedir. Altıncı döngüde ise 1178,8 cm⁻¹ değerlerinde tek bir pik oluşmuştur. Altıncı döngünün FTIR grafiğinin Atık Yağ_1 yağının FTIR grafiğine benzer olması trigliseritlerin YAME'e dönüşümünün tam olarak gerçekleşmediğini göstermektedir. Bu durum, katalizörün altıncı kez kullanımından sonra elde edilen YAME içeriğinin %10'a düşmesini de açıklamaktadır. Literatürde benzer sonuçlar Roschat ve arkadaşları (2017) ve Fereidooni ve Mehrpooya (2017) çalışmalarında da görülmüştür.

Her iki grafikte de 1700 – 1800 cm⁻¹ bölgesinde bulunan güçlü pikler karbonil fonksiyonel grubunu (-C=O) işaret etmektedir. 2800 – 2940 cm⁻¹ arasındaki güçlü iki pik sırası ile -CH₂ ve =C-H fonksiyel gruplarına aittir. Yaklaşık 1179 cm⁻¹ bandında C-O ester bağına ait pikler görülmektedir. 720 cm⁻¹ civarında görülen orta şiddetli pikler ise (CH₂)_n fonksiyonel grubuna aittir (Hari ve Yaakob, 2017; Fereidooni ve Mehrpooya, 2017; Ivanoiu ve diğ., 2011; Anwar ve diğ., 2018).

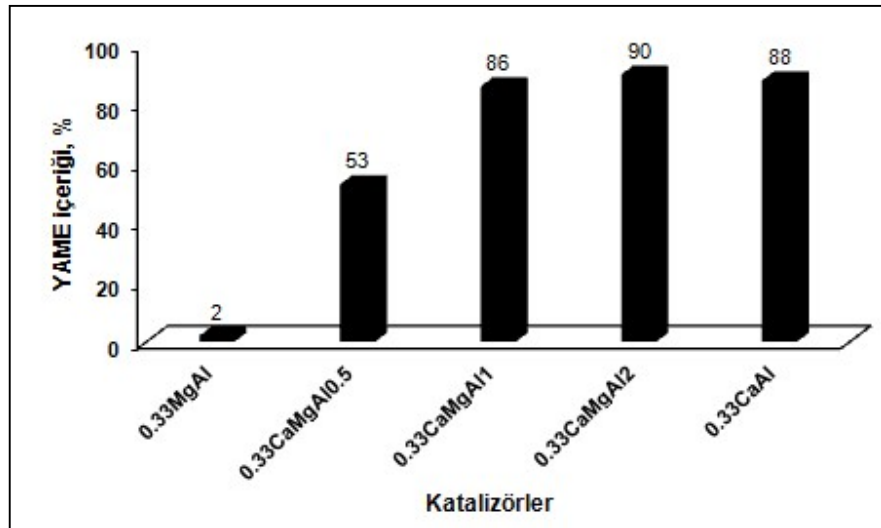
Özetle, Bu bölümde Atık Yağ_1 yağının metanol ile transesterifikasyonunda katalizör türünün etkisi incelenmiş ve en aktif katalizörün 0.33CaAl olduğu bulunmuştur (Şekil 5.24). 0.33CaAl katalizörü üzerinden incelenen parametrik çalışma sonunda yağ ağırlığı baz alınarak %3 katalizör miktarı ile, 6:1 metanol yağ molar oranında, 65°C'de 5 saatlik reaksiyon süresinde YAME içeriği %96 olarak elde edilmiştir. En uygun koşullarda yapılan katalizörün tekrar kullanılabilirliği deneylerinde ilk dört tekrarda %96'dan %92'e kadar verimin azaldığı gözlemlenmiştir. Beşinci ve altıncı tekrarlarda ise katalizör verimi hızlı bir düşüş göstermiştir. Sonuç olarak 0.33CaAl katalizörünün Atık Yağ_1 yağının transesterifikasyonunda dört kullanım için uygun olduğu söylenebilir.

5.3.3. Katalizörlerin Atık Yağ_2 ve Mikroalg yağlarının transesterifikasyonunda katalitik aktivitelerinin incelenmesi

Ticari bir biyodizel firmasının hammaddesi olan Atık Yağ_2 ve Soley firmasından tedarik edilen Mikroalg yağlarının transesterifikasyon reaksiyonları bir önceki bölümde yapılan parametrik çalışmada elde edilen en uygun koşullarda çalışılmıştır. 6:1 alkol yağ molar oranı, yağ ağırlığı baz alınarak %3 katalizör miktarı, 65°C ve 5 saatlik reaksiyon sonunda elde edilen YAME içeriği Şekil 5.35 ve 5.36'da vermiştir. Atık Yağ_2 yağının %38'ini linoleik asit, %28'ini linolenik asit ve %24'ünü palmitik asit oluşturmaktadır. Mikroalg yağında ise %61 oleik asit, %20 ise linolenik asit bulunmaktadır. Yağların ihtiva ettiği serbest yağ asitlerinin farklı olması transesterifikasyon reaksiyonunda farklı YAME içeriğine sebep olmuştur.



Şekil 5.35. Atık yağ_2 aktivite sonuçları

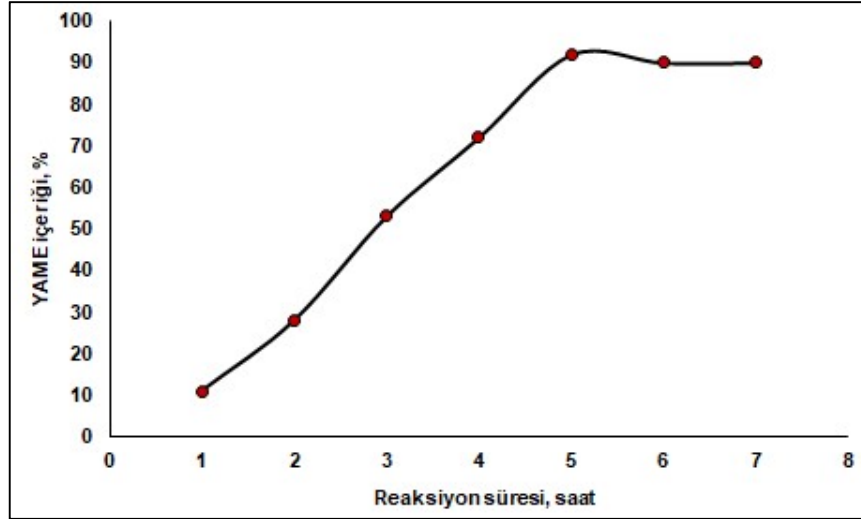


Şekil 5.36. Mikroalg yağı aktivite sonuçları

0.33MgAl katalizörünün her iki yağda da aktif olmadığı görülmektedir. Benzer şekilde, Atık Yağ_1 yağında da aynı katalizörün en düşük YAME içeriğine sahip olduğu görülmüştü. 0.33MgAl yapısına eklenen Ca^{+2} , her iki yağın da biyodizele dönüşümünü önemli değerlerde yükseltmiştir. Ticari bir biyodizel firmasına ait olan Atık Yağ_2 yağının aynı koşullarda 0.33CaAl katalizörü ile %78 olarak en yüksek verime ulaştığı görülmektedir. Mikroalg yağı ise 0.33CaMgAl₂ katalizörü ile en yüksek YAME içeriğine sahip olmuştur. Aynı koşullar olmasına rağmen farklı verimlere sahip olunması; yağ asit dağılımının, asiditenin ve safsızlıkların farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Atık Yağ_2 yağının palmitik asit, linoleik asit ve linolenik asit kompozisyonuna sahip olması balık yağı, soya yağı ve bitkisel yağları ihtiva ettiğini göstermektedir (Alptekin, 2014; URL-27). Atık yağın ihtiva ettiği bu çeşitlilik, YAME içeriğinin arttırmak için parametrik çalışmanın gerekliliğini göstermiştir. Bu amaçla Atık Yağ_2 yağının en yüksek verim elde ettiği 0.33CaAl katalizörü üzerinden biyodizel üretimi için parametrik çalışma gerçekleştirilmiştir.

5.3.3.1. 0.33CaAl katalizörünün Atık Yağ_2 ve metanol ile transesterifikasyonunda reaksiyon süresinin etkisi

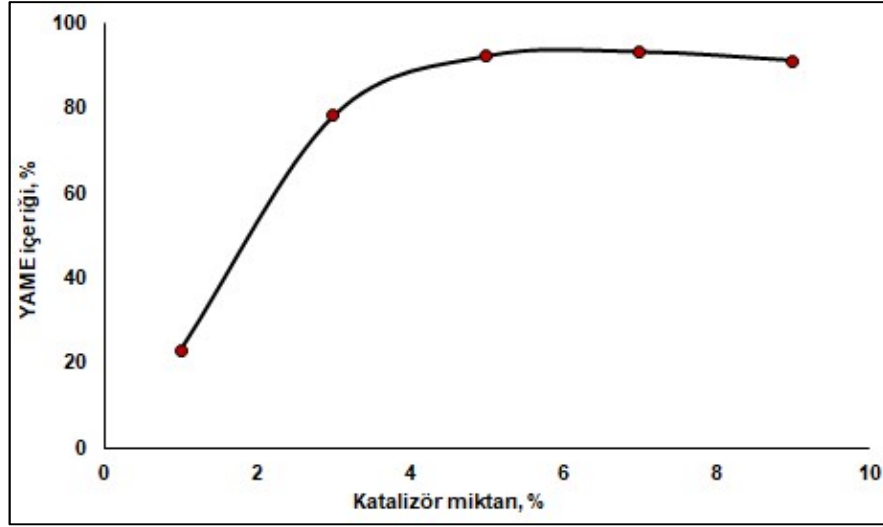
Reaksiyon süresi YAME içeriğini etkileyen önemli parametrelerden biridir. Atık Yağ_2 yağının 0.33CaAl katalizörü üzerinden incelenen transesterifikasyon reaksiyonu 7 saate kadar incelenmiştir. Şekil 5.37'den de görüldüğü gibi reaksiyon süresi arttıkça YAME içeriği de artmıştır. En yüksek metil ester içeriği 5 saat sonunda %92 olarak elde edilmiştir. Bir önceki parametrik çalışmada Atık Yağ_1 yağının 2 saatin sonunda %81 YAME içeriği elde ettiği görülmüştü. Atık Yağ_2 yağında ise 2 saatin sonunda ancak %28'lik bir dönüşüme ulaşılmıştır. Atık Yağ_1 ve Atık Yağ_2 yağlarının yağ asit kompozisyonlarının farklı olması (Tablo 4.8.) ve Atık Yağ_1 yağının asit değerinin daha düşük olması (Atık Yağ_1 asit değeri 0,76 mg KOH/g yağ, Atık Yağ_2 asit değeri 1,12 mg KOH/g yağ) YAME içeriğindeki farklılığın temel sebepleridir. Her iki yağda da 5. saatten sonra YAME içeriğinde küçük bir düşüş görülmüştür. Reaksiyonun tersinir olması ve bazı esterlerin karşılık geldiği serbest yağ asitlerine hidrolizi YAME içeriğinin indirgenmesine sebep olduğu düşünülmektedir (Fan ve diğ., 2016; Fadhil ve diğ., 2018)



Şekil 5.37. 0.33CaAl katalizörünün Atık Yağ_2 ile metanolün transesterifikasyonunda reaksiyon süresinin etkisi (reaksiyon koşulları:65°C, %5 katalizör miktarı ve 6:1 metanol/yağ molar oranı)

5.3.3.2. 0.33CaAl katalizörünün Atık Yağ_2 ve metanol ile transesterifikasyonunda katalizör miktarının etkisi

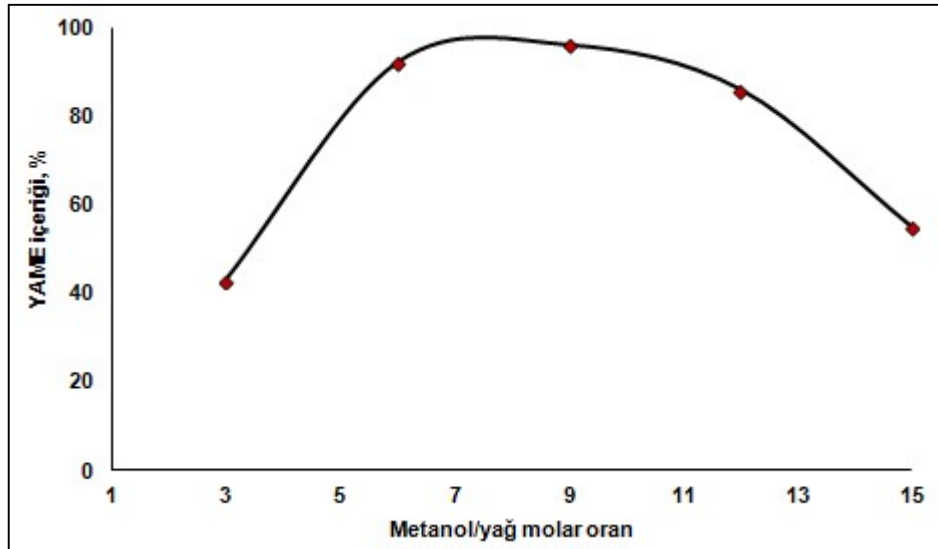
Atık yağ_2 yağının transesterifikasyonuna katalizör miktarının etkisi Şekil 5.38'de verilmiştir. Katalizör miktarı yağ ağırlığı baz alınarak %1, 3, 5, 7 ve 9 olarak değiştirilmiştir. %1 ve %3 katalizör miktarında sırası ile %23 ve %78 YAME içeriği elde edilmiştir. %5 ve daha fazla katalizör miktarı ile %93'e kadar verimin arttığı görülmüştür. Katalizörün yüksek bazik özelliğinden dolayı az miktarlarda katalizör ilavesi ile yüksek dönüşümler elde edilmektedir. Reaksiyon ortamındaki katalizör konsantrasyonu arttıkça aktif yüzeylerin sayısı artacağından dolayı YAME içeriği de artacaktır. Fakat katalizör konsantrasyonu optimum değerden fazla olduğunda, üç fazlı reaksiyon ortamının viskozitesinin yüksek olmasından ve kütle transferine direnç oluşacağından dolayı ester içeriğinde düşüş görülür (Banković–Ilić ve diğ., 2017). Atık yağın ihtiva ettiği nem ve serbest yağ asitleri, fazla katalizörün bulunduğu ortamda sabun ve emülsiyon oluşumuna sebep olan sabunlaşma yan reaksiyonuna yol açacaktır. Viskozitenin artmasından ve köpük oluşumundan dolayı biyodizelin ayırma işlemi de zorlaşır. Dolayısıyla verim azalacaktır (Tan ve diğ., 2015). Bu sebeple katalizör miktarında optimum değer bulunması önemli parametrelerden biridir. Yapılan çalışmada, Atık Yağ_2 yağının 0.33CaAl katalizörü üzerinden metanol ile transesterifikasyonunda optimum katalizör miktarı %5 olarak elde edilmiştir.



Şekil 5.38. 0.33CaAl katalizörünün Atık Yağ_2 ile metanolün transesterifikasyonunda katalizör miktarının YAME içeriğine etkisi (reaksiyon koşulları:65°C, 6:1 metanol/yağ oranı ve 5 saat reaksiyon süresi)

5.3.3.3. 0.33CaAl katalizörünün Atık Yağ_2 ve metanol ile transesterifikasyonunda alkol/yağ oranının etkisi

Atık Yağ_2 transesterifikasyonunda metanol/yağ molar oranı 3:1'den 15:1'e kadar incelenmiştir. Şekil 5.39 alkol/yağ oranının YAME içeriğine etkisini göstermektedir.



Şekil 5.39. 0.33CaAl katalizörünün Atık Yağ_2 ile metanolün transesterifikasyonunda alkol/yağ oranının YAME içeriğine etkisi (reaksiyon koşulları:65°C, %5 katalizör miktarı ve 5 saat reaksiyon süresi)

Sonuçlar açıkça göstermektedir ki metanol/yağ molar oranı 3:1'den 9:1'e yükseldiğinde, YAME içeriği %43'ten %94'e kadar artmıştır. Metanol/yağ molar

oranı 9:1 değerinin transesterifikasyon reaksiyonunun tamamlanması için yeterli olduğu görülmektedir. Alkol/yağ oranı arttığında Atık Yağ_1 sonuçlarının aksine biyodizel veriminde düşüş gözlemlenmiştir. Reaksiyon sırasında üretilen gliserol fazla metanol içinde çözünmüş ve böylece metanolün reaktanla ve katalizör ile reaksiyonunu engellemiştir. Bu da biyodizel veriminin azalmasına sebep olur (Roschat ve diğ., 2016b; Farooq ve diğ, 2015). Syazwani ve arkadaşları (2017) ve Abubakar ve arkadaşları (2016) fazla metanolün, trigliseritleri digliseritlere ve daha sonra da monogliseritlere ayırdığını; bu sebeple reaksiyon yönünü tersine çevirdiğini vurgulamışlardır.

Atık Yağ_2 yağının 0.33CaAl katalizörü üzerinden incelenen transesterifikasyon reaksiyonunun parametrik çalışmasında en uygun koşullar %5 katalizör miktarı, 9:1 alkol/yağ oranı, 65°C reaksiyon sıcaklığı ve 5 saat reaksiyon süresi olarak elde edilmiştir. Sonuçlar, Atık Yağ_1 parametrik çalışmasına göre farklılık göstermiştir.

5.4. 0.33CaAl Katalizörü Varlığında Atık Yağ_1 Yağından Elde Edilen Biyodizelin Yakıt Analizi

Esterleşme reaksiyonu ile elde edilen biyodizel yakıtlarının ticari kullanıma uygun olabilmesi için bazı standartları karşılaması gerekmektedir. Biyodizelin kalitesi, hammaddenin kompozisyonu, yağın ekstraksiyon işlemi, biyodizel sentezi ve metodolojisi ve saflaştırma işlemleri gibi önemli faktörlerden etkilenmektedir. Biyodizel kalitesini değerlendirmek için ulusal veya uluslararası kuruluşlar tarafından geliştirilen standartlar bulunmaktadır. Piyasadaki biyodizel kalitesini düzenlemek için mevcut standartlar, mevcut dizel yakıt standartlarının özellikleri de dahil olmak üzere bölgeden bölgeye değişen çeşitli faktörlere dayanmaktadır. Bu faktörler kısaca, kullanılan dizel motorun türü, bu motorlara devlet tarafından uygulanan emisyon düzenlemeleri, üretildiği veya kullanıldığı bölgenin iklimsel özellikleri ve biyodizel kullanım amacı ve motivasyonu olarak açıklanabilir. Avrupa'da dizel motorlu araç filosu oldukça büyüktür, Amerika Birleşik Devletleri ve Brezilya'da ise dizel motorlar özellikle kamyonlarda kullanılır. Kullanılan en yaygın hammaddeler, Avrupa'da kolza tohumu ve ayçiçeği yağı, ABD ve Kanada'da soya fasulyesi yağı ve atık bitkisel yağ, Güney Amerika'da soya fasulyesi yağı, Asya'da palm, jatropha ve hindistan cevizi yağı, Avustralya'da palm yağı ve soya yağı, Yeni Zelanda'da ise atık bitkisel ve hayvansal yağlardır. Bu nedenle, bölgesel standartlar arasında bazı önemli farklılıklar olması şaşırtıcı değildir; dolayısıyla

biyodizelin evrensel bir kalite özelliği olması imkansızdır(Barabas ve Todorut, 2011; Knothe, 2017; Sakthivel ve diğ., 2018).

Tez kapsamında, Atık Yağ_1, Atık Yağ_2 ve Mikroalg yağlarından biyodizel elde edilmiş ve yüksek verimin elde edildiği en uygun koşullar belirlenmiştir. Atık Yağ_1 yağından 65°C'de, 5 saatlik reaksiyon süresinde, 6:1 alkol/yağ oranının ve %3 katalizör miktarının olduğu reaksiyon koşullarında YAME içeriği %96'ya ulaşmıştır. Bu koşullar altında elde edilen biyodizelin yakıt analizi için Atık Yağ_1 yağından yaklaşık 650 ml biyodizel elde edilmiştir. Elde edilen biyodizel gliserinden ayrılmış ve yaklaşık 90°C'ye ısıtılarak ihtiva ettiği nem ve alkol biyodizelden uzaklaştırılmıştır. Biyodizel, saflaştırma aşamasından sonra yakıt analizi için Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı'nın Enerji Tarım Araştırma Merkezi'ne gönderilmiştir. Tablo 5.12 elde edilen biyodizelin yakıt özelliklerinin standartlar ile kıyaslamasını göstermektedir.

Tablo 5.9. Elde edilen biyodizelin ASTM D6751, EN 14214 ve ASTM D975 standartları ile kıyaslanması (Sakthivel ve diğ., 2018; Alptekin, 2013)

Analizin Adı	Birim	ASTM D6751	EN 14214	ASTM D 975 Dizel	Atık Yağ_1 Biyodizel
Parlama Noktası Tayini	°C	Minimum 130	Minimum 101	60 – 80	196
Kinematik Viskozite Tayini	mm ² /s	1,9 – 6	3,5 – 5	2 – 4,5	4,768
Soğuk Filtre Tıkanma Noktası	°C	Maksimum +5	-	-8	-5
Su Tayini	mg/kg	Hacimce % 0,05	500		381
Yoğunluk Tayini	kg/m ³	880	860 – 900	820 – 860	884,7
Oksitlenme Tayinin Kararlılığı, (110°C)	Saat	Minimum 3 dk	Minimum 6 dk		19 dk
Akma Noktası Tayini	°C	-15 ile -16	-	-35 ile -15	-10
Ca ⁺² ve Mg ⁺² toplamı	ppm	Maksimum 5	Maksimum 5	-	304

Parlama noktası, yakıtın tutuşma kaynağının varlığında tutuşmaya yetecek kadar buhar ürettiği en düşük sıcaklık olarak tanımlanır. Proses güvenliliği

değerlendirilirken, depolama ve nakliye süreçlerinin emniyeti açısından yanıcı sıvıların en önemli özelliklerinden biridir. Ayrıca, motorun çalışmaya başlaması ve ısınması için önemli bir yakıt özelliği olan yakıtın uçuculuğu ile de ilgilidir (Amani ve diğ., 2013; Mejía ve diğ., 2013). Geleneksel petrol dizeli 60 - 80°C arasında parlama noktasına sahipken; EN14214 standartında parlama noktası minimum 101°C olarak sınırlandırılmıştır. Bu değer, biyodizelin petrol dizeli ile kıyaslandığında depolama ve taşıma sırasında daha güvenilir olduğunu göstermektedir. Felizardo ve arkadaşları (2006) yaptıkları çalışmada, biyodizelin hacimce %0,1'den daha az metanol içermesi halinde parlama noktasının 160°C'den 170°C'ye çıktığını; metanol içeriğinin %0,5 olması durumunda ise parlama noktasının 98 – 110°C arasına düştüğünü belirtmişlerdir. Bu durum, parlama noktasının biyodizelin metanol içeriği ile doğrudan ilişkili olduğunu göstermektedir. Bu çalışmada elde edilen biyodizelin metanol içeriğine bakılmamasına rağmen, Felizardo ve arkadaşlarının (2006) yaptığı çalışma referans alındığında, elde edilen biyodizel içinde metanolün hacimce %0,1'den daha düşük olabileceği düşünülmektedir. Atık Yağ_1'den elde edilen biyodizelin parlama noktasının hem ASTM D6751, hem de EN14214 standartlarının üzerinde olması taşıma ve depolama süreçlerinde güvenilir olduğunu göstermektedir. Elde edilen parlama noktası değerinin, literatürde yapılmış benzer çalışmalar ile kıyaslanabilir olduğu görülmüştür (Phan ve Phan, 2008; Çetinkaya ve Karaosmanoğlu, 2004; Uzun ve diğ., 2012).

Viskozite, yakıtın akma kabiliyetini gösteren ve motora enjekte edilen yakıtın atomizasyonunu etkileyen en önemli fiziksel özelliğidir (Aboelazayem ve diğ., 2017). Dizel motorlarda biyodizelin kullanılabilmesi için kinematik viskozitesinin Avrupa standartlarına göre 3,5 – 5 mm²/s arasında olması gerekmektedir. Bu çalışmada üretilen biyodizelin viskozitesi 4,76 mm²/s olarak elde edilmiştir ki bu değer ASTM D6751 ve EN14214 standartlarının sınırları içerisindedir. Literatürde atık yağlardan elde edilen biyodizelin viskozite değerleri standartların sınırları içinde olmakla birlikte, farklılık göstermektedir (Alhassan ve diğ., 2015; Joshi ve diğ., 2017; El-Gendy ve diğ., 2015). Viskozitedeki bu farklılıklar transesterifikasyon reaksiyonunun tamamlanamamasından (reaksiyona girmemiş trigliseritlerin olması), hammadde kaynağının kompozisyonunun farklılığından (zincir uzunluğu ve zincirdeki çift bağların sayısının viskoziteye etkisi) ve biyodizel saflaştırma aşamasının verimsiz olmasından ileri gelmektedir (Felizardo ve diğ., 2006; Phan ve Phan, 2008; Almeida ve diğ., 2015). Elde edilen biyodizelin viskozitesi kabul

edilebilir sınırlar içinde olmasına rağmen, petrol kökenli dizelden yüksek bir değere sahiptir. Bu durum, Atık Yağ_1'den elde edilen biyodizelin dizel yakıtı göre sprej atomizasyonunda ve sprej penetrasyonunda performansının daha düşük olabileceğini düşündürmektedir.

Soğuk filtre tıkanma noktası, tanımlanmış koşullar altında yakıtın soğutulup tıkanacağı ve belirli bir süre içinde bir filtre ağından akmadığı en yüksek sıcaklık olarak tanımlanır (Mejía ve diğ., 2013). Yakıtın soğukta çalışabilirliğinin değerlendirildiği önemli bir parametredir. Dolayısıyla bu parametre, her bölgenin veya ülkenin coğrafi ve iklim koşullarına göre farklılık göstermektedir. Tez kapsamında elde edilen biyodizelin soğuk filtre tıkanma noktası -5°C olarak bulunmuştur. Bu değer soğuk iklim şartlarında da elde edilen biyodizelin kullanıma uygun olduğunu göstermektedir. Çanakcı ve Şanlı (2008), biyodizelin yağ asiti içeriğinin soğuk akış özelliğini önemli ölçüde etkilediğini söylemiştir. Bu bilgiye göre, büyük miktarlarda doymuş yağ asiti içeren hammaddelerin soğuk akış özellikleri artarken; karbon zincirindeki çift bağ sayısı arttıkça azalır. Atık Yağ_1 yağının doymuş yağ asiti içeriği yaklaşık %11 olduğundan soğuk filtre akma değeri düşük çıkmıştır.

Biyodizelin ihtiva ettiği su içeriği yakıt analizinde incelenmiş diğer parametrelerden biridir. Su ile kirlenmiş biyodizel yakıtı, motorda korozyona neden olabileceği gibi gliseritler ile sabun ve gliserin oluşturmak üzere reaksiyona da girebilir. Bu nedenle Avrupa standardı EN 14214, biyodizel yakıtlarda azami su içeriğini 500 mg/kg olarak sınırlamıştır. Çalışmada, laboratuvar ölçekli üretilen biyodizel yakıtları gliserin fazından ayırdıktan sonra $90 - 100^{\circ}\text{C}$ sıcaklıklarda kurutulmuş ve biyodizelin su içeriği 381 mg/kg olarak bulunmuştur.

Sıvı yakıtlarda yoğunluk, uygun yanmayı sağlamak için enjeksiyon sistemleri tarafından enjekte edilen yakıt miktarının tahmininde kullanılan temel yakıt özelliklerinden biridir. Biyodizel yakıtlarda yoğunluk, kullanılan hammadde kaynağına, biyodizel üretim yöntemine ve biyodizelin metil ester içeriğine bağlıdır (Pratas ve diğ., 2011). Biyodizel yakıtının yoğunluğu genellikle 0,86 ile 0,90 g/cm³ aralığında değişmektedir. Alptekin ve Çanakcı (2008) çalışmalarında, biyodizel yoğunluğunun çok fazla değişmediğini; çünkü kullanılan metanol ve yağın yoğunluğunun üretilen biyodizel yakıtının yoğunluğuna yakın olduğunu vurgulamışlardır. Tez kapsamında elde edilen biyodizel yoğunluğu fosil kaynaklı dizele göre daha yüksek olmasına rağmen; EN 14214 standartları kapsamında

olduğu görülmektedir. Dizel yakıt enjeksiyon sistemlerinde yakıt hacme göre ölçülmektedir. Dolayısıyla; yakıt yoğunluğundaki değişiklikler motor performansını doğrudan etkilemektedir (Alptekin ve Çanakcı, 2008). Yoğunluğun artması ile yakıt damlacıklarının çapı da artacağından damlacıkların eylemsizliği (durağanlığı) de artacaktır. Böylece yakıtın enjektörden yakıt odasına püskürtülme süresi uzayacaktır. Ayrıca yüksek yoğunluğa sahip yakıtların dizel motorlarda daha fazla partikül madde ve azot oksit emisyonuna sebep oldukları bilinmektedir (Çanakcı ve Şanlı 2008). Görüldüğü üzere, biyodizel yakıtının yoğunluğu, enjekte edilecek yakıt miktarından, yanma odasından çıkan emisyonlara kadar her sürece etki eden önemli bir parametredir. Biyodizel hammadde kaynağının karbon zinciri uzunluğu ve doymuşluk değeri de biyodizel verimini etkilemektedir (Çanakcı ve Şanlı 2008). Çalışmada kullanılan atık yağın doymuş yağ asiti içeriğinin düşük olması standartlara uygun yoğunlukta biyodizel eldesine olanak sağlamıştır.

Biyodizel kalitesini etkileyen diğer önemli parametre oksidasyon kararlılığıdır. Biyodizel yakıtının oksidasyon kararlılığı hava ile oksidasyon ve reaktivite derecesi için temel göstergelerden biridir. Bu özellik, uzun süreli depolama sırasında yakıtın oksidasyona direncini gösterir (Pullen ve Saed, 2012; Çanakcı ve Şanlı 2008). Biyodizel yakıtında bulunan doymamış yağ asitleri/esterleri atmosferdeki oksijen ile reakte olarak hidro-peroksit, tortu ve reçine (gum) oluşumuna neden olurlar ki bu safsızlıkların biyoyakıtta bulunması motor performansını olumsuz etkiler. Anlaşıldığı gibi biyodizelin içerdiği yağ asit kompozisyonu ve karbon zincirindeki çift bağların konfigürasyonu oksidasyon kararlılığını etkileyen ana etkenlerdir (Kumar ve Sharma, 2016; Almeida ve diğ., 2015). Oksidatif bozunma işlemi ilk olarak bir hidrojen bağının çift bağa bitişik karbondan uzaklaştırılmasının ardından, moleküler oksijen ile hızlı reaksiyonu sonucu peroksitleri oluşturması ile başlar. İzomerizasyon ve radikal zincir yayılımını içeren müteakip reaksiyonlar aldehitler, ketonlar ve uçucu organik bileşiklerin oluşturarak motor yakıt enjeksiyon sistemine zarar verecek atıkların oluşumuna yol açar (Hoekman ve diğ., 2012; Sakthivel ve diğ., 2018). Tez kapsamında yapılan oksitlenme tayininin kararlılığı analizinde 110°C'de oksitlenme direnci 19 dakika olarak bulunmuştur. Elde edilen biyodizelin oksitlenme kararlılığı ASTM D6751 ve EN 14214 standartlarının minimum değerlerinin oldukça üzerinde olması biyodizel kalite standartlarını karşıladığını göstermektedir.

Sıvı yakıtlarda akma noktası soğuk akış işlemi çok önemli bir parametredir. Çünkü yakıt sadece akma noktası değerinin üzerinde akmaya uygundur. Akma

noktası, yakıtın akış özelliklerini kaybettiği en düşük sıcaklık olarak tanımlanır. Genel olarak biyodizel geleneksel dizel yakıta göre daha yüksek akma noktasına sahiptir (Sakthivel ve diğ., 2018;) . Bu bir dezavantaj olmasına rağmen, tanımlanmış iklim koşulları altında kabuledilebilir de olabilir. Mevsimsel ve coğrafi sıcaklık değişkenliği nedeniyle, ne ABD ne de Avrupa biyodizel standartları, bu düşük sıcaklık özellikleri (soğuk filtre tıkanma noktası ve akma noktası) için kesin sınırlamalara sahip değildir, ancak bunlar, biyodizel yakıtlarının uygunluğunun belirlenmesinde en önemli özellikler arasındadır (Hoekman ve diğ., 2012). Bu açıdan yorumlandığında, Atık Yağ_1 yağından elde edilen biyodizelin -10°C akma noktasının biyodizel standartlarında kabul edilebilir olduğu düşünülmektedir.

Elde edilen biyodizelin yakıt analizinde en son metal içeriği incelenmiştir. ASTM D6751 ve EN 14214 standartları biyodizel içindeki toplam alkali metal yüzdesini maksimum 5 ppm ile sınırlandırmışlardır. Metallerin içeriği (Ca, Na, Mg, K ve P) yanma odası birikintilerine, filtre ve yakıt enjeksiyon pompasının tıkanmasına neden olabilir. Ayrıca alkali metaller yüksek miktarlarda biyodizel içinde bulunduğu, metil ester fazının sabunlaşmasına da sebep olurlar (Felizardo ve diğ., 2006; Barabas ve Todoruț, 2011). Tez kapsamında 0.33CaAl katalizörü kullanılarak elde edilen biyodizelin metal konsantrasyonu toplam 304 ppm olarak bulunmuştur. Bu değer, standartların oldukça üzerindedir. Yapılan analizler Ca^{+2} katyonunun biyodizel içine süzülmesini göstermektedir. Nitekim, Bölüm 5.3.2'de tekrar kullanılabilirlik çalışmasında katalizörün biyodizel içine süzülmesi detaylı olarak anlatılmıştır.

Elde edilen biyodizelin yakıt analizleri, YAME içeriğinin %96 ve alkali metal içeriğinin 304 ppm olması dışında; yoğunluk, su içeriği, parlama noktası, viskozite, akma noktası ve soğuk filtre tıkanma noktası değerlerinin ASTM D6751 ve EN 14214 standartlarına uygun olduğunu göstermektedir.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, Ca-Mg-Al temelli hidrotalsit benzeri katalizörler birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanmış ve ticari firmalardan tedarik edilen atık yağların ve mikroalg yağının metanol ile transesterifikasyon reaksiyonunda aktiviteleri incelenmiştir. Elde edilen katalizörler arasından en aktif olanı üzerinden biyodizel üretim parametreleri incelenmiştir. Son olarak, yüksek YAME içeriğine sahip olan biyodizelin yakıt kalitesi EN 14214 standartına uygun olarak yorumlanmıştır.

Tez kapsamında yapılan çalışmaların sonuçları şu şekilde özetlenebilir:

- $x=0,33$ katalizörlerinin kalsinasyon işleminden önce XRD analizleri, 0.33MgAl katalizöründe hidrotalsit yapısının elde edildiğini göstermiştir. 0.33MgAl yapısına eklenen Ca^{+2} 'nin, hidrotalsit yapısına hasar verdiği ve hidrotalsit benzeri yapıların oluştuğunu görülmüştür. Ca miktarı arttıkça hidrotalsitin temel pikleri küçülmüş ve kristaliteleri azalmıştır. 0.33MgAl hidrotalsitin temel piklerindeki bu değişim ile, Ca^{+2} 'nin hidrotalsit yapısına girdiği ve Ca içerikli yeni fazların oluştuğu sonucuna varılmıştır. Katalizörlere kalsinasyon öncesi uygulanan FTIR analizi katalizör yapısında OH⁻, CO₃⁻² ve M-O-M bağlarının olduğunu göstermiştir. Hidrotalsit benzeri yapıların $[M^{2+(1-x)}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(CO_3^{2-})_{x/n} \cdot yH_2O$ genel formülüne sahip oldukları bilindiğinden; FTIR analiz sonuçlarının XRD analizini desteklediği görülmüştür.
- 800°C'de ve 5 saatte gerçekleşen kalsinasyon işlemi, istenilen Mg-Al-O ve Ca-Mg-Al-O karışık metal oksit formlarının oluşmasını sağlamıştır. $x=0,25$ ve $0,33$ katalizörlerinde MgO ve CaO temel fazlar olup; MgAl₂O₄ ve Ca₁₂Al₁₄O₃₃ fazları Al⁺³'ün ihtiva edildiği aktif olmayan diğer fazlardır. XRD analiz sonuçları, FTIR analizi ile elde edilen M-O ve M-OH bağlarının varlığı ile desteklenmiştir.
- TGA analiz sonuçları, kalsinasyon sıcaklığının istenilen metal oksit formlarının oluşması için yeterli olduğunu göstermiştir. Katalizörlerin yapısal karakterizasyonunun irdelendiği analizlerden bir diğeri olan ICP/OES ile, katalizör içinde hedeflenen kütlece metal yüzdelerinin küçük farklılıklar ile elde edildiği görülmüştür.
- Katalizörlerin transesterifikasyon reaksiyonunda aktif olmalarını sağlayan en önemli özelliklerinden biri baziklidir. $x=0,33$ katalizörlerinin baziklikleri TPD/CO₂

ve Hammett indikatörler ile analiz edilmiştir. 0.33MgAl katalizörünün düşük sıcaklıklardaki CO₂ desorpsiyonu ile 100°C - 350°C arasında zayıf ve orta bazik alanlara sahiptir. Ca ilavesi ile zayıf, orta ve şiddetli bazik alanların varlığı ortaya çıkmıştır. TPD/CO₂ sonuçlarını destekleyen Hammett indikatörleri ile yapılan analizde ise 0.33MgAl katalizörü 9,8<H<15,0 bazik aralığına sahip olduğu görülmüştür. Düşük bazik alanlara ve bazik aralığına sahip olması, katalizörün transesterifikasyon reaksiyonunda aktif olmamasının temel nedenidir. 0.33CaMgAl1, 0.33CaMgAl2 ve 0.33CaAl katalizörlerinin bazikliği 15,0<H<18,4 aralığında olup; transesterifikasyon reaksiyonunda yüksek aktivite elde etmişlerdir.

- Elde edilen BET analiz sonuçları hazırlanan tüm katalizörlerin mezogözenekli yapıya sahip olduğunu göstermiştir. 0.33MgAl katalizörü 18,88 nm gözenek boyutuna sahip olmasına karşın, düşük bazikliğinden dolayı düşük aktivite sergilemiştir. 0.33CaMgAl0.5 katalizörü ise 8,43 nm gözenek boyutuna sahip olmasına rağmen, 0.33MgAl katalizörüne göre yüksek aktivite göstermiştir. Dolayısıyla, gözenek boyutu veya baziklik gibi katalizör özelliklerinin tek başına katalizör aktivitesinde etkili olmadığı sonucuna varılmıştır.

- Çalışmanın bir diğer odak noktası olan yenilenebilir kaynaklardan biyodizel üretimi, ticari firmalardan tedarik edilen Atık Yağ_1, Atık Yağ_2 ve mikroalg yağlarından elde edilmiştir. Yağ asit kompozisyonu incelenen bu üç yağın farklı yağ asitlerini içermesi YAME içeriğini de etkilemiştir. 65°C'de 5 saat reaksiyon süresi ile %3 katalizör miktarı ve 6:1 alkol/yağ molar oranında transesterifikasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Atık Yağ_1 yağında 0.33CaAl katalizörü ile %96, Atık Yağ_2 yağında 0.33CaAl katalizörü ile %78 ve mikroalg yağında 0.33CaMgAl2 katalizörü ile % 90 dönüşüm elde edilmiştir. Yağ asit dağılımındaki farklılıklar aynı reaksiyon koşullarında farklı YAME içeriklerine neden olmuşlardır.

- Biyodizel üretimini ekonomik kılan bir diğer parametre ise kullanılan heterojen katalizörünün tekrar kullanılabilirliğidir. En aktif katalizör olan 0.33CaAl katalizörü Atık Yağ_1 yağının transesterifikasyonunda tekrar kullanılabilirliği incelenmiş ve ilk dört kullanımda YAME içeriğinde çok az düşüş gözlemlenmiştir. Beşinci ve altıncı kullanımlarda ise YAME içeriğinde hızlı bir düşüş söz konusudur. Kullanılan katalizörün ve elde edilen biyodizellerin metal konsantrasyonları incelendiğinde; katalizörün ihtiva ettiği Ca metalinde ciddi azalma olduğu, elde edilen biyodizel yakıtlarında ise yüksek miktarlarda Ca metaline rastlandığı görülmüştür. Biyodizel içinde 340 ppm gibi ciddi bir konsantrasyonda bulunan Ca içeriği, biyodizel yakıt kalitesi açısından dezavantaj oluşturmaktadır.

- Atık Yağ_1 yağından 0.33CaAl katalizörleri ile elde edilen biyodizelin yakıt analizleri, metal konsantrasyonu dışında EN14214 standartları içinde olduğu görülmüştür.

Doktora çalışmasında elde edilen sonuçlara dayanarak yapılabilecek iyileştirmeler ve geliştirmeler öneri olarak aşağıda kısaca sunulmuştur:

- Katalizörün reaksiyon ortamından tam olarak uzaklaştırılmaması ve biyodizel içinde Ca metalinin çözünmesi biyodizel kalitesini olumsuz etkilemiştir. CaO katalizörü yüksek aktiviteye sahip olmasına karşın, reaksiyon ortamında çözünmesi ticari kullanımının önünde büyük bir engeldir. Dolayısıyla, ileriki çalışmalarda aktivite testlerinden çok, katalizör kararlılığı ve tekrar kullanımı üzerine gidilmelidir. Bu amaçla, farklı katalizör hazırlama yöntemlerinin geliştirilmesi ve destek malzemeleri ile CaO katalizörünün kararlılığının artırılması üzerinde durulabilir.
- Biyodizel içindeki metal konsantrasyonunun ise yüksek santrifüjleme işlemi ile azaltılabileceği düşünülmektedir. Ayrıca katalizörün pellet olarak kullanımının da biyodizel içinde Ca çözünmesini azaltacağı öngörülmektedir.
- Ca-Mg-Al ve Ca-Al hidrotalsit benzeri katalizörler literatürde biyodizel üretiminde çok fazla çalışılmamıştır. Bu sebeple tepkime mekanizması tam olarak bilinmemektedir. İlerki çalışmalarda bu katalizörler üzerinden tepkime kinetiğinin incelenmesinin literatüre önemli bilgiler sağlayacağı düşünülmektedir.
- Tez çalışmasının hedeflerinden biri olan, sürdürülebilir kaynaklardan biyodizel eldesinde atık yağlar hammadde kaynağı olarak büyük avantaj sağlamaktadır. Ayrıca, biyodizel üretiminde metanol yerine biyolojik kökenli biyoetanol gibi alkollerin kullanılması tam anlamı ile “biyodizel” üretimine olanak sağlayacaktır.

KAYNAKLAR

Abbaszaadeh A., Ghobadian B., Omidkhah M. R., Najafi G., Current biodiesel production technologies: A comparative review, *Energy Conversion and Management*, 2012, **63**, 138 – 148.

Abdullah S. H. Y. S., Hanapia N. H. M., Azida A., Umara R., Juahir H. et al., A review of biomass-derived heterogeneous catalyst for a sustainable biodiesel production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, **70**, 1040–1051.

Aboelazayem O., Gadalla M., Saha B., Biodiesel production from waste cooking oil via supercritical methanol: Optimisation and reactor simulation, *Renewable Energy*, 2017, 1 – 11.

Abubakar H. G., Abdulkareem A. S., Jimoh A., Agbajelola O. D., Okafor J. O. et al., Optimization of biodiesel production from waste cooking oil, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, And Environmental Effects*, 2016, **38**(16), 2355 – 2361.

AEO2012 Report, *Annual Energy Outlook 2012 with projections to 2035*, DOE/EIA-0383, U.S. Energy Information Administration, 2012.

AEO2017 Report, *Annual Energy Outlook 2017 with projections to 2050*, U.S. Energy Information Administration, 2017.

Albuquerque M. C. G., Santamaria-Gonzalez J., Me´rida-Robles J. M., Moreno-Tost R., Rodriguez-Castellon E. et al., MgM (M = Al and Ca) oxides as basic catalysts in transesterification processes, *Applied Catalysis A: General*, 2008, **347**, 162–168.

Al-Hamamre Z. and Jehad Yamin, Parametric study of the alkali catalyzed transesterification of waste frying oil for Biodiesel production, *Energy Conversion and Management*, 2014, **79**, 246 – 254.

Alhassan F. H., Rashid U., Taufiq-Yap Y. H., Synthesis of waste cooking oil-based biodiesel via effectual recyclable bi-functional $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MnO-SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ nanoparticle solid catalyst, *Fuel*, 2015, **142**, 38 – 45.

Almeida V. F., Garcıa-Moreno P. J., Guadix A., Guadix E. M., Biodiesel production from mixtures of waste fish oil, palm oil and waste frying oil: Optimization of fuel properties, *Fuel Processing Technology*, 2015, **133**, 152 – 160.

Alptekin E. and anakcı M., Determination of the density and the viscosities of biodiesel– diesel fuel blends, *Renewable Energy*, 2008, **33**, 2623 – 2630.

Alptekin E., Canakci M., Sanli H., Biodiesel production from vegetable oil and waste animal fats in a pilot plant, *Waste Management*, 2014, **34**, 2146 – 2154.

Alptekin E., Hayvansal Atık Yağlardan Biyodizel Üretimi ve Bir Dizel Motorda Kullanımının İncelenmesi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kasım 2013, Doktora Tezi, 350305.

Al-Widyan M.I., Al-Shoukh A.O., Experimental evaluation of the transesterification of waste palm oil into biodiesel, *Bioresources Technology*, 2002, **85**, 253-6.

Al-Zuhair S., Production of biodiesel: possibilities and challenges, *Biofuels Bioprod Bioref*, 2007, **1**, 57-66.

Amani M. A., Davoudi M. S., Tahvildari K., Nabavi S. M., Davoudi M. S., Biodiesel production from Phoenix dactylifera as a new feedstock, *Industrial Crops and Products*, 2013, **43**, 40– 43.

Amania H., Asif M., Hameed B. H., Transesterification of waste cooking palm oil and palm oil to fatty acid methyl ester using cesium-modified silica catalyst, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2016, **58**, 226 – 234.

Ambat I., Srivastava V., Sillanpää M., Recent advancement in biodiesel production methodologies using various feedstock: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, **90**, 356 – 369.

Anuar M. R. and Abdullah A. Z., Ultrasound-assisted biodiesel production from waste cooking oil using hydrotalcite prepared by combustion method as catalyst, *Applied Catalysis A: General*, 2016, **514**, 214–223.

Anwar M., Rasula M. G., Ashwathb N., Production optimization and quality assessment of papaya (*Carica papaya*) biodiesel with response surface methodology, *Energy Conversion and Management*, 2018, **156**, 103 – 112.

Aransiola E. F., Ojumu T. V., Oyekola O. O., Madzimbamuto T. F, Ikhu-Omoregbe D. I. O., A review of current technology for biodiesel production: State of the art, *Biomass and Bioenergy*, 2014, **61**, 276 – 297.

Atabania A. E., Silitonga A. S., Badruddina I. A., Mahliaa T. M. I., Masjuk H. H. et al., A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012, **16**, 2070–2093.

Ayoub M, Ullah S., Inayat A., Bhat A.H., Hailegiorgis S.M., Process Optimization for Biodiesel Production from Waste Frying Oil over Montmorillonite Clay K-30, *Procedia Engineering*, 2016, **148**, 742 – 749.

Aytav E. and Kocar G., Biodiesel from the perspective of Turkey: Past, present and future, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013, **25**, 335–350.

Bajhaiya A. K., Mandotra S. K., Suseela M.R., Toppo K., Ranade S., ALGAL BIODIESEL: the next generation biofuel for India, *Asian Journal Of Experimental Biological Sciences*, 2010, **14**, 728-739.

Balat M., Potential alternatives to edible oils for biodiesel production – A review of current work, *Energy Conversion and Management*, 2011, **52**, 1479 – 1492.

Banerjee A. and Chakraborty R., Parametric sensitivity in transesterification of waste cooking oil for biodiesel production—A review, *Resources, Conservation and Recycling*, 2009, **53**, 490 – 497.

Banković–Ilić I. B., Miladinović M. R., Stamenković O. S., Veljković V. B., Application of nano CaO–based catalysts in biodiesel synthesis, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, **72**, 746 – 760.

Banković-Ilić I. B., Stamenkovic O. S., Veljkovic V. B., Biodiesel production from non-edible plant oils, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012, **16**, 3621 – 3647.

Barabas I. and Todoruț I. A., *Biodiesel Quality, Standards and Properties, Emissions and By-Products*, ISBN: 978-953-307-784-0, 2011.

Bharadwaj A.V.S.L.S., Singh M., Niju S., Begum K.M.M.S., Anantharaman N., Biodiesel production from rubber seed oil using calcium oxide derived from eggshell as catalyst – optimization and modeling studies, *Green Processing and Synthesis*, 2019, **8**, 430–442.

Bharathiraja B., Chakravarthy M., Kumar R. R., Yuvaraj D., Jayamuthunagai J., et al., Biodiesel production using chemical and biological methods – A review of process, catalyst, acyl acceptor, source and process variables, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, **38**, 368–382.

Bilgen S., Keleş S., Sarıkaya İ. Kaygusuz K., A perspective for potential and technology of bioenergy in Turkey: Present case and future view, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, **48**, 228–239.

Bing W., Zheng L., He S., Rao D., Xu M. et al., Insights on Active Sites of CaAl-Hydrotalcite as a High-Performance Solid Base Catalyst toward Aldol Condensation, *ACS Catal.*, 2018, **8**, 656 – 664.

Boey P.L., Maniama G.P., Hamid S.A., Performance of calcium oxide as a heterogeneous catalyst in biodiesel production: A review, *Chem. Eng. J.*, 2011, **168**, 15–22.

Boonyuen S. S., Smith S. M., Malaithong M., Prokaew A., Cherdhirunkorn B. et al., Biodiesel production by a renewable catalyst from calcined Turbo jourdani (Gastropoda: Turbinidae) shells, *Journal of Cleaner Production*, 2018, **177**, 925 – 929.

Boraha M. J., Dasa A., Dasa V., Bhuyan N., Deka D., Transesterification of waste cooking oil for biodiesel production catalyzed by Zn substituted waste egg shell derived CaO nanocatalyst, *Fuel*, 2019, **242**, 345–354.

BP Stastical Review of World Energy, *British Petroleum*, 67th Edition, 1-53, 2018.

Brasil H., Pereira P., Corrêa J., Nascimento L., Rumjanek V. et al., Preparation of Hydrotalcite–Hydroxyapatite Material and Its Catalytic Activity for Transesterification of Soybean Oil, *Catal Lett*, 2017, **147**, 391–399.

Cantrell D. G., Gillie L. J., Lee A. F., Wilson K., Structure-reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis, *Applied Catalysis A: General*, 2005, **287**, 183–190.

Cao J., Chen T., Jin B., Huang Y. Hu C., Adsorption of HCl on Calcined Ca and Zn Hydrotalcite-like Compounds (HTLs) at Medium-High Temperature in Flue Gas, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2019, **58**, 18–26.

Castro C. S., Júnior L. C. F. G., Assaf J. M., The enhanced activity of Ca/MgAl mixed oxide for transesterification, *Fuel Processing Technology*, 2014, **125**, 73–78.

Castro C. S., Cardoso D., Nascente P. A. P., Assaf J. M., MgAlLi Mixed Oxides Derived from Hydrotalcite for Catalytic Transesterification, *Catal Lett*, 2011, **141**, 1316 – 1323.

Castro L.S., Barañano A. G, Pinheiro C. J. G., Menini L., Pinheiro P. F., Biodiesel production from cotton oil using heterogeneous CaO catalysts from eggshells prepared at different calcination temperatures, *Green Process Synth*, 2019, **8**, 235–244.

Cavani F., Trifirg F., Vaccari A., Hydrotalcite-Type Anionic Clays: Preparation, Properties and Applications, *Catalysis Today*, 1991, **11**, 173-301.

Cetinkaya M., Karaosmanoglu F., Optimisation of base-catalysed transesterification reaction of used cooking oil, *Energy Fuels*, 2004, **18**, 1888 – 95.

Chang P. H., Chang Y.P., Chen S.Y., Yu C.T., Chyou Y.P., Ca-Rich Ca–Al-Oxide, High-Temperature-Stable Sorbents Prepared from Hydrotalcite Precursors: Synthesis, Characterization, and CO₂ Capture Capacity, *ChemSusChem*, 2011, **4**, 1844 – 1851.

Chen J., Lia J., Donga W., Zhanga X., Tyagi R. D., The potential of microalgae in biodiesel production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, **90**, 336–346

Chen L., Liu T., Zhang W., Chen X., Wang J., Biodiesel production from algae oil high in free fatty acids by two-step catalytic conversion, *Bioresource Technology*, 2012a, **111**, 208–214.

Chen, Y. H., Huang B. Y., Chiang T. H., Tang T. C., Fuel properties of microalgae (*Chlorella protothecoides*) oil biodiesel and its blends with petroleum diesel, *Fuel*, 2012b, **94**, 270–273.

Cherubini F., Birda N. D., Cowie A., Jungmeiera G., Schlamadinger B. et al., Energy- and greenhouse gas-based LCA of biofuel and bioenergy systems Key issues, ranges and recommendations, *Resources, Conservation and Recycling*, 2009, **53**, 434–447.

Chisti Y., Biodiesel from microalgae, *Biotechnology Advances*, 2007, **25**, 294 – 306.

Climent M.J., Corma A., Iborra S., Epping K., Veltý A., Increasing the basicity and catalytic activity of hydrotalcites by different synthesis procedures, *Journal of Catalysis*, 2004, **225**, 316 – 326.

Coelho A., Perrone O. M., Gomes E., Da-Silva R., Thoméo J. C., et al., Mixed metal oxides from sucrose and cornstarch templated hydrotalcite-like LDHs as catalysts for ethyl biodiesel synthesis, *Applied Catalysis A: General*, 2017, **532**, 32–39.

Colombo K., Ender L., Barros A. A. C., The study of biodiesel production using CaO as a heterogeneous catalytic reaction, *Egyptian Journal of Petroleum*, 2017, **26**, 341 – 349.

Coral N., Brasil H., Rodrigues E., Costa C. E. F., Rumjanek V., Microwave-modified hydrotalcites for the transesterification of soybean oil, *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 2019, **11**, 49–53.

Costarrosa L., Leiva-Candia D. E., Cubero-Atienza A. J., Ruiz J. J., Dorado M. P., Optimization of the Transesterification of Waste Cooking Oil with Mg-Al Hydrotalcite Using Response Surface Methodology, *Energies*, 2018, **11**, 1 – 9.

Çanakçı M., Şanlı H., Biodiesel production from various feedstocks and their effects on the fuel properties, *J Ind Microbiol Biotechnol*, 2008, **35**, 431 – 441.

D’Cruz A., Kulkarni M. G., Meher M. C., Dalai A. K., Synthesis of Biodiesel from Canola Oil Using Heterogeneous Base Catalyst, *J Am Oil Chem Soc*, 2007, **84**, 937–943.

Darda S., Papalas T., Zabaniotou A., Biofuels journey in Europe: Currently the way to low carbon economy sustainability is still a challenge, *Journal of Cleaner Production*, 2019, **208**, 575 – 588.

Dehghani S., Haghghi M., Vardast N., Structural/texture evolution of CaO/MCM-41 nanocatalyst by doping various amounts of cerium for active and stable catalyst: Biodiesel production from waste vegetable cooking oil, *International Journal of Energy Research*, 2019, **43**, 3779–3793.

Dehkordi A. M. and Ghasemi M., Transesterification of waste cooking oil to biodiesel using Ca and Zr mixed oxides as heterogeneous base catalysts, *Fuel Processing Technology*, 2012, **97**, 45 – 51.

Dhawan M. S., Yadav G. D., Insight into a catalytic process for simultaneous production of biodiesel and glycerol carbonate from triglycerides, *Catalysis Today*, 2018, **309**, 161–171.

Dhawan S. H., Karmakar B., Ghosh S., Halder G., Parametric optimisation of biodiesel synthesis from waste cooking oil via Taguchi approach, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, **6**, 3971 – 3980.

Dixit M., Mishra M., Joshi P.A., Shah D.O., Physico-chemical and catalytic properties of Mg–Al hydrotalcite and Mg–Al mixed oxide supported copper catalysts, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2013, **19**, 458–468.

Ehimen E. A., Sun Z. F., Carrington C. G., Variables affecting the in situ transesterification of microalgae lipids, *Fuel*, 2010, **89**, 677–684.

El-Gendy N. Sh. and Deriase S. F., Waste Eggshells for Production of Biodiesel from Different Types of Waste Cooking Oil as Waste Recycling and a Renewable Energy Process, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 2015, **37**, 1114 – 1124.

Flach B., Lieberz S., Lappin J., Bolla S., EU Biofuels Annual 2018, *USDA Foreign Agricultural Service*, NL8027, 2-40, 2018.

Lieberz S., EU-28 Biofuel Mandates in the EU by Member State in 2018, *USDA Foreign Agricultural Service*, GM18024, 2-16, 2018.

Fadhil A. B., Al-Tikrity E. T. B., Khalaf A. M., Transesterification of non-edible oils over potassium acetate impregnated CaO solid base catalyst, *Fuel*, 2018, **234**, 81 – 93.

Fan M., Liu Y., Zhang P., Jiang P., Blocky shapes Ca-Mg mixed oxides as a water-resistant catalyst for effective synthesis of biodiesel by transesterification, *Fuel Processing Technology*, 2016, **149**, 163 – 168.

Farooq M., Ramli A., Naeem A., Biodiesel production from low FFA waste cooking oil using heterogeneous catalyst derived from chicken bones, *Renewable Energy*, 2015, **76**, 362 – 368.

Fatimah I., Rubiyanto D., Nugraha J., Preparation, characterization, and modelling activity of potassium fluoride, *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 2018, **8**, 63–70.

Felizardo P., Correia M. J. N., Paposo I., Mendes J. F., Berkemeier R. et al., Production of biodiesel from waste frying oils, *Waste Manage*, 2006, **26**, 487 – 94.

Fereidooni L. and Mehrpooya M., Experimental assessment of electrolysis method in production of biodiesel from waste cooking oil using zeolite/chitosan catalyst with a focus on waste biorefinery, *Energy Conversion and Management*, **147**, 2017, 145 – 154.

Fukuda H., Kondo A., Noda H., Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2001, **92**(5), 405 – 416.

Gao L., Teng G., Lv J., Xiao G., Biodiesel Synthesis Catalyzed by the KF/Ca - Mg - Al Hydrotalcite Base Catalyst, *Energy Fuels*, 2010a, **24**, 646 – 651.

Gao L., Teng G., Xiao G., Wei R., Biodiesel from palm oil via loading KF/Ca Al hydrotalcite catalyst, *biomass and bioenergy*, 2010b, **34**, 1283 – 1288.

Gomes J. F. P., Puna J. F. B., Gonçalves L. M., Bordado J. C. M., João C.M., Study on the use of MgAl hydrotalcites as solid heterogeneous catalysts for biodiesel production, *Energy*, 2011, **36**, 6770-6778.

Granados M. L., Alonso D. M., Sadaba I., Mariscal R., Ocon P., Leaching and homogeneous contribution in liquid phase reaction catalysed by solids: The case of triglycerides methanolysis using CaO, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, **89**, 265 – 272.

Granados M. L., Poves M. D. Z., Alonso D. M., Mariscal R., Galisteo F. C. et al., Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, **73**, 317 – 326.

Gryglewicz S., Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts, *Bioresource Technology*, 1999, **70**, 249-253.

Gui M. M., Lee K. T., Bhatia S., Feasibility of edible oil vs. non-edible oil vs. waste edible oil as biodiesel feedstock, *Energy*, 2008, **33**, 1646 – 1653.

Guo M., Song W., Buhain J., Bioenergy and biofuels: History, status, and perspective, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, **42**, 712–725.

Gupta A. R. and Rathod V. K., Waste cooking oil and waste chicken eggshells derived solid base catalyst for the biodiesel production: Optimization and kinetics, *Waste Management*, 2018, **79**, 169-178.

Gupta A. R., Yadav S. V., Rathod V. K., Enhancement in biodiesel production using waste cooking oil and calcium diglyceroxide as a heterogeneous catalyst in presence of ultrasound, *Fuel*, 2015, **158**, 800–806.

Gurung A. and Oh S. E., Conversion of traditional biomass into modern bioenergy systems: A review in context to improve the energy situation in Nepal, *Renewable Energy*, 2013, **50**, 206 – 213.

Gutiérrez-Ortega N., Ramos-Ramírez E., Serafín-Muñoz A., Zamorategui-Molina A., Monjaraz-Vallejo J., Use of Co/Fe-Mixed Oxides as Heterogeneous Catalysts in Obtaining Biodiesel, *Catalysts*, 2019, **9** (403), 1-17.

Günay M. E., Türker L., Tapan N. A., Significant parameters and technological advancements in biodiesel production systems, *Fuel*, 2019, **250**, 27 – 41.

Haas M.J. and Wagner K., Simplifying biodiesel production: The direct or in situ transesterification of algal biomass, *Eur. J. Lipid Sci. Technol*, 2011, **113**, 1219–1229.

Hájek M., Kutálek P., Smoláková L., Troppová I., Capek L., Transesterification of rapeseed oil by Mg–Al mixed oxides with various Mg/Al molar ratio, *Chemical Engineering Journal*, 2015, **263**, 160–167.

Hanif M. A., Nisar S., Akhtar M. N., Nisar N., Rashid N., Optimized production and advanced assessment of biodiesel: A review, *Int J Energy Res.*, 2018, **42**, 2070 - 2083.

Hari T. K. and Yaakob Z., Effect of calcination temperature on the application of sodium zirconate solid base catalyst for biodiesel production from *Jatropha curcas* oil, *International Journal of Green Energy*, 2017, **14**(14), 1163 – 1171.

Hebbar H. R. H., Math M. C., Yatish K. V., Optimization and kinetic study of CaO nano-particles catalyzed biodiesel production from *Bombax ceiba* oil, *Energy*, 2018, **143**, 25 – 34.

Helwani Z., Aziz N., Bakar M. Z. A., Mukhtar H., Kim J., et al., Conversion of *Jatropha curcas* oil into biodiesel using re-crystallized hydrotalcite, *Energy Conversion and Management*, 2013, **73**, 128 – 134.

Helwani Z., Aziz N., Kim J., Othman M. R., Improving the yield of *Jatropha curcas*'s FAME through solegel derived meso-porous hydrotalcites, *Renewable Energy*, 2016, **86**, 68-74.

Helwani Z., Othman M. R., Aziz N., Kim J., Fernando W. J. N., Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review, *Applied Catalysis A: General*, 2009, **363**, 1-10.

Hingu S. M., Gogate P. R., Rathod V. K., Synthesis of biodiesel from waste cooking oil using sonochemical reactors, *Ultrasonics Sonochemistry*, 2010, **17**, 827–832.

Hoekman S. K., Broch A., Robbins C., Cenicerros E., Natarajan M., Review of biodiesel composition, properties, and specifications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012, **16**, 143 – 169.

Honga I. K., Jeona H., Kimb H., Lee S. B., Preparation of waste cooking oil based biodiesel using microwave irradiation energy, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2016, **42**, 107 – 112.

Hosni K. and Srasra E., Simplified synthesis of layered double hydroxide using a natural source of magnesium, *Applied Clay Science*, 2009, **43**, 415–419.

Hossain A. B. M. S., Salleh A., Boyce A. N., Chowdhury P., Naquiuddin M., Biodiesel Fuel Production from Algae as Renewable Energy, *American Journal of Biochemistry and Biotechnology*, 2008, **43**, 250-254.

Hussain A., Arif S. M., Aslam M., Emerging renewable and sustainable energy technologies: State of the art, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, **71** 12–28.

IEEJ Report Outlook 2018, *The Institute of Energy Economics in Japan*, 1-100, 2017.

Iizuka T, Hattori H, Ohno Y, Sohma J, Tanabe K. Basic sites and reducing sites of calcium oxide and their catalytic activities, *Journal of Catalysis*, 1971, **22**, 130-9.

Islam M. A., Kirsten Heimann K., Brown R. J., Microalgae biodiesel: Current status and future needs for engine performance and emissions, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, **79**, 1160 – 1170.

Ivanou A., Schmidt A., Peter F., Rusnac L. M., Ungurean M., Comparative Study on Biodiesel Synthesis from Different Vegetables Oils, *Chem. Bull. "Politehnica" Univ.*, 2011, **56**(70), 94 – 98.

İlgen O., Kanola Yagından Biyodizel Üretimi İçin Katı Katalizör Gelistirilmesi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Haziran 2009, Doktora Tezi, 233241.

Joshi S., Gogate P. R., Moreira Jr P. F., Guidici R., Intensification of biodiesel production from soybean oil and waste cooking oil in the presence of heterogeneous catalyst using high speed homogenizer, *Ultrasonics – Sonochemistry*, 2017, **39**, 645 – 653.

Julianti N. K., Wardani T. K., Gunardi I., Roesyadi A., Effect of Calcination at Mg-Al Hydrotalcite Synthesis using co-Precipitation Method, *J. Pure App. Chem. Res.*, 2017, **6** (1), 7 - 13.

Karagöz E. T., Kavaz İ., Dünyada Ve Türkiye’de Yenilenebilir Enerji, *SETA Siyaset, Ekonomi Ve Toplum Araştırmaları Vakfı*, 2017, **197**.

Karekezi S., Lata K., Coelho S. T., Traditional Biomass Energy, *Secretariat of the International Conference for Renewable Energies*, 1-49, 2004.

Kavitha V., Geetha V., Jacqueline P. J., Production of biodiesel from dairy waste scum using eggshell waste, *Process Safety and Environmental Protection*, 2019, **15**, 279 – 287.

Kesić Z., Ivana Lukić, Miodrag Zdujić, Ljiljana Mojović, Dejan Skala, Calcium oxide based catalysts for biodiesel production: a review, *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*, 2016, **22**(4), 391–408.

Khan S. A., Rashmi, Hussain M. Z., Prasad S., Banerjee U. C., Prospects of biodiesel production from microalgae in India, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2009, **13**, 2361 – 2372.

Kiakalaieh A. T., Amin N. A. S., Mazaheri H., A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil, *Applied Energy*, 2013, **104**, 683 – 710.

Knothe G., Analysis of Biodiesel, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, DOI: 10.1002/9780470027318.a9586.

Knothe G., Biodiesel and renewable diesel: a comparison, *Progress in Energy and Combustion Science*, 2010, **36**(3), 364 – 73.

Koç A., Yağlı H., Koç Y., Uğurlu İ., Dünyada ve Türkiye’de Enerji Görünümünün Genel Değerlendirilmesi, *Mühendis ve Makine*, 2018, **59** (692), 86 – 114.

Koh M. Y. and Ghazi T. I. M., A review of biodiesel production from *Jatropha curcas* L. Oil, *Renew Sustain Energy Rev*, 2011, **15**(5), 2240 – 2251.

Korkut İ., Heterojen Katalizör Varlığında Ultrases Destekli Biyodizel Üretimi, Gebze Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2018, Doktora Tezi, 492631.

Kou X., Li C., Zhao Y., Wang S., Ma X., CO₂ Sorbents Derived From Capsule-Connected Ca-Al Hydrotalcite-Like via Low-Saturated Coprecipitation, *Fuel Processing Technology*, 2018, **177**, 210 – 218.

Kouzu M., Hidaka J., Transesterification of vegetable oil into biodiesel catalyzed by CaO: A review, *Fuel*, 2012, **93**, 1–12.

Kouzu M., Kasuno T., Tajika M., Sugimoto Y., Yamanaka S., et al., Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production, *Fuel*, 2008, **87**, 2798-2806.

Koyuncu D. D., CO₂ Gazının Uzaklaştırılabilmesi İçin Sorbent Geliştirilmesi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Şubat 2015, Doktora Tezi, 395648.

Kudre T. G., Bhaskar N., Sakhare P. Z., Optimization and characterization of biodiesel production from rohu (*Labeo rohita*) processing waste, *Renewable Energy*, 2017, **113**, 1408 – 1418.

Kulkarni M. G., Dalai A. K., Waste cooking oil an economical source for biodiesel: a review, *Ind Eng Chem Res*, 2006, **45**, 2901–2913.

Kumar M., Sharma M. P., Selection of potential oils for biodiesel production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, **56**, 1129 – 1138.

Lam M. K., Lee K. T., Mohamed A. R., Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review, *Biotechnology Advances*, 2010, **28**, 500–518.

Larson E. D., Kartha S., Expanding roles for modernized biomass energy, *Energy for Sustainable Development*, 2000, **4**(3), 15 – 25.

Lee SL, Wong YC, Tan YP, Yew SY. Transesterification of palm oil to biodiesel by using waste obtuse horn shell-derived CaO catalyst, *Energy Convers Manage* 2015, **93**, 282–8.

Leung D. Y. C., Wu X., Leung M. K. H., A review on biodiesel production using catalyzed transesterification, *Applied Energy*, 2010, **87**, 1083 – 1095.

Li X., Xu H., Wu Q., Large-Scale Biodiesel Production From Microalga *Chlorella protothecoides* Through Heterotrophic Cultivation in Bioreactors, *Biotechnology and Bioengineering*, 2007, **98**, 4.

Liao Y., Li F., Dai X., Zhao N., Xiao F., Solid base catalysts derived from Ca-M-Al (M = Mg, La, Ce, Y) layered double hydroxides for dimethyl carbonate synthesis by transesterification of methanol with propylene carbonate, *Chinese Journal of Catalysis*, 2017, **38**, 1860 – 1869.

Lin L, Vittayapadung S, Li X, Jiang W, Shen X. Syntesis of magnetic calcium oxide hollow fiber catalyst for the production of biodiesel, *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2013, **32**, 1255–62.

Lin L., Cunshan Z., Vittayapadung S., Xiangqian S., Mingdong D., Opportunities and challenges for biodiesel fuel, *Applied Energy*, 2011, **88**, 1020–1031.

Liu F., Xiaoa Y., Suna X., Qina G., Songa X. et al., Synergistic catalysis over hollow CeO₂-CaO-ZrO₂ nanostructure for polycarbonate methanolysis with methanol, *Chemical Engineering Journal*, 2019, **369**, 205–214

Lopez T., Bosch P., Asomoza M., Gomez R., Ramos E., DTA-TG14 and FTIR Spectroscopies ff Sol-Gel Hydrotalcites: Aluminum Source Effect fn Physicochemical Properties, *Materials Letters*, 1997, **31**, 311 – 316.

Lourinho G. and Brito P., Advanced biodiesel production technologies: novel developments, *Rev Environ Sci Biotechnol*, 2015, **14**, 287 – 316.

Lu Y., Zhang Z., Xu Y., Liu Q., Qian G., CaFeAl mixed oxide derived heterogeneous catalysts for transesterification of soybean oil to biodiesel, *Bioresource Technology*, 2015, **190**, 438–441.

Ma F. and Hanna M. A., Biodiesel production: a review, *Bioresource Technology*, 1999, **70**, 1 – 15.

Ma Y., Wang Q., Zheng L., Gao Z., Wang Q., Yuhui Ma, Mixed methanol/ethanol on transesterification of waste cooking oil using Mg/Al hydrotalcite catalyst, *Energy*, 2016, **107**, 523-531.

MacLeod C. S., Harvey A. P., Lee A. F., Wilson K. Evaluation of the activity and stability of alkali-doped metal oxide catalysts for application to an intensi fied methodof biodiesel production, *Chemical Engineering Journal*, 2008, **135**, 63–70.

Maddikeri G. L., Pandit A. B., Gogate P. R., Ultrasound assisted interesterification of waste cooking oil and methyl acetate for biodiesel and triacetin production, *Ultrasonics Sonochemistry*, 2010, **17**, 827–832.

Madsen A. T., Catalytic Production of Biodiesel, PhD thesis, Technical University of Denmark Department of Chemistry, June, 2011.

Mahesh S. E., Ramanathan A., Begum K. M. M. S., Narayanan A., Biodiesel production from waste cooking oil using KBr impregnated CaO as catalyst, *Energy Conversion and Management*, 2015, **91**, 442–450.

Maneerung T., Kawi S., Dai Y., Wang C., Sustainable biodiesel production via transesterification of waste cooking oil by using CaO catalysts prepared from chicken manure, *Energy Conversion and Management*, 2016, **123**, 487 – 497.

Mansir N., Teo S. H., Ibrahim M. L., Hin T. Y. Y., Synthesis and application of waste egg shell derived CaO supported W-Mo mixed oxide catalysts for FAME production from waste cooking oil: Effect of stoichiometry, *Energy Conversion and Management*, 2017, **151**, 216–226.

Mardhiah H. H., Ong H. C., Masjuki H. H., Lim S., Lee H. V., A review on latest developments and future prospects of heterogeneous catalyst in biodiesel production from non-edible oils, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, **67**, 1225–1236.

Marinković D.M., Stanković M.V., Veličković A.V., Avramović J.M., Miladinović M.R., Calcium oxide as a promising heterogeneous catalyst for biodiesel production: Current state and perspectives *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, **56**, 1387–1408

Marinković D. M., Avramović J. M., Stanković M. V., Stamenković O. S., Jovanović D. M. et al., Synthesis and characterization of spherically-shaped CaO/c-Al₂O₃ catalyst and its application in biodiesel production, *Energy Conversion and Management*, 2017, **144**, 399 – 413.

Marwaha A., Dhir A., Mahla S. M., Mohapatra S., K., An overview of solid base heterogeneous catalysts for biodiesel production, *Catalysis Reviews*, 2018, **60**(4), 594 – 628.

Mejía J. D., Salgado N., Orrego C. E., Effects of Blend of Diesel and Palm – Castor Biodiesels of Viscosity, Cloud Point and Flash Point, *Industrial Crops and Products*, 2013, **43**, 791 – 797.

Meloni D., Monaci R., Cutrufello M. G., Rombi E., Ferino I., Adsorption microcalorimetry characterization of K-doped MgAl mixed oxide catalysts for soybean oil transesterification synthesized by impregnation and ball milling techniques, *J Therm Anal Calorim*, 2015, **119**, 1023–1036.

Meng X., Yang J., Xu X., Zhang L., Nie Q. et al., Biodiesel production from oleaginous microorganisms, *Renewable Energy*, 2009, **34**, 1 – 5.

Miyata S. and Okada A., Synthesis of Hydrotalcite-Like Compounds and Their Physico-Chemical Properties – The Systems Mg⁺² - Al⁺³ – SO₄²⁻ and Mg⁺² - Al⁺³ – CrO₄²⁻, *Clay and Clay Minerals*, 1977, **25**, 14 – 18.

Mohamad M., Ngadi N., Wonga S., Yahyaa N. Y., Inuwa I. M. et al., Synthesis and Characterization of CaO-TiO₂ for Transesterification of Vegetable Palm Oil, *Ije Transactions B: Applications*, 2018, **31**(8), 1326-1333.

Mohammadshirazi A., Akram A., Rafiee S., Kalhor E. B., Energy and cost analyses of biodiesel production from waste cooking oil, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, **33**, 44–49.

Mootabadi H., Salamatinia B., Bhatia S., Abdullah A .Z., Ultrasonic-assisted biodiesel production process from palm oil using alkaline earth metal oxides as the heterogeneous catalysts. *Fuel*, 2010, **89**, 1818–1825.

Munguia D. A. C., Tzompantzi F., Gutiérrez-Alejandre A., Rico J.L., González H., ZnAl-Zr hydrotalcite-like compounds activated at low temperature as solid base catalyst for the transesterification of vegetable oils, *Energy Procedia*, 2017, **142**, 582–589.

Musa İ. A., The effects of alcohol to oil molar ratios and the type of alcohol on biodiesel production using transesterification process, *Egyptian Journal of Petroleum*, 2016, **25**, 21 – 31.

Navajas A., Campo I., Moral A., Echave J., Sanz O., Outstanding performance of rehydrated Mg-Al hydrotalcites as heterogeneous methanolysis catalysts for the synthesis of biodiesel, *Fuel*, 2018, **211**, 173–181.

Naveenkumar R. and Baskar G., Biodiesel production from Calophyllum inophyllum oil using zinc doped calcium oxide (Plaster of Paris) nanocatalyst, *Bioresource Technology*, 2019, **280**, 493–496

Nowicki J., Lach J., Organek M., Sabura E., Transesterification of rapeseed oil to biodiesel over Zr-doped MgAlhydrotalcites, *Applied Catalysis A: General*, 2016, **524**, 17–24.

Omar Aboelazayem O., Gadalla M., Saha B., Biodiesel production from waste cooking oil via supercritical methanol: Optimisation and reactor simulation, *Renewable Energy*, 2018, **124**, 144 – 154.

Omari A., Quintino Mgani A. M., Mubofu E. B., Fatty Acid Profile and Physico-Chemical Parameters of Castor Oils in Tanzania, *Green and Sustainable Chemistry*, 2015, **5**, 154 – 163.

Orsavova J., Misurcova L., Ambrozova J. V., Vicha R., Mlcek J., Fatty Acids Composition of Vegetable Oils and Its Contribution to Dietary Energy Intake and Dependence of Cardiovascular Mortality on Dietary Intake of Fatty Acids, *Int. J. Mol. Sci.*, 2015, **16**, 12871 – 12890.

Othman M. F., Adama A., Najafic G., Mamata R., Green fuel as alternative fuel for diesel engine: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, **80**, 694–709.

Othman M. R., Rasid R. M., Fernando W. J. N., Mg–Al hydrotalcite coating on zeolites for improved carbon dioxide adsorption, *Chemical Engineering Science*, 2006, **61**, 1555 – 1560.

Ozturk M., Sabab N., Altay V., Rizwan Iqbal R., Hakeem K. R. et al., Biomass and bioenergy: An overview of the development potential in Turkey and Malaysia, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, **79**, 1285–1302.

Panda H. S., Srivastava R., Bahadur D., Synthesis and in situ mechanism of nuclei growth of layered double hydroxides, *Bull. Mater. Sci.*, 2011, **34** (7), 1599 – 1604.

Peterson G. R., The transesterification by heterogeneous catalysis of rapeseed oil triglycerides to the methyl ester derivatives, Master Thesis, Montana State University, Chemical Engineering, 1984.

Phan A. N., Phan T. M., Biodiesel production from waste cooking oils, *Fuel*, 2008, **87**, 3490 – 3496.

Prado R. G., Almeida G. D., Carvalho M. M. O., Galva L. M., Bejan C. C. C. et al., Multivariate Method for Transesterification Reaction of Soybean Oil Using Calcined Mg–Al Layered Double Hydroxide as Catalyst, *Catal Lett*, 2014, **144**, 1062–1073.

Pratas M. J., Freitas S. V. D., Oliveira M. B., Monteiro S. C., Lima A. S. et al., Biodiesel density: experimental measurements and prediction models, *Energy Fuels*, 2011, **25**, 2333 – 40.

Pukale D. D., Maddikeri G. L., Gogate P. R., Pandit A. B., Pratap A. P., Ultrasound assisted transesterification of waste cooking oil using heterogeneous solid catalyst, *Ultrasonics Sonochemistry*, 2015, **22**, 278–286.

Pullen J., Saeed K., An overview of biodiesel oxidation stability, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012, **16**, 5924 – 5950.

Rabie A. M., Mohamed Shaban , Mostafa R. Abukhadra, Rania Hosny ,Sayed A. Ahmed et al, Diatomite supported by CaO/MgO nanocomposite as heterogeneous catalyst for biodiesel production from waste cooking oil, *Journal of Molecular Liquids*, 2019, **279**, 224–231

Rahman M. A., Aziz M. A., Al-khulaidi R. A., Sakib N., Islam M., Biodiesel production from microalgae *Spirulina maxima* by two step process: Optimization of process variable, *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 2017, **10**, 140 – 147.

Rahman W. U., Fatima A., Anwer A. H., Athar M., Khan M. Z., Biodiesel synthesis from eucalyptus oil by utilizing waste egg shell derived calcium based metal oxide catalyst, *Process Safety and Environmental Protection*, 2019, **122**, 313–319.

Ramadhas A. S., Jayaraj S., Muraleedharam C., Biodiesel production from high FFA rubber seed oil, *Fuel*, 2005, **84**, 335 – 40.

Raman JK, Sariah A, Denis P, Seng CE, Pogaku R. Production of biodiesel using immobilized lipase - a critical review. *Critical Reviews in Biotechnology*, 2008, **28**, 253-64.

Ranjana A., Dawna S. S., Jayaprabakar J., Nirmalaa N., Saikiran K. et al., Experimental investigation on effect of MgO nanoparticles on cold flow properties,

performance, emission and combustion characteristics of waste cooking oil biodiesel, *Fuel*, 2018, **220**, 780 – 791.

Raqeeb M. A. and Bhargavi R., Biodiesel production from waste cooking oil, *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 2015, **7**(12), 670 – 681.

Renzaho A. M. N., Kamara J. K., Toole M., Biofuel production and its impact on food security in low and middle income countries: Implications for the post-2015 sustainable development goals, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, **78**, 503–516.

Reyes I. C., Salmones J., Zeifert B., Contreras J. L., Rojas F., Transesterification of canola oil catalyzed by calcined Mg–Al hydrotalcite doped with nitrate, *Chemical Engineering Science*, 2014, **119**, 174–181.

Reyna-Villanueva L.R., Dias J. M., Medellín-Castillo N.A., Ocampo-Pérez R., Martínez-Rosales J. M., et al., Biodiesel production using layered double hydroxides and derived mixed oxides: The role of the synthesis conditions and the catalysts properties on biodiesel conversion, *Fuel*, 2019, **251**, 285–292.

Roschat W, Siritanon T, Kaewpuang T, Yoosuk B, Promarak V. Economical and green biodiesel production process using river snail shells-derived heterogeneous catalyst and co-solvent method, *Bioresource Technology*, 2016a, **209**, 343–50.

Roschat W., Siritanon T., Yoosuk B., Promarak V., Biodiesel production from palm oil using hydrated lime-derived CaO as a low-cost basic heterogeneous catalyst, *Energy Conversion and Management*, 2016b, **108**, 459 – 467.

Roschat W., Siritanon T., Yoosuk B., Sudyoasuk T., Promarak C., Rubber seed oil as potential non-edible feedstock for biodiesel production using heterogeneous catalyst in Thailand, *Renewable Energy*, 2017, **101**, 937 – 944.

Rosen M. A., Energy Sustainability: A Pragmatic Approach and Illustrations, *Sustainability*, 2009, **1**, 55-80.

Rossi J. S., Perrone O. M., Siqueira M. R., Volanti D. P., Gomes E. et al., Effect of lanthanide ion doping on MgAl mixed oxides as active acidbase catalysts for fatty acid ethyl ester synthesis, *Renewable Energy*, 2019, **133**, 367-372.

Sakthivel R., Rameshb K., Purnachandrana R., Shameer P. M., A review on the properties, performance and emission aspects of the third generation biodiesels, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, **82**, 2970 – 2992.

Sánchez-Cantú M., Camargo-Martínez S., Pérez-Díaz L. M., Hernández-Torres M. E., Rubio-Rosas E. et al., Innovative method for hydrocalumite-like compounds' preparation and their evaluation in the transesterification reaction, *Applied Clay Science*, 2015, **114**, 509 – 516.

Şanlı H., Atık Kızartma Yağlarının Karakterizasyonu ve Biyodizel Üretiminde Değerlendirilmesi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Haziran 2014, Doktora Tezi, 372722.

Shan R., Zhao C., Lv P., Yuan H., Yao J., Catalytic applications of calcium rich waste materials for biodiesel: Current state and perspectives, *Energy Conversion and Management*, 2016, **127**, 273–283.

Shan R., Lua L., Shia Y., Yuana H., Shi J., Catalysts from renewable resources for biodiesel production, *Energy Conversion and Management*, 2018, **178**, 277–289.

Shankar V. and Jambulingam R., Waste crab shell derived CaO impregnated Na-ZSM-5 as a solid base catalyst for the transesterification of neem oil into biodiesel, *Sustainable Environment Research*, 2017, **27**, 273-278

Shimada Y, Watanabe Y, Samukawa T, Sugihara A, Noda H, Fukuda H, et al. Conversion of vegetable oil to biodiesel using immobilized *Candida antarctica* lipase, *J Am Oil Chem Soc*, 1999, **76**, 789-793.

Sierra-Cantor J. F., Parra-Santiago J. J., Guerrero-Fajardo C. A., Leaching and reusing analysis of calcium–zinc mixed oxides as heterogeneous catalysts in the biodiesel production from refined palm oil, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2019, **16**, 643 – 654.

Silitonga A. S., Atabani A. E., Mahlia T. M. I., Masjuki H. H., Badruddin I.A. et al., A review on prospect of *Jatropha curcas* for biodiesel in Indonesia, *Renew Sustain Energy Rev*, 2011, **15**(37), 33–56.

Simonetti E. A. N., Thim G. P., Cortez G. G., Ca-Al Hydrotalcites as Catalysts for Methanolysis and Ethanolysis of Soybean Oil, *Modern Research in Catalysis*, 2014, **3**, 117 - 127.

Singh S. P. and Singh D., Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2010, **14**, 200 – 216.

Sivagurulingam A. P. A., Sivanandi P., Pandian S., Arumugamurthi S. S., Sircar A., Optimization and kinetic studies on biodiesel production from microalgae (*Euglena sanguinea*) using calcium methoxide as catalyst, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 2018, **41**(12), 1497-1507 .

Suganya T., Gandhi N. N., Renganathan S., Production of algal biodiesel from marine macroalgae *Enteromorpha compressa* by two step process: Optimization and kinetic study, *Bioresource Technology*, 2013, **128**, 392 – 400.

Sun C., Qiu F., Yang D., Ye B., Preparation of biodiesel from soybean oil catalyzed by Al-Ca hydrotalcite loaded with K₂CO₃ as heterogeneous solid base catalyst, *Fuel Processing Technology*, 2014, **126**, 383–391.

Suwannasom P., Tansupo P., Ruangviriyachai C., A bone-based catalyst for biodiesel production from waste cooking oil, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 2016, **38**(21), 3167 – 3173.

Syazwani O. N., Teo S. H., Islam A., Taufiq-Yap Y. H., Transesterification Activity and Characterization of Natural CaO Derived From Waste Venus Clam (*Tapes Belcheri* S.) Material for Enhancement of Biodiesel Production, *Process Safety and Environmental Protection*, 2017, **105**, 303 – 315.

Talha N. S. and Sulaima S., In situ transesterification of solid coconut waste in a packed bed reactor with CaO/PVA catalyst, *Waste Management*, 2018, **78**, 929–937.

Tamilselvan P., Nallusamy N., Rajkumar S., A comprehensive review on performance, combustion and emission characteristics of biodiesel fuelled diesel engines, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, **79**, 1134 – 1159.

Tan Y. H., Abdullah M. O., Nolasco-Hipolito C., Taufiq-Yap Y. H., Waste ostrich- and chicken-eggshells as heterogeneous base catalyst for biodiesel production from used cooking oil: Catalyst characterization and biodiesel yield performance, *Applied Energy*, 2015, **160**, 58 – 70.

Tang H., Abunasser N., Garcia M. E. D., Chen M., Simon Ng K. Y., Potential of microalgae oil from *Dunaliella tertiolecta* as a feedstock for biodiesel, 2011, *Applied Energy*, **88**, 3324–3330.

Tantirungrotechai J., Chotmongkolsap P., Pohmakotr M., Synthesis, characterization, and activity in transesterification of mesoporous Mg–Al mixed-metal oxides, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2010, **128**, 41–47.

Taufiq-Yap Y. H., Lee H. V., Hussein M. Z., Yunus R., Calcium-based mixed oxide catalysts for methanolysis of *Jatropha curcas* oil to biodiesel, *biomass and bioenergy*, 2011, **5**, 827 – 834.

Thaoklua R., Jaroon Janjaroen J., Tedsree K., The Study of Activity and Selectivity of Calcium Oxide Nanocatalyst for Transesterification of High Free Fatty Acid Crude Palm Oil, *Chiang Mai J. Sci.*, 2018, **45**(2), 973 – 983.

Theiss F. L., Godwin A. Ayoko, Ray L. Frost, Synthesis of layered double hydroxides containing Mg²⁺, Zn²⁺, Ca²⁺ and Al³⁺ layer cations by co-precipitation methods—A review, *Applied Surface Science*, 2016, **383**, 200–213.

Thitsartarn W. and Kawi S. An active and stable CaO–CeO₂ catalyst for transesterification of oil to biodiesel, *Green Chem*, 2011, **13**, 3423–30.

Tiwari A. K., Kumar A., Raheman H., Biodiesel production from *jatropha* oil (*Jatropha curcas*) with high free fatty acids: an optimized process, *Biomass Bioenergy*, 2007, **31**, 569 – 75.

Todorović Z. B., Troter D. Z. Đokić-Stojanović D. R., Veličković A. V., Avramović J. M. et al., Optimization of CaO-catalyzed sunflower oil methanolysis with crude biodiesel as a cosolvent, *Fuel*, 2019, **237**, 903 – 910.

Toklu E., Güney M.S., Işık M., Comaklı O., Kaygusuz K., Energy production, consumption, policies and recent developments in Turkey, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2010, **14**, 1172–1186.

Tsoutsos T. D., Tournaki S., Paraíba O., Kaminaris S. D., The Used Cooking Oil-to-biodiesel chain in Europe assessment of best practices and environmental performance, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, **54**, 74–83.

US Congress 6: Energy Independence And Security Act Of 2007, *US Congress P.L. 110-140*, United States of America, 19 December 2007.

Ulfah M., Mulyazmi, Burmawi, Praputri E., Sundari E. et al., Biodiesel production methods of rubber seed oil: a review, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 2018, **334**.

Ullah F., Dong L., Bano A., Peng Q., Huang J., Current advances in catalysis toward sustainable biodiesel production, *Journal of the Energy Institute*, 2016, **89**, 282 – 292.

Umdu E. S., Tuncer M., Seker E., Transesterification of *Nannochloropsis oculata* microalga's lipid to biodiesel on Al₂O₃ supported CaO and MgO catalysts, *Bioresource Technology*, 2009, **100**, 2828–2831.

URL-1: https://www.iea.org/stats/docs/statistics_manual.pdf (Ziyaret Tarihi : 3 Mart 2018).

URL-2: <https://www.epa.gov/ghgemissions/global-greenhouse-gas-emissions-data> (Ziyaret Tarihi : 15 Eylül 2018).

URL-3: <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/energy-outlook/bp-energy-outlook-2018.pdf> (Ziyaret Tarihi : 23 Haziran 2018).

URL-4: <https://www.iea.org/geco/emissions> (Ziyaret Tarihi : 25 Aralık 2018).

URL-5: <https://knoema.com/infographics/smsfgud/bp-world-reserves-of-fossil-fuels> (Ziyaret Tarihi : 8 Ağustos 2018).

URL-6: <https://www.conserve-energy-future.com/sustainableenergy.php> (Ziyaret Tarihi : 4 Ocak 2019).

URL-7: https://energyeducation.ca/encyclopedia/Renewable_and_sustainable_energy (Ziyaret Tarihi : 8 Ağustos 2018).

URL-8: <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2019-full-report.pdf> (Ziyaret Tarihi : 15 Mart 2019).

URL-9: <https://www.iea.org/renewables2018/> (Ziyaret Tarihi : 9 Ağustos 2018).

URL-10: <http://www.ren21.net/gsr-2018/> (Ziyaret Tarihi : 14 Ağustos 2018).

URL-11: <https://www.worldenergy.org/wp-content/uploads/2016/10/World-Energy-Resources-Full-report-2016.10.03.pdf> (Ziyaret Tarihi : 17 Ağustos 2018).

URL-12: https://www.bp.com/content/dam/bp-country/de_ch/PDF/bp-statistical-review-of-world-energy-2017-full-report.pdf (Ziyaret Tarihi : 8 Ağustos 2018).

URL-13: <https://www.eia.gov/tools/faqs/faq.php?id=727&t=6> (Ziyaret Tarihi : 9 Ağustos 2018).

URL-14: <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld2017.pdf> (Ziyaret Tarihi : 14 Ağustos 2018).

URL-15: [https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/0484\(2017\).pdf](https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/0484(2017).pdf) (Ziyaret Tarihi : 11 Ağustos 2018).

URL-16: http://tuik.gov.tr/PrelstatistikTablo.do?istab_id=1582 (Ziyaret Tarihi : 5 Mart 2019).

URL-17: <http://lisans.epdk.org.tr/epvys-web/faces/pages/lisans/petrolisleme/petrolislemeOzetSorgula.xhtml> (Ziyaret Tarihi : 14 Mayıs 2019).

URL-18: <https://eizin.cevre.gov.tr/Rapor/BelgeArama.aspx> (Ziyaret Tarih : 14 Mayıs 2019).

URL-19: <http://bepa.yegm.gov.tr/> (Ziyaret Tarihi : 14 Mayıs 2019).

URL-20: <https://www.epdk.org.tr/Detay/Icerik/3-0-107/yillik-sektor-raporu> (Ziyaret Tarihi : 14 Mayıs 2019).

URL-21: <http://www.resmigazete.gov.tr/> 26.12.2006 Tarihli Resmi Gazete Sayı:26388, 16.06.2017 Tarihli Resmi Gazete Sayı:30098 (Ziyaret Tarihi : 15 Eylül 2018).

URL-22: <https://cevrekoruma.ibb.gov.tr/AtikYag/Sayfalar/18/GenelBilgiler> (Ziyaret Tarihi : 4 Şubat 2019).

URL-23: http://apps.webofknowledge.com/WOS_GeneralSearch_input.do?Product=WOS&search_mode=GeneralSearch&SID=E4ZT9uVtNbVfhHDuq6R&preferencesSaved= (Ziyaret Tarihi : 21 Mayıs 2019).

URL-24: http://www.wiredchemist.com/chemistry/data/thermochemical_-_radii-anions (Ziyaret Tarihi : 11 Ağustos 2018).

URL-25: <https://studylib.net/doc/18189253/hysteresis-phenomena-in-mesoporous-materials> (Ziyaret Tarihi : 10 Nisan 2019).

URL-26: http://www.kereseaearchgroup.com/uploads/4/8/4/5/48456521/160903_introduction_to_bet_isotherms.pdf (Ziyaret Tarihi : 10 Nisan 2019).

URL-27: https://abs.mehmetakif.edu.tr/upload/1642_yag_asitleri.ppt (Ziyaret Tarihi : 10 Nisan 2019).

Uzun B. B., Kılıç M., Özbay N., Pütün A., Pütün E., Biodiesel production from waste frying oils: Optimization of reaction parameters and determination of fuel properties, *Energy*, 2012, **44**, 347 – 351.

Valente J. S., Prince J., Maubert A. M., Lartundo-Rojas L., Angel P. et al., Physicochemical Study of Nanocapsular Layered Double Hydroxides Evolution, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 5547–5555.

Vargas A. G., Gutierrez T. S., Lima E., Flores-Moreno J. L., Oliver-Tolentino M. A. et al., Efficient KF loaded on MgCaAl hydrotalcite-like compounds in then transesterification of *Jatropha curcas* oil, *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, **643**, 159 – 164.

Veillette M., Chamoumi M., Faucheux N., Microalgae-based Oil for Biodiesel Production, *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 2011, **60**.

Velasquez S. B., Lee J. G. M., Harvey A., Alkaline in situ transesterification of *Chlorella vulgaris*, *Fuel*, 2012, **94**, 544–550.

Veljkovic V.B., Avramovic J.M., Stamenkovic O.S., Biodiesel production by ultrasound-assisted transesterification: state of the art and the perspectives, *Renew Sustain Energy Rev*, 2012, **16**, 1193–1209.

Velu S., Ramkumar V., Narayanan A., Swamy C.S., Effect of Interlayer Anions on The Physicochemical Properties of Zinc–Aluminium Hydrotalcite-Like Compounds, *Journal Of Materials Science*, 1997, **32**, 957 - 964.

Verziu M, Coman SM, Richards R, Parvulescu VI. Transesterification of vegetable oils over CaO catalysts, *Catalysis Today*, 2011, **167**, 64–70.

Vijayaraghavan K., Hemanathan K., Biodiesel Production from Freshwater Algae, *Energy Fuels*, 2009, **23**, 5448–5453.

Volli V. and Purkait M. K., Preparation and characterization of hydrotalcite-like materials from flyash for transesterification, *Clean Techn Environ Policy*, 2016, **18**, 529–540.

Vyas A. P., Verma J. L., Subrahmanyam N., A review on FAME production processes, *Fuel*, 2010, **89**, 1–9.

Wang Y, Ou S, Liu P, Xue F, Tang S. Comparison of two different processes to synthesize biodiesel by waste cooking oil, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2006, **252**, 107–12.

Wang Y. B., Jehng J. M., Hydrotalcite-like compounds containing transition metals as solid base catalysts for transesterification, *Chemical Engineering Journal*, 2011, **175**, 548 – 554.

Wang Y. T., Fang Z., Zhang F., Xue B. J., One-step production of biodiesel from oils with high acid value by activated Mg–Al hydrotalcite nanoparticles, *Bioresource Technology*, 2015, **193**, 84–89.

Waseda Y., Shinoda K., Matsubara E., *X-Ray Diffraction Crystallography Introduction, Examples and Solved Problems*, Springer, London, 2011.

Wen L, Wang Y, Lu D, Hu S, Han H. Preparation of KF/CaO nanocatalyst and its application in biodiesel production from Chinese tallow seed oil, *Fuel*, 2010, **89**, 2267–71.

Xi Y. and Davis R. J., Influence of Textural Properties and Trace Water on the Reactivity and Deactivation of Reconstructed Layered Hydroxide Catalysts for Transesterification of Tributyrin with Methanol, *Journal of Catalysis*, 2009, **268**, 307–317.

Xie V., Peng H., Chen L., Calcined Mg–Al Hydrotalcites As Solid Base Catalysts for Methanolysis of Soybean Oil, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2006, **246**, 24 - 32.

Xie W, Zhao L. Production of biodiesel by transesterification of soybean oil using calcium supported tin oxides as heterogeneous catalysts, *Energy Conversion and Management*, 2013, **76**, 55–62.

Xu S., Zeng H. Y., Cheng C. R., Duan H. Z., Han J. et al., Mg–Fe mixed oxides as solid base catalysts for the transesterification of microalgae oil, *Royal Society of Chemistry Advances*, 2015, **5**, 71278–71286.

Xu W., Gao L., Jiang F., Xiao G., In situ synthesis and characterization of Ca–Mg–Al hydrotalcite on ceramic membrane for biodiesel production, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2015, **23**, 1035 – 1040.

Yaakob Z., Mohammada M., Alherbawi M., Alam Z., Sopian K., Overview of the production of biodiesel from Waste cooking oil, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013, **18**, 184–193.

Yahya N. Y., Ngadi N., Mazura M., Halim N. A. A., Characterization and parametric study of mesoporous calcium titanate catalyst for transesterification of waste cooking oil into biodiesel, *Energy Conversion and Management*, 2016, **129**, 275 – 283.

Yan S., Kim M., Salley S. O., Simon Ng K. Y., Oil transesterification over calcium oxide modified with lanthanum, *Appl Catal A: Gen*, 2009, **360**, 163 - 70.

Yoosuk B., Udomsap P., Puttasawat B., Krasae P. Modification of calcite by hydration–dehydration method for heterogeneous biodiesel production process: the effects of water on properties and activity, *Chemical Engineering Journal*, 2010, **162**, 135–41.

Yusuff A. S., Olalekan D. Adeniyi, Sarafa O. Azeez, Moses A. Olutoye, Uduak G. Akpan, Synthesis and characterization of anthill-eggshell-Ni-Co mixed oxides composite catalyst for biodiesel production from waste frying oil, *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2019, **13**, 37–47.

Zdujic M., Ivana Lukic´ , Z´eljka Kesic´ , Ivona Jankovic´ -Cˇastvan, Smilja Markovic´ , Synthesis of CaO.SiO₂ compounds and their testing as heterogeneous catalysts for transesterification of sunflower oil, *Advanced Powder Technology*, 2019, **30**, 1141–1150.

Zeng H. Y., Feng Z., Deng X., Li Y., Activation of Mg–Al hydrotalcite catalysts for transesterification of rape oil, *Fuel*, 2008, **87**, 3071 – 3076.

Zeng H. Y., Xu S., Liao M. C., Zhang Z. Q., Zhao C., Activation of reconstructed Mg/Al hydrotalcites in the transesterification of microalgae oil, *Applied Clay Science*, 2014, **91–92**, 16 – 24.

Zhang F., Xiang X., Li F., Duan X., Layered Double Hydroxides as Catalytic Materials: Recent Development, *Catalysis Surveys from Asia*, 2008, **12**, 253–265.

Živković S. B., Veljković M. V., Banković-Ilić I. B., Krstić I. M., Konstantinović S. S. et al, Technological, technical, economic, environmental, social, human health risk, toxicological and policy considerations of biodiesel production and use, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, **79**, 222 – 247.



EK-A Katalizörlerin Kristalit Boyutlarının ve Kafes Parametrelerinin Hesaplanması

Hidrotalsit benzeri katalizörlerin kalsinasyon öncesi ve sonrası düzlemler arası mesafeleri ve kristalit boyutları XRD analizinde elde edilen en büyük pikin yarı yüksekliğindeki açının radyal değeri, d003 ve d110 yansımalarına denk gelen θ değerleri (Tablo A.1) kullanılarak aşağıdaki formüllere uygun olarak hesaplanmıştır.

Tablo A.1. Kalsine olmamış 0.33MgAl katalizörünün XRD analizinde elde edilen değerleri

Katalizör	$2\theta, ^\circ$	$\theta, ^\circ$	FWHM ($^\circ$)	FWHM (rad.)	kosinüs(θ)	Scherrer kristalit boyutu (nm)	d003 için d, nm
0.33MgAl_KD	12,143	6,0715	0,755	0,013177	0,994	10,59399	0,728

Düzlemler arası mesafe;

$$d = \frac{0,5\lambda}{\sin\theta_B} \quad (\text{A.1})$$

Burada;

d = Düzlemler arası mesafe, nm

t = Kristal çapı, nm

λ = Dalga boyu, 0,1542 nm

$B_{1/2}$ = XRD piklerinde en büyük pikin yarı genişliği (FWHM), radyal

θ_B = Bragg açısı, $^\circ$

0.33MgAl_KD (Kalsine olmayan 0.33MgAl) katalizörü için d003 yansımada düzlemler arası mesafenin örnek hesaplaması:

$$d = \frac{0,5\lambda}{\sin\theta_B} = \frac{0,5 \cdot 0,154}{\sin(6,0715)} = 0,728 \text{ nm}$$

Scherrer yasası ile kristalit boyut aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır:

$$t = \frac{0,9\lambda}{B_{1/2}\cos\theta_B} \quad (\text{A.2})$$

0.33MgAl_KD (Kalsine olmayan 0.33MgAl) katalizörü için kristalit boyutunun örnek hesaplaması:

$$t = \frac{0,9\lambda}{B_{1/2}\cos\theta_B} = \frac{0,9 \cdot 0,154}{0,0131 \cdot \cos(6,0715)} = 10,59 \text{ nm}$$

EK-B Katalizörlerin Hammett İndikatörler ile Bazikliklerinin Hesaplanması

Hammett indikatörleri ile baziklik hesaplamalarında İlgen (2009) çalışması referans alınmıştır. Çalışmada bazik aralığın tespiti için bromtimol mavi ($H_{-} = 7,2$), fenolfitalein ($H_{-} = 9,8$), 2,4-dinitroanilin ($H_{-} = 15,0$) ve 4-nitroanilin ($H_{-} = 18,4$) indikatörlerinin her birinden 10 gram numune ayrı ayrı beherlere alınmış ve her birine 10 ml etanol ilave edilmiştir. Böylece dört adet indikatör çözeltisi elde edilir. Baziklik testine tabi tutulacak katalizörden her biri 50 mg olacak şekilde dört adet erlene tartım alınır. Daha sonra hazırlanan indikatör çözeltilerinden 1'er ml alınarak 50 mg'lık numuneler üzerine ilave edilir ve renk değişimi olmayana kadar beklenir. İndikatör çözeltisi eklendiğinde renk değişimi oluyorsa, numunenin bazikliği eklenen çözeltinin bazikliğinden daha kuvvetlidir; eğer renk değişimi olmuyorsa bazikliği indikatör çözeltisinden daha düşüktür. Örneğin, fenolfitalein ($H_{-} = 9,8$) çözeltisi numuneye eklendiğinde renk değişimi olup; 2,4-dinitroanilin ($H_{-} = 15,0$) eklendiğinde olmuyorsa ise katalizörün bazik aralığı $9,8 < H_{-} < 15,0$ olarak yorumlanır.

Katalizörlerin bazikliğinin hesaplanmasında renk değişimi olan numuneler benzen karboksilik asit (0,02 mol/L etanol çözeltisi) çözeltisi ile titre edilir. Elde edilen sarfiyat değerleri not edilir ve katalizör bazikliği mmol olarak hesaplanır. Daha sonra elde edilen mmol değerleri katalizör miktarı olan 0,05 g'a bölünerek mmol/mg olarak baziklik hesaplanır. Katalizörün renk değişimi gözlemlendiği tüm çözeltilerine bu hesaplama yapılır ve elde edilen mmol/g değerleri toplanarak toplam baziklik elde edilir.

0.33MgAl katalizörü için örnek hesaplama şu şekildedir:

0.33MgAl katalizörünün bazik aralığı $9,8 < H_{-} < 15,0$ 'dir. Bu demek oluyor ki bromtimol mavi ($H_{-} = 7,2$) ve fenolfitalein ($H_{-} = 9,8$) çözeltilerinde renk değişimi gözlemlenmiştir. bromtimol mavi ($H_{-} = 7,2$) sarfiyat 7,7 ml, fenolfitalein ($H_{-} = 9,8$) ise sarfiyat 8,1 ml'dir.

20 mmol 1000 ml

B1 mmol 7,7 ml $B1 = 7,7 \times 20 / 1000 = 0,154$ mmol'dür.

Aynı hesaplama ile B2 değeri 0,162 mmol bulunur. $B1 + B2 = 0,316$ mmol / 0,05 g = 6,32 mmol/ g olarak toplam baziklik hesaplanır.

EK-C Yağların Asit Değerlerinin Hesaplanması

Yağların asitlik değerleri, KOH çözeltisi titrasyonu ile belirlenmiştir. İlk olarak 0,1 N KOH çözeltisi etanol ile hazırlanır. Daha sonra asit değeri ölçülecek olan yağdan 10 gram alınır ve 50 ml etanol – 25 ml dietileter eklenerek çözülür. Çözeltiye 5 damla fenolftalein eklenerek 0,1 N KOH çözeltisi ile titre edilir. Elde edilen sarfiyat değeri aşağıdaki Denklem (C.1) ile hesaplanır.

$$\text{Asit değeri} = \frac{\text{ml KOH} \times \text{N} \times 56,1 \text{ (KOH MW)}}{\text{gram numune ağırlığı}} \quad (\text{C.1.})$$

Atık Yağ_1 için örnek yağ asit değeri hesaplama şu şekildedir:

Titrasyon sonucu 1,36 ml sarfiyat olmuştur.

$$\text{Asit değeri} = \frac{1,36 \text{ ml} \times 0,1 \text{ N} \times 56,1 \text{ g/mol}}{10 \text{ g}} = 0,762 \text{ mg KOH/g yağ}$$

EK-D YAME İçeriğinin EN14103 Metodu ile Belirlenmesi

Atık yağlardan biyodizel üretiminde elde edilen YAME içeriği EN14103 metoduna uygun olarak analiz edilmiştir. Standart özeltisi olan metilheptadekonat, konsantrasyonu 10 mg/ml olacak şekilde heptan içinde çözünmüştür. 0,1 gram metilester üzerine 2 ml metilheptadekonat çözeltisi eklenmiş ve iyice karıştırılmıştır. Daha sonra Agilent 6890 GC/FID sistemine 1 µl enjekte edilmiştir. Gaz kromatografi analiz koşulları aşağıda verilmiştir.

Kolon : CARBOWAX column 0.32mm - 30m - 0.25µm

Enjeksiyon hacmi = 1 µl

Enjektör sıcaklığı = 250°C

Taşıyıcı gaz = Helyum, 12 psi

Fırın sıcaklığı = 210 °C

Dedektör sıcaklığı = 250°C

Ester içeriği % kütle fraksiyonu olarak Denklem (D.1)'de verilmiştir:

$$C = \frac{(\Sigma A) - AEI}{AEI} \times \frac{CEI \times VEI}{m} \times 100 \quad (D.1.)$$

ΣA = C14- C24 arasındaki yağ asiti metil esterlerin toplam pik alanı

AEI= metilheptadekonat pikinin alanı

CEI= metilheptadekonat çözeltisinin konsantrasyonunu (10 mg/ml)

VEI= metilheptadekonat çözeltisinin hacmini (2 ml)

m= numunenin kütlesidir (0,1 g).

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

Çakırca E. E., Tekin G. N., İlgen O., Akin A. N., Catalytic activity of CaO-based catalyst in transesterification of microalgae oil with methanol, *Energy & Environment*, 2019, **30**(1), 176–187.

Çakırca E. E., Akin N. A., Innovations in the Biodiesel Production, *Press Academia Procedia*, 2017, **5**, 24 – 28.

Gaga E.E., Arı A., Döğeroğlu T., **Çakırca E.E.**, Machin M., Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in an industrialized city, Kocaeli, Turkey: study of seasonal variations, influence of meteorological parameters and health risk estimation, *Journal of Environmental Monitoring*, 2012, **14**, 2219 – 2229.

Çakırca E.E., Akin N.A., Innovations in the Biodiesel Production, *2nd World Conference on Technology, Innovation and Entrepreneurship*, 12-14 May, Istanbul, 2017.

Çakırca E. E., Akin A.N., Catalytic activity of Ca-containing hydrotalcite like structures for biodiesel production from waste cooking oil, *13th European Congress on Catalysis – EuropaCat*, Florence, Italy, 2017.

Çakırca E.E., Akin N.A. Biodiesel Production Over CaMgAl Hydrotalcite Like Compounds From Waste Cooking Oil, *8 Th International Exergy, Energy And Environment Symposium Ieees*, 8, 1-4 May, Antalya, 2016.

Çakırca E.E., Tekin G. N., İlgen O., Akin A.N., Biodiesel Production from Microalgae Oil over CaO and MgO Catalyst Derived from Dolomite, *11th European Congress on Catalysis – EuropaCat-XI*, Lyon, France, 2013.

Çakırca E.E., Akin A.N., CaMgAl Mixed Oxides Derived from Hydrotalcite-Like Compounds for Transesterification of Algae Oil with Methanol, *11th European Congress on Catalysis – EuropaCat-XI*, Lyon, France, 2013.

Machin N. E., **Çakırca E.E.**, Ateş A., Catalytic Combustion of Methane, *6th International Advanced Technologies Symposium (IATS'11)*, 16-18 May, Elazığ, Turkey, 2011.

Machin N. E., Karakaya C., **Özer E. E.**, Catalytic Combustion of Methane on Silver Added Perovskite-like Mixed Oxides, *7th International Workshop on Catalytic Combustion (IWCC7)*, Zurich/Pfäffikon, Switzerland, September 29 - 1 October, 2008.

Karakaya C., **Özer E. E.**, Machin, N., Exhaust Gas Cleaning by Three Way Catalytic Converters, *International Conference Fuels And Combustion In Engines, FCE'08*, 31 March – 1 April, Istanbul – Turkey, 2008.

Arı A., **Özer E.**, Olten N., Gaga E., A Wintertime Study of PAHs in Two Urban Cities of Turkey , *14th International Symposium on Environmental Pollution and its Impact on Life in the Mediterranean Region, Appropriate Solutions for*

Environmental Problems in Emerging Economies, Sevilla, Spain, October 10-14, 2007.

Çakırca E.E., Akın N.A., Ca-Mg-Al Hidrotalsit Katalizörlerin Etkinliğinin Bitkisel Atık Yağlardan Biyodizel Üretiminde İncelenmesi, *12. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi*, 23-26 Ağustos, İzmir, 2016.

Çakırca E.E., Akın N.A., Gürsoy E., Bitkisel Atık Yağların Dolomit Katalizör Varlığında Etil Estere Dönüşümlerinin Kırılma İndisi Kullanılarak İncelenmesi, *12. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi*, 23-26 Ağustos, İzmir, 2016.

Çakırca E. E., Tekin G. N., İlgen O., Akın A.N., The Investigation of the Effects of Different Ca Salts on the Dolomite Catalyst in the Biodiesel Production, *5. Ulusal Kataliz Konferansı*, 22-27 Nisan, Adana, Türkiye, 2014.

Tekin G.N., **Çakırca E.E.**, İlgen O., Akın A.N., Alg Yağından Heterojen Katalizör ile Biyodizel Üretimi, *2. Ulusal Kimya Mühendisliği Öğrenci Kongresi (UKMÖK2)*, 4-6 Mayıs, Ankara, 2013.

Çakırca E.E., Machin N. E., $\text{LaxCeyCo}[2-x-y]\text{O}_3$ ve $\text{LaxAgyCo}[2-x-y]\text{O}_3$ Perovskite Yapıları Üzerinde Metanın Katalitik Yanmasının İncelenmesi, *UKMK-9, Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi*, 2010.

ÖZGEÇMİŞ

1984 yılında Kocaeli’de doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Kocaeli’de tamamladı. 2001 yılında Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü’nü kazandı ve 2005 yılında mezun oldu. 2005 – 2008 yılları arasında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Bölümünde Yüksek Lisans eğitimini tamamladı. 2008-2009 yılları arasında bir süre özel sektörde iş deneyimi edindikten sonra 2009 yılının sonunda Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda doktora eğitimine başladı. 2013 yılında Fen Bilimleri Enstitüsü’de Araştırma Görevlisi olarak göreve başlamış olup; 2018 yılından bu yana Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünde görevine devam etmektedir.