KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

OLEİK ASİT İÇERİĞİ YÜKSEK ATIK AYÇİÇEK YAĞINDAN KATALİTİK OLARAK BİYODİZEL ÜRETİMİ

MELİKE İMGE ŞENOYMAK TARAKÇI

KOCAELİ 2019

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

OLEİK ASİT İÇERİĞİ YÜKSEK ATIK AYÇİÇEK YAĞINDAN KATALİTİK OLARAK BİYODİZEL ÜRETİMİ

MELİKE İMGE ŞENOYMAK TARAKÇI

Doç. Dr. Oğuzhan İLGEN		
Danışman,	**Kocaeli Üniversitesi**	.....
Prof. Dr. Ayşe Nilgün AKIN		
Jüri Üyesi,	**Kocaeli Üniversitesi**	.....
Doç. Dr. Ertan ALPTEKİN		
Jüri Üyesi,	**Kocaeli Üniversitesi**	.....
Prof. Dr. Mehmet Ferdi FELLAH		
Jüri Üyesi,	**Bursa Teknik Üniversitesi**	.....
Doç. Dr. Dilek ANGIN		
Jüri Üyesi,	**Sakarya Üniversitesi**	.....

Tezin Savunulduğu Tarih: 21.02.2019

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Son yıllarda, fosil yakıtlar yerine yenilebilir bir enerji kaynağı olarak ilgi görmekte olan biyodizel üretimi konusundaki yaşanan en büyük problem hammadde maliyetinin yüksek olmasıdır. Ancak bu problem, modern toplum için önemli bir sorun haline gelen atık yağların biyodizel hammaddesi olarak kullanılmaya başlanması ile çözümleneceği düşünülmektedir. Bu nedenle bu çalışmada, farklı heterojen asidik katalizörler varlığında serbest yağ asidi içeriği yüksek atık ayçiçeği yağı veya saf serbest yağ asidinden metanol ile biyodizel üretim süreci incelenmiştir. Çalışılan tüm katalizörler ile en uygun reaksiyon koşulları belirlenip, en iyi aktivite gösteren katalizör ile biyodizel üretim tepkimesinin kinetiği de incelenmiştir.

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde bana güvenerek bu alanda çalışma fırsatı veren, sabrını esirgemeyen, fikirleriyle yol gösteren, akademik kariyerime başladığım günden beri kıymetli bilgi, birikim ve tecrübeleriyle bana ışık tutan değerli tez danışmanım Doç. Dr. Oğuzhan İLGEN'e teşekkürlerimi sunarım. Olumlu ve yapıcı eleştirileriyle beni yönlendirerek katkılarını esirgemeyen tez izleme komitesi üyeleri değerli hocalarım Prof. Dr. Ayşe Nilgün AKIN ve Doç. Dr. Ertan ALPTEKİN'e teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam süresince her türlü yardım ve desteği benden esirgemeyen, ileride çok daha iyi yerlere geleceğini düşündüğüm sevgili çalışma arkadaşlarım Arş. Gör. Emel ÇAKIRCA, Arş. Gör. Orhan ÖZCAN, Arş.Gör. Togayhan Kutluk ve Arş. Gör. Merve Ercan KALKAN başta olmak üzere tüm araştırma görevlisi arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca Kimya Mühendisliği bölümünde şu an birlikte görev yaptığım ve ayrılan tüm öğretim üyeleri ve öğretim elemanlarına bilgi ve birikimlerini benimle paylaştıkları için teşekkür ederim. Çalışmalarımla ilgili etkinliklere katılmamı desteklediği için Kocaeli Üniversitesi Rektörlüğü, Bilimsel Araştırmalar Daire Başkanlığı'na, Mühendislik Fakültesi Dekanlığı'na ve Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümüne teşekkürü bir borç bilirim.

Sevgisini, yardımını, ilgisini ve anlayışını benden hiç eksik etmeyen çok sevgili eşim Emre TARAKÇI'ya, beni bugünlere getiren ve benden hiçbir zaman desteklerini esirgemeyen, bu hayattaki en büyük şansım aileme tüm teşekkürler yetersiz kalacak olsa da sonsuz minnet duygularımı sunarım. Tezimi, 2012 yılında kaybettiğim çok sevgili babacığım Bülent ŞENOYMAK'a ve bu sürecin son beş ayını benimle birlikte yaşayan karnımdaki minicik bebeğime ithaf ederim.

Şubat-2019 Melike İmge ŞENOYMAK TARAKÇI

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER ii
ŞEKİLLER DİZİNİ iv
TABLOLAR DİZİNİ viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ ix
ÖZET xi
ABSTRACT xii
GİRİŞ 1
1. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI 3
1.1. Mevcut Enerji Durumu 3
1.2. Biyodizelin Tarihçesi 7
1.3. Dünyada ve Türkiye'de Biyodizel 8
1.4. Biyodizel Üretimi 13
1.4.1. Katalitik olmayan süper-kritik alkol transesterifikasyonu 15
1.4.2. Sonokimyasal destekli transesterifikasyon 16
1.4.3. Katalitik transesterifikasyon 17
1.5. Transesterifikasyon Reaksiyonu Mekanizması 17
1.6. Serbest Yağ Asitlerinin Esterifikasyonu 19
1.7. Biyodizel Hammaddeleri 21
1.8. Biyodizel Hammaddesi Olarak Ayçiçeği Yağı 25
1.9. Biyodizel Hammaddesi Olarak Atık Bitkisel Yağlar 28
1.10. Biyodizel Üretiminde Kullanılan Katalizörler 31
1.10.1. Enzimatik katalizörler 34
1.10.2. Süperkritik metot 36
1.10.3. Homojen katalizörler 37
1.10.3.1. Homojen alkali katalizörler 38
1.10.3.2. Homojen asit katalizörler 41
1.10.4. Heterojen katalizörler 43
1.10.4.1. Heterojen alkali katalizörler 44
1.10.4.2. Heterojen asit katalizörler 51
1.11. Biyodizel Verimini Etkileyen Başlıca Reaksiyon Parametreleri 71
1.11.1. Alkol/Yağ molar oranının ve alkol tipinin etkisi 71
1.11.2. Reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon zamanının etkisi 73
1.11.3. Katalizör miktarının etkisi 75
1.11.4. Serbest yağ asidi ve su miktarı etkisi 76
1.12. Biyodizel Üretim Tepkimelerinin Kinetiği 79
2. MALZEME VE YÖNTEM 88
2.1. Kullanılan Kimyasallar 88
2.2. Oleik Asit İçeriği Yüksek Atık Ayçiçek Yağının Modellenmesi 89
2.3. Deneysel Sistem 90
2.3.1. Katalizör hazırlama sistemleri 90
2.3.2. Tepkime sistemleri 90

2.3.3. Analiz sistemleri 91
2.3.4. Katalizör karakterizasyon sistemleri 92
2.3.5. Biyodizel yakıt analizi 94
2.3.6. Modellenmiş atık ayçiçeği yağının Amberlit-46 iyon-değiştirici katalizörü ile transesterifikasyonu 97
2.3.7. Modellenmiş atık ayçiçeği yağının Purolite CT275DR iyon-değiştirici katalizörü ile transesterifikasyonu 98
2.3.8. Modellenmiş atık ayçiçeği yağının $Zr(SO_4)_2$ katalizörü ile transesterifikasyonu 99
2.3.9. Saf oleik asitin $Zr(SO_4)_2$ katalizörü ile esterifikasyonu 100
3. BULGULAR VE TARTIŞMA 102
3.1. Amberlit 46 Katalizörü 103
3.2. Purolite CT275DR Katalizörü 110
3.3. Zirkonyum Sülfat ($Zr(SO_4)_2$) Katalizörü 118
3.3.1. Katalizör karakterizasyonu 119
3.3.2. $Zr(SO_4)_2$ katalizörünün modellenmiş atık ayçiçeği yağı ve metanol ile transesterifikasyon reaksiyonundaki etkinliği 121
3.3.3. ZS katalizörü varlığında modellenmiş atık ayçiçeği yağı ve metanol ile gerçekleştirilen eş zamanlı esterifikasyon ve transesterifikasyon tepkime kinetiği ile ilgili çalışmalar 129
3.3.4. $Zr(SO_4)_2$ katalizörünün saf oleik asit ve metanol ile esterifikasyon reaksiyonundaki etkinliği 145
3.3.5. ZS katalizörü varlığında oleik asit ve metanol ile gerçekleştirilen esterifikasyon tepkime kinetiği ile ilgili çalışmalar 151
3.3.6. ZS katalizörü varlığında oleik asit ve metanol ile gerçekleştirilen esterifikasyon tepkimesi sonucu elde edilen biyodizelin yakıt özelliklerinin incelenmesi 160
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 165
KAYNAKLAR 168
KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER 186
ÖZGEÇMİŞ 187

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Yıllara göre dünya enerji tüketimi 4
Şekil 1.2. Bölgelere göre OECD üyesi olmayan ülkelerin enerji tüketimi 5
Şekil 1.3. Enerji kaynaklarına göre yıllara bağlı dünya enerji tüketimi..... 5
Şekil 1.4. Yıllara ve bölgelere göre dünyada ki biyodizel üretim miktarları..... 9
Şekil 1.5. Yıllara bağlı ABD'de biyodizel üretim miktarları..... 10
Şekil 1.6. Transesterifikasyon reaksiyon mekanizması 18
Şekil 1.7. Transesterifikasyon tepkimesi 18
Şekil 1.8. Transesterifikasyon tepkimesinin ara basamakları 19
Şekil 1.9. Serbest yağ asidi esterifikasyon reaksiyonu 20
Şekil 1.10. Serbest yağ asidi esterifikasyon reaksiyonu 20
Şekil 1.11. Biyodizel üretiminde kullanılan katalitik yöntemler 32
Şekil 1.12. Sabunlaşma reaksiyonu..... 39
Şekil 1.13. Hidroliz reaksiyonu..... 39
Şekil 1.14. Heterojen asit katalizli alkoliz reaksiyonu mekanizması..... 52
Şekil 1.15. Zirkonyum sülfat (ZS) tetrahidratın yapısı 69
Şekil 2.1. Parr 4848 Reaktör Denetleyici ve Parr 4560 Karıştırmalı Reaktörü 90
Şekil 2.2. 3 boyunlu kesikli reaktör sistemi (1-Isıtıcılı manyetik karıştırıcı; 2-Geri soğutucu; 3- Sıcaklık göstergesi; 4- Üç boyunlu balon; 5- Termokupl) 91
Şekil 2.3. XRD Cihazı..... 93
Şekil 2.4. Termal Analiz Cihazı..... 93
Şekil 2.5. Kinematik Viskozimetre 95
Şekil 2.6. Yoğunluk Ölçer..... 95
Şekil 2.7. Parlama Noktası Ölçüm Cihazı..... 96
Şekil 2.8. Kalorimetre cihazı..... 96
Şekil 3.1. Atık ayçiçeği yağının (ağırlıkça %6 oleik asit asit ilavesi ile hazırlanmış) A46 katalizörü varlığında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonunda metanol/yağ molar oranının etkisi (reaksiyon koşulları: 100°C, %10 katalizör, 5 saat)..... 105
Şekil 3.2. Atık ayçiçeği yağının (ağırlıkça %6 oleik asit asit ilavesi ile hazırlanmış) A46 katalizörü varlığında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonunda katalizör miktarının etkisi (reaksiyon koşulları: 100°C, 6/1 metanol/yağ molar oranı, 5 saat) 106
Şekil 3.3. Atık ayçiçeği yağının (ağırlıkça %6 oleik asit asit ilavesi ile hazırlanmış) A46 katalizörü varlığında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonunda reaksiyon süresi ve reaksiyon sıcaklığının etkisi (reaksiyon koşulları: %20 katalizör, 6/1 metanol/yağ molar oranı) 107

Şekil 3.4. Atık ayçiçeği yağının A46 katalizörü varlığında transesterifikasyon reaksiyonunda %SYA etkisi (reaksiyon koşulları: %10 katalizör, 6/1 metanol/yağ molar oranı, 5 saat) 108
Şekil 3.5. Atık ayçiçeği yağının (ağırlıkça %6 oleik asit asit ilavesi ile hazırlanmış) transesterifikasyon reaksiyonunda A46 katalizörünün yeniden kullanılabilirliği (reaksiyon koşulları: %30 katalizör, 6/1 metanol/yağ molar oranı, 5 saat, 130°C 110
Şekil 3.6. Atık ayçiçeği yağının (ağırlıkça %6 oleik asit ilavesi ile hazırlanmış Purolite CT275DR katalizörü varlığında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonunda katalizör miktarının etkisi (reaksiyon koşulları: 130°C, 6/1 metanol/yağ molar oranı, 5 saat) 112
Şekil 3.7. Atık ayçiçeği yağının (ağırlıkça %6 oleik asit ilavesi ile hazırlanmış) Purolite CT275DR katalizörü varlığında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonunda reaksiyon sıcaklığının etkisi (reaksiyon koşulları: %3 katalizör, 6/1 metanol/yağ molar oranı, 5 saat) 113
Şekil 3.8. Atık ayçiçeği yağının (ağırlıkça %6 oleik asit ilavesi ile hazırlanmış) Purolite CT275DR katalizörü varlığında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonunda metanol/yağ molar oranının etkisi (reaksiyon koşulları: 130°C, %3 katalizör, 5 saat) 115
Şekil 3.9. Atık ayçiçeği yağının (ağırlıkça %6 oleik asit ilavesi ile hazırlanmış) Purolite CT275DR katalizörü varlığında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonunda reaksiyon süresinin etkisi (reaksiyon koşulları: 130°C, %3 katalizör, 12/1 metanol/yağ) 116
Şekil 3.10. Atık ayçiçeği yağının (ağırlıkça %6 oleik asit ilavesi ile hazırlanmış) Purolite CT275DR katalizörünün yeniden kullanılabilirliği (reaksiyon koşulları: %9 katalizör, 6/1 metanol/yağ molar oranı, 5 saat,130°C) 118
Şekil 3.11. Zirkonyum sülfat tetrahidratın TGA analizi 120
Şekil 3.12. Kalsine edilmiş zirkonyum sülfat tetrahidratın XRD modelleri (a): 450°C'de kalsine edilen (b): 750°C'de kalsine edilen 121
Şekil 3.13. Atık ayçiçeği yağının (ağırlıkça %6 oleik asit ilavesi ile hazırlanmış) ZS katalizörü varlığında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonunda reaksiyon süresinin etkisi (reaksiyon koşulları: 100°C, 9/1 metanol/yağ molar oranı, %3 katalizör) 123
Şekil 3.14. Atık ayçiçeği yağının (ağırlıkça %6 oleik asit ilavesi ile hazırlanmış) ZS katalizörü varlığında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonunda metanol/yağ molar oranının etkisi (reaksiyon koşulları: 100°C, %3 katalizör, 4 saat) 124
Şekil 3.15. Atık ayçiçeği yağının (ağırlıkça %6 oleik asit ilavesi ile hazırlanmış) ZS katalizörü varlığında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonunda katalizör miktarının etkisi (reaksiyon koşulları: 100°C, 9/1 metanol/yağ molar oranı, 4 saat) 125

Şekil 3.16. Atık ayçiçeği yağının (ağırlıkça %6 oleik asit ilavesi ile hazırlanmış) ZS katalizörü varlığında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonunda reaksiyon sıcaklığının etkisi (reaksiyon koşulları: 9/1 metanol/yağ molar oranı, %3 katalizör, 4 saat) 126
Şekil 3.17. Atık ayçiçeği yağının (ağırlıkça %6 oleik asit ilavesi ile hazırlanmış) eş zamanlı esterifikasyon ve transesterifikasyon reaksiyonunda ZS katalizörünün tekrar kullanılabilirliği 127
Şekil 3.18. Kullanılmamış ve kullanılmış ZS katalizörlerinin XRD grafikleri (a): kullanılmamış katalizör; (b): birinci kullanım; (c): ikinci kullanım; (d): üçüncü kullanım; (e): dördüncü kullanım 128
Şekil 3.19. ZS katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen saf oleik asidin metanol ile esterifikasyon reaksiyonu sonucu elde edilen oleik asit dönüşümü Reaksiyon koşulları: 9/1 metanol/yağ molar oranı, %3 katalizör, 5 saat, 65°C 131
Şekil 3.20. Seçilen 8 durum için elde edilen denklemler ile y değişkenlerine karşılık x değişkenlerinin grafikleri 137
Şekil 3.21. Durum 8 ($\alpha = 1$, $\beta = 2$) için hesaplanan reaksiyon hızlarına karşılık deneysel reaksiyon hızları 139
Şekil 3.22. Trigliseritin birinci mertebe, metanolün farklı negatif (-2 ve -0,1 arası) reaksiyon mertebeleri için hesaplanan reaksiyon hızlarına karşılık deneysel reaksiyon hızları 140
Şekil 3.23. $\alpha = 1$, $\beta = -1,3$ için hesaplanan reaksiyon hız verilerine karşılık deneysel hız verileri 143
Şekil 3.24. Tersinmez hız denklemine göre reaksiyonun hız sabitinin belirlenmesi 144
Şekil 3.25. ZS katalizörü varlığında oleik asit esterifikasyonunda zamana karşı metanol/oleik asit molar oranın etkisi (reaksiyon koşulları: %5 katalizör miktarı, 67°C) 147
Şekil 3.26. ZS katalizörü varlığında oleik asit esterifikasyonunda zamana karşı katalizör miktarının etkisi (reaksiyon koşulları: 9/1 metanol/oleik asit molar oranı, 67°C) 148
Şekil 3.27. ZS katalizörü varlığında oleik asit esterifikasyonunda zamana karşı reaksiyon sıcaklığının etkisi (reaksiyon koşulları: 9/1 metanol/oleik asit molar oranı, %3 katalizör) 149
Şekil 3.28. Kullanılmamış ve kullanılmış ZS katalizörlerinin XRD grafikleri (a): kullanılmamış katalizör; (b): birinci kullanım; (c): ikinci kullanım; (d): üçüncü kullanım; (e): dördüncü kullanım 151
Şekil 3.29. Zamana karşı -ln(1-X) grafiği. Reaksiyon koşulları: 3/1 metanol/oleik asit molar oranı, %5 katalizör miktarı, geri akış sıcaklığı (67°C) 154
Şekil 3.30. Reaksiyon zamanına karşılık oleik asit dönüşümü (Reaksiyon koşulları: 3/1 metanol/oleik asit molar oranı, %1 katalizör miktarı, geri akış sıcaklığı) 157

Şekil 3.31. Reaksiyon zamanına karşılık oleik asit dönüşümü (Reaksiyon koşulları: 6/1 metanol/oleik asit molar oranı, %1 katalizör miktarı, geri akış sıcaklığı)..... 157
Şekil 3.32. Reaksiyon zamanına karşılık oleik asit dönüşümü (Reaksiyon koşulları: 9/1 metanol/oleik asit molar oranı, %1 katalizör miktarı, geri akış sıcaklığı)..... 158
Şekil 3.33. $C_{OA0}C_{M0}/-r_{OA0}$'a karşılık C_{M0} grafiği (Reaksiyon koşulları: %1 katalizör miktarı, geri akış sıcaklığı) 159

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Avrupa Birliği üyesi başlıca ülkelerin yıllara bağlı biyodizel üretim miktarları 11
Tablo 1.2. Biyodizel standartları 13
Tablo 1.3. Bazı yağ çeşitlerinin yağ asidi bileşimleri 22
Tablo 1.4. Yağ asitlerinin kimyasal yapısı 23
Tablo 1.5. Bitkisel yağların fiziksel, kimyasal ve yakıt 25
Tablo 1.6. Türkiye Ayçiçeği yağı üretimi 27
Tablo 1.7. Atık yağ, atık yağdan üretilen biyodizel ve ticari dizel yakıtın özelliklerinin karşılaştırılması 31
Tablo 1.8. Farklı tipte katalizörlerin avantaj ve dezavantajları 32
Tablo 1.9. Katalizörlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri 68
Tablo 2.1. Kullanılan kimyasallar 88
Tablo 2.2. Modellenmiş atık ayçiçeği yağının Amberlit-46 katalizörü ile transesterifikasyonunda incelenen reaksiyon parametreleri 98
Tablo 2.3. Modellenmiş atık ayçiçeği yağının Purolite CT275DR katalizörü ile transesterifikasyonunda incelenen reaksiyon parametreleri 99
Tablo 2.4. Modellenmiş atık ayçiçeği yağının $Zr(SO_4)_2$ katalizörü ile transesterifikasyonunda incelenen reaksiyon parametreleri 100
Tablo 2.5. Saf oleik asitin $Zr(SO_4)_2$ katalizörü ile esterifikasyonunda incelenen reaksiyon parametreleri 101
Tablo 3.1. ZS katalizörü varlığında atık ayçiçeği yağının metanol ile eş zamanlı gerçekleşen esterifikasyon ve transesterifikasyon reaksiyon hızlarının karşılaştırılması (Reaksiyon koşulları: 100°C, 9/1 metanol/yağ molar oranı, %3 katalizör) 132
Tablo 3.2. Seçilen 8 durum için elde edilen korelasyon katsayıları (R^2) ve hız sabitleri 138
Tablo 3.3. Metanolün negatif reaksiyon mertebeleri için korelasyon katsayısı (R^2) değerleri 142
Tablo 3.4. Çalışılan reaksiyon parametreleri ve hesaplanan başlangıç hızları 159
Tablo 3.5. Üretilen biyodizelin yakıt özelliklerinin Avrupa standardı EN 14214, ABD Standardı ASTM D6751 ve ticari dizel yakıta göre karşılaştırılması 161

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A_{EI} : Metil heptadekonat pikinin alanı, (cm^2)
C_{EI} : Metil heptadekonat çözeltisinin konsantrasyonu, (mg/ml)
C_M : Metanolün konsantrasyonu, (M)
C_{M0} : Metanolün başlangıç konsantrasyonu, (M)
C_{MeO} : Metil oleat konsantrasyonu, (M)
C_{OA} : Oleik asit konsantrasyonu, (M)
C_{OA0} : Oleik asit başlangıç konsantrasyonu, (M)
C_{TG} : Trigliseritin konsantrasyonu, (M)
C_{TG0} : Trigliseritin başlangıç konsantrasyonu, (M)
C_W : Suyun konsantrasyonu, (M)
k : Hız sabiti, $((lt^{\alpha+\beta}/mol^{\alpha+\beta-1})(g^{-1}.cat.dk^{-1}))$
k_{ER} : Eley Rideal mekanizması için hız sabiti, (l/mol)
k_f : İleri reaksiyon hız sabiti
k_r : Geri reaksiyon hız sabiti
K_A : Adsorpsiyon sabiti, ($l^2mol^{-1}g^{-1}cat\ dk^{-1}$)
K_D : Desorpsiyon sabiti
K_S : Yüzey reaksiyonu sabiti
m : Numunenin kütlesi, (g)
N_{OA0} : Oleik asit başlangıç molü, (mol)
N_{M0} : Metanol başlangıç molü, (mol)
N_{TG0} : Trigliseritin başlangıç molü, (mol)
P_c : Kritik basınç, (atm)
r_{TG} : Trigliseritin reaksiyon hızı
S : Boş atom yüzeyleri
T_c : Kritik sıcaklık, (°C)
V_{EI} : Metil heptadekonat çözeltisinin hacmi, (ml)
W : Katalizörün ağırlığı, (g)
X_{TG} : Trigliseritin dönüşüm miktarı
Y_Y : Yağ asidi metil esteri verimi (%)
ΣA : Metil esterlerin toplam pik alanı, (cm^2)
α : Trigliseritin reaksiyon sabiti
β : Metanolün reaksiyon sabiti

Kısaltmalar

A46 : Amberlit 46
AB : Avrupa Birliği
ABD : Amerika Birleşik Devletleri
AN : Akma Noktası

ASTM : American Society for Testing and Materials (Amerikan Test ve Malzeme Kurumu)
ASTM D6751 : Amerikan Biyodizel Standardı
AYARGEM : Alternatif Yakıtlar Araştırma Geliştirme ve Uygulama Merkezi
BET : Brunauer-Emmett-Teller Surface Area (BET Yüzey Alanı)
BN : Bulutlanma Noktası
BTU : British Thermal Unit (İngiliz Isı Birimi)
DIN V51606 : Almanya Biyodizel Standardı
DVB : Divinil Benzen
DWC : Dry Weight Capacity (Kuru Ağırlık Kapasitesi)
EN 14214 : Avrupa Birliği Biyodizel Standardı
EPDK : Enerji Piyasası Düzenleme Kurulu
ER : Eley Rideal
G : Gliserol
HPAs : Heteropoli Asitler
ID : Isıl Değer
IR : Infrared Spectroscopy (İnfrared Spektroskopisi)
IS : İyot Sayısı
IEA : International Energy Agency (Uluslar arası Enerji Ajansı)
KV : Kinematik Viskozite
LH : Langmuir Hinshelwood
M : Metanol
MTBE : Metil Tetra Butil Eter
NMR : Nuclear Magnetic Resonance (Nükleer Manyetik Rezonans)
OECD : Organisation for Economic Co-operation and Development (İktisadi İşbirliği ve Gelişme Teşkilatı)
ÖTV : Özel Tüketim Vergisi
PH : Pseudo Homogeneous (Sahte Homojen)
PN : Parlama Noktası
RFS : Renewable Fuel Standard (Yenilenebilir Yakıt Standardı)
SS : Setan Sayısı
SYA : Serbest Yağ Asidi
SZA : Sülfatlanmış Zirkonya Alümina
TAME : Tetraari Alkil Metil Eter
TGA : Thermogravimetric Analysis (Termogravimetrik Analiz)
TG : Trigliserit
WEO : World Energy Outlook (Dünya Enerji Görünümü)
WZA : Tugstatlanmış Zirkonya Alümina
XRD : X-Ray Diffraction (X-Işını Difraktometresi)
Y : YAME (Yağ Asidi Metil Esteri)
YAME : Yağ Asidi Metil Esteri
ZS : Zirkonyum Sülfat

OLEİK ASİT İÇERİĞİ YÜKSEK ATIK AYÇİÇEK YAĞINDAN KATALİTİK OLARAK BİYODİZEL ÜRETİMİ

ÖZET

Bu çalışmada, farklı heterojen asidik katalizörler varlığında oleik asit içeriği yüksek atık ayçiçeği yağı veya saf oleik asit kullanılarak elde edilen biyodizel üretim sürecinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, Amberlit 46, Purolite CT275DR ve $Zr(SO_4)_2$ katalizörleri varlığında gerçekleştirilen biyodizel üretimi için tüm reaksiyon parametreleri incelenmiş, en uygun reaksiyon koşulları belirlenmiş ve tüm katalizörlerin yeniden kullanılabilirliği araştırılmıştır. Çalışılan katalizörler arasında, en iyi sonucu veren $Zr(SO_4)_2$ katalizörünün hem oleik asit içeriği yüksek atık ayçiçeği yağı hem de saf oleik asit ile gerçekleşen biyodizel tepkimesindeki kinetiği de incelenmiştir.

Oleik asit içeriği yüksek atık ayçiçeği yağı ve metanolün $Zr(SO_4)_2$ katalizörü varlığında en yüksek yağ asidi metil ester içeriği, 9/1 metanol/yağ molar oranı, ağırlıkça %3 katalizör miktarı, 4 saat reaksiyon süresi ve 115°C reaksiyon sıcaklığında %90,28 olarak elde edilmiştir. Katalizörün yeniden kullanılabilirlik testlerinde ise 3. kullanımdan sonra aktivitesinde şiddetli bir düşüş olduğu görülmüştür. Bu düşüşün sebebi, $Zr(SO_4)_2$ katalizörünün suda kısmen çözünebilir olması ve katalizöre her bir kullanımdan önce uygulanan filtrasyon ve yeniden reaktöre yükleme işlemleri sırasında oluşan madde kayıplarıdır. Saf oleik asit ve metanolün $Zr(SO_4)_2$ katalizörü varlığındaki en yüksek serbest yağ asidi dönüşümü ise 9/1 metanol/oleik asit molar oranı, ağırlıkça %3 katalizör miktarı, 2 saat reaksiyon süresi ve 67°C reaksiyon sıcaklığında %98 olarak elde edilmiştir. Katalizörün yeniden kullanılabilirlik testlerinde üçüncü kullanımdan sonra serbest yağ asidi dönüşümünde şiddetli bir düşüş olduğu görülmüştür. Yapılan analiz ve çözünme testleri sonucu katalizörün çözünmüş olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Amberlit 46, Atık Ayçiçeği Yağı, Biyodizel, Purolite CT275DR, $Zr(SO_4)_2$.

CATALYTIC BIODIESEL PRODUCTION BY USING HIGH OLEIC ACID CONTENT WASTE SUNFLOWER OIL

ABSTRACT

In this study, it was aimed to investigate the biodiesel production process obtained by high oleic acid content waste sunflower oil or pure oleic acid in the presence of different heterogeneous acidic catalysts. For this purpose, all reaction parameters and most appropriate reaction conditions were investigated for the biodiesel production process in the presence of Amberlyst 46, Purolite CT275DR and $Zr(SO_4)_2$ catalysts. Also reusability tests were performed for all used catalysts. Chemical kinetics of the biodiesel reactions with high oleic acid content waste sunflower oil and pure oleic acid were determined with $Zr(SO_4)_2$ catalyst which yields the best results among the studied catalysts.

The highest FAME yield was obtained as 90.28% under the reaction conditions of 9/1 methanol/oil molar ratio, 3 wt.% catalyst amount, 4 hours reaction time and 115°C reaction temperature between the reaction of high oleic acid content waste sunflower oil and methanol in the presence of $Zr(SO_4)_2$ catalyst. In the reusability tests of the catalyst, a severe decrease was observed after the 3rd use of the catalyst. The reasons of this reduction in activity are because of partial solubility of $Zr(SO_4)_2$ catalyst in water and catalyst loss during filtration and recharging to the reactor after each use. The highest FFA conversion was obtained as 98% under the reaction conditions of 9/1 methanol/oil molar ratio, 3 wt.% catalyst amount, 2 hours reaction time and 67°C reaction time between the reaction of pure oleic acid and methanol in the presence of $Zr(SO_4)_2$ catalyst. In the reusability tests of the catalyst, a severe decrease was observed after the 3rd use of the catalyst. The catalyst leaching was determined by the analysis and leach tests.

Keywords: Amberlyst 46, Waste Sunflower Oil, Biodiesel, Purolite CT275DR, $Zr(SO_4)_2$.

GİRİŞ

Biyodizel bitkisel ve havyasal yağlar gibi yenilenebilir hammaddelerden üretilen uzun zincirli yağ asitlerinin mono alkil esterleridir. Geleneksel dizel yakıtın yerine geçebilecek olan biyodizel, ana özellikleri açısından dizel yakıta oldukça benzerdir (Meher ve diğ., 2006). Ancak biyoçözünür olması, yenilenebilir ve sürdürülebilir kaynaklardan elde edilebilir olması, CO_2 emisyonunu düşürerek çevre dostu olması, daha yüksek yanma verimliliği ve daha yüksek parlama noktasına sahip olması gibi birçok avantaja sahiptir (Chilukuri, 2014).

Biyodizel üretimi konusunda yaşanan en büyük sorun hammadde maliyetinin yüksek olmasıdır. Ancak bu sorunun, son yıllarda modern toplum için önemli bir sorun haline gelen atık yağların biyodizel hammaddesi olarak kullanılmaya başlanması ile çözümleneceği düşünülmektedir. Atık yağlardan biyodizel üretimi, atık yağların nehirlere ve depolama alanlarına yasadışı olarak dökülmesinden kaynaklanan çevre kirliliği sorunlarının büyük ölçüde çözümlenmesinin yollarından biridir (Bhuiya ve diğ., 2016).

Biyodizel üretim sürecinde kullanılan katalizörler genel olarak homojen, heterojen ve enzim katalizörler olmak üzere 3 gruba ayrılmaktadırlar. Bunlar içerisinde, biyodizel üretimi için kullanım kolaylığı ve daha kısa sürelerde reaksiyonun tamamlanmasını sağlaması açısından sıklıkla tercih edilen homojen katalizörlerdir (Baskar ve Aiswarya, 2016). Ancak homojen katalizörlerin en büyük dezavantajı büyük miktarlarda atık su açığa çıkarması ve tekrardan kullanılabilirliğinin zor olmasıdır. Biyodizel üretim sürecinde heterojen katalizörlerin kullanılması durumunda katalizör reaksiyon karışımından kolaylıkla ayrılıp, tekrardan kullanılabilmektedir (Lam ve diğ., 2010; Kiakalaieh ve diğ., 2013).

Bu çalışmanın amacı, kullanım açısından çevre dostu bir yakıt olan biyodizelin üretiminde hem hammadde maliyetini azaltıp hem de üretiminin de çevre dostu olmasını sağlayabilmek adına ülkemizde büyük oranda bertaraf problemi yaşanan atık ayçiçeği yağının farklı heterojen asidik bir katalizörler varlığında biyodizel üretim sürecinde kullanımının incelenmesidir. Ancak farklı kaynaklardan elde

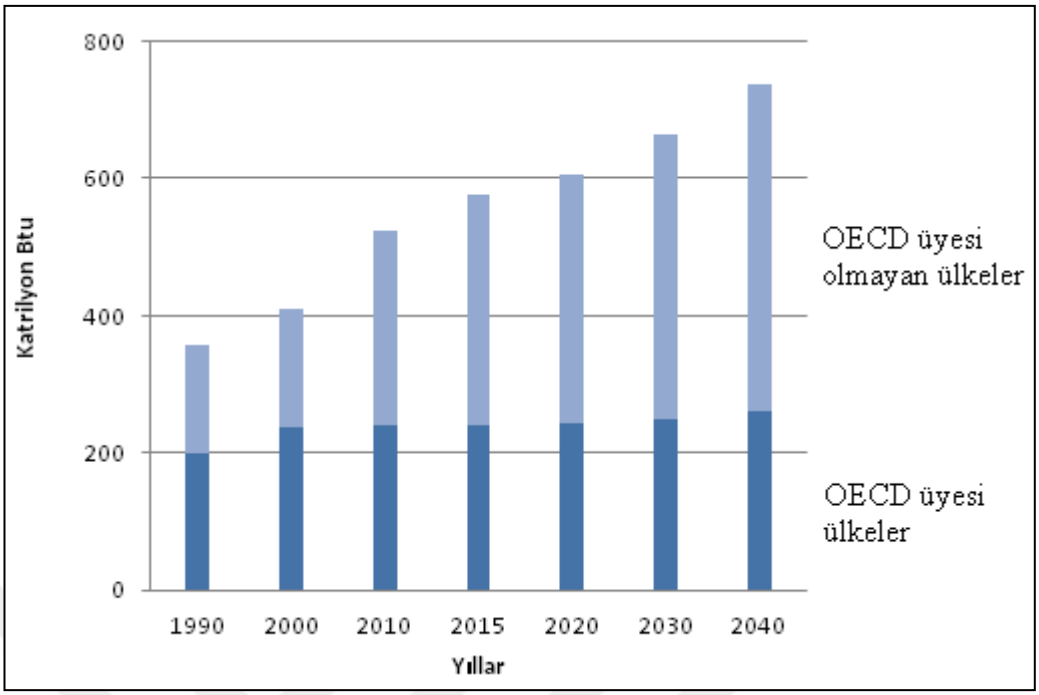
edilecek atık yağın kompozisyonunun parametrik çalışmalarda tekrarlanabilirliği zorlaştıracağı düşünüldüğünden atık ayçiçeği yağının oleik asit ilavesi ile modellenerek kullanılması uygun görülmüştür.

Bölüm 2'de literatür araştırması kapsamında günümüz mevcut enerji durumu, biyodizelin tarihçesi, Dünyada ve Türkiye'de biyodizel, biyodizelin üretim yöntemleri, biyodizel hammaddeleri, biyodizel üretim aşamasında kullanılan katalizör çeşitleri, biyodizel üretimini etkileyen başlıca parametreler ve biyodizel üretim tepkimelerinin kinetiği yapılmış çalışmalardan örneklerle sunulmuştur. Bölüm 3'te yapılan çalışmada kullanılan tüm malzeme ve yöntemler sunulmuştur. Bölüm 4'te yapılan parametrik ve kinetik çalışmaların sonuçları literatürde bulunan benzer çalışmaların sonuçları ile karşılaştırılıp, değerlendirilerek sunulmuştur. Bölüm 5'te ise çalışma kapsamında ulaşılan sonuçlar ve bu sonuçlar ışığında gelecekte yapılması muhtemel çalışmalara önerilerde bulunulmuştur.

1. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

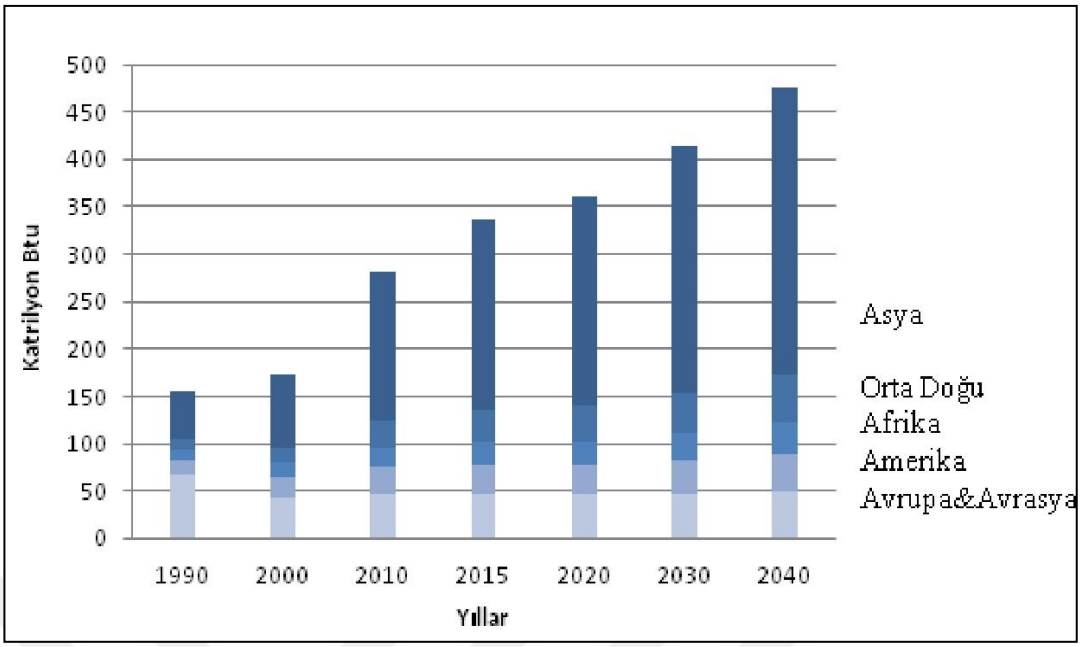
1.1. Mevcut Enerji Durumu

Günümüz ekonomisi, toplumu ve kültürü büyük ölçüde kömür, petrol ve doğalgaz gibi fosil yakıtların yanmasıyla elde edilen ucuz enerjiye ulaşılabilirliğe dayalıdır. Fosil yakıt devri sona ermekten uzak gibi görünse de hâkimiyeti gün geçtikçe azalmaktadır. Uluslararası Enerji Ajansı (IEA) tarafından hazırlanan Dünya Enerji Görünümü (WEO) 2017'ye göre, petrol ve diğer sıvı yakıtlar en büyük enerji kaynağı olmayı sürdürürken birincil enerji talebindeki küresel payı 2015 yılında %33 iken 2040 yılında %31 seviyesine gerilemesi beklenmektedir. Dünya genelinde tüm kaynaklardan enerji kullanımının arttığı raporlanmıştır. Bununla birlikte, fosil yakıtların sömürülmesi konusunda temel olarak birkaç önemli nedenden dolayı giderek artan bir endişe ile karşı karşıya kalınmaktadır. Bu nedenlerin başında, fosil yakıt kullanımı nedeniyle atmosferik CO_2 konsantrasyonunun artması sonucu özellikle küresel ısınma şeklinde gözlemlenen iklim değişikliği gelmektedir. Bir diğer önemli neden ise, insanların fosil yakıt rezervlerinin büyük ancak sınırsız olmadığını kavramış olmalarıdır. Bununla birlikte, genişleme ve toplumsal ilerleme özellikle ulaştırma sektöründe enerji talebinin daha da artmasına neden olmaktadır. IEA verilerine göre yıllara göre dünya enerji tüketimi durumu Şekil 1.1.'de görülmektedir. 2015 yılında 575 katrilyon Btu olan enerji tüketiminin yıllar içerisinde daha da artarak 2030 yılında 663 katrilyon Btu ve 2040 yılında 736 katrilyon Btu olması öngörülmektedir. Enerji talebindeki artışın büyük kısmının, güçlü ekonomik büyümenin olduğu, pazarlanan enerjiye ulaşımın arttığı ve hızla büyüyen nüfusların enerji talebinin arttığı OECD (İktisadi İşbirliği ve Gelişme Teşkilatı) üyesi olmayan ülkelerden gelmesi beklenmektedir. OECD üyesi olmayan ülkelerdeki enerji tüketiminde 2015- 2040 yılları arasında %41 oranında artış beklenirken, OECD üyesi olan ülkelerde %9'luk bir artış öngörülmüştür. Türkiye, 1961 yılından beri OECD'nin kurucu üyelerindendir.

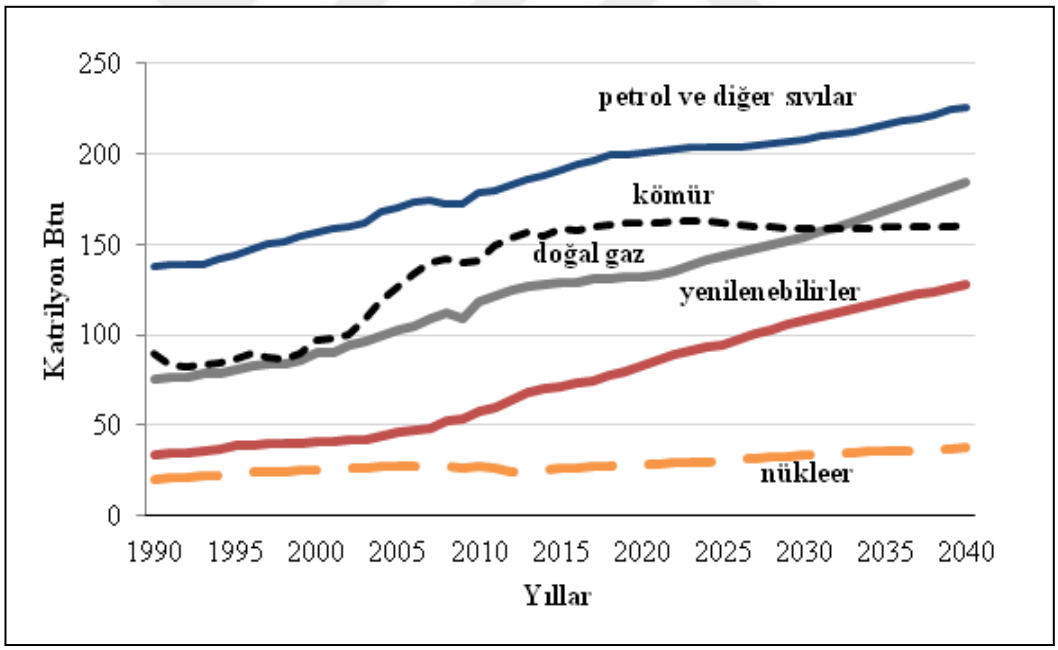


Şekil 1.1. Yıllara göre dünya enerji tüketimi (URL-1)

Şekil 1.2.'de görüldüğü üzere küresel enerji tüketiminde öngörülen artışın yarısından fazlası, Çin ve Hindistan'ı içeren OECD bölgesi dışındaki Asya'da gerçekleşmektedir. OECD bölgesi dışında kalan Asya'nın enerji ihtiyacının 2015-2040 periyodu süresince %51 (veya 102 katrilyon Btu) artması öngörülmektedir. OECD bölgesi dışındaki Asya enerji kullanımında öngörülen büyüme, 1990 yılından 2015 yılına kadar enerji kullanımındaki yaklaşık %300'lük artıştan çok daha yavaş olmakla birlikte, dünyanın en büyük bölgesel büyümesini temsil etmektedir. Hızlı nüfus artışı ve geniş yurtiçi kaynaklara erişim, 2015-2040 yılları arasında enerji kullanımının sırasıyla %51 ve %45 olarak artması beklenen Afrika ve Orta Doğu'nun enerji ihtiyacında belirleyici önemli faktörler olarak kaydedilmiştir. Öngörülen en düşük enerji artışını %2 ile OECD bölgesi dışındaki Avrupa ve Avrasya temsil etmektedir. Bu düşük artışın en önemli sebebi olarak, öngörülenin üzerinde bir nüfus düşüşü olması beklenen ve enerji verimliliğinde önemli kazanımlar elde edilmesini sağlayan eski maddi varlıklarını daha verimli olanları ile değiştirecek olan Rusya görülmektedir.



Şekil 1.2. Bölgelere göre OECD üyesi olmayan ülkelerin yıllara bağlı enerji tüketimi (URL-1)



Şekil 1.3. Enerji kaynaklarına göre yıllara bağlı dünya enerji tüketimi (URL-1)

Kömür hariç tüm yakıtların kullanımının arttığı Şekil 1.3.'te görülmektedir. Yenilenebilir enerji ve nükleer güç dünyanın en hızlı gelişen ve büyüyen enerji biçimlerinden olsa dahi ilerleyen yıllarda dünyanın enerji ihtiyacının yine büyük bir çoğunluğunun fosil yakıtlardan karşılanması beklenmektedir. Petrol ve diğer sıvıların, en geniş enerji kaynağı olarak kalmayı sürdürdüğü görülmektedir ancak

dünya pazarındaki payının 2015 yılında %33 iken 2040 yılında %31'e düşmesi beklenmektedir. Dünya çapında sıvı tüketimi sanayi ve ulaştırma sektörlerinde artarken elektrik enerjisi sektöründe azalmaktadır. Doğal gaz ise %0,7/yıl büyüme gösteren sıvılar ile ve neredeyse hiç büyüme göstermeyen (%0,1/yıl) kömür kullanımı ile kıyaslandığında %1,4/yıl ile dünyada en hızlı büyüme gösteren fosil yakıttır. 2000'li yılların başında kömür kullanımındaki güçlü artış ile karşılaştırıldığında, dünya çapındaki kömür kullanımının OECD bölgeleri ve Çin'de ki düşüşün OECD bölgesinde olmayan Asya ülkeleri ve Hindistan'da ki büyümeyi telafi edecek şekilde yatay seyrini sürdüreceği tahmin edilmektedir. Elektrik üretiminde kömür yerine doğal gaz, yenilenebilir kaynaklar ve nükleer güç (özellikle Çin) geçmektedir. Ayrıca endüstriyel alanda da kömür talebinin zayıfladığı görülmektedir.

Küresel birincil enerji üretiminin büyük bir çoğunluğunun fosil enerjiden elde edilmesi ve geleneksel fosil enerji kaynaklarının sınırlı oluşu ve çevresel sorunların artması nedeniyle son yıllarda alternatif enerji kaynakları arayışına büyük bir önem verilmiştir. Toplumlarda sürdürülebilir ekonomik büyüme için alternatif bir enerji kaynağı yaratmak kaçınılmaz bir durumdur. Ayrıca sürdürülebilir bir gelişimin yanı sıra çevre ve insan toplumunun ahenkli bir biçimde varoluşunu devam ettirebilmesini sağlamakta alternatif enerji kaynağı arayışının bir başka sebebidir (Lin ve diğ., 2011). Dünya ulaşım yakıtlarının büyük bir çoğunluğu, sürdürülemez, hızla tükenmekte olan ve çevre kirliliğine neden olan petrokimya kaynakları ile sağlanmaktadır. Ayrıca, yalnızca taşımacılık için enerji gereksinimlerinin her yıl %2 oranında artması beklenmektedir. Bu durum, ilerleyen yıllarda sera gazı emisyon seviyesinin artmasına neden olan enerji gereksinimini daha da arttıracaktır. Günümüzde sürdürülebilir enerji yönetimi hem gelişmiş hem de gelişmekte olan ülkelerde büyük ilgi uyandırmaktadır. Böyle bir durumda, biyoyakıtlar petrol esaslı yakıtların yerini alacak potansiyel adaylar olarak ortaya çıkmaktadır. Tahminler, 2030 yılına kadar dünyanın ulaştırma sektörüne dayalı yakıt ihtiyacının %7'sinin biyoyakıtlar gibi yenilenebilir kaynaklardan elde edileceğini göstermektedir. Günümüzde, biyoyakıtları teşvik etmek amacıyla ABD, OECD birliğine önderlik ederken, Brezilya biyoyakıtların en yaygın kullanıldığı ülke konumundadır (Brezilya'da 2010'da %21 olan oranın 2030'da %39'a yükselmesi öngörülmektedir).

Biyoyakıtların gelecekte ulaşım sektöründe artan alternatif yakıt talebinin yarısından fazlasını karşılayacağı öngörülmektedir (Ullah ve diğ., 2016). Bu nedenle son yıllarda, biyodizel ve biyoetanol gibi biyoyakıtlar geleneksel fosil yakıtlara göre alternatif enerji kaynağı olarak büyük ilgi toplamaktadır. Küresel ısınmanın zararlı etkileri, çevresel problemlerin sayısında ki artış, fosil yakıt kaynaklarının hızla tükenmesi gibi etkenler biyodizel gelişiminde küresel bir dönüşüme katkı sağlamaktadırlar (Abdullah ve diğ., 2017). Bir yakıt kaynağı olarak biyodizel kullanımının, biyoçözünür olması, yenilenebilir ve sürdürülebilir kaynaklardan elde edilebilir olması, zehirsiz olması, CO_2 emisyonunu düşürerek çevre dostu olması, daha yüksek yanma verimliliği, setan sayısı, parlama noktası ve oksijen bileşimi içermesi gibi birçok avantajı bulunmaktadır (Chilukuri, 2014).

1.2. Biyodizelin Tarihçesi

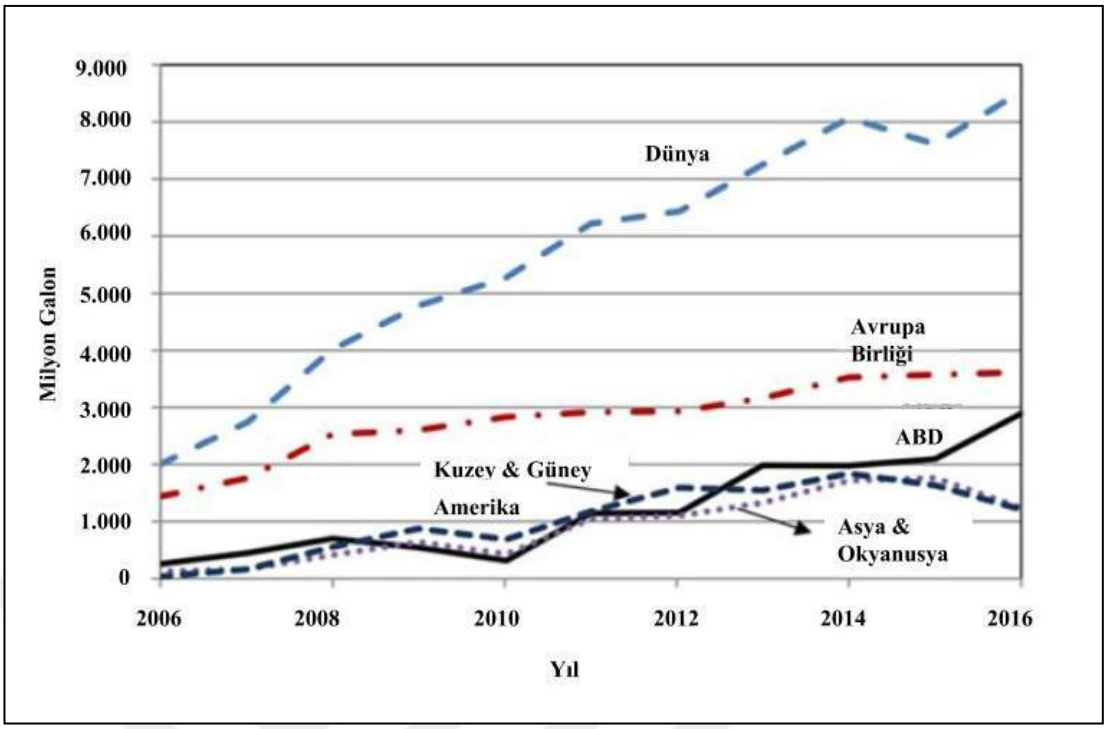
Rudolf Diesel, dizel motorunu ağır mineral yağlar ve bitkisel yağlarda dâhil olmak üzere birçok yakıtla çalışacak şekilde tasarlamıştır. Diesel'in ilk motor denemeleri ciddi arızalarla sonuçlanmıştır. Ancak 1900 yılında Paris'te düzenlenen Dünya Fuarında %100 yerfıstığı yağı ile çalıştırdığı motorunu sergilemiştir. 1911 yılında, Diesel, dizel motorların bitkisel yağlar ile beslenebileceğini ve bunu kullanan ülkelerin tarımsal alanda önemli bir ölçüde gelişime göstereceğini ifade etmiştir. 1912 yılında ise motor yakıtları için bitkisel yağ kullanımının o gün için önemsiz görülebileceğini fakat bu tip yağların zaman içerisinde o günün kömür katran ürünleri ve petrolü kadar önemli bir hale geleceğini belirtmiştir. Diesel'in 1913 yılında ölümünün ardından motoru bugün "dizel" olarak bildiğimiz yakıt türüyle çalışabilecek şekilde modifiye edilmiştir. Bununla birlikte icadı ve tarım konusundaki fikirleri, temiz, yenilenebilir ve yerel olarak yetiştirilen bir yakıtın kullanılabileceği bir toplumun temelini oluşturdu. Günümüzde ülkeler yenilenebilir kaynaklar ve çevresel kirliliği azaltması gibi etkenleri göz önünde bulundurarak biyoyakıt kullanımına yönelmektedirler (Mishra ve Goswami, 2017; Owolabi ve diğ., 2012).

1930 ve 1940'larda sadece acil durumlar için dizel yakıtların yerine bitkisel yağlar kullanılmıştır. Bitkisel yağ metil ve etil esterleri ile ilk deneme 1940 yılında Fransa'da yapılmış ve aynı zamanlarda Belçika'daki bir grup bilim insanı palm yağı

etil esterini otobüslerde yakıt olarak kullanmışlardır (Balat ve Balat, 2008). II. Dünya savaşı sırasında yakıt sıkıntısı nedeniyle dizel yakıt yerine kullanılabilmesi için Brezilya'da pamuk tohumu yağı ihracatı yasaklanmıştır. Benzer şekilde Çin'de de tung yağı ve diğer bitkisel yağlar, yakıt üretimi için kullanılmıştır. Bu dönemde, Hindistan'da çeşitli bitkisel yağların dizel yakıta dönüştürülmesi ve ABD'de ise dizel yakıt olarak pamuk tohumu yağının kullanımı konusu araştırılmıştır. Yüksek petrol fiyatları konusundaki endişelerin artmasıyla ve 1974'te ki Arap petrol ambargosu ile birlikte bitkisel ve hayvansal yağların alternatif yakıt olarak kullanımına olan ilgi yeniden artmış ve 1970'lı yılların sonu ve 1980'li yılların başında konu ile ilgili geniş araştırmalar gerçekleştirilmiştir (Boffito, 2012). Biyodizel, esas olarak 1990'lı yılların başlarında yaygın olarak üretilmeye başlanmış ve o zamandan beri üretim istikrarlı bir şekilde artmıştır. Avrupa Birliği'nde (AB) biyodizel 1980'lerde artan enerji talebine yanıt verirken kırsal alanların azalmasını önlemek için de bir araç olarak teşvik edilmeye başlanmıştır (Balat ve Balat, 2008). İlk ticari biyodizel tesisi 1991 yılında Avusturya'da faaliyete geçmiştir. Ardından, hem tesis kapasiteleri hem de yıllık üretim ve tüketim, örneğin 2002-2006 periyodunda %50 gibi ortalama yıllık büyüme yakalamıştır. Ancak bu şiddetli gelişme, kapasite aşımına sebep olduğundan gelişme hızının yavaşlaması beklenmiştir (Boffito, 2012). 2008 yılında Amerikan Test ve Malzeme Kurumu (ASTM), yeni biyodizel karışım spesifikasyon standartlarını yayınlamıştır. Aynı yıl EN14214 Avrupa Standardının güncel hali yayınlanmış ve EN14214:2003 geçerliliğini kaybetmiştir (Eryilmaz ve diğ., 2016).

1.3. Dünyada ve Türkiye'de Biyodizel

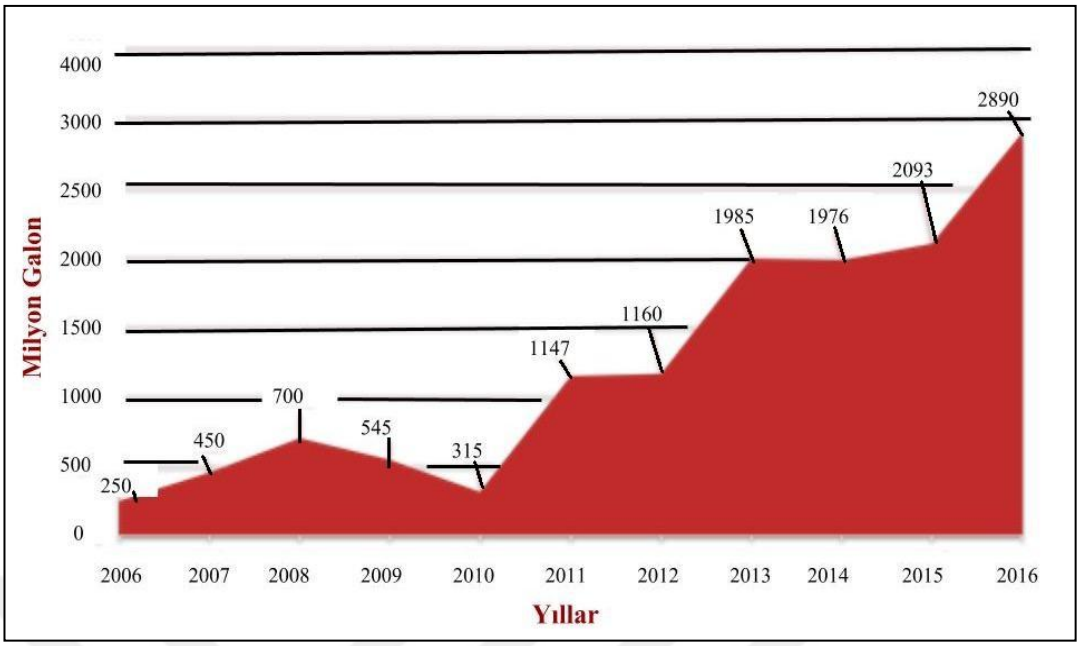
Biyodizel, çevre kirliliğinin azaltılması, yeni iş sahalarının yaratılması ve yakıt pazarlarının çeşitlendirilmesi konusunda büyük bir etkiye sahip olan bir akaryakıt türü olarak görülmektedir. Gün geçtikçe biyodizel tüketimi artmakta ve biyodizel hammaddeleri çeşitlenmektedir.



Şekil 1.4. Yıllara ve bölgelere göre dünyada ki biyodizel üretim miktarları (Kim ve diğ., 2018)

Şekil 1.4.'te görüldüğü üzere, dünya çapında biyodizel üretimi 2016 yılı itibari ile 8,5 milyar galon seviyesine ulaşmış ve 2024 yılına kadar 10,3 milyar galon (39 milyar litre) seviyesine ulaşması beklenmektedir (URL-2). Üretim miktarlarına bakılacak olursa, Avrupa, 2006 yılından bu yana her yıl artan üretimle biyodizel üretimi konusunda dünyada egemen durumdadır ve onu biyodizel üretimini ABD'nin öncülüğünde sürdüren Kuzey, Güney ve Orta Amerika takip etmektedir. 2009 yılında ABD'de biyodizel üretimi, günde 10 bin varil azalırken, Kuzey ve Güney Amerika ile Asya ve Okyanusya'da devam eden büyüme biyodizel üretiminde Orta Amerika'yı aştı ve bu durum 2012 yılı ortalarına kadar devam etti. 2008 yılında başlayarak ABD'de azalan biyodizel üretiminin kuvvetle muhtemel biyodizel için devlet desteklerinin değişmesinin yanı sıra ticaret politikasında ki değişiklikler ve ekonomik gerilemeden meydana geldiği düşünülmektedir (Boffito, 2012).

Ulusal Biyodizel Kurulu tarafından hazırlanan bir rapora göre ABD'de 2014'te 1,75 milyar galon olan biyodizel tüketimi %20'den fazla artış göstererek 2015 yılında 2,1 milyar galona ulaşmıştır. ABD'de biyodizel üretimi Yenilenebilir Yakıt Standardının (RFS) uygulanmaya başladığı 2005 yılından (112 milyon galon) beri Şekil 1.4.'te görüldüğü üzere sürekli artış göstermiştir (Kim ve diğ., 2018).



Şekil 1.5. Yıllara bağlı ABD'de biyodizel üretim miktarları (URL-3)

Tablo 1.1.'de ise Avrupa Birliği (AB) üyesi başlıca ülkelerin 2011-2017 yılları arası biyodizel üretim kapasiteleri ve bu yıllardan yola çıkarak hesaplanmış öngörülen 2018 üretim kapasiteleri görülmektedir. AB, dünyanın en büyük biyodizel üreticisidir. Almanya ve Fransa, biyodizel üretiminde AB ülkeleri arasında öncü olurken, bu ülkeleri İspanya ve Hollanda'nın takip etmektedir. 2011 yılından itibaren Avrupa'da üretilen toplam biyodizel miktarı yaklaşık 80 milyar litreye ulaşmıştır. Biyodizel, enerji bazında ayrıca AB'deki en önemli biyoyakıttır ve ulaşım sektöründe kullanılan toplam biyoyakıt pazarının %80'ini oluşturmaktadır. Özellikle 2016 yılında AB biyodizel üretimi, yüksek ihracat ve yüksek iç tüketimden fayda sağlamıştır. Sonuç olarak biyodizel üretimi özellikle İspanya, Almanya, Avusturya ve Macaristan'da % 1,3 oranında artmıştır. 2018 yılında ise, biyodizel üretiminin %3,9 oranında artacağı öngörülmüştür. 2018 yılında ki bu artış, aynı zamanda İtalya ve Fransa'da üretime başlayacak olan yeni tesislerde göz önünde bulundurularak öngörülmüştür (URL-4).

Tablo 1.1. Avrupa Birliği üyesi başlıca ülkelerin yıllara bağlı biyodizel üretim miktarları (URL-4)

AB Ülkelerindeki Başlıca Üreticiler (Milyon Galon)								
Yıl	**2011**	**2012**	**2013**	**2014**	**2015**	**2016**	**2017**	**2018 (öngörülen)**
Almanya	900	820	873	1005	925	930	930	930
Fransa	552	664	654	708	675	666	636	634
İspanya	208	142	174	292	292	296	375	391
Hollanda	147	257	209	279	279	240	240	240
Polonya	109	178	194	208	210	207	210	210
İtalya	186	86	138	119	165	165	165	150
Belçika/Lüksemburg	142	150	150	150	150	150	150	150
Avusturya	93	80	65	88	102	105	108	108
Portekiz	111	94	87	92	102	88	94	107
Diğer	405	345	183	124	137	231	286	255
Toplam	2853	2816	2726	3040	3036	3077	3194	3175

Asya ve Okyanusya'da ise biyodizel çoğunlukla Endonezya, Çin, Hindistan, Tayland ve Malezya'da üretilmektedir. Endonezya ve Malezya bu bölgede ki en büyük üreticilerdir. Endonezya'nın 2013 yılından beri uygulanan biyodizel destekleme politikası 2015 yılından beri oluşan düşük petrol piyasasından dolayı geçerliliğini yitirmiştir. 2016 yılında biyodizel üretimi palm yağı ihracatının yasaklanması sayesinde tekrardan artış göstermiştir (Kim ve diğ., 2018).

Türkiye'de biyodizel ile ilgili ilk çalışmalar, 1931 yılında ki Tarım Kongresi'nde gündeme alınmıştır. Ardından 1934 yılında Atatürk Orman Çiftliği'nde "Tarım Traktörlerinde Bitkisel Yağ Kullanımı" adlı bir çalışma başlatılmış ve 1936 yılında Atatürk tarafından hazırlanan İkinci Kalkınma Projesinde bu çalışmaya da yer verilmiştir. Atatürk'ün ölümünün ardından, İkinci Dünya Savaşının çıkması bu çalışmaların devamına engel olmuş olsa da, 1942 yılında Türk ordusu tarafından kullanılan bazı araçlarda belirli miktarlarda biyoyakıt kullanılmıştır (Eryilmaz ve

diğ., 2016). Ülkemizde biyodizel ile ilgili olan çalışmalara tekrardan 1980'li yıllarda başlanmış olup, esas büyük gelişmeler 2000'li yıllara gelindiğinde yaşanmıştır. Bu dönem ile birlikte biyodizel alanında büyük gelişmeler yaşanmış ve biyodizel üretiminde büyük artışlar yaşanmıştır (Yaşar ve diğ., 2016). Biyodizel çalışmalarını takip etmek üzere Elektrik İşleri Etüt İdaresi Genel Müdürlüğü tarafından "Biyoenerji Prosesi Grubu" kurulmuş ve 2003 yılında yerli sermayesi tarafından finanse edilen ve deneysel üretim yapan 200L kapasiteli pilot ölçekli bir biyodizel fabrikası üretime başlamıştır. Bunun ardından, yatırımcıların yoğun çabaları ile yeni tesisler kurulmuş ve bazı kimya fabrikaları biyodizel fabrikalarına dönüştürülmüştür (Acaroğlu ve Aydoğan, 2012). Hatta 2005 yılında kurulu biyodizel üretim potansiyeli açısından Türkiye, AB ülkeleri arasında 2. sıraya kadar yükselme göstermiştir. Bu yükselme ile birlikte kayıt dışı ve kalitesiz üretim, vergi artışları ve biyodizel hammaddelerine karşı artan aşırı talep gibi sıkıntılar ortaya çıkmış ve dikkatlerin bu yönde toplanmasına ve bazı önlemler alınmasına neden olmuştur. Enerji Piyasası Düzenleme Kurulu (EPDK) tarafından yapılan vergi düzenlemeleri, sektörün kayıt altına alınıp üreticilere lisans alma zorunluluğu getirilmesi, biyodizel kalite ve standartlarının belirlenmesi gibi düzenlemeler sonrası sektörde üretim hızla azalmış ve durma noktasına gelmiştir. Ulaşılması mümkün olan en güncel bilgilere göre, 2007-2008 döneminde kayıt dışı üretim yapan firmalar hariç 3000 civarında olan biyodizel üretim tesisinin, 2012 yılı itibariyle sadece 34 adet kaldığı görülmüştür. Bu tesislerin toplam üretim kapasiteleri ise EPDK tarafından 561.217 ton olarak raporlanmıştır. 27 Eylül 2011 tarih ve 28067 sayılı "Motorin Türlerine İlişkin Teknik Düzenleme Tebliğinde Değişiklik Yapılmasına Dair Tebliğ"e göre; piyasaya akaryakıt olarak arz edilen motorin türlerinin, yerli tarım ürünlerinden üretilmiş yağ asidi metil esteri (YAME) içeriğinin, 1.1.2014 tarihi itibariyle en az % 1, 1.1.2015 tarihi itibariyle en az % 2, 1.1.2016 tarihi itibariyle en az %3 ve 16.06.2017 tarihi itibariyle en az %0,5 olması zorunluluğu getirilmiştir. Sonuç itibariyle, üreticiye uygulanan yüksek Özel Tüketim Vergisi (ÖTV) ve mevzuatla ilgili katı yaptırımlar ülkemizde biyodizel üretiminin gelişmesi ve yaygınlaşmasını engellemektedir (Yaşar ve diğ., 2016; URL-5).

1.4. Biyodizel Üretimi

Biyodizel, sıkıştırma ile yanmalı motorlarda kullanılmak üzere bitkisel ve hayvansal yağlar gibi yenilenebilir hammaddelerden üretilen uzun zincirli yağ asitlerinin mono alkil esterleridir. Geleneksel dizel yakıtın yerine geçebilecek olan biyodizel, genellikle bitkisel yağlardaki trigliseritlerin metanol ile transesterifikasyonu ile hazırlanabilen yağ asidi metil esterleridir. Elde edilen biyodizel, ana özellikleri açısından klasik dizel yakıt ile oldukça benzerdir (Meher ve diğ., 2006). Ancak ticari yakıt kullanımı amacıyla hazırlanan biyodizelin uluslar arası standartlara uygunluğunu belirlemek için gelişmiş analitik ekipmanlarla analiz edilmelidir. Bu standartların bir kısmı, Tablo 1.2.'de ASTM D6751 (ABD standardı), EN 14214 (Avrupa standardı) ve DIN V 51606 (Alman standardı) ile klasik dizel yakıtın özelliklerinin bir karşılaştırması şeklinde görülmektedir.

Tablo 1.2. Biyodizel standartları (URL-6; Canakci ve Sanli, 2008)

Özellik	**Birim**	**Avrupa Standardı EN 14214**	**Alman Standardı DIN V 51606**	**ABD Standardı ASTM D6751**	**Petrol Dizeli EN 590:1999**
Yoğunluk (15°C)	g/cm^3	0,86-0,90	0,875-0,90	-	0,82-0,845
Viskozite (40°C)	mm^2/s	3,5-5,0	3,5-5,0	1,9-6,0	2,0-4,5
Destilasyon	%@°C	-	-	%90, 360 °C	%85, 350°C - %95, 360°C
Parlama noktası	°C	en az 120	en az 110	en az 130	en az 55
Sülfür içeriği	mg/kg	en fazla 10	en fazla 10	en fazla 15	en fazla 10
Karbon kalıntısı *	% kütle	en fazla 0,3	en fazla 0,3	en fazla 0,050	en fazla 0,3
Sülfat kül içeriği	% kütle	en fazla 0,02	en fazla 0,03	en fazla 0,02	
Oksitlenmiş kül	% kütle	-	-	-	en fazla 0,1
Su	mg/kg	en fazla 500	en fazla 300	en fazla 500	en fazla 200
Toplam kirlilik	mg/kg	en fazla 24	en fazla 20	-	en fazla 24
Bakır korozyonu	3saat;50°C	en fazla 1	en fazla 1	en fazla 3	en fazla 1

Tablo 1.2. (Devam) Biyodizel standartları (URL-6; Canakci ve Sanli, 2008)

Oksidasyon kararlılığı	saat; 110°C	en az 6	-	en az 3	25g/m^3
Setan sayısı		en az 51	en az 49	en az 47	en az 51
Asit değeri	mgKOH/g	en fazla 0,5	en fazla 0,5	en fazla 0,8	-
Metanol içeriği	% kütle	en fazla 0,2	en fazla 0,3	en fazla 0,2	-
Ester içeriği	% kütle	en az 96,5	-	-	-
Monogliserit içeriği	% kütle	en fazla 0,8	en fazla 0,8	-	-
Digliserit içeriği	% kütle	en fazla 0,2	en fazla 0,4	-	-
Trigliserit içeriği	% kütle	en fazla 0,2	en fazla 0,4	-	-
Serbest gliserol	% kütle	en fazla 0,02	en fazla 0,02	en fazla 0,02	-
Toplam gliserol	% kütle	en fazla 0,25	en fazla 0,25	en fazla 0,24	-
İyot değeri		en fazla 120	en fazla 115	-	-
Linolenik asit metil esteri	% kütle	en fazla 12	-	-	-
C(x:4) & daha büyük doymamış esterler	% kütle	en fazla 1	-	-	-
Fosfor içeriği	mg/kg	en fazla 10	en fazla 10	en fazla 10	-
Alkalilik	mg/kg	-	en fazla 5	-	
Grup I metalleri (Na, K)	mg/kg	en fazla 5	-	en fazla 5	-
Grup II metalleri (Ca, Mg)	mg/kg	en fazla 5	-	en fazla 5	-
Polisiklik aromatik hidrokarbon	% kütle	-	-	-	en fazla 11
Kayganlık/aşınma	µm (60°C'de)	-	-	-	en fazla 460

* %10 distilasyon kalıntısında

Biyodizel üretimi, yağ asidi metil ester üretimi şeklinde yorumlandığında geçerli üretim metodu olarak sadece transesterifikasyon metodunun uygun olmasına karşın, biyodizel kavramı, bitkisel, hayvansal ve mikro-alg yağlarından elde edilen yenilenebilir temiz yakıt olarak tanımlandığında farklı üretim metotlarından da söz etmek gerekli olacaktır. Buna göre, biyodizel üretimi için bilinen genel olarak kabul görmüş birkaç teknoloji vardır. Bitkisel ve hayvansal yağlar, viskoziteleri azaltılarak dizel motorlu yakıtları olarak kullanılmaya uygun özelliklere sahip olan ürünlerdir. Daha iyi bir biyodizel kalitesini amaçlayarak yapılan bu modifikasyonlar için kullanılan birkaç metot şu şekildedir:

- Yağların doğrudan kullanılması ve harmanlanması - Yağların direk veya harmanlanarak kullanımı dizel motorlar için tatmin edici ve güvenilir bulunmamıştır.
- Yağların mikro-emülsiyonu - Yüksek bitkisel yağ viskozitesi problemini çözmek için mikro-emülsiyonların oluşturulmasıdır.
- Yağların pirolizi - Organik bir maddenin bir katalizör yardımıyla ve ısı yoluyla başka bir maddeye dönüştürülmesidir. Pirolize edilen malzeme, bitkisel yağ, hayvansal yağ, doğal yağ asitleri veya yağ asitlerinin metil esterleri olabilir (Abbaszaadeh ve diğ., 2012).
- Yağların transesterifikasyonu- Alkoliz olarak ta bilinen transesterifikasyon metodu bitkisel ve diğer yağlardan biyodizel üretimi için en çok tercih edilen evrensel ve köklü bir yöntemdir.

Transesterifikasyon ile biyodizel üretimi için günümüzde 3 ana teknoloji bulunmaktadır.

1.4.1. Katalitik olmayan süper-kritik alkol transesterifikasyonu

200°C ve 400°C arasında değişen sıcaklıklarda, 200 bar'a kadar olan basınçlarda ve yüksek metanol/yağ oranlarında gerçekleştirilir. Bu işlemin, fazların karışabilirliğinin artması, kütle transfer sınırlamalarından doğan sorunların giderilmesi, yüksek reaksiyon oranları, ürünlerin kolay ayrılıp saflaştırılması gibi avantajları vardır. Ayrıca süper-kritik süreçte, serbest yağ asitleri (SYA) kolaylıkla metil estere dönüşebildiğinden yüksek SYA konsantrasyonları ve nem varlığında da çalışılabilir. İşlemin olası bir avantajının da metanol ile gerçekleşen reaksiyon sonucu gliserolün düşük molekül ağırlıklı esterlere, eterlere ve hidrokarbonlara termal ayrışması

olabileceği de rapor edilmiştir (Sharma ve diğ., 2011). Bununla birlikte, büyük ölçekli uygulamaları, yüksek sıcaklık ve basınç, yüksek alkol yağ molar oranı nedeniyle halen sınırlıdır (Okoronkwove ve diğ., 2012).

1.4.2. Sonokimyasal destekli transesterifikasyon

Biyodizel üretiminde yeni ve daha etkili bir karıştırma aracı olarak ultrases kullanılmını öne çıkarmaktadır. Biyodizel üretiminde düşük frekanslı ultrases kullanımı klasik sentez yöntemlerine göre birçok avantaja sahiptir. Ultrason, kavitasyon kabarcığı vasıtasıyla heterojen reaksiyon sistemleri üzerinde fiziksel ve kimyasal etkilere sahiptir (Verziu ve diğ., 2009). Fiziksel etkiler genel olarak karışmayan sıvı reaktifler ile trigliseritler ve metanol arasında emülsiyon oluşumu ile bağlantılıdır. Kavitasyon kabarcıklarının çökmesi sonucu ortaya çıkan mikro-türbülans, mikro-emülsiyon oluşumuna yol açarak faz sınırını bozabilmektedir. Trigliseritlerin ve metanolün mikro fazları arasındaki artan ara yüzey alanı, şiddetli bir şekilde mekanik olarak çalkalanan bir rektörde bile reaksiyon hızlarını arttırmaktadır. Bu emülsiyonların, sıvı-sıvı reaksiyon sistemleri için geleneksel teknikler kullanılarak elde edilenlerden daha küçük boyutlarda ve daha kararlı oldukları rapor edilmiştir (Georgogianni ve diğ., 2008a).

Kimyasal etkiler ise geçici kavitasyon baloncuklarının çökmesine bağlı radikallerin oluşumundan kaynaklanmaktadır. Ultrasonik olarak üretilen radikaller, karışımın reaksiyon hızını arttırır (Georgogianni ve diğ., 2008b).

Sonokimyasal yöntemin bunların dışında sağladığı avantajlar ise; daha kısa reaksiyon süresi, daha düşük alkol/yağ molar oranı, daha az enerji tüketimi (%50), daha yüksek dönüşüm ve verim, daha kolay ekipman kurulumu, sürecin daha ekonomik olması, daha kolay ayırma ve saflaştırma işlemleri ve daha yüksek kalitede gliserol üretimidir. Sonokimyasal yöntemin başlıca dezavantajları ise; reaksiyon sıcaklığının uzun reaksiyonlar için biraz daha yüksek olması, geleneksel süreçlere göre daha fazla katalizör kullanılması ve hızlı reaksiyonlarda sabun oluşumundan dolayı ultrasonik gücün kontrol altında tutulması zorunluluğudur. Bu nedenle, yüksek frekanslarda YAME içeriği düşebilir (Mohapatra ve diğ., 2016).

1.4.3. Katalitik transesterifikasyon

Homojen, heterojen ve enzimatik katalizörler kullanılarak gerçekleştirilen transesterifikasyon işlemidir. Homojen ve heterojen katalizörler de kendi aralarında alkali ve asidik katalizörler olmak üzere ikiye ayrılmaktadırlar. Bu süreç ile ilgili daha ayrıntılı açıklamalar ilerleyen bölümlerde verilecektir.

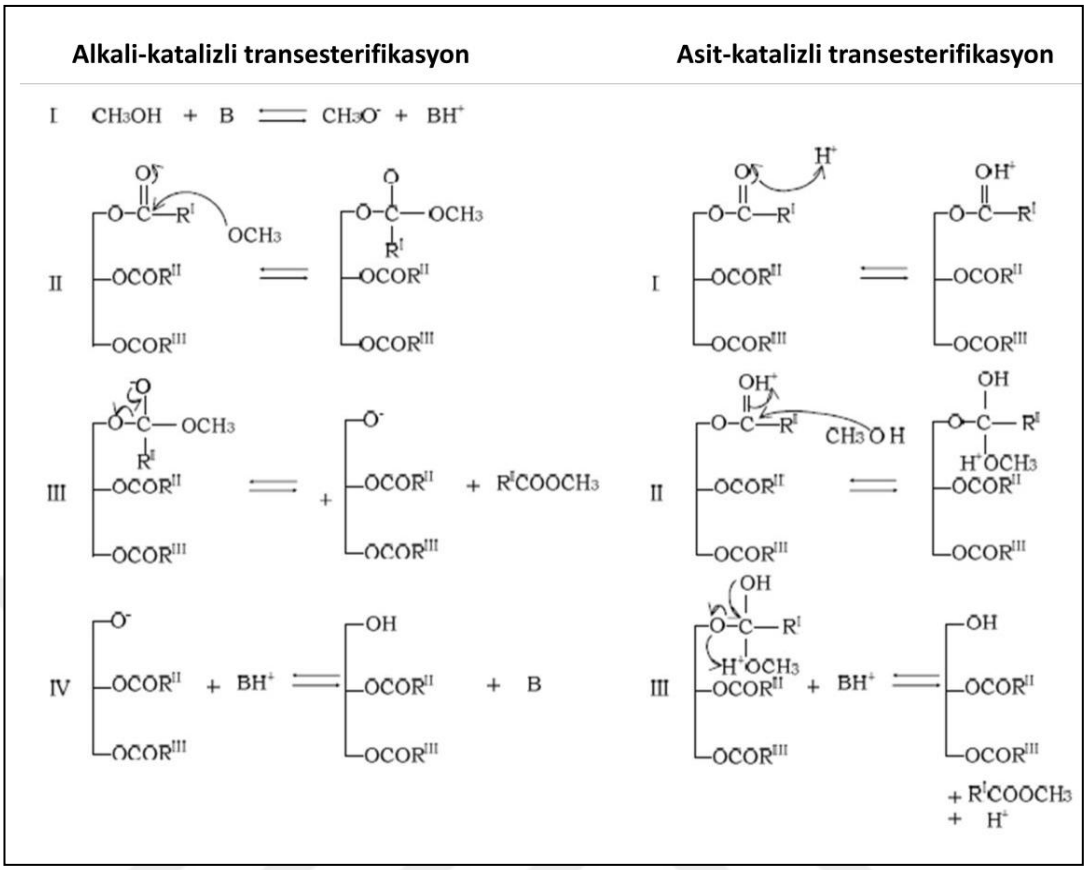
1.5. Transesterifikasyon Reaksiyonu Mekanizması

Transesterifikasyon reaksiyonu alkali veya asit katalizli olabilmektedir. Her iki mekanizma da Şekil 1.6.'da gösterilmektedir.

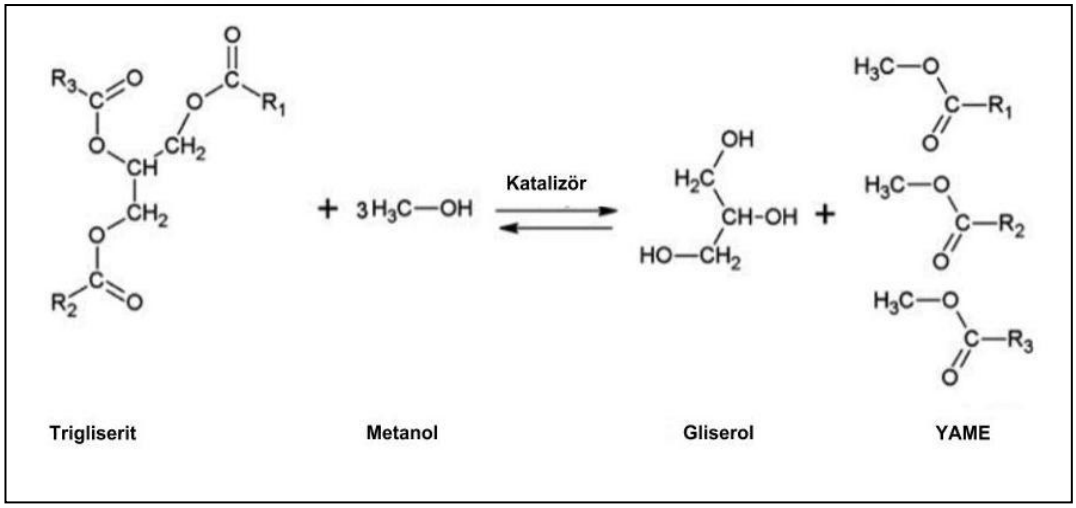
Alkali ile katalizlenen transesterifikasyon reaksiyon mekanizması 4 adımda gerçekleşir. İlk olarak metoksit anyonu, metanol ile alkali katalizör arasında gerçekleşen reaksiyon sonucunda oluşur (I). Bir sonra ki aşama, metoksit anyonunun karbonil karbonuna nükleofilik saldırısını içerir ve tetrahedral bir ara madde oluşur (II). Ardından, bu ara maddeden bir yağ alkil metil esteri (III) ve digliserit elde edilir. Son olarak katalizör başlangıç formunda tekrardan geri kazanılır (IV).

Bitkisel yağların asit ile kataliz edilmiş transesterifikasyon mekanizması ise bir ester grubunun karbonilinin protonlanması ile başlar ve böylece bir karbokatyon oluşur (I). Ardından alkolün nükleofilik saldırısıyla tetrahedral bir ara madde oluşur (II). Tautomerleşmeden sonra tetrahedral ara ürünü, bir metil esteri elimine eder ve asit katalizörü tekrardan kazanılır (III). Şekil 1.6.'da tranesterifikasyonun sadece ilk basamağı, yani digliserit oluşumu gösterilmektedir (Boffito, 2012).

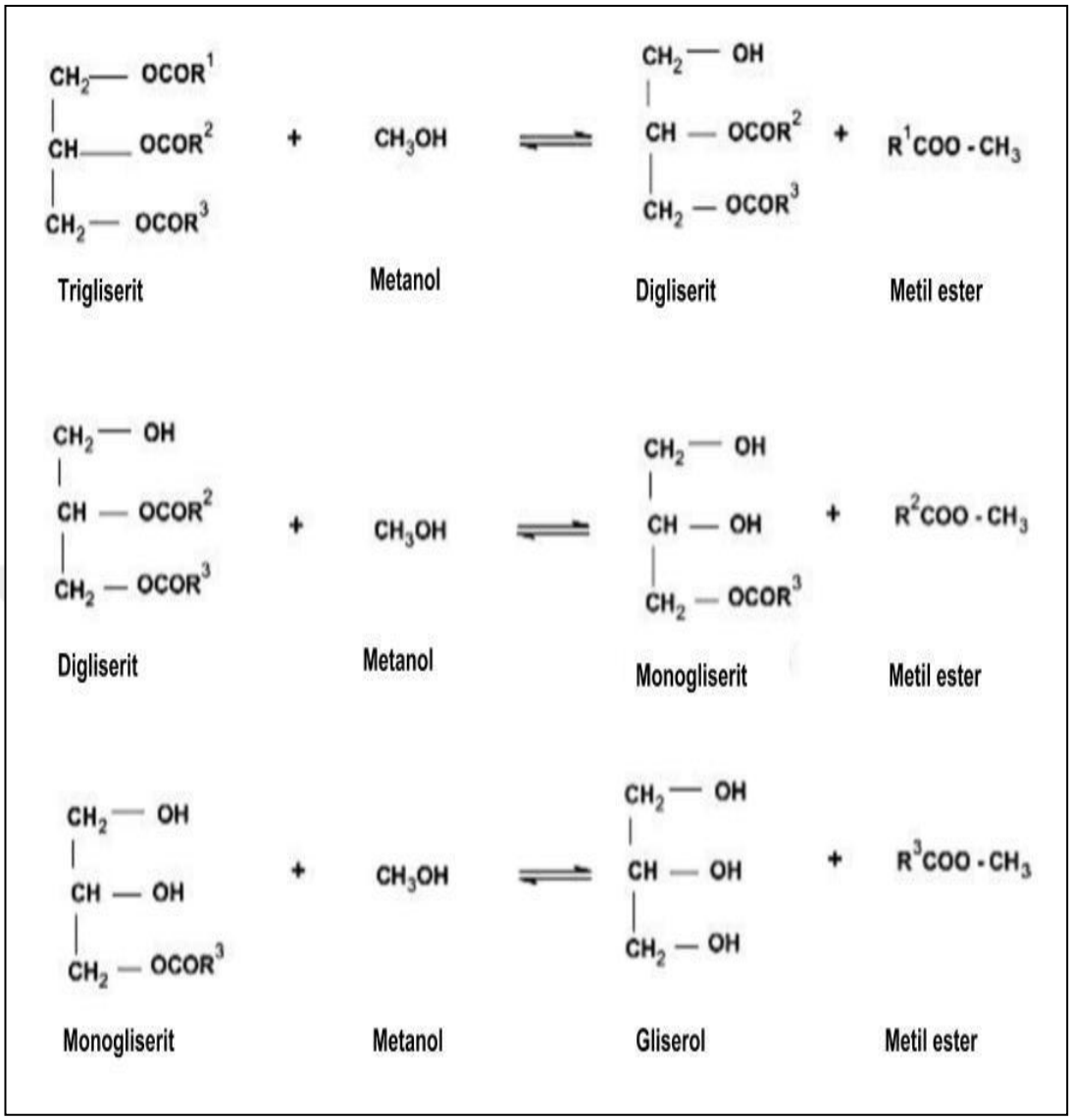
Transesterifikasyon işlemi, viskoziteyi düşürür ancak setan sayısı ve ısınma değerlerini korur. Şekil 1.7., trigliseritlerin (TG) metanol ve bir katalizör (örneğin alkali, asit veya enzim) varlığında bir yan ürün olarak gliserol ile yağ asidi metil esterine (YAME) dönüşümünü göstermektedir. Reaksiyona göre, 1 mol gliserol ve 3 mol YAME (biyodizel) üretimi için 1 mol TG ve 3 mol metanol gereklidir.



Şekil 1.6. Transesterifikasyon reaksiyon mekanizması (Boffito, 2012)



Şekil 1.7. Transesterifikasyon tepkimesi (Chilukuri, 2014)



Şekil 1.8. Transesterifikasyon tepkimesinin ara basamakları (Chilukuri, 2014)

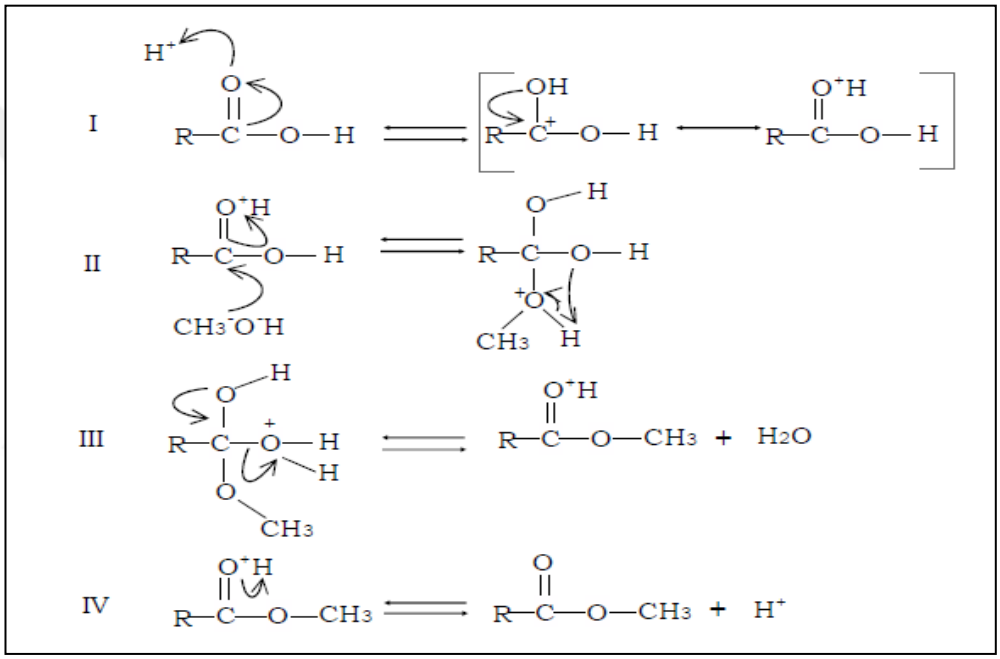
Transesterifikasyon reaksiyonunun ara kademeleri incelenirse, Şekil 1.8.'de görülen ardışık 3 tersinir reaksiyondan oluştuğu gözlenir. Bunlar: trigliseritin digliserite, digliseritin monogliserite ve monogliseritin yağ esteri ve gliserole dönüştüğü reaksiyonlardır.

1.6. Serbest Yağ Asitlerinin Esterifikasyonu

Alkali katalizli transesterifikasyon reaksiyonu için serbest yağ asitleri (SYA) esterifikasyonu, transesterifikasyondan önce hammaddenin asiditesini düşürmek için geçerli bir çözüm olarak uygulanmaktadır. Bu yöntem, yağların SYA konsantrasyonunu düşürmenin yanı sıra, Şekil 1.9'de gösterilen mekanizmaya göre

metil esterlerin nihai veriminin artmasını da sağlamaktadır. Esterifikasyon reaksiyonunda bir alkol (örneğin metanol) ve bir asit (SYA) tepkimeye girerek reaksiyon ürünü olarak bir yağ asidi alkil esteri meydana getirmektedir. Reaksiyon mekanizması ise Şekil 1.10.'da gösterilmiştir.

Şekil 1.9. Serbest yağ asidi esterifikasyon reaksiyonu (Boffito, 2012)



Şekil 1.10. Serbest yağ asidi esterifikasyon reaksiyonu mekanizması (Boffito, 2012)

Birinci adımda karbonil grubunun protonlanmasını (I), tetrahedral bir madde oluşumuyla sonuçlanan metanolün karbonil karbonuna nükleofilik saldırısı (II) takip etmektedir. Oluşan bu tetrahedral ara ürün tautomerleştirme ile yeniden düzenlenir ve bir su molekülü oluşturur (III). Son adımda ise, metil ester oluşur ve katalizör tekrardan elde edilir (IV).

Serbest yağ asidi esterifikasyon reaksiyonu, düşük kaliteli yağlar veya hayvansal yağlar hammadde olarak kullanıldığında transesterifikasyon reaksiyonuna alternatif olarak uygulanabilir (Boffito, 2016).

1.7. Biyodizel Hammaddeleri

Transesterifikasyon işlemi ile biyodizel üretim sürecinde alkol olarak metanol, etanol, butanol ve propanol benzeri birçok farklı alkol kullanılabilmektedir. Bunların içerisinden metanol ve etanol biyodizel üretim sürecinde en sık kullanılan başlıca alkollerdir. Ancak ticari olarak üretilen biyodizelin tamamına yakınında düşük maliyete sahip olması ve polar bir yapıya sahip olup, en kısa zincirli alkol olması gibi kimyasal avantajların yanı sıra fiziksel avantajlara da sahip olması bakımından metanol tercih edilmektedir (Kiakalaieh ve diğ., 2013). Bununla birlikte, metanol oldukça zehirlidir ve maruz kalındığında cilt tarafından bile absorbe edilmektedir. Öte yandan etanol, metanole oranla daha yüksek su tutma kapasitesine sahiptir ve bu nedenle neme karşı yüksek çekim gücü göstermektedir. Etanolün doğrudan maruz kaldığında ortamdaki nemi absorbe etmesi, transesterifikasyon reaksiyonunun reaktanı olarak kullanılmasında bir dezavantaj oluşturmaktadır. Metanol ile karşılaştırıldığında etanolün toksisitesi önemli ölçüde düşük olsa da metanol ve etanol suyla tamamen karışabildiğinden herhangi bir dökülme durumunda çevreye vereceği zararlar da dezavantaj oluşturmaktadır. Etanolün mevcut sanayi üretimi tarımsal ürünlerden olup, biyodizel üretimi için etanol kullanımı, onu tamamen yenilenebilir bir yakıt haline getirirken "Gıdaya karşı Yakıt" ikilemini ortaya çıkarmaktadır. Bu ikilem, tarımsal gıda ürünlerinden elde edilen biyoyakıtların küresel nüfus üzerinde olumsuz sosyal ve ekonomik etkiye sahip olduğunu savunmakta ve toplumda fikir çatışmasına neden olmaktadır (Agarwal ve diğ., 2017).

Biyodizel üretimi için herhangi bir bitkisel veya hayvansal yağ hammadde olarak kullanılabilir. Bitkisel yağ olarak genellikle tercih edilen yağlar, kolza tohumu yağı, kanola yağı, soya yağı, ayçiçeği yağı ve palm yağıdır. Hayvansal yağ olarak genellikle sığır ve koyun iç yağı ile kanatlı kümes hayvanları yağı tercih edilmektedir. Daha nadir kullanılan diğer biyodizel hammaddelerine ise badem, arpa, hindistan cevizi, balık, yerfıstığı, mikro algler, yulaf, haşhaş tohumu, pirinç, kauçuk tohumu, susam, tütün tohumu ve buğday yağları örnek olarak verilebilir. Biyodizel hammaddesi olarak kullanılan yağlar, ulaşılabilirlik faktörü önem kazandığından ülkelere göre çeşitlilik göstermektedir. Örneğin, ABD'de yaygın olarak soya yağı kullanılırken, birçok Avrupa ülkesinde kolza yağı biyodizel üretimi için kullanılmaktadır. Malezya ve Endonezya'da ağırlıklı olarak hindistan cevizi yağı ve

palm yağı kullanılırken, Asya'da ayrıca jatropha yağı kullanılmaktadır (Ramalingam ve diğ., 2018). Bitkisel ve hayvansal yağlar, 1 mol gliserol ve 3 mol yağ asidinden oluşan ve genellikle trigliseritler olarak bilinen, suda çözünmeyen, hidrofobik maddelerdir.

Tablo 1.3. Bazı yağ çeşitlerinin yağ asidi bileşimleri (Karmakar ve diğ., 2010)

Yağ	**Yağ içeriği (%)**	**Yağ asidi profili**										
		6:0	8:0	10:0	12:0	14:0	16:0	18:0	18:1	18:2	18:3	20:0
Soya	15-20					<0,5	7-11	2-6	19-34	43-56	5-11	<1
Ayçiçeği	25-30					<1,0	3-6	1-3	14-35	44-75	<1,5	0,6-4
Kolza	38-46						4,9	1,6	33	20,4	7,4	
Palm çekirdeği	44-65		3-5	3-7	40-52	14-18	7-9	1-3	11-19	0,5-2		
Palm	30-60					0,5-2,0	32-45	2-7	38-52	5-11		
Yer fıstığı	45-55						6-9	3-6	52-60	13-27		2-4
Zeytin	45-70					0,1-1,2	7-16	1-3	65-80	4-10		0,1-1,3
Mısır	48		4	7		0,2-1,0	8-12	2-5	19-49	34-62	<2	
Hindistan cevizi	63-65	0-0,8	5-9	6-10	44-52	13-19	8-11	1-3	5-8	0-1		0-0,5
Pamuk çekirdeği	18-25					0,4	20	2	35	42	0,1-2,1	<=0,5
Hintyağı	45-50						2,0	1	7	5		
Jatrofa	30-40					0,5-1,4	12-17	5-9,5	37-63	19-41		0,3
Nim	40-50					0,2-2,6	13,6-16,2	14,4-24	49	2,3-15,8		0,8-3,4
Pirinç kepeği	15-23					0,4-1,0	12-18	1-3	62	29-42	0,5-1	<2,5
Susam							7,9	4-5	40-50	35-45		0,4-1
Tütün	30-43						9,6	6,3	21,7	55,6		

Tablo 1.3. (Devam) Bazı yağ çeşitlerinin yağ asidi bileşimleri (Karmakar ve diğ., 2010)

Tung	16-18						4,0	1	8	4	3	
Passiflora	15,5-28,3						8,8-11,0	2,2-3,1	13,6-16,9	67,8-74,3	0,3-0,4	
Kahve							34	7,0	9	44		
Jojoba	45-50								0,55-0,77			28-31
İç yağı						3-6	24-32	20-25	37-43	2-3		
Gres yağı						1,3	17,4	12,4	54,7	8	0,7	0,3
Keten tohumu	40-44						4-7	2-5	12-34	17-24	35-60	0,3-1

Tablo 1.4. Yağ asitlerinin kimyasal yapısı (İlgen, 2009)

Yağ asidi	**Sistematik isim**	**Yapısı***	**Formülü**
Kaproik	Hekzanoik	6:0	$C_6H_{12}O_2$
Kaprilik	Oktanoik	8:0	$C_8H_{12}O_2$
Kaprik	Dekanoik	10:0	$C_{10}H_{20}O_2$
Laurik	Dodekanoik	12:0	$C_{12}H_{24}O_2$
Miristik	Tetradekanoik	14:0	$C_{14}H_{28}O_2$
Palmitik	Hekzadekanoik	16:0	$C_{16}H_{32}O_2$
Stearik	Oktadekanoik	18:0	$C_{18}H_{36}O_2$
Oleik	cis-9-Oktadekanoik	18:1	$C_{18}H_{34}O_2$
Linoleik	cis-9, cis-12- Oktadekatrienoik	18:2	$C_{18}H_{32}O_2$
Linolenik	cis-9, cis-12, cis-15- Oktadekatrienoik	18:3	$C_{18}H_{30}O_2$

Tablo 1.4. (Devam) Yağ asitlerinin kimyasal yapısı (İlgen, 2009)

Araşidik	Eikosanoik	20:0	$C_{20}H_{40}O_2$

*xx:y : **xx** yağ asidinde ki karbon sayısı, **y** çift bağ sayısı

Biyodizel farklı seviyelerde doymamış yağ asidi içerir. Biyodizelin yakıt özellikleri hammaddede bulunan her bir yağ asidi miktarına bağlı olarak değişmektedir. Katı, sıvı yağlar ve bunlardan türetilen esterlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri, hammaddede bulunan her bir yağ asidinin miktarı ile değişmektedir (Karmakar ve diğ., 2010). Farklı hammaddelerin yağ asidi profilleri Tablo 1.3'te, yağ asitlerinin kimyasal yapısı ise Tablo 1.4'te görülmektedir.

Her yağın farklı bileşime sahip olması, farklı kimyasal yapıya sahip yağ asitlerinden dolayı elde edilecek olan biyodizelin yakıt özelliklerinde farklılıklar meydana getirmektedir. Örneğin, yağın zincir uzunluğunun azalması veya karbon zincirinde ki dallanmanın artması, yakıtın bulutlanma noktası veya akma noktası gibi birçok yakıt özelliğini iyileştirmektedir. Yağların erime noktaları da doymuşluk miktarına göre değişkenlik göstermekte ve doymuşluk arttıkça, zincir uzunluğu da artacağından erime noktası artmakta ve buna bağlı olarak ta setan sayısı artmaktadır. Bitkisel yağların dizel yakıta göre en büyük farkı viskoziteleridir. Örneğin bitkisel yağların viskozitesi genel olarak 30 mm^2/s ile 40 mm^2/s arasında değişirken, dizel yakıtının viskozitesi bu değerlerin 17-20 kat daha küçüğüdür. Bitkisel yağların, dizel yakıta göre bir diğer farkları ise yoğunluktur. Yoğunlukları dizel yakıta göre oldukça yüksektir. Isıl değer özellikleri ise dizel yakıtına oranla %10 daha düşüktür. Bunu yanı sıra, setan sayısı yakıtın tutuşma kalitesini belirlerken, bitkisel yağların ve dizelin setan sayılarının oldukça yakın olduğu belirlenmiştir (Kafadar, 2010). Tablo 1.5'te bitkisel yağların fiziksel, kimyasal ve yakıt özelliklerinin dizel yakıt ile karşılaştırılması görülmektedir.

Tablo 1.5. Bitkisel yağların fiziksel, kimyasal ve yakıt özellikleri (Jain ve Sharma, 2010; Karmakar ve diğ., 2010)

Bitkisel Yağ	KV (mm^2/s)	SS	ID (MJ/Kg)	BN (°C)	AN (°C)	PN (°C)	Yoğunluk (kg/l)	İS
Mısır	34,9	37,6	39,5	-1,1	-40,0	277	0,9095	103-128
Pamuk çekirdeği	33,5	41,8	39,5	1,7	-15,0	234	0,9148	103-115
Keten tohumu	27,2	34,6	39,3	1,7	-15,0	241	0,9236	-
Yerfıstığı	39,6	41,8	39,8	12,8	-6,7	271	0,9026	84-100
Kolza	37,0	37,6	39,7	-3,9	-31,7	246	0,9115	-
Susam	35,5	40,2	39,3	-3,9	-9,4	260	0,9133	103-116
Soya	32,6	37,9	39,6	-3,9	-12,2	254	0,9138	128-143
Ayçiçeği	33,9	37,1	39,6	7,2	-15,0	274	0,9161	125-140
Palm	39,6	42,0	-	31,0	-	267	0,9180	48-58
Kanola	37,0	37,6	39,7	-3,9	-31,7	246	0,9115	-
Dizel	3,06	50	43,8	-	-16,0	76	0,855	-

KV: kinematik viskozite (38°C); SS: setan sayısı; ID: ısıl değer; BN: bulutlanma noktası; AN: akma noktası; PN: parlama noktası; IS: iyot sayısı

Biyodizel üretimi konusunda yaşanan en büyük sorun kullanılan hammaddelerin yüksek maliyeti olup, bu durum, biyodizel üretiminin yaygınlaşmasına engel teşkil etmektedir. Bu nedenle son yıllarda, hammadde olarak atık yağların kullanımı büyük önem kazanmıştır.

1.8. Biyodizel Hammaddesi Olarak Ayçiçeği Yağı

Ayçiçeği, dünyadaki en önemli 4 yağlı tohumdan biridir ve yenilebilir yağının besin kalitesi ekimi yapılan en iyi bitkisel yağlar arasındadır. Ayçiçeği (Helianthus annus), Asteraceae familyasından geniş çiçek başlı yıllık bir bitkidir. Çiçeğinin sapı 3m uzunluğa kadar ulaşabilirken, çiçeğinin başı 30cm çapına kadar ulaşabilmektedir. “Ayçiçeği” terimi birçoğu uzun ömürlü bitkiler olan Helianthus cinsinin tüm

bitkilerini ifade etmek için de kullanılmaktadır. Ayçiçeği, sınırlı miktarda suya ulaşılabilen herhangi bir bölgede kolaylıkla yetişebilmektedir. Ayçiçeği, Arjantin'den Kanada'ya veya Orta Afrika'dan Rusya'ya kadar birçok yarı kurak bölgede yetiştirilebilmektedir. Hem düşük hem de yüksek sıcaklıklara toleranslıdır, hatta düşük sıcaklıklara daha toleranslıdır. Aynı zamanda ayçiçeği, kumdan kile birçok çeşitli toprak türünde de yetiştirilebilmektedir. Ayçiçeği ekinlerinin toprak makro besinlerinin üzerindeki talepleri mısır, buğday veya patates kadar büyük değildir. Sadece Yunanistan veya Türkiye'de değil 23 Avrupa ülkesinde de yetişebilmektedir. Ayçiçeği, başlıca insan tüketimi için olmak üzere, yakıt üretimi için de yetiştirilen önde gelen yağlı tohum ürünlerinden biridir. Ayrıca, özellikle Güney Avrupa ülkelerinde biyodizel üretimi için önemli bir ürün olarak da düşünülebilir (Zabaniotou ve diğ., 2008). Dünya üzerinde toplam 22 milyon hektarın üzerindeki alanda ayçiçeği yetiştirilmektedir. Yağları, yenilebilir en kaliteli bitkisel yağlar arasında yer almaktadır ve başlıca yağ asitleri insan diyetinin önemli bir parçasıdır. Standart olarak ayçiçeği yağı, Tablo 1.3.'te de görüldüğü üzere, ağırlıklı olarak 2 doymamış yağ asidi, linoleik asit (C18:2) ve oleik asit (C18:1) içerir ki bu yağ asitleri, yağ asidi (14-18 karbon) içeriklerinin %90'ını oluşturmaktadır. Kalan serbest yağ asitlerinin %8- %10'unu palmitik (C16:0) ve stearik (C18:0) asitler oluştururken, geri kalanları ise eser miktarda ki serbest yağ asitleri (miristik (C14:0), palmitoleik (C16:1), araşidik (20:0), behenik (C22:0) vb. oluşturmaktadır (Skoric ve diğ., 2008).

Dünya bitkisel ham yağ üretiminde son yıllarda birinci sırayı palm yağı almakta ve bunu sırasıyla soya, kolza ve ayçiçeği yağı takip etmektedir. Dünya'da ayçiçeği tohumu ekim alanları incelendiğinde ise ekim alanları ve üretim miktarlarının yılda yıla arttığı gözlenmiştir. Dünyada ayçiçeği tarımının %75'ini Ukrayna, Rusya, AB28 ve Arjantin oluşturmaktadır. Ülkemizde ise ekimi yapılan yağlı tohumlu bitkiler arasında ekim alanı ve üretim miktarı açısından birinci sırayı ayçiçeği yağı almaktadır. Son 8 yılın ortalamasına bakıldığında, Türkiye, 1,2 bin tonluk ayçiçeği üretimi, son 10 yıllık ortalaması 36 milyon ton olan dünya ayçiçeği üretiminin neredeyse %3'ten fazlasına tekabül etmektedir. Ülkemizde ayçiçeği yağı üretiminin büyük bir çoğunluğu (%47,2) Trakya-Marmara bölgesinde yapılmakta, bunu sırasıyla %29,2 ile Orta Anadolu Bölgesi, %12 ile Karadeniz, %8,7 ile Akdeniz %2,8

ile Doğu ve Güneydoğu Anadolu Bölgeleri takip etmektedir. Ülkemizin ayçiçeği yağı üretim durumu Tablo 1.6.'da verilmiştir. Tabloda ki verilerden yola çıkarak son 10 yılın ortalamasının 650 bin ton civarında olduğu görülmektedir. Tohum üretimindeki artışla birlikte yağ üretimimiz de artış göstermiştir. Türkiye'de ki bitkisel yağ tüketiminin büyük bir çoğunluğunu ayçiçeği yağı oluşturmaktadır. Ülkede tüketilen 900 bin ton civarındaki ayçiçeği yağının sadece 500-550 bin tonu yerli üretimden karşılanmakta, arta kalan kısım ithalat yoluyla dengelenmeye çalışılmaktadır.

Bitkisel yağların gıda sektörü dışında biyodizel üretimi gibi enerji sektörünün de hammaddesi haline gelmesi ayçiçeği yağı ihtiyacını arttırmaktadır. Tüm bunlar hesaba katıldığında ülkemizin kendine yetebilen ve ihracat potansiyelini kullanabilen bir hale gelebilmesi için ayçiçeği yağı üretiminin en az 3,4 milyon ton olması gerekmektedir. Bununla birlikte son yıllarda özellikle ABD, Fransa ve İspanya'da hem kızartma işlemi için daha uygun ve sağlıklı hem de biyodizel üretimi için daha uygun olan oleik tipi ayçiçeği üretimine ağırlık verilmiştir. Ancak ülkemizde halen linoleik tipteki ayçiçeği yağı üretimi yapılmaya devam etmektedir. Ülkemizin de oleik tipli ayçiçeği yağı üretebilmesi için Trakyabirlik gibi kurumlardan destek ve teşvikler verilmektedir (URL-9).

Tablo 1.6. Türkiye Ayçiçeği yağı üretimi (URL-9)

Yıllar	**Üretim (Ton)**	**Yıllar**	**Üretim (Ton)**
2003/04	312.000	2010/11	680.000
2003/05	320.000	2011/12	707.000
2004/06	465.000	2012/13	691.000
2006/07	495.000	2013/14	792.000
2007/08	460.000	2014/15	650.000
2008/09	490.000	2015/16	690.000
2009/10	596.000	2016/17	751.000

1.9. Biyodizel Hammaddesi Olarak Atık Bitkisel Yağlar

Atık yağlar esas olarak, pişirme işlemi sonucunda elde edilen pişirme yağlarını ve makinelerin kullanımı sonucu oluşan atık yağlama yağlarını içeren kirlenmiş ve bozunmuş sıvı ürünleri ifade etmektedir. Atık yağlama yağı, motor yağı, şanzıman yağı, hidrolik ve kesme yağlarından elde edilirken, atık yemeklik (bitkisel) yağlar ise hindistan cevizi, ayçiçeği, soya fasulyesi, palmiye ağacı, pamuk tohumu, kolza tohumu ve zeytin gibi biyolojik kaynaklardan elde edilen pişirime yağlarından elde edilmektedir. Atık yağlar, insan sağlığına (kanserojen, mutojenik ve genetik etkiler vb.) ve çevreye (su ve toprak kirliliği, ekosistem ve iklim değişiklikleri vb.) olumsuz etkiler yaratabilen bozunmuş katkı maddeleri ve istenmeyen maddeleri bulunduran tehlike maddelerdir. Yemeklik yağların yapısı, kızartma işlemi sonucu serbest radikal mekanizmalarla oksidasyon reaksiyonu yoluyla değişmektedir. Sonuç olarak hidroksi peroksit, birincil oksidasyon ürünü olarak ortaya çıkmakta ve devamında 4-hidroksi-2-alkenale oksitelenerek çok reaktif ve zehirli ürünlere dönüşmektedirler ve bu durum atık pişirme yağını tehlikeli bir hale getirmektedir. Besinler yoluyla kanserojen maddelerin insan vücuduna geçişini önlemek için hayvansal hammaddeler gibi atık yemeklik yağların da tekrar gıda amaçlı kullanımı Avrupa Birliği'nde (AB) yasaklanmıştır. Son verilere göre 2010 yılında 42 milyon ton olan yağlama yağının küresel tüketimi, 2015 yılında 45 milyon tona ulaşmıştır. Makine verimlilik hatalarından dolayı yağlama yağlarının yaklaşık %50'si atık yağlama yağı haline gelmekte ve bunun sonucunda 20 milyon ton atık yağ oluşmaktadır. Ortaya çıkan atık yağın %30'unu Asya, %22'sini ise Kuzey Amerika oluşturmaktadır. Buna ek olarak AB, 2006 yılında 6 milyon ton yağlama yağı tüketmiş ve bunun 3 milyon tonunu atık yağlama yağı olarak bertaraf etmiştir. Diğer bir taraftan atık yemeklik yağlar da bertaraf sorunu yaratan atık yağlardandır. Çünkü insan nüfusundaki sürekli artış ve sürekli gıda talebi, kaçınılmaz olarak atık yemeklik yağ sorununu doğurmaktadır. ABD Nüfus Sayım İdaresi'nin Uluslar arası Veri Tabanı'nın iç tahminlerine göre, 2012 yılında 145 milyon ton olan ve büyük bir kısmını palm yağının oluşturduğu yemeklik yağ tüketiminin, 2050 yılında 660 milyon ton olması beklenmektedir (Lam ve diğ., 2016). Stevens, 2003 (URL-9), çalışmasında, Birleşik Krallıktaki yemek ve sanayi kaynaklarının sırasıyla yılda 50.000 ve 100.000 ton atık bitkisel yağ sentezlediğini raporlamıştır. Ayrıca AB'de her yıl patates kızartması ve

atıştırmalık gıda sanayilerinden yaklaşık 1 milyon ton atık yemeklik yağ ortaya çıkmaktadır (Hanisah ve diğ., 2013). Böylece artan miktardaki atık yağ üretimi, modern toplum için önemli bir sorun haline gelmektedir.

Ancak atık yağın bertarafından kaynaklanan sorunların üstesinden gelmek ve atıkların enerji dönüşümüne uygulanabilirliğini ve sürdürülebilirliğini formüle etmek için bazı teknikler uygulanmaya başlanmıştır. Atıklardan enerjiye, atık maddelerden (örneğin plastik, atık yağlar ve çöp vb.) enerji veya değerli malzeme üretmek için atık işleme teknolojilerini kullanan bir enerji geri kazanım uygulamasıdır. Bu uygulamalardan biri üretimi konusundaki en büyük kaygının ekonomik fizibilite olduğu biyodizel üretimidir. Biyodizel üretim maliyetini düşürmenin yollarından biri, saf bitkisel yağ kullanımı yerine kolaylıkla temin edilebilen ve ucuz olan atık yemeklik yağlar gibi düşük kalitedeki besleme stoklarının kullanılmasıdır. Bu şekilde, atık yağların bertaraf edilme sorunu, bu yağların dizel yakıt olarak doğru kullanımı ve yönetimi ile çözülebilir. Petrol yakıtının yerine kullanılacak olan atık yağlardan biyodizel üretimi, atık yağların nehirlere veya depolama alanlarına yasadışı olarak dökülmesinden kaynaklanan çevre kirliliği sorunlarının büyük ölçüde çözümlenmesinin yollarından biridir. Bu nedenle atık yağlardan üretilen biyodizel Avrupa ve ABD pazarlarında ki dizel motorlar için petrol bazlı dizele alternatif yakıt olarak ticari bir patent elde edebilmektedir (Bhuiya ve diğ., 2016). Avrupa birliği tarafından oluşturulan 2009/28/EC yönergesinde yüksek oranda olan atık bitkisel ve hayvansal yağların biyodizel üretimi için kullanılması durumunun sera gazı emisyonlarının %88'inin önüne geçtiğini ve bu değerin genel bitkisel yağlardan elde edilen biyodizelin %36 ile %62 arasında değişen sera gazı emisyonlarının önleme değerleri ile karşılaştırılınca oldukça önemli bir oran olduğu rapor edilmiştir (Cesar ve diğ., 2017).

Atık yemeklik yağların kimyasal ve fiziksel özellikleri kızartma işlemi sırasında özelliklerde meydana gelen değişikliklerden dolayı taze yağlardan elde edilen biyodizelden biraz farklıdır. Tablo 1.7. atık yağların, atık yağlardan üretilen biyodizelin ve ticari dizel yakıtın özelliklerinin bir karşılaştırmasını göstermektedir. Tablodan da görüldüğü üzere biyodizel ve dizel yakıtların özellikleri arasında birçok benzerlik olduğu ve bu nedenle biyodizelin dizele gerçekçi bir alternatif olarak değerlendirildiği görülmektedir.

Atık bitkisel yağ kullanımında oluşabilecek sorunlardan biri, lojistik ve toplama alt yapısıdır. Bu problem, özellikle kentsel alanlarda toplama maliyetini ve sonuç olarak atık bitkisel yağın maliyetini arttırabilmektedir. Üreticilerin atık yağları satması durumunda atık yağın maliyeti petrol fiyatlarından daha yüksek bir duruma gelebilmektedir. Bu durumun üstesinden gelebilmek için, halka bağışları karşılığında çevresel sertifikalar veya vergi indirimleri gibi teşvikler uygulanmalıdır (Cesar ve diğ., 2017).

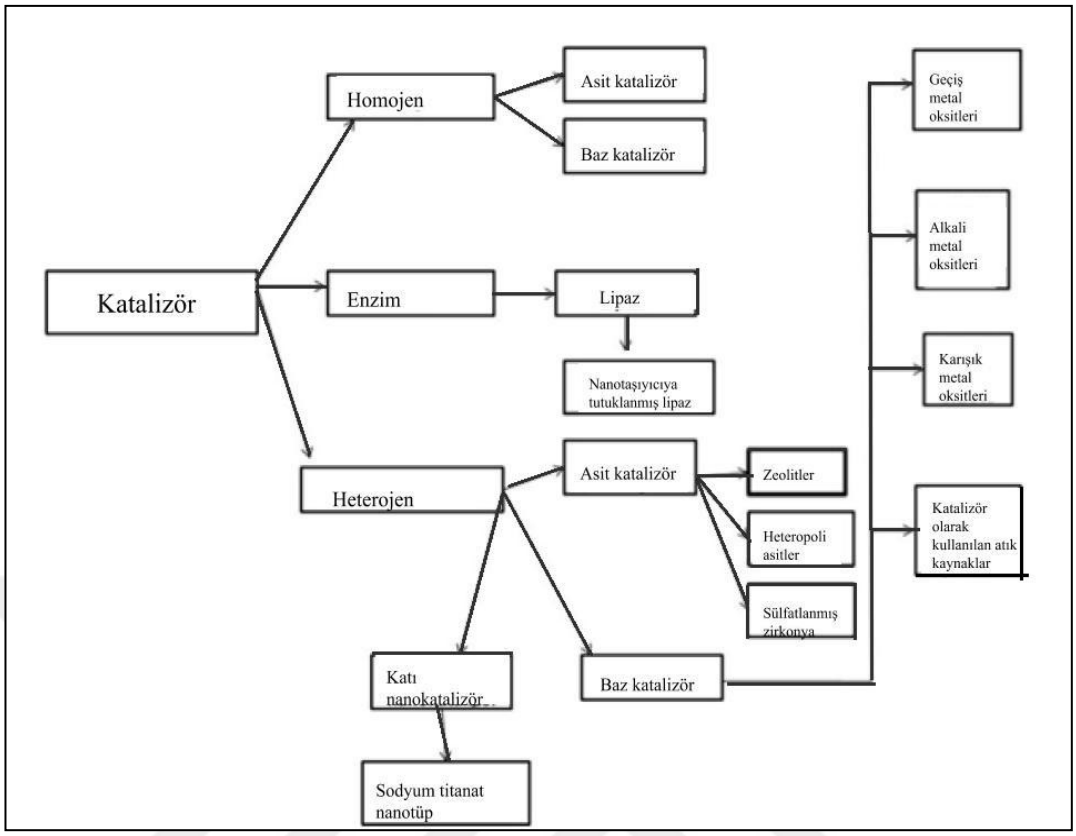
Diğer bir sorun ise, böyle bir işlemin biyodizel üretiminde istenmeyen SYA ve suyun varlığından dolayı daha karmaşık bir süreç gerektirmesidir. Atık yağların transesterifikasyonu için alkali katalizörlerin kullanımı tercih edilmez, çünkü alkali katalizörler SYA'lar ile reaksiyona girerek, ürünün ayrışmasında büyük problemler yaratan ve verimi önemli ölçüde düşüren sabun oluşumuna neden olmaktadırlar. Homojen asit katalizörlerin kullanımında ise SYA'lara karşı duyarlılık olmamasına karşın yüksek sıcaklıklarda işletimi ve geri dönüşümü zor olduğu için ciddi çevresel ve korozyon problemlerine neden olmaktadır. Lipazlar bu durumlar için genellikle etkili katalizörlerdir ve çevresel kirlilik yaratmazlar ancak pahalıdırlar ve kısa zincirli alkoller (metanol ve etanol gibi) ve SYA varlığında denature olarak kullanımlarıyla ilgili sorun oluşturmaktadırlar. Aynı zamanda reaksiyon ürünü olan gliserol de enzim üzerinde negatif etkilere sebep olarak kullanımını zorlaştırmaktadır (Lou ve diğ., 2008). İlerleyen bölümlerde daha ayrıntılı bahsedilecek olan katı asit katalizörler ise ayırma işlemini bertaraf ederek korozyon, toksisite ve çevresel problemleri ortadan kaldırarak biyodizel üretim süreci açısından büyük avantajlar sunmaktadır (Lotero ve diğ., 2005). Son yıllarda araştırmacıların en çok dikkatini çeken metot, SYA'ların ön-esterifikasyon işlemine tabi tutulmasıdır (Lotero ve diğ., 2005; Pirola ve diğ., 2010; Bianchi ve diğ., 2010; Boffito ve diğ., 2013). Bunlara örnek olarak, farklı çeşit yağlarla gerçekleştirilen SYA esterifikasyonu için kullanılan inorganik katalizörler (Boffito ve diğ., 2013) ve iyon değiştirici asit reçine katalizörler (Pirola ve diğ., 2010; Bianchi ve diğ., 2010) verilebilir.

Tablo 1.7. Atık yağ, atık yağdan üretilen biyodizel ve ticari dizel yakıtın özelliklerinin karşılaştırılması (Demirbas, 2009; URL-6)

Yakıt özellikleri	**Atık yemeklik yağ**	**Atık yemeklik yağdan elde edilen biyodizel**	**Ticari dizel yakıt**
Kinematik viskozite (mm^2/s, 313K)	36,4	5,3	2,0-4,5
Yoğunluk (kg/L, 288K)	0,924	0,897	0,82-0,845
Parlama noktası (K)	485	469	en az 328
Akma noktası (K)	284	262	254-260
Setan sayısı	49	54	en az 51
Kül içeriği (%)	0,006	0,004	en fazla 0,1
Sülfür içeriği (%)	0,09	0,06	0,35-0,55
Karbon kalıntısı (%)	0,46	0,33	0,3
Su içeriği (%)	0,42	0,04	0,02-0,05
Üst ısıl değer (MJ/kg)	41,40	42,65	45,62-46,48
Serbest yağ asidi (mg KOH/g yağ)	1,32	0,10	-
Sabunlaşma değeri	188,2	-	-
İyot değeri	141,5	-	-

1.10. Biyodizel Üretiminde Kullanılan Katalizörler

Trigliseritlerin transesterifikasyonu yolu ile biyodizel üretimi birçok farklı çeşit katalizörler ile çalışılmıştır. Reaksiyonda katalizörün varlığı reaksiyonun hızını arttırmanın yanı sıra elde edilen ürünün verimini de arttırmaktadır. Transesterifikasyon reaksiyonu için kullanılan katalizörler, genel olarak homojen, heterojen ve enzim katalizörler olmak üzere 3 gruba ayrılmaktadır. Biyodizel üretiminde kullanılan çeşitli katalitik yöntemler Şekil 1.11'de gösterilmektedir.



Şekil 1.11. Biyodizel üretiminde kullanılan katalitik yöntemler (Baskar ve Aiswarya, 2016)

Tablo 1.8. Farklı tipte katalizörlerin avantaj ve dezavantajları (Lam ve diğ., 2010; Kiakalaieh ve diğ., 2013)

Katalizör tipi	Avantajlar	Dezavantajlar
Homojen alkali katalizörler	• Çok hızlı reaksiyon süresi- asit katalizli transesterifikasyondan 4000 kat daha hızlı • Reaksiyon hafif koşullarda ve daha az enerji tüketerek gerçekleşebilir • NaOH ve KOH gibi katalizörler, nispeten ucuz ve yaygın olarak temin edilir	• Yağdaki SYA içeriğine duyarlı • Yağdaki SYA içeriği %2 ‘den fazla ise sabun oluşumu gerçekleşir • Çok fazla sabun oluşumu, biyodizel verimini düşürecek, özellikle büyük miktarlarda atık su açığa çıkararak sorunlara neden olur

Tablo 1.8. (Devam) Farklı tipte katalizörlerin avantaj ve dezavantajları (Lam ve diğ., 2010; Kiakalaieh ve diğ., 2013)

Heterojen alkali katalizörler	• Asit katalizli transesterifikasyondan nispeten daha hızlı reaksiyon hızı • Reaksiyon hafif koşullarda ve daha az enerji tüketerek gerçekleşebilir • Katalizör, üründen kolay ayrılır • Yüksek olasılıkla katalizörün tekrar kullanılabilir ve yeniden üretilebilir olması	• Ortam havasına maruz kaldığında katalizörün zehirlenmesi • Bazik özelliklerinden dolayı yağdaki SYA içeriğine duyarlı • Yağdaki SYA içeriği %2 ‘den fazla ise sabun oluşumu gerçekleşir • Çok fazla sabun oluşumu biyodizel verimini düşürür ve ürünün saflaştırılması sırasında problem yaratır • Katalizör aktif bölgelerinin çözünmesi, ürünün kirlenmesine neden olabilir
Homojen asit katalizör	• Yağdaki su ve SYA içeriğine duyarsız • Düşük kalite yağ kullanılıyorsa tercih edilen bir metot • Esterifikasyon ve transesterifikasyon eş zamanlı gerçekleşebilir • Reaksiyon hafif koşullarda ve daha az enerji tüketerek gerçekleşebilir	• Çok yavaş reaksiyon hızı • H_2SO_4 gibi aşındırıcı katalizörler, reaktörde ve boru hatlarında aşınmaya neden olabilir • Katalizörün üründen ayrıştırılması zor
Heterojen asit katalizörler	• Yağdaki su ve SYA içeriğine duyarsız • Düşük kalite yağ kullanılıyorsa tercih edilen bir metot • Esterifikasyon ve transesterifikasyon eş zamanlı gerçekleşebilir • Katalizör, üründen kolay ayrılır	• Karmaşık katalizör sentezi yöntemleri daha yüksek maliyete neden olur • Genel olarak yüksek reaksiyon sıcaklığı, yüksek alkol/yağ molar oranı ve uzun reaksiyon süresine ihtiyaç duyar • Enerji tüketimi fazla • Katalizör aktif bölgelerinin çözünmesi, ürünün kirlenmesine neden olabilir

Tablo 1.8. (Devam) Farklı tipte katalizörlerin avantaj ve dezavantajları (Lam ve diğ., 2010; Kiakalaieh ve diğ., 2013)

Enzim katalizörler	• Yüksek olasılıkla katalizörün tekrar kullanılabilir ve yeniden üretilebilir olması • Yağdaki su ve SYA içeriğine duyarsız • Düşük kalite yağ kullanılıyorsa tercih edilen bir metot • Transesterifikasyon, düşük reaksiyon sıcaklığında, hatta homojen baz katalizörlerden daha düşük bir sıcaklıkta gerçekleştirilir • Sadece basit bir saflaştırma adımı gerekli	• Çok yavaş reaksiyon hızı, hatta asit katalizli transesterifikasyondan daha yavaş • Yüksek maliyet • Enzimi deaktive edebildiğinden alkole (sıklıkla kullanılan metanole) karşı duyarlı
Süperkritik metot	• Serbest yağ asitleri ve gliseritler eş oranlarda reaksiyona girer • Difüzyon problemleri homojen faz ile ortadan kalkar • Hammadde ki suyun büyük bir bölümü tolere edilir • Katalizör maliyeti yok • Katalizör ayırma süreci yok • Yüksek oranda ki metanol/yağ oranı, kısa reaksiyon sürelerinde daha yüksek dönüşüm sağlayabilir	• Yüksek basınç (25-40 MPa) gereklidir • Yüksek reaksiyon sıcaklığı (350-400°C), ısıtma ve soğutma işlemleri için ilave maliyete sebep olur • Yüksek metanol/yağ molar oranından gelen, reaksiyona girmemiş metanolün buharlaştırma işlemi pahalıdır

Tablo 1.8.'de biyodizel üretiminde kullanılan katalizörlerin avantaj ve dezavantajları kısaca özetlenmiştir. İlerleyen bölümlerde daha ayrıntılı bahsedilecek olan katalizörlerin özellikle biyodizel üretimi teknolojisinde sahip oldukları avantajların geliştirilmesine ve dezavantajların giderilmesine yönelik küresel çaptaki çalışmalar uzun yıllardır devam etmektedir.

1.10.1. Enzimatik katalizörler

Biyodizel üretiminde biyokatalizörlerin kullanımına olan ilgi, diğer katalizörlere göre eşit derecede iyi performans göstermesi sebebiyle son yıllarda iyice artmıştır (Boey ve diğ., 2011). Ancak enzim teknolojisinin biyodizel üretiminde yaygın olarak

kullanılmasına rağmen halen ticarileştirmeye yönelik çalışmalar araştırma aşamasındadır. Kimyasal katalizör kullanımında biyodizel üretim maliyetini arttıran ve bu katalizör tipinin çevre dostu olmasını engelleyen nedenler, üretim esnasında büyük miktarda atık su açığa çıkarması ve gliserol fazının geri kazanımının zor olmasıdır. Enzimatik katalizör kullanılması, üretim esnasında yan ürün oluşmaması, ürünlerin geri kazanımının kolay olması, hafif reaksiyon koşullarının yeterli olması, yüksek oranda SYA içeren yağlara karşı duyarsız olması ve katalizörün yeniden kullanılabilir olması gibi avantajlar sağlamaktadır (Kulkarni ve Dalai, 2006). Bu avantajlar, enzim katalizörü ile biyodizel üretiminin, çevre dostu bir süreç ve kimyasal sürece bir alternatif olma potansiyeline sahip olduğunu kanıtlamaktadır. Bu potansiyelin ortaya çıkmasına ve endüstriyel ölçekte kullanılmasına engel olan bazı dezavantajlarda bulunmaktadır. Bunlardan en önemlileri, yüksek enzim maliyeti, yavaş reaksiyon hızı ve enzim deaktivasyonudur (Lam ve diğ., 2010).

Enzimatik transesterifikasyon uygulamalarında, lipaz, araştırmacılar için ilk seçenek durumundadır. Transesterifikasyon için kullanılan lipaz, hücre içi veya hücre dışında meydana gelen reaksiyonların hızını ve aktivitesini etkileyebilen türlerden oluşabilmektedir (Baskar ve Aiswarya, 2016).

Shieh ve diğ. (2003), çalışmalarında metanol ve soya yağının transesterifikasyonunda katalizör olarak Rhizomucor miehei'den (Lipozim IM-77) immobilize edilmiş ticari lipaz kullanmışlardır. Bu katalizör ile gerçekleştirilen reaksiyonda 36,5°C reaksiyon sıcaklığında, 6,3 saat reaksiyon süresinde ve 3,4/1 (metanol/soya yağı) substrat molar oranında %92,2 metil ester verimi elde edilmiştir (Shieh ve diğ., 2003).

Dizge ve Keskinler (2008), çalışmalarında kanola yağı ve metanol ile biyodizel üretmek için katalizör olarak immobilize edilmiş Thermomyces lanuginosus lipaz kullanmışlardır. Sonuç olarak %90'lık kayda değer bir metil ester verimini 20 g rafine edilmiş kanola yağı varlığında, 430µg lipaz ve 0,1g su kullanarak, 6/1 metanol/yağ molar oranında ve 40°C'de elde etmişlerdir (Dizge ve Keskinler 2008).
Başka bir çalışmada, babassu yağı ve susuz etanol ile gerçekleştirilen biyodizel üretim reaksiyonunda bir dizi lipaz kullanılmış (Pseudomonas fluorescens, Burkholderia cepacia ve Penicillum camembertii) ve 39°C reaksiyon sıcaklığı, 48

saat reaksiyon süresi ve 7/1 etanol/yağ molar oranında en yüksek transesterifikasyon verimi olarak %98 elde edilmiştir (Freitas ve diğ., 2009).

Xie ve Ma (2010) ise, soya yağının transesterifikasyonunda katalizör olarak aktive edici bir ajan [1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)] kullanarak manyetik Fe_3O_4 nano partiküllerine kovalent olarak immobilize edilen bir lipaz (Thermomyces lanuginose) kullanmışlardır. Sonuç olarak %40 immobilize lipaz kullanıldığında üç-aşamalı transesterifikasyonda %90'ın üzerinde dönüşüm elde edilmiştir. Ayrıca kullanılan enzim katalizörü, katalitik aktivitede önemli bir kayıp olmadan üç kereden daha fazla kullanılabilmiştir (Xie ve Ma 2010).

1.10.2. Süperkritik metot

Süperkritik bir akışkan, belirli bir sıvı veya gaz fazının olmadığı kritik sıcaklığının (T_c) üzerinde ısıtılan ve kritik basıncının (P_c) üzerinde sıkıştırılan bir maddedir. Süperkritik akışkan varlığında basınç-sıcaklık faz diyagramında katı, sıvı ve gaz fazlarından daha farklı bir bölge meydana gelmektedir. Bu yöntem, son zamanlarda bitkisel ve hayvansal yağların transesterifikasyonunda kullanılmaktadır (Alajmi ve diğ., 2018). Biyodizelin katalizlenmiş üretim şekli endüstriyel olarak kullanılan en yaygın yol olsa da, bu yöntemin başlıca dezavantajları, serbest yağ asitleri ve trigliseritlerin farklı reaksiyon aşamalarında işlenmesi gerekliliğini, karışımda yer alan suyun olumsuz etkilerini, katalizör tüketimini, katalizörün ürün karışımından uzaklaştırılması gerekliliğini, ortaya çıkan atıkları, düşük gliserin saflığını ve atık su oluşumunu içermektedir. Katalizörün kullanılmadığı herhangi bir yöntem, bu dezavantajların çoğunun ortadan kalkmasını sağlayabilmektedir (Aransiola ve diğ., 2014). Örneğin, süperkritik işlem süreci katalizör içermediği için ürün son saflaştırma adımına ihtiyaç kalmamaktadır. Aynı zamanda suyun varlığı süperkritik koşulları etkilemediğinden, bu yöntem, yüksek su içeriğine sahip hammadde stoğu için de kullanılabilmektedir. Süperkritik koşulların bir diğer avantajı da reaksiyon süresi için 2-4 dakika gibi çok kısa sürelerin yeterli olmasıdır. Ticari olarak biyodizel üretiminde bu metodun tercih edilmemesinin en önemli nedeni, yüksek işletim maliyeti, yüksek metanol/ yağ molar oranı ile birlikte yüksek çalışma sıcaklığı ve çalışma basıncıdır (Baskar ve Aiswarya, 2016).

Örneğin, Marulanda ve diğ. (2010), tavuk yağının transesterifikasyonunda süperkritik metodu kullanmışlardır. Kesikli deneyler sırasında tavuk yağının süperkritik transesterifikasyonundan elde edilen ürün kalitesinde ve trigliserit dönüşümünde, sıcaklığın 300 - 400°C aralığında, metanol/trigliserit molar oranın 3/1 ve 6/1 olarak ve reaksiyon süresinin de 2 - 6 dakika aralığında değiştirilmesi önemli bir rol oynamaktadır. Sonuç olarak en yüksek biyodizel verimi, 400°C'de, 41,1MPa basınç altında, 6/1 metanol/yağ molar oranında ve 6 dakika reaksiyon süresinde %88 olarak elde edilmiştir (Marulanda ve diğ., 2010).

Benzer şekilde, Shin ve diğ. (2012), rafine domuz yağının süperkritik transesterifikasyonunu incelemişlerdir. Reaksiyon sıcaklığı 250-350°C arasında, basınç 15-25 MPa arasında değiştirildiğinde en yüksek YAME (Yağ asidi metil ester) verimi, %89,91 olarak, 335°C'de, 20MPa basınçta, 1/45 metanol/yağ molar oranında, 500 rpm karıştırma hızında ve 15 dakika reaksiyon süresinde elde edilmiştir (Shin ve diğ., 2012).

Demirbas (2002) ise çalışmasında, çeşitli bitkisel yağların, değişen alkol/yağ molar oranlarında ve reaksiyon sıcaklıklarında süperkritik metanol koşulları altında transesterifikasyon reaksiyonunu incelemiştir. Reaksiyon sıcaklığı ve metanol/yağ molar oranı arttıkça metil ester veriminin arttığını gözlemlemiştir. Ayrıca bu yöntemle elde edilen biyodizelin özelliklerinin dizel yakıta çok benzer olduğu, sadece viskozitesinin dizel yakıtın 2 katı kadar olduğu sonucuna varılmıştır (Demirbas, 2002).

Balat (2008), çalışmasında süperkritik etanolde transesterifikasyon yoluyla bitkisel yağlardan elde edilen etil ester verimini araştırmıştır. Çalışmada, etanol/yağ molar oranının ve sıcaklığın etkisi incelenmiş ve artan reaksiyon sıcaklığının, özellikle süperkritik sıcaklıkların ve artan etanol/yağ molar oranının ester dönüşümü üzerinde olumlu bir etkisi olduğu gözlenmiştir. Sonuç olarak, 40/1 etanol/yağ molar oranı ve 524K'de etil ester verimi yaklaşık %85 olarak elde edilmiştir (Balat, 2008).

1.10.3. Homojen katalizörler

Homojen katalizörler, kullanım kolaylığı ve daha kısa sürelerde reaksiyonun tamamlanmasını sağladığı için biyodizel üretimi için en çok tercih edilen

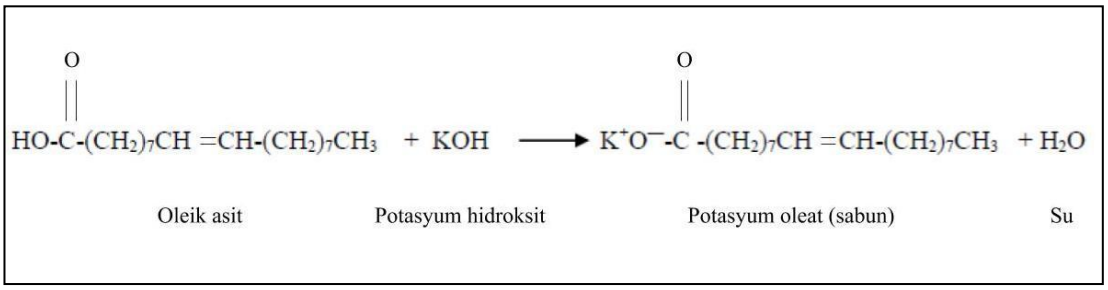
katalizörlerdir. H_2SO_4 (sülfürik asit), NaOH (sodyum hidroksit) ve KOH (potasyum hidroksit) gibi asitler ve bazlar bu kategoriye girmektedir. Kataliz mekanizması, karbonil grubu üzerindeki nükleofilik saldırıya dayanır. Homojen katalizörün en önemli avantajı, reaksiyonun gerçekleşmesi için hafif koşulların yeterli olmasıdır (Baskar ve Aiswarya, 2016). Büyük ölçeklerdeki biyodizel üretiminde, homojen katalizörler bir dizi yıkama ve saflaştırma adımını içermektedir. Homojen katalizörlerin en büyük dezavantajı, büyük miktarlarda atık su açığa çıkarmasıdır (Semwal ve diğ., 2011). Bu durumu gidermek için birçok yeni teknoloji üzerinde çalışılmaya devam etmektedir.

1.10.3.1. Homojen alkali katalizörler

Biyodizel üretimi genellikle, NaOH) ve KOH gibi homojen alkali katalizörler ile yapılmaktadır. Endüstriyel uygulamalarda sıklıkla bu katalizörlerin tercih edilmesinin nedenleri sırasıyla, reaksiyonu düşük sıcaklık ve atmosferik basınçta katalizleyebilmeleri, kısa bir sürede yüksek dönüşüme ulaşabilmeleri, kolay ulaşılabilir ve ekonomik olmalarıdır. En önemli sebep ise Tablo 1.8.'de belirtildiği üzere reaksiyonun asit katalizörlerle olanlara göre 4000 kat daha hızlı olmasıdır (Lam ve diğ., 2010). Bununla birlikte, bu katalizörlerin kullanımı sadece ağırlıkça % 0,5'ten az SYA veya asit değeri 1 mg KOH/g'dan daha az olan rafine bitkisel yağlar için sınırlıdır. Bazı araştırmacılar için homojen alkali katalizörler tarafından tolere edilebilir SYA değeri ise sırasıyla, <1 (Freedman ve diğ., 1984; Tiwari ve diğ., 2007), <=2 (Ramadhas ve diğ., 2005; Sahoo ve diğ., 2007) şeklindedir. Bir başka çalışmada ise ortalama SYA içeriği, ağırlıkça %6'dan fazla olduğunda alkali katalizörlerin kullanımı tavsiye edilmemektedir (Lotero ve diğ., 2005).

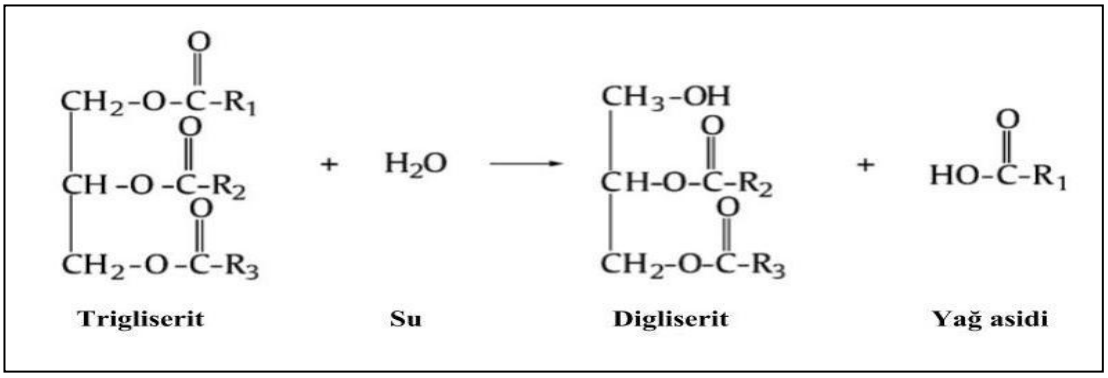
SYA, gliserol molekülüne bağlı olmayan, karboksilik asit olarakta adlandırılabilen uzun karbon zincirinden oluşur. Oleik asit gibi yüksek SYA içeren bitkisel veya hayvansal yağlar, biyodizel üretimi için kullanılırsa, alkali katalizör SYA ile reaksiyona girerek, istenmeyen bir ürün olan sabunu oluşturmaktadır. Şekil 1.12, bir SYA (oleik asit) ve baz katalizör (KOH) arasındaki sabun oluşumu reaksiyonunu göstermektedir. Bu reaksiyonunun istenmemesinin sebebi, sabun oluşumunun katalizörü deaktive ederek, transesterifikasyon reaksiyonun ilerlemesini engellemesidir. Ayrıca elde edilen ürünün aşırı sabun içermesi, YAME verimini

önemli ölçüde azaltarak, gliserolün ayrıştırılması ve su ile yıkama işlemlerini içeren biyodizelin saflaştırılma işlemlerine engel oluşturmaktadır (Kulkarni ve Dalai, 2006).



Şekil 1.12. Sabunlaşma reaksiyonu

Bunun dışında, yüksek miktardaki su içeriği de metil ester verimini etkileyen parametrelerdendir. Özellikle yüksek sıcaklıklarda, trigliseritleri digliseritlere hidrolize edebilir ve SYA oluşumuna sebep olur. Şekil 1.13'te ki mekanizma hidroliz reaksiyonunu göstermektedir. Oluşan SYA, alkali katalizör varlığında Şekil 1.12'de gösterilen mekanizma doğrultusunda sabun oluşumuna sebep olur. Sonuç olarak reaktanda aşırı su bulunması, genellikle sabun oluşumu ile kendini göstermektedir. Tüm bunlara ilaveten, doymuş yağlı asitlerin sabunları ortam sıcaklığında katılaşma eğilimi gösterebilmekte ve bu nedenle aşırı sabun içeren reaksiyon karışımı jelleşip, geri kazanılması çok zor olan yarı-katı bir kütle oluşturabilmektedir (Lam ve diğ., 2010).



Şekil 1.13. Hidroliz reaksiyonu (Lam ve diğ., 2010)

Literatürde homojen alkali katalizörler ile yapılan bazı çalışmalar aşağıda özetlenmektedir. Yeşil tohumlu yağların transesterifikasyon reaksiyonu için KOH katalizörünün kullanımının araştırıldığı çalışmada (Issariyakul ve Dalai, 2010), reaksiyon koşulları, 60°C, 1:6 yağ:alkol molar oranı, ağırlıkça %1 katalizör, 600rpm

karıştırma hızı ve 90 reaksiyon süresi şeklindedir. Çeşitli oranlarda ticari kanola yağı ve işlenmiş ve işlenmemiş yeşil tohumlu kanola yağı hammadde olarak kullanılmıştır. Deneylerde metanol, etanol ve her iki alkolün karışımı kullanılmıştır. Çalışmada işlenmiş yeşil tohumlu kanola yağı ve ticari kanola yağı karışımı ile metanolün reaksiyonu sonucu elde edilen ester kompozisyonu ağırlıkça %96,8 olarak rapor edilmiştir. Alkol olarak etanol kullanımı, metanol ile yapılan deneylere kıyasla ester üretimini azaltmıştır. İşlenmiş ve işlenmemiş yeşil tohumlu kanola yağı ile reaksiyonlar arasında bir fark bildirilmemiştir. Bu nedenle yeşil tohumlu kanola yağında bulunan pigmentlerin transesterifikasyon reaksiyonu üzerinde ölçülebilir bir etkisi olmadığı sonucuna varılmıştır. Aynı zamanda yeşil tohumlu kanola yağında bulunan yüksek oranda (%30) çoklu doymamış yağ asitlerinin de rapor edilen oksidatif stabilite üzerinde olumsuz bir etkiye sahip olduğu belirtilmiştir (Issariyakul ve Dalai, 2010).

Dymtryshyn ve diğ., (2004) çalışmalarında kanola yağı, yeşil kanola yağı ve atık kızartma yağını iki aşamalı bir işlemde KOH ile transesterifikasyon reaksiyonunda incelemişlerdir. Tüm aşamalarda aynı reaksiyon koşulları kullanılmıştır. Bu koşullar; 25°C, 1:6 yağ:metanol molar oranı, ağırlıkça % 0,5 katalizör ve 20 dakika karıştırma şeklindedir. Reaksiyon ürünü olan gliserol, aşamalar arasında yerçekimi filtrasyonu ile ayrılmıştır. Her iki aşamadan sonra da katalizörü ve geri kalan metanolü uzaklaştırmak için ürünler su ile yıkanmıştır. Kanola yağı kullanılarak elde edilen en yüksek YAME veriminin, teorik verime göre %87 olduğu bildirilmiş ve bunu sırasıyla % 75 ile yeşil tohumlu kanola yağı ve %51 ile atık kızartma yağının takip ettiği rapor edilmiştir. Yakıt özellikleri incelenmiş ve farklı hammaddelerden elde edilen YAME ile karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma sonucunda kanola yağı, dizel yakıtına alternatif veya katkı maddesi olarak en iyi seçenek olarak bildirilmiştir (Dymtryshyn ve diğ., 2004).

Encinar ve diğ., (1999) çalışmasında alg yağının (Cynara cardunculus L.) transesterifikasyonunda farklı alkali katalizörlerin (NaOH, KOH, $NaOCH_3$) etkisini araştırmışlardır. Reaksiyon koşulları; ağırlıkça %5-21 arasında değişen metanol konsantrasyonları, ağırlıkça %0,1-1 arasında değişen katalizör miktarları ve 25-60°C arasında değişen reaksiyon sıcaklıkları olarak belirlenmiştir. %94 ester veriminin elde edildiği koşullar, 60°C, ağırlıkça %18 (1:5 molar oranı) metanol ve ağırlıkça %1

katalizör yüklemesi şeklindedir ve bu sonuç, $NaOCH_3$ katalizörü kullanımı ile elde edilmiştir. Sonuç olarak, YAME standartlarının, bulutlanma ve akma noktasının dizel yakıttan biraz daha yüksek olduğunu bulmuşlar ve bunun sıkıştırma ile yanmalı motorda soğuk-çalıştırma sorunlarına yol açabileceğini belirtmişlerdir (Encinar ve diğ., 1999).

Agarwal ve diğ., (2012) çalışmalarında, biyodizel üretimi için hem heterojen hem de homojen katalizör olarak KOH'un performansını kıyaslamışlar ve transesterifikasyon işlemi tekniğinin ekonomik olarak mümkün kılınması açısından bir karşılaştırma yapmışlardır. Homojen katalizör olarak KOH seçilirken, heterojen katalizör olarak alümina üzerine desteklenmiş KOH katalizörü seçilmiştir. Heterojen katalizör ile %96,8 YAME, 70°C reaksiyon sıcaklığı, 2 saat reaksiyon süresi, %5 katalizör konsantrasyonu, ağırlıkça %15 alümina üzerine desteklenen KOH miktarı ve 9:1 metanol:yağ molar oranında elde edilirken; homojen katalizör ile %98,2 YAME, 70°C reaksiyon sıcaklığı, 1 saat reaksiyon süresi, %1 katalizör konsantrasyonu ve 6:1 metanol:yağ molar oranında elde edilmiştir. Daha yüksek YAME değerine rağmen, önceki bölümlerde bahsedildiği üzere, katalizörün tekrar kullanılabilirliği (3 döngüye kadar), suyla yıkama gerektirmemesi ve gliserolün reaksiyon karışımından kolay ayrılması gibi avantajlarından dolayı heterojen katalizör kullanımının daha uygun olduğu rapor edilmiştir (Agarwal ve diğ., 2012).

1.10.3.2. Homojen asit katalizörler

Homojen alkali katalizli transesterfikasyon reaksiyonu, özellikle yüksek SYA konsantrasyonuna sahip bitkisel veya hayvansal yağlar için çok fazla sorun yarattığından, bu sorunları giderebilmek için homojen asit katalizörler önerilmektedir. Bugüne kadar, en sık araştırılan homojen asit katalizörler sülfürik asit (H_2SO_4) ve hidroklorik asittir (HCl). Asit katalizörlerin, hammaddedeki SYA'lara karşı duyarsız olması ve aynı anda hem esterifikasyon hem de transesterifikasyonu katalizleyebilmesi, alkali katalizörlere göre sunduğu en büyük avantaj olarak görülmektedir (Kulkarni ve Dalai, 2006; Jacobson ve diğ., 2008). Ayrıca asit katalizörlerin yağdaki SYA miktarı %1'i aştığında daha verimli olduğu bildirilmiştir. Ekonomik analiz yapıldığında ise, hammaddenin yüksek SYA içermesi durumunda, tek aşamalı bir işlem olan asit katalizli işlemin, SYA'yı metil estere

dönüştürmek için ek bir adım gerektiren alkali katalizli bir işlemden daha ekonomik olduğu kanıtlanmıştır (Zhang ve diğ., 2003a, 2003b).

Homojen asit katalizörlerle yapılan çalışmalardan birinde Wang ve diğ. (2006), atık yağın transesterifikasyonu için H_2SO_4 katalizörünü kullanmışlar ve YAME veriminin reaksiyon süresi uzadıkça, metanol/yağ molar oranı arttıkça ve daha yüksek miktarda katalizör yüklemesi yapıldığında arttığını rapor etmişlerdir. 10 saatlik bir reaksiyon süresinde, 20/1 metanol/yağ molar oranında ve ağırlıkça %4 katalizör kullanıldığında atık yağın %90'dan fazlasının dönüştüğünü gözlemlemişlerdir (Wang ve diğ., 2006).

Tüm bu avantajlarına rağmen, asit katalizli sistem, daha düşük reaksiyon hızı, yüksek reaksiyon sıcaklığı, yüksek alkol/yağ molar oranı ve çevresel sorunlara yol açması gibi dezavantajlara da sahiptir (Jacobson ve diğ., 2008).

Başka bir çalışmada Freedman ve diğ. (1984), pamuk tohumu, yer fıstığı, soya ve ayçiçeği yağlarından elde edilen ürün esterlerinin verimini ve saflığını etkileyen alkol/yağ molar oranı, katalizör tipi (alkali veya asidik), sıcaklık ve bitkisel yağın saflığı gibi transesterifikasyon reaksiyonu parametrelerini incelemişlerdir. %99'luk bir dönüşümü, %1'lik H_2SO_4 katalizörü ile 30:1 metanol/yağ molar oranında, 69 saatlik bir reaksiyon süresinde ve kullanılan alkolün kaynama noktasına yakın bir sıcaklıkta elde etmişlerdir (Freedman ve diğ. 1984).

Hou ve diğ. (2007), SYA olarak palmitik asit ilave ederek Lewis asit katalizörleri olan $Pb(OOCCH_3)$, $Cd(OOCCH_3)$, $Zn(OOCCH_3)$ ile soya yağının esterifikasyon ve transesterifikasyonunu incelemişlerdir. Hammadde olarak palmitik asit kullanıldığında esterleşme dönüşümü, %79,8-96,4 aralığında; hammadde olarak soya yağı kullanıldığında 180°C ve 2 MPa'da transesterifikasyon dönüşümü %56,8-73,4 aralığında elde edilmiştir. Hammadde olarak soya yağı ve palmitik asit (40 ml soya yağı - 10g palmitik asit) karışımı kullanıldığında ise en yüksek YAME değeri, 150°C'de, ağırlıkça %2 $Pb(OOCCH_3)$ katalizörü, 2MPa ve 30 dakika reaksiyon süresinde %83,4 olarak elde edilmiştir (Hou ve diğ. 2007).

Benzer bir çalışmada, Soriano Jr. ve diğ. (2009), tetrahidrofuran (THF) ortak çözücüsü varlığında, metanol ile kanola yağının transesterifikasyonunu Lewis asitleri olan $AlCl_3$ ve $ZnCl_2$ katalizörleri varlığında incelemişlerdir. Reaksiyonun THF

varlığında yapılmasının sebebi kütle transfer etkilerini en aza indirmektir. Yapılan çalışma sonucu, $AlCl_3$'ün $ZnCl_2$'den daha kuvvetli bir Lewis asidi olması nedeniyle kanola yağının transesterifikasyonunu daha iyi katalizleyebildiği sonucuna varılmıştır. Ortak çözücü olarak THF varlığında, ağırlıkça %5 $AlCl_3$ katalizör miktarında, 24/1 metanol/yağ molar oranında, 18 saatlik reaksiyon süresinde ve 100°C'de %98 YAME elde edilmiştir (Soriano Jr. ve diğ. 2009).

Al-Widyan ve Al-Shyoukh (2002), tarafından atık palm yağının transesterifikasyonu, H_2SO_4 ve farklı konsantrasyonlardaki HCl katalizörü kullanılarak farklı miktarlarda etanol varlığında çalışılmıştır. Daha yüksek konsantrasyonlardaki asit katalizörlerin daha kısa zaman aralıklarında daha iyi fiziksel özelliklere sahip biyodizel ürettiği gözlemlenmiştir. Atık yağların transesterifikasyon reaksiyonunda kullanılan katalizörlerden H_2SO_4'ün performansının HCl'den daha iyi olduğu sonucuna varılmıştır. En iyi sonucun, elde edilen biyodizelin özgül ağırlığını 0,916 olan başlangıç değerinden 0,8737'ye düşüren 2,25M H_2SO_4'in fazla miktarda etanol ile 3 saatlik bir reaksiyon süresinde gerçekleştirdiği reaksiyon sonucunda elde edildiği sonucuna varılmıştır (Al-Widyan ve Al-Shyoukh 2002).

1.10.4. Heterojen katalizörler

Heterojen katalizörler, endüstriyel ölçekte ticari biyodizel üretimi için etkili ve uygun katı katalizörler olarak bilinmektedirler. Bu katalizörlerin farklı hammaddeler kullanılarak biyodizel üretimi için kullanıldığı birçok bilimsel topluluk tarafından rapor edilmiştir. Heterojen katalizörler kolaylıkla reaksiyon karışımından ayrılıp, tekrardan kullanılabilirler. Heterojen katalizörler de kendi aralarında asit ve alkali katalizörler olmak üzere 2'ye ayrılırlar. Asit katalizörlerin en büyük avantajlarından biri, eş zamanlı olarak hem esterifikasyon hem de transesterifikasyonu gerçekleştirebiliyor olmalarıdır. Alkali katalizörlerin ise en büyük avantajlarından biri, transesterifikasyon reaksiyonunun gerçekleşmesi için daha az miktarda katalizöre ihtiyaç duymasıdır. Heterojen katalizörler için belirlenmiş en büyük dezavantaj ise, yağ ve alkol ile 3 faz oluşturmaya eğilimli olmaları ve bu durumun da azalan reaksiyon hızı ile kütle transferi sınırlamalarına yol açmasıdır. Ancak bu sınırlandırmalar, yağ ve solventin karışabilirliğini arttıran n-hekzan, tetrahidrofuran (THF) ve etanol gibi ko-solventlerin kullanımı ile çözümlenebilmektedir. Heterojen

katalizör kullanımı, reaktan ve yağın aktif etkileşimi için gözenekli geniş yüzey alanına sahiptir (Baskar ve Aiswarya, 2016).

Heterojen katalizörler atık kaynaklardan elde edilebildikleri gibi aynı zamanda yenilenebilir biyokütle veya yumuşakça kabukları, yumurta kabuğu, küller ve kayalar gibi doğal kaynaklardan da elde edilebilmektedirler (Nurfitri ve diğ., 2013; Chakraborty ve diğ., 2011). Heterojen katalizörler genellikle iki işlevli özelliğe sahip olduğundan daha az işlem gerektirirler. Heterojen katalizörlerle ilgili olan kütle transfer problemleri, büyük trigliserit molekülleri ile etkileşime geçebilmek için aktif bölgeler için daha fazla özgül alan ve gözenek sağlayan yapı destekleyiciler veya katalizör destekleri ile çözülebilmektedir (Borges ve Diaz, 2012). Sonuç olarak, heterojen katalizörler, yüzey ve diğer özelliklerinden dolayı ticari olarak önem kazanmıştır.

1.10.4.1. Heterojen alkali katalizörler

Heterojen alkali katalizörlerin biyodizel üretim reaksiyonunda kullanılması durumunda, kullanılacak hammaddenin (bitkisel veya hayvansal yağ) düşük SYA içeriğine sahip olması dikkat edilmesi gereken en önemli noktalardandır. Hammadde yüksek oranda SYA veya su içerirse, "Bölüm 1.10.1.1 Homojen alkali katalizörler" de açıklandığı üzere alkali katalizör SYA ile reaksiyona girerek sabun oluşumuna sebep olurken, su ise trigliseritleri digliserite hidroliz ederek, daha fazla SYA oluşumuna sebebiyet vermektedir (Borges ve Diaz, 2012).

Alkali heterojen katalizörler içerisinde metal oksitler, en çok üzerinde çalışılan grubu oluşturmaktadırlar. Literatürde CaO, MgO, SrO_2, karışık oksitler ve hidrotalsitler gibi çeşitli metal oksitlerle yapılmış birçok çalışma bulunmaktadır. Biyodizel üretiminde kullanılan bazı yüksek performanslı katalizörlerle yapılan çalışmalar aşağıda kısaca özetlenecektir.

Bunlar içerisinden, uzun katalizör ömrü ve yüksek aktivite sunması ve makul reaksiyon koşullarına ihtiyaç duymasından dolayı en çok tercih edilen CaO katalizörüdür (Math ve diğ., 2010). CaO katalizörünün sıklıkla tercih edilme nedenlerinden bir diğeri de yumurta veya yumuşakça kabukları gibi atıklardan doğal kalsiyum kaynağı olarak faydalanılabilmesidir. Bu kabuklar, biyodizel üretimi için

kalsine edilerek CaO olarak kullanılabilen $CaCO_3$'lardan oluşur (Cho ve Seo, 2010; Viriya-empikul ve diğ., 2010).

Cho ve Seo (2010), palm yağının metanol ile transesterifikasyonunda bıldırcın ve tavuk yumurtalarının kalsinasyonu ile hazırlanan kalsiyum oksit katalizörünü incelemişlerdir. Tavuk yumurtasına kıyasla, bıldırcın yumurtasının daha mikron büyüklüğünde gözeneklere sahip olduğunu gözlemlemişlerdir. Yumurta kabukları, sahip oldukları yoğun kütikül tabakasını gidermek için 2 saat süreyle 0,005M HCl çözeltisi ile işleme sokulmuştur ve bunu takiben 800°C'nin üzerinde kalsine edilmiştir. Bıldırcın yumurta kabuğunun büyük miktarda güçlü bazik bölgelere sahip olduğu ve transesterifikasyon reaksiyonunda potasyum metoksite kıyasla daha yüksek katalitik aktivite gösterdiği sonucuna varılmıştır. Katalizör olarak asitle muamele edilmiş bıldırcın yumurta kabuğu ile 12/1 metanol/yağ molar oranında 2/0,03 yağ/katalizör (g) ağırlık oranında ve 65°C'de %98'in üzerinde dönüşüm elde edilmiştir (Cho ve Seo, 2010).

Benzer bir çalışmada Viriya-empikul ve diğ. (2010), palm olein yağının transesterifikasyonundan biyodizel üretmek için katı katalizör olarak yumurta, altın elma salyangozu, meretrix venüsün atık kabuklarını kullanılmışlardır. Kabuklar, bünyelerinde bulunan kalsiyum türlerini aktif CaO katalizörüne dönüştürmek amacıyla hava ortamında 800°C'de 2-4 saat aralığında kalsine edilmiştir. Yumurta kabuğu türevi katalizörün ticari $CaCO_3$'ten elde edilen katalizörle karşılaştırılabilir bir aktive gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır. 60°C sıcaklıkta, 2 saat reaksiyon süresinde, 18/1 metanol/yağ molar oranında ve ağırlıkça %10 katalizör miktarında %90'ın üzerinde YAME verimi elde edilmiştir (Viriya-empikul ve diğ., 2010).

Yoosuk ve diğ. (2010a) çalışmalarında CaO elde etmek için yüksek oranda alkalilik gösteren, ucuz ve çevre dostu olan kalsit doğal kaynaklarını kullanmışlardır. Kalsine edilen doğal kalsitin aktivitesini arttırmak için hidrasyon ve bunu takiben termal ayrışmanın etkili bir yöntem olduğunu göstermişlerdir. Bu yöntem ile mükemmel dokusal özellikleri ve çok sayıda alkali bölgesi olan bir kalsiyum oksit üretmişlerdir. %95,7'lik YAME dönüşümünü, 60 °C sıcaklık, 45 dakika reaksiyon süresi, 15/1 metanol/yağ molar oranı ve ağırlıkça %7 katalizör miktarı kullanarak elde etmişlerdir (Yoosuk ve diğ., 2010a).

Bununla birlikte, çoğu araştırmacı, kalsiyum karbonat, kalsiyum asetat, kalsiyum oksalat ve kalsiyum nitrat gibi ticari olarak temin edilebilen kalsiyum tuzlarının termal ayrışmasından elde edilen CaO ve susuz CaO katalizörleri ile çalışmışlardır (Yoosuk ve diğ. 2010a; Alonso ve diğ., 2010; Granados ve diğ., 2010). Bu çalışmalarda, 50-80°C arasında değişen nispeten düşük reaksiyon sıcaklıklarında iyi YAME verimi elde ettiklerini rapor etmişlerdir. Buna rağmen, bu çalışmalarda kalsiyum oksit ile ilgili sunulan en büyük problem, adsorbe edilen CO_2 ve nemi uzaklaştırmak için termal aktivasyon gerektirmesidir. Bunun ardından da karbonasyonu önlemek için vakum ve azot akış koşullarında çalışmak gerekmektedir. Örneğin Yoosuk ve diğ. (2010b), transesterifikasyon reaksiyonu için $CaCO_3$'ün kalsinasyonu sonucu elde ettikleri CaO katalizörünü kullanmışlardır. Palm olein yağı ile yapılan deneylerde, 60°C'de, 1 saatte, 15/1 metanol/yağ molar oranında ve ağırlıkça %7 katalizör miktarında %93,9 YAME verimi elde etmişlerdir (Yoosuk ve diğ. 2010b).

CaO'nun yüzeyine metalik bir element ilave edilmesi, CaO'nun gösterdiği alkali karakteri arttırmaktadır. Wen ve diğ. (2010), emdirme yöntemiyle KF/CaO katalizörü hazırlamışlar ve bu katalizörü kullanarak Çin içyağı tohum yağından biyodizel üretiminde 65°C'de, 2,5 saatte, 12/1 metanol/yağ molar oranında ve ağırlıkça %4 katalizör miktarı ile %96,8 YAME verimi elde etmişlerdir (Wen ve diğ. 2010).

CaO aynı zamanda, diğer oksit bileşikleri ile kullanılarak ta araştırılmıştır. Alba-Rubio ve diğ. (2010), transesterifikasyon reaksiyonları için alkali katalizör olarak çinko oksit üzerine desteklenen CaO'yu incelemişlerdir. 800°C'de termal olarak aktive edilmiş destekli CaO katalizörü ile 60°C'de, 12/1 metanol/yağ molar oranında, ağırlıkça %1,3 katalizör kullanılarak 2 saatlik reaksiyon sonucunda %90'dan fazla biyodizel verimi elde edilmiştir (Rubio ve diğ. 2010).

Zabati ve diğ. (2010), palm yağının transesterifikasyon yoluyla metil ester veriminin optimizasyonu çalışmasında, alümina üzerine desteklenen CaO katalizörü kullanmışlardır. Optimum reaksiyon koşulları yaklaşık olarak, 12/1 alkol/yağ molar oranı, ağırlıkça %6 katalizör miktarı, 5 saat reaksiyon süresi ve 65°C reaksiyon

sıcaklığı belirlenmiştir. Bu koşullar altında %98,64 YAME verimi elde edilmiştir (Zabati ve diğ. 2010).

Magnezyum oksitin de (MgO) biyodizel sentezi için katalitik aktiviteye sahip olduğunu gösteren çalışmalar mevcuttur. Magnezyum karbonat veya magnezyum hidroksitin doğrudan ısıtılmasıyla elde edilen magnezyum oksit, II grubu oksitleri arasında en zayıf alkalilik ve metanolde çözünürlüğe sahiptir ve alkalilik miktarını arttırmak için genellikle aktif metaller ile yüklenmektedir (Borges ve Diaz, 2012). Wen ve diğ. (2010), biyodizel sentezi için kullanılmak üzere Li katkılı MgO hazırlamışlardır. Sonuçlar, kuvvetli alkali alanlarının özellikle Li ilavesi ile arttığını ve YAME veriminde de bir artış olduğunu göstermektedir. 550°C'de kalsine edilen 0,08 Li/Mg molar oranında ki katalizör ile 60°C'de, 2 saatte, 12/1 metanol/soya yağı molar oranında ve ağırlıkça %9 katalizör miktarında yapılan reaksiyon sonucunda %93,9'luk en yüksek YAME verimi elde edilmiştir (Wen ve diğ. 2010). Benzer bir çalışmada, Mutreja ve diğ. (2011), koyun yağının transesterifikasyonu için heterojen katalizör olarak KOH emdirilmiş MgO kullanmışlardır. Ağırlıkça %20 KOH emdirilmesinin, MgO'nun alkali kuvvetini arttırdığı gözlemlenmiştir. Hazırlanan katalizör ile koyun yağının, 22/1 metanol/yağ molar oranında, 65°C'de ve 20 dakikada ki transesterifikasyon reaksiyonu sonucunda %98'lik bir dönüşüm elde edilmiştir (Mutreja ve diğ., 2011).

Karışık metal oksit sistemleri ise, özellikle her bir bileşen birbirinden önemli ölçüde farklı olduğunda ilginç özellikler sunabilmektedir. Örneğin, iki oksit birleşimi (alümina ve magnezya) yeni asit-baz özellikleri oluşturabilmektedirler. Alüminanın asit-baz özellikleri, sentez koşullarına ve sentez öncesi uygulanan işlemlere göre farklılık göstermektedir. Diğer yandan, magnezya benzersiz bir alkali karakteristiğe sahiptir. Bunu yanı sıra, karışık metal oksitin bir destek olarak kullanılması da ilginç bir özellik yelpazesi sunabilmektedir (Tantirungrotechai ve diğ., 2010). Tantirungrotechai ve diğ. (2010), yaptıkları çalışmada jelleştirici ajan olarak setil trimetil amonyum kullanılarak sol-jel yöntemiyle 0,125-8 aralığında değişen oranlarda Mg/Al ile bir dizi Mg/Al karışık metal oksiti sentezlenmiştir. Bu oksitler, aynı zamanda, alkali kuvvetlerini arttırmak amacıyla KI ile emdirilmiş ve soya yağı ile metanolün transesterifikasyon reaksiyonu yolu ile biyodizel üretimi için aktiviteleri test edilmiştir. Mg/Al oranı 4/1 olan, alkali kuvveti $9,8 \leqslant pKBH + \leqslant 15$

aralığındaki, KI emdirilmiş Mg-Al karışık metal oksiti, test edilen bütün katalizörler arasında metanol ile soya yağının transesterifikasyonu için en etkili katalizör olarak seçilmiştir. Seçilen katalizör ile gerçekleştirilen 70°C'de ki, 8 saatlik, 20/1 metanol/yağ molar oranında ki ve ağırlıkça %5 katalizör varlığında ki reaksiyon sonucunda %90'dan fazla YAME verimi elde edilmiştir (Tantirungrotechai ve diğ., 2010).

Başka bir çalışmada, Ngamcharussrivichai ve diğ. (2010), katalizör olarak dolamit kullanarak metanol ile palm çekirdeği yağının transesterifikasyon reaksiyonunu incelemişlerdir. Esas olarak $CaCO_3$ ve $MgCO_3$'ten oluşan dolamit iyi bir alkali heterojen katalizördür. Dolamit, 800°C'de kalsinasyonun ardından 60°C'de metil esterlerin oluşumu reaksiyonu için aktivite sağlayan CaO/MgO karışık oksit halini almıştır. 800°C'de kalsine edilmiş dolamitten yağın ağırlığı esas alınarak ağırlıkça %6 oranında, 30/1 metanol/yağ molar oranında ve 3 saatlik reaksiyon sonucunda YAME verimi %98 olarak elde edilmiştir. Ayrıca kalsine edilmiş dolamitin tekrardan kullanılabilirliği konusunda, CaO'in tekrar kullanılabilirliğinden birkaç kez düşük olmasına rağmen oldukça iyi sonuç elde edilmiştir (Ngamcharussrivichai ve diğ. 2010) .

Yine benzer bir çalışmada, Ilgen (2011), dolamitin katalitik aktivitesi hakkında bir çalışma yürütmüştür. Kanola yağının heterojen katalizli transesterifikasyonu, biyodizel üretmek için katalizör olarak bu karışık oksitli form kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 850°C'de kalsine edilmiş dolamit ile metanolün geri akış sıcaklığı altında, 6/1 metanol/yağ molar oranında, ağırlıkça %3 katalizör miktarında ve 3 saatte gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda %90'ın üzerinde YAME verimi elde edilmiştir (Ilgen, 2011).

Diğer kalsiyum esaslı karışık-oksit katalizörleri (CaMgO ve CaZnO), Taufiq-Yap ve diğ. (2011) tarafından jatrofa yağı ile metanolün transesterifikasyon reaksiyonunda incelenmiştir. Hem CaMgO hem de CaZnO katalizörleri, çözünür bir karbonat tuzu varlığında karışık metal nitrat çözeltileri kullanılarak birlikte çöktürme metodu ile hazırlanmışlardır. Her ikisinin de katalitik aktiviteleri CaO katalizörü ile kıyaslanıp, CaO katalizörü kadar iyi katalitik aktivite gösterdikleri sonucuna ulaşılmış ve üründen kolaylıkla ayrılmışlardır. Ayrıca 60°C'de ki uygun reaksiyon koşullarında

(ağırlıkça %4 katalizör miktarı, 15/1 metanol/yağ molar oranı, 6 saat reaksiyon süresi) CaMgO katalizörü ile %80'den daha fazla YAME dönüşümü elde edilerek, bu katalizörün CaZnO katalizörüne göre daha aktif olduğu sonucuna varılmıştır. Katalizör olarak CaO kullanılması durumunda dönüşüm, dördüncü kullanımdan sonra hafifçe düşmeye başlarken, CaMgO ve CaZnO katalizörlerinin kullanılması durumunda bu düşüşün altıncı kullanımdan sonra başladığı görülmüştür (Taufiq-Yap ve diğ. 2011).

Ayrıca transesterifikasyon reaksiyonu için kullanımı uygun katalizörlerden biri de hidrotalsit veya hidrotalsit benzeri olarak ta bilinen ve genel formülü $[M_{(1-x)}^{+2}M_x^{+3}(OH)_2](A^{-n})_{x/n}.yH_2O$ olan yapılardır. Hidrotalsit yapısı, oktohedral olarak düzenlenmiş M^{+2} ve M^{+3} katyonları içeren $Mg(OH)_2$ hidroksit tabakaları gibi brusit ile tabakalı çift hidroksitler esaslı yapılardır. Hidrotalsitler güçlü yüzey bazikliği, yüksek yüzey alanı ve gözenek hacmi nedeniyle transesterifikasyon reaksiyonu için ilgi çekici katalizörler haline gelmiştir (Borges ve Diaz, 2012). Hidrotalsit çalışmalarına örnek olarak Georgogiannive diğ. (2009a)'da yapılan çalışması örnek olarak verilebilir. Bu çalışmada, kanola yağından biyodizel üretimi için homojen ve heterojen alkali katalizörler kullanılmıştır. Heterojen katalizör olarak Mg/MC41, Mg-Al hidrotalsit ve K^+ emdirilmiş zirkonya katalizörleri arasında kıyaslama yapılmıştır. Mg-Al hidrotalsit katalizörü, diğerlerine göre daha yüksek alkali yapısından dolayı daha iyi dönüşüm (%97) elde edilmesini sağlamıştır. Hidrotalsit yapısını takiben MCM41 katalizörünün de %87'lik yüksek bir dönüşüm verdiğini raporlamışlardır. Bu çalışmada aynı zamanda elde edilen sonuçlar homojen bazik katalizör olan NaOH ile de kıyaslanmıştır. Benzer koşullar altında ki transesterifikasyon reaksiyonunun homojen katalizör ile gerçekleştirildiğinde önemli ölçüde hızlandığını ve sadece 15 dakika içerisinde eşdeğer dönüşüme ulaşıldığını bildirmişlerdir (Georgogianni ve diğ. 2009a). Georgogiannive diğ. (2009b) başka bir çalışmasında, soya fasulyesi kızartma yağı ile metanolün transesterifikasyon reaksiyonunu farklı heterojen alkali katalizörler (Mg/MCM-41, Mg-Al hidrotalsit ve K^+ emdirilmiş zirkonya) varlığında incelemişlerdir. Mg-Al hidrotalsit katalizörü, $Mg(NO_3)_2 6H_2O$, $Al(NO_3)_3 9H_2O$ ve $(NH_4)_2CO_3$ karışımı kullanılarak 65°C'de 1 saatte hazırlanmıştır. Derişik amonyak çözeltisi ile pH 5 olacak şekilde ayarlama yapılmıştır. Karışım, 65°C'de 3 saat boyunca karıştırılmış, ardından çökelti

süzülmüş, kurutulmuş ve 3 saat boyunca 500°C'de kalsine edilmiştir. Yine Mg-Al hidrotalsit katalizörünü yüksek alkaliliğinden dolayı en aktif katalizör olarak rapor etmişlerdir. 60°C'de 25 saatin ardından, 5g yağ, 65ml metanol ve 0,5g katalizör (yağın ağırlıkça %0,1'i) varlığında yapılan reaksiyon sonucu yağın %97'sinin biyodizele dönüştüğü görülmüştür (Georgogiannive diğ. 2009b).

Bunların dışında biyodizel üretimi için transesterifikasyon reaksiyonunda silika ve silikatların kullanımı da oldukça ilgi görmektedir. Örneğin, Samart ve diğ. (2010), gözenekli silika katalizörü üzerine desteklenen kalsiyumu kullanarak soya yağının metanolizi ile biyodizel üretimini araştırmışlardır. En uygun koşullarda, katalizör miktarı olarak gözenekli silika üzerine ağırlıkça %15 Ca yüklemesi ile elde edilen katalizörden ağırlıkça %5, 16/1 metanol/yağ molar oranı, 60°C reaksiyon sıcaklığı ve 8 saat reaksiyon süresi seçilmiş ve bu koşullarda %95,2 YAME verimi elde edilmiştir (Samart ve diğ. 2010).

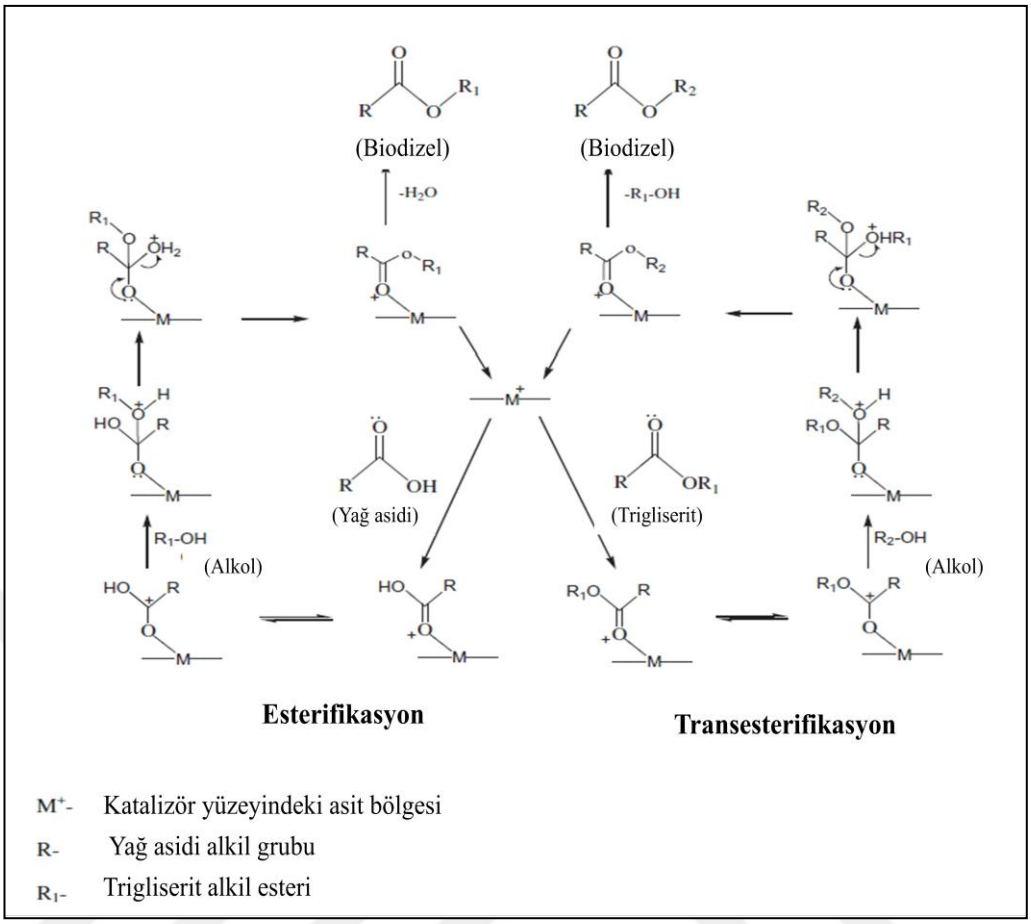
Bir başka çalışmada Guo ve diğ. (2010), 60°C reaksiyon sıcaklığında, ağırlıkça %4 su ve %2,5 SYA varlığında metanol ile soya yağının transesterifikasyonunda katı alkali katalizör olarak kalsine edilmiş sodyum silikat kullanmışlardır. Ağırlıkça %3 sodyum silikat katalizörü varlığında, 7,5/1 metanol/yağ molar oranında, 60 dakika ve 60°C'de soya yağının neredeyse %100'e yakınının biyodizele dönüştüğü rapor edilmiştir. Katalizörün aktivitesindeki düşüş 5'ten fazla tekrar kullanımın ardından gerçekleşmiştir. Dolayısıyla soydum silikatın düşük maliyetli bir alkali katalizör olmasından dolayı, belirli miktarda SYA ve su içeren ham yağların transesterifikasyon reaksiyonunda kullanılabileceği sonucuna ulaşılmıştır (Guo ve diğ. 2010).

Bu bölümde bahsedilen katalizörlerin en büyük dezavantajı daha önce belirtildiği üzere, yüksek SYA içerikli besleme stokları ile kullanımının sabun oluşumundan dolayı uygun olmamasıdır. Bu tip durumlarda, yüksek SYA içeriğini azaltmak için yağ besleme stokunun bir ön işlemden geçirilmesi gerekmektedir. Diğer bir alternatif ise, öncelikli olarak bir asit katalizörün kullanımı ile SYA'nın dönüştürülmesi ve bunu takiben alkali bir katalizör kullanılarak trigliseritlerin YAME'ye dönüştürülmesini içeren iki aşamalı bir katalitik işlemin uygulanması veya çift

fonksiyonlu katalizör kullanarak aynı anda hem SYA esterifikasyonunun hem de trigliserit transesterifikasyonunun gerçekleştirilmesidir.

1.10.4.2. Heterojen asit katalizörler

Özellikle son yıllarda, heterojen asit katalizörlerinin biyodizel üretimi için kullanılması, homojen benzerlerini kullanırken mevcut olmayan çeşitli avantajlara sahip olduğundan çok aktif bir araştırma alanı haline gelmiştir. Heterojen asit katalizörlerinin başarılı kullanımı sonucunda üstün kalitede bir biyodizel üretiminin yanı sıra gliserol üretimi de beklenmektedir. Ayrıca geleneksel homojen katalizörlerin heterojen olanlarla değiştirilmesi katalizör kullanımına bağlı ekipman aşınmasını da ortadan kaldırmaktadır. Ayrıca heterojen asit katalizörler hem trigliseritlerin transesterifikasyonunu hem de SYA'ların esterifikasyonunu hızlandırmaktadır. Bu katalizörlerdeki Bronsted asit bölgeleri esterifikasyon reaksiyonunu kataliz ederken, Lewis asit bölgeleri transesterifikasyon reaksiyonu sürecini hızlandırırlar. Heterojen asit katalizli alkoliz reaksiyonunun, büyük gözenekler, yüzey asit alanları ve hidrofobikliğin birbirine bağlı olduğu sisteme dayalı olarak katalizör yüzeyi tarafından kontrol edildiği gerçeği dışında, homojen ve heterojen asit katalizörler için alkoliz reaksiyon mekanizmasının benzer olduğu varsayılmaktadır. Langmuir-Hinshelwood mekanizmasını izleyen ve heterojen asit katalizörü ile katalizlenen alkoliz reaksiyonu Şekil 1.14'te gösterildiği şekilde açıklanmaktadır.



Şekil 1.14. Heterojen asit katalizli alkoliz reaksiyonu mekanizması

İlk olarak, bitişik katalitik bölgede karbokatyon oluşumuna yol açan SYA/trigliserit protonasyonu esnasında katalizör yüzeyinde metanolün hidroksil grubu Bronsted asidi ile protonasyona uğramaktadır. Metanol oksijeninin deprotonasyonu, tetrahedral bir ara ürün oluşturmak üzere karbokatyona saldıran bir nükleofil oluşturmaktadır. Daha sonra bu tetrahedral ara ürün esterleri oluşturmak üzere suyu bertaraf etmektedir. Transesterifikasyon işleminde ise bu ara ürün, yeni esterler oluşturmak üzere gliserolü bertaraf etmektedir. Bu mekanizma di ve trigliseritler için de geçerli olmaktadır. Bronset asit katalizör yüzey bölgeleri ile katalizlenen eş zamanlı esterifikasyon ve transesterifikasyon reaksiyon mekanizması Şekil 1.14'te gösterilmiştir (Avhad ve Marchetti, 2016).

Aşağıda katı asit katalizör uygulamalarına bazı örnekler sunulacaktır.

Zirkonyum oksit; Güçlü yüzey asitliği sayesinde birçok hammaddenin transesterifikasyon reaksiyonu için katı asit katalizör olarak ZrO_2 kullanımı ile ilgili

çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bu metal oksitlerin yüzeylerinin sülfat ve tungstat gibi anyonlar ile kaplanması ile asitlik özellikleri arttırılabilir. Bu durum, sülfürik asit gibi asidik çözeltilerin ZrO_2'nin üzerine emdirilmesi şeklinde gerçekleşir ve böylece sülfatlanmış zirkonya (SO_4^{-2}/ZrO_2) elde edilir. Örneğin Jitputti ve diğ. (2006), çalışmalarında SO_4^{-2}/ZrO_2 kullanılarak sadece ağırlıkça %1 katalizör miktarı ve 1 saatlik reaksiyon süresinde, palm çekirdeği yağı ve ham hindistan cevizi yağının transesterifikasyonunda sırasıyla metil ester verimi %90,3 ve %86,3 olarak bulunmuştur. Ayrıca SO_4^{-2}/ZrO_2 yerine sülfatlanmamış ZrO_2 katalizör olarak kullanıldığında metil ester verimi sırasıyla palm yağı ve hindistan cevizi yağı için %64,5 ve %49,3 şeklinde bulunmuştur. Bu çalışmada, yüksek trigliserit dönüşümü elde etmek için kilit noktanın metal oksit yüzey asitliğinin modifikasyonu olduğu anlaşılmaktadır (Jitputti ve diğ. 2006).

Bunun dışında, Al_2O_3 ile ZrO_2'nin kombinasyonu ve ZrO_2– Al_2O_3'ün tungsten oksit (WO_3) ile modifikasyonu yüksek mekanik dayanıklılığın yanı sıra katalizörün asitliğini de arttırmaktadır (Jacobson ve diğ., 2008). Al_2O_3 ilavesi aynı zamanda ZrO_2'nin tetragonal fazını stabilize edip, aynı zamanda WO_3 partiküllerinin büyümesini önlemektedir. Furuta ve diğ. (2004a), 200–300 °C aralığında atmosferik basınçta sabit yataklı reaktörde metanol ile soya yağının transesterifikasyonunda tungstatlanmış zirkonya-alümina (WZA) ve sülfatlanmış zirkonya-alüminanın (SZA) performanslarını kıyaslamışlardır. Transesterifikasyon reaksiyonunda WZA, SZA ile kıyaslandığında, daha yüksek aktiviteye sahip olduğu görülmüştür. Ancak, araştırmacılar WZA'nın gelişen aktivitesinin sebepleri üzerinde pek fazla durmamakla birlikte, %90 dönüşüm elde etmek için yüksek reaksiyon sıcaklığı (250°C) ve uzun reaksiyon süresinin (20 saat) gerekli olduğu sonucuna varmışlardır (Furuta ve diğ., 2004a). Benzer sonuçlar Jacobsen ve diğ. (2008) tarafından da ZrO_2– Al_2O_3'ün üzerine ağırlıkça %10 WO_3 ilavesi ile elde edilmiştir. Buna bağlı olarak atık bitkisel yağ ile gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonu, ağırlıkça %3 katalizör miktarı, 6/1 metanol/yağ molar oranı, 200°C gibi daha düşük sıcaklık ve 10 saat gibi daha kısa reaksiyon süresinde gerçekleştirildiğinde, daha düşük ester verimi (%65) elde edilmiştir. (Jacobson ve diğ., 2008). Diğer taraftan, Faria ve diğ. (2009) tarafından, soya yağının transesterifikasyonunda sol-jel metodu ile hazırlanan SiO_2/ZrO_2 (SiZr) katalizörü kullanılmış ve 0,5 g katalizör kullanarak 3 saatlik kısa

bir reaksiyon süresi sonucunda %96,2 biyodizel verimi elde edilmiştir. Çalışmada SiO_2 üzerine desteklenmiş ZrO_2 için bir reaksiyon mekanizması geliştirilmiş ve bu mekanizma sayesinde transesterifikasyonda ZrO_2 katalizörü ile soya yağının biyodizele dönüşme mekanizması hakkında daha ayrıntılı bir kavrayış elde edilebilmiştir (Faria ve diğ. 2009).

Atık yemeklik yağların esterifikasyonunda ZrO_2 katalizörünün kullanımı aynı zamanda Park ve diğ. (2008) tarafından da araştırılmıştır. Çalışmada, WO_3/ZrO_2 ve SO_4^{-2}/ZrO_2 katalizörleri atık yağda bulunan SYA'nın YAME'ye dönüştürülmesi için etkin bulunmuşlardır. Ancak SO_4^{-2}/ZrO_2 katalizörünün kullanımı, sıvı faz uygulamalarında SO_4^{-2} kaybına sebep olduğu için çalışmanın devamı için uygun görülmemiştir. Pelet şeklindeki WO_3/ZrO_2 katalizörü ise daha uzun süreli reaksiyon testlerinde kullanılmış, 75 °C'de ve 20 saatlik reaksiyon süresi sonunda dolgulu yataklı reaktörde SYA dönüşümü %85 olarak elde edilmiştir. Bunun ardından %65'e düşen SYA dönüşümü ise 140 saat boyunca sabit kalmıştır. Bunun sebebi, uzun süre SYA'ya maruz kaldıktan sonra WO_3'ün oksidasyonudur. Ancak, WO_3/ZrO_2'nin hava ortamında tekrardan kalsinasyonu ile azalan katalitik aktivitenin arttırılabileceği görülmüştür. (Park ve diğ., 2008).

SO_4^{-2}/ZrO_2 ise yüksek asiditesine rağmen, muhtemelen sülfat çözünmesinden dolayı sıvı faz transesterifikasyonu sırasında önemli bir deaktivasyona uğramaktadır (Omota ve diğ., 2003). Katalizörün çözünüp çözünmediği, taze SO_4^{-2}/ZrO_2 katalizörünün suda çözülmesi ile test edilebilmiştir. Süspansiyonun pH'ının, hidrolize olan sülfat gruplarının H_2SO_4 ve HSO_4^-'e dönüşmesinin bir sonucu olarak düştüğü gözlenmiştir. Bu nedenle transesterifikasyon reaksiyonunun homojen asit katalizörleri yolu ile gerçekleşmesine sebep olduğu ve heterojen katalitik aktivitenin ölçülmesinin engellendiği sonucuna ulaşılmıştır. Yakın zamanda SO_4^{-2}/ZrO_2 hazırlamak için geleneksel H_2SO_4 emdirme yönteminin yerine yeni bir metot olan klorosülfonik asit, HSO_3Cl yöntemi önerilmiştir. (Yadav ve Murkute, 2004). Bu yöntem ile hazırlanan SO_4^{-2}/ZrO_2 katalizörü, transesterifikasyon reaksiyonunda daha yüksek katalitik aktivite göstermiştir ve hiç sülfat çözünmesi gözlenmemiştir. Ancak HSO_3Cl çok tehlikeli bir kimyasaldır ve çok kısa süre bile maruz kalındığında ölüm veya büyük ölümcül yaralanmalara sebebiyet verebilmektedir (Kapias ve Griffiths, 2001).

Titanyum oksit (TiO_2); asidik özelliklerinden dolayı biyodizel üretiminde dikkat çeken geçiş metal oksitlerindendir. Ayrıca, TiO_2'nin yüzeyine sülfürik grupların ilave edilmesi katalizörün asitlik gücünü arttırmaktadır (Lam ve diğ., 2010). Chen ve diğ. (2007), SYA içeriği fazla olan pamuk yağının transesterifikasyonu için SO_4^{-2}/ TiO_2 ve SO_4^{-2}/ZrO_2'ninYAME oluşumuna dair katalitik aktivitelerini incelemişlerdir. Katalizörlerin aktivitesinin spesifik yüzey alanının artmasıyla birlikte arttığını gözlemlemişlerdir. 12/1 metanol/yağ molar oranında, ağırlıkça %2 katalizör miktarında, 230°C ve 8 saatte, 99,5m^2/g spesifik yüzey alanına sahip SO_4^{-2}/TiO_2 ile % 90 verim edilirken, 91,5m^2/g'lık spesifik yüzey alanına sahip SO_4^{-2}/ZrO_2 ile % 85 verim elde edilmiştir. Ancak bu katalizör yüksek reaksiyon sıcaklığı (230 °C) istemektedir ki bu da endüstriyel uygulamalar için bir dezavantaj oluşturmaktadır. Daha düşük reaksiyon sıcaklığı (120 °C) ve 1 saatlik reaksiyon süresinde, 120/20/1 metanol/yağ/katalizör molar oranında soya yağı ve hint yağı transesterifikasyon reaksiyonu sonunda ulaşılabilen YAME verimi sırasıyla % 40 ve %25 olarak bulunmuştur. (de Almeida ve diğ., 2008).

SO_4^{-2}/TiO_2'nin reaktivitesi ikincil bir metalle de arttırılabilmektedir. Örneğin Peng ve diğ. (2008) yaptıkları çalışmada SiO_2 kullanarak elde ettikleri SO_4^{-2}/TiO_2-SiO_2 katalizörünü denemişlerdir. Sentezlenen SO_4^{-2}/TiO_2-SiO_2, %50 oleik asit ile karıştırılmış pamuk çekirdeği yağı karışımı ile transesterifikasyon reaksiyonunda katalizör olarak kullanılmıştır. Elde edilen en yüksek YAME verimi, 200 °C sıcaklık, 9/1 metanol/yağ molar oranı, ağırlıkça % 3 katalizör yüklemesi ve 3 saatten daha kısa reaksiyon süresinde, %90'dan fazla olarak elde edilmiştir (Peng ve diğ., 2008).

Kalay oksit (SnO_2); birçok SnO_2 mezo-yapısı kararlı değildir ve kalsinasyon sırasında çöker. Bu nedenle mezo-yapının kararlılığını arttırmak için küçük gözenekli sülfatlamış kalay oksit, SO_4^{-2}/SnO_2, gibi fosfat veya sülfat ile anyonik yüzey aktif maddeler önerilir. Fosfat veya sülfat grupları, mezo-yapı duvarlarını daha kararlı hale getirerek ve termal stabiliteyi arttırarak SnO_2'nin yüzeyinde sınırlı kalırlar (Lam ve diğ., 2010).

SO_4^{-2}/ZrO_2'nin dışında SO_4^{-2}/SnO_2 transesterifikasyon reaksiyonunda potansiyeli olan başka bir katı süper asit katalizörüdür. Furuta ve diğ. (2004b), SO_4^{-2}/SnO_2'nin asit kuvvetinin SO_4^{-2}/ZrO_2'den daha iyi olduğunu tespit etmişlerdir. Bundan dolayı,

SO_4^{-2}/SnO_2, 150°C'de metanol ile kaprilik asit esterifikasyonunda SO_4^{-2}/ZrO_2'den daha iyi ve %100'e yakın bir katalitik aktivite göstermiştir (Furuta ve diğ., 2004b).

Bir başka çalışmada, Maksimov ve diğ. (2000), %30 WO_3/SnO_2 katalizörünü sentezlemişler ve IR, XRD, NMR ve adsorplanmış pridin termodesorpsiyonu testlerini uygulamışlardır. Asitliğinin heteropoli asitlere göre az ancak WO_3/ZrO_2 katalizörüne göre fazla olduğu sonucuna varmışlardır. Aynı zamanda sıvı-faz katalizli reaksiyonlarda da WO_3/ZrO_2 katalizörüne göre daha aktif olduğunu bildirmişlerdir (Maksimov ve diğ. 2000).

Xie ve Yang (2012), soya yağının transesterifikasyonunda katı asit katalizör olarak $AlPO_4$ üzerinde desteklenen WO_3 katalizörünü araştırmışlardır. Bu çalışmada, öncelikle SnO_2'nin de aralarında bulunduğu birçok metal oksit ve $AlPO_4$'ün aktivitelerini araştırmışlar ve soya yağının dönüşümünü her birinde %45'in altında bulmuşlardır. Ancak metal oksitler $AlPO_4$ üzerinde desteklendiklerinde, 30/1 metanol/yağ molar oranında, ağırlıkça %5 katalizör miktarında, 453K sıcaklık ve 5 saatlik reaksiyon sonunda $SnO_2/AlPO_4$ katalizörünün aktivitesinin artarak %53,2 dönüşüm sağladığı gözlenmiştir (Xie ve Yang, 2012).

Zeolitler; ağ yapılarında silikon (Si), alüminyum (Al) ve oksijen içeren mikrogözenekli kristal yapılı katılardır. Zeolitlerin en yaygın kullanımlarından biri, esterler gibi organik bileşiklerin üretimidir (Lam ve diğ., 2010). Bunun sebebi, zeolitlerin karakteristiklerinin işlevine uyacak şekilde uyarlanabilmesidir. Örneğin zeolitler, farklı kristal yapılarından, gözenek boyutlarından, Si/Al oranlarından ve proton değişim seviyelerinden sentezlenebilir (Lotero ve diğ., 2005). Bu nedenle, katalizörün asit kuvveti, aluminasilikat yapısının, belirli reaksiyon gereksinimlerine uyacak şekilde değiştirilmesi ile kontrol edilebilir. (Lam ve diğ., 2010). Ancak, düşük yüzey asitliği düşük reaksiyon hızına sebep olurken aşırı derecede yüksek asitlik, koklaşma veya muhtemel istenmeyen yan ürünlerin oluşumu yüzünden deaktivasyona sebep olabilmektedir. Bunun dışında, spesifik gözenek yapısı ve yüzey hidrofobisitesine sahip olan zeolitler, substratın boyutuna ve polaritesine göre tasarlandığından, sadece uygun boyuta sahip moleküllerin zeolit boşluğuna girmesine ve gözeneklerden yayılmasına izin vermektedir (Lotero ve diğ., 2005).

Zeolitlerin diğer heterojen katalizörlere göre birçok avantajı olmasına rağmen, transesterifikasyon reaksiyondaki katalitik aktivitesi oldukça düşüktür. Bunun sebebi, esas olarak büyük moleküllerin (TG gibi) zeolitin mikro gözenekli yapısının difüzyon sınırlamasına neden olmasına bağlıdır (Kiss ve diğ., 2006). Ortalama moleküler boyutu 2nm olan trigliseritler, zeolitlerin mikrogözeneklerinde (1-2 nm) kütle transfer direncine maruz kalırlar. Bu nedenle, transesterifikasyon reaksiyonunun sadece zeolit kristalinin dış yüzeyinde gerçekleştiğine inanılır. Bu sınırlandırmanın üstesinden gelebilmek için, zeolitin yapısı ve gözenek boyutu Si/Al oranı değiştirilerek ayarlanmaktadır.

Daha büyük gözenek boyutlu zeolitlerde genellikle daha yüksek Si/Al oranı, daha düşük asidik kuvvete neden olur (Lam ve diğ., 2010). Daha büyük gözenekli zeolitlerde difüzyon sınırlanma problemlerinin üstesinden gelinebildiği halde düşük asit kuvvetlerinden dolayı reaksiyon hızının düşük olduğu görülmüştür. Örneğin Brito ve diğ. (2007), metanol ile atık yemeklik yağ transesterifikasyonunda katalizör olarak farklı miktarlarda Al_2O_3 içeriğine sahip Y tipi zeolitleri denemişlerdir. Metanol ile atık bitkisel yağın transesterifikasyonundan elde edilen en iyi sonuçlar; 466°C'de, 12,35 dk boşluk zamanında ve 6/1 metanol/yağ molar oranında zeolit Y530 ile %21,9'luk dönüşüm ve 476°C'de, 21,99 dk boşluk zamanında ve 6/1 metanol/yağ molar oranında zeolit Y756 katalizörü ile %26,6'lık bir dönüşüm olarak elde edilmiştir. Bu iki katalizör de dâhil olmak üzere denenen tüm katalizörlerle düşük dönüşüm elde edilmiştir (Brito ve diğ. 2007). Benzer sonuçlara Shu ve diğ. (2007) çalışmalarında da rastlanmaktadır. Bu çalışmada, soya yağından metanol ile biyodizel sentezi reaksiyonunda katalizör olarak zeolit beta ve La^{+3} ile modifiye edilmiş zeolit beta kullanılmıştır. Sonuç olarak, 333°K reaksiyon sıcaklığında, 14,5 metanol/yağ molar oranında, 0,011 katalizör/yağ kütle oranında ve 4 saat reaksiyon süresince La/zeolit beta katalizörü ile %48,9 trigliserit dönüşümü elde edilirken, saf zeolit beta ile %37 civarında trigliserit dönüşümü elde edilmiştir (Shu ve diğ. 2007). Kiss ve diğ. (2006) ise birçok farklı katı asit katalizörü, 130-180°C arasındaki sıcaklıklarda metanol, 1-propanol ve 2-etilhekzanol ile dodekanoik asitin esterifikasyonunda denemişlerdir. Bu katalizörlerin içerisinden zeolit katalizörü kullanarak 130°'de, 1/1 alkol/asit molar oranında gerçekleştirilen 2-etilhekzanol ile

dodekanik asit esterifikasyon dönüşümü 2 saatin sonunda yaklaşık %40 olarak elde edilmiştir (Kiss ve diğ., 2006).

Sülfonik modifiye edilmiş mezo-yapılı silika; biyodizel üretiminde heterojen asit katalizörü olarak kullanılmak üzere istisnai bir potansiyele sahiptir. Geniş mezogözenekler içeren bu mezo-gözenekli yapı (silika) reaktanların katalizörün aktif yüzeyine ulaşması sırasında ortaya çıkan difüzyon problemlerini en aza indirmektedir. Bunun dışında, mezo-gözenekli bu yapıların fiziksel ve kimyasal özellikleri, mezo-gözenek silika matriksi içinde uygun organik veya inorganik fonksiyonel gruplarla ayarlanabilmektedir (Lam ve diğ., 2010).

Mezogözenekli silika üzerine saplanmış organosülfonik asit, transesterifikasyon ve esterifikasyon reaksiyonlarını katalizleyebilmeye uygun Bronsted asidi (aktif bölge) olarak davranır. Propil sülfonik asit (SO_3H) grubuyla fonksiyonelleştirilmiş mezo-yapılı silika malzemesinin rafine edilmiş ve edilmemiş yağın esterifikasyonunda iyi katalitik aktivite gösterdiği rapor edilmiştir. Bu katalizör ile rafine veya ham bitkisel yağların transesterifikasyon reaksiyonunda, 180°C sıcaklıkta, 10/1 metanol/yağ molar oranında ve ağırlıkça %6 katalizör miktarında %95'in üzerinde bir YAME dönüşümü sağlamıştır (Melero ve diğ., 2010; Melero ve diğ., 2009).

Mbaraka ve diğ. (2006), sığır etinden elde edilen don yağının esterifikasyonunda asidik mezo-gözenekli silikanın kullanımını rapor etmiştir. Çalışmadan, propilsülfonik asit ile fonksiyonalize edilmiş mezo-gözenekli silikanın (SBA-15-SO_3H) esterifikasyonda mükemmel bir katalitik aktiviteye sahip olduğu ortaya çıkmıştır. Sığır etinden elde edilen don yağından, 30 dakikalık kısa reaksiyon süresinde, 120°C reaksiyon sıcaklığında, metanol/SYA oranı 20 olduğunda SYA'nın dönüşümü yaklaşık olarak %95 olarak elde edilmiştir. Maalesef SBA-15-SO_3H'ün katalitik aktivitesi, katalizör yüzeyinde organik ve karbonlu maddelerin birikerek asidik bölgeleri bloke etmesiyle diğer reaksiyon döngülerinde büyük ölçüde azalma göstermiştir. Bununla birlikte, aktif bölgelerin çözünmesi, araştırmacıların bu problemin üstesinden gelebilmek için SBA-15-SO3H üzerine hidrofobisiteyi arttırma amacıyla hidrofobik madde (propiltrimetoksilan) ilave etmesinden dolayı göz ardı edilmektedir. Bu iki işlevli (asidik ve hidrofobik) mezo-yapılı silika daha düşük gözenek polaritesine sahip olup, sülfonik asit grupları ile polar safsızlıklar (sığır

donyağı içerisinde bulunan) arasındaki etkileşimi azaltacaktır. Sonuçlar, yüksek SYA dönüşümünün (%84) reaksiyonun ikinci döngüsü için korunduğunu göstermiştir (Mbaraka ve diğ. 2006).

Sülfonlanmış karbon esaslı katalizörler; 500°C'nin altında şeker, nişasta veya selülozun kısmen karbonize edildiği bir tür katalizör olarak sınıflandırılmaktadır. Tamamen karbonize olmamış karbon daha sonra konsantre sülfürik asit H_2SO_4 (96% saflıkta) içerisine daldırılır ve N_2 altında 15 saat boyunca 150°C'ye ısıtılır (Lou ve diğ., 2008). Elde edilen katalizör sülfonlu karbon-esaslı katalizör olarak adlandırılır ve bu, sülfonik grup (SO_3H) ve karboksil grubu (COOH) gibi yüksek yoğunluklu fonksiyonel gruplar içerir (Lam ve diğ., 2010).

Bu malzemenin en küçük yapısı, 10-20 karbon altı merkezli halkadan oluşan bir nanografen tabakasıdır. Buna ilave olarak sülfonlu karbon malzemenin, konsantre H_2SO_4 ile kıyaslanabilecek oranda yüksek Hammett asit kuvveti (H_0) (-8 ve -11 arası) vardır (Lam ve diğ., 2010). Ayrıca yüksek serbest yağ asitli yağın esterifikasyonunda SO_3H grubunun çözünmesine rastlanmamıştır (Takagaki ve diğ., 2006). Bu tip bulgular, sadece H_2SO_4'ün endüstride kullanımını azaltmak amacıyla değil ayrıca asit-esaslı katalizörlerin üretimi için daha çevreci bir yaklaşım geliştirmektir. Bununla birlikte, karbon esaslı katalizörlerin tamamlanmamış bir karbonize reçine, amorf camsı karbon, aktif karbon veya doğal grafitin sülfonasyonu ile hazırlanamayacağına dikkat edilmelidir (Lam ve diğ., 2010). Bu karbon materyallerinin H_2SO_4 ile ısıtılması sadece düşük yoğunluklu SO_3H gruplarına sebep olacak ve katı bir asit katalizörü olarak işlev göremeyecektir.

Örneğin, Ong ve diğ. (2014), sol-jel yöntemiyle 6 saat boyunca 400°C'de kalsine edilmiş aktif karbon (AC) katalizörü üzerinde emdirilmiş bakır nanopartiküllerin, kauçuk tohum yağında SYA esterifikasyonuna yardımcı olması amacıyla kullanıldığı bir çalışmayı rapor etmişlerdir. Sonuç olarak, 6 saatlik reaksiyon süresinde, 65°C reaksiyon sıcaklığında, 10/1 metanol/SYA molar oranında ve ağırlıkça %8 Cu/AC katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen esterifikasyon reaksiyonunda %95 SYA dönüşümü elde edilmiştir (Ong ve diğ., 2014).

Başka bir çalışmada, Lou ve diğ. (2008), çeşitli sülfonatlı karbon bazlı katalizörleri başlıca nişasta, selüloz, sukroz ve D-glukoz'dan türetmişledir. Bunlar içerisinden nişastadan türetilen karbon bazlı katalizörün nispeten daha büyük gözenek hacmine

(0,81cm^3/g) ve gözenek boyutuna (8,2nm) sahip olduğunu ve bu sayede reaktanların SO_3H bölgelerine daha iyi ulaştığını rapor etmişlerdir. Bunun dışında, ayrıca nişasta türevli karbon bazlı katalizör daha yüksek toplam asit bölgelerine (1,97mmol/g) ve daha yüksek kükürt içeriğine (%5,9) sahip olduğu görülmüştür. Sonuç olarak bu katalizör ile 80°C'de, 30/1 metanol/yağ molar oranında, ağırlıkça %10 katalizör miktarında ve 8 saatlik reaksiyon süresince gerçekleştirilen atık bitkisel yağın transesterifikasyon reaksiyonunda %92 YAME verimi elde edilmiştir. Ayrıca katalizörün, tekrarlanan reaksiyonun 50 döngüsünde dahi kararlı olduğu bulunmuştur (Lou ve diğ. 2008).

Heteropoli asitler (HPAs); mükemmel su toleransları, kuvvetli Bronsted asitliklerinden dolayı ve yüksek katalitik aktivite ve stabilitelerinden dolayı araştırmacıların dikkatini çekmiştir (Narasimharao ve diğ., 2007). Kolaylıkla elde edilebilen tipik heteropoli asitler $H_3PW_{12}O_{40}$, $H_4SiW_{12}O_{40}$, $H_3PMo_{12}O_{40}$ ve $H_4SiMo_{12}O_{40}$'dır. Ayrıca heteropoli asitlere uygun oranda tuz ilavesi (Cs^+, NH_4^+ ve Ag^+) şiddetli bir şekilde yüzey alanını arttırır ve reaktanın aktif bölgelerine ulaşılabilirlik kolaylığı sağlar. Ancak heteropoli asitlerin reaksiyon ortamında hafifçe çözünebildiği ve homojen reaksiyona yol açabildiği ve bu nedenle toplam reaksiyon hızını arttırıyor olma durumuna dikkat edilmelidir. Bu nedenle aktif bölgelerin çözünmesi de kolaylıkla meydana gelebilir ve ciddi katalizör deaktivasyonlarına sebep olabilir (Lam ve diğ., 2010).

Cao ve diğ. (2008) tarafından atık yemeklik yağlardan biyodizel sentezinde heteropoli asit uygulamaları raporlanmıştır. Heteropoli asit katalizör olarak $H_3PW_{12}O_{40}\cdot 6H_2O$ (PW_{12}) kullanılmıştır. Reaksiyonda kullanılan atık yemeklik yağ yüksek oranda SYA (%15,65) ve su oranı (% 0,1) içermektedir. 65°C reaksiyon sıcaklığı, 70/1 metanol/yağ molar oranı, 0,1 mmol katalizör miktarı ve 14 saatlik reaksiyon süresince biyodizelin en iyi verimi % 87 olarak elde edilmiştir. Aynı zamanda, 4 Å zeolit suyu adsorblaması için reaksiyon ortamına adsorban olarak ilave edilmiştir. PW_{12}'nin SYA içeriğine karşı yüksek toleransı olmasına ve 5 reaksiyon döngüsünden sonra dahi stabil kalmasına rağmen yüksek metanol/yağ molar oranı ve uzun reaksiyon süresi gerektirmesi endüstriyel ölçekte bu katalizörün kullanımını sınırlandırmaktadır. Bunun dışında reaksiyon sıcaklığı 60°C'nin üzerine çıkarıldığında katalizörün stabil kalmadığını görmüşlerdir. Araştırmacılar bunun

yüksek sıcaklıklarda transesterifikasyon reaksiyonu sırasında atık yemeklik yağların içeriğinde bulunan birçok istenmeyen bileşiklerin sebep olduğu yan reaksiyonlardan dolayı oluştuğunu bildirmişlerdir (Cao ve diğ. 2008).

Diğer taraftan, HPA içerisine Lewis asidi göndererek daha yüksek asidite ile HPA sentezine kalkışılması, bu katalizörleri hem Bronsted hem de Lewis asit bölgeleri içerir hale getirmektedir. Bu, ZrO_2, TiO_2 veya Ta_2O_5 gibi Lewis asidik desteleyiciler üzerine Bronsted asidik HPA'ların yüklenmesiyle gerçekleştirilmektedir (Zhang ve diğ., 2009). Bir Lewis asidinin, bir Bronsted asidine uygun koordinasyonu, onun var olan asitliğini arttırır ve böylece iki fonksiyonlu asit bölgeli bir katalizör elde edilmiş olur. Zhang ve diğ. (2009), atık yemeklik yağın transesterifikasyonunda çift asidik bölgeli HPA'nın potansiyeli üzerine çalışmışlardır. Nanotüp yapılı $Zr_{0,7}H_{0,2}PW_{12}O_{40}$ (ZrHPW), model olarak doğal selüloz fiberi kullanılarak başarılı bir şekilde üretilmiştir. ZrHPW, saptanan 1350 μmol/g asit bölgesi ile orijinal HPW (892 μmol/g)'a kıyasla çok daha yüksek asitlik kapasitesi göstermiştir. Bu yüksek yoğunluklu asit bölgesi, literatürde yakın zamanda yapılan çalışmalar ile örneğin, karbonize glükoz (1550 μmol/g) ve mezogözenekli sülfatlanmış silika zirkonya (1260 μmol/g) ile karşılaştırılmıştır. Ayrıca, bu katalizörle elde edilen %98,9'luk yüksek biyodizel verimi 65°C reaksiyon sıcaklığı, 20/1 metanol/yağ molar oranı, ağırlıkça %2,1 katalizör miktarı ve 8 saatlik reaksiyon süresinde gerçekleştirilmiştir. Dahası, katalizörle yapılan 5 reaksiyon döngüsünün ardından biyodizel verimi halen %95 civarında bulunmuştur (Zhang ve diğ. 2009).

İyon-değiştirici reçineler; bir çözelti veya reaksiyon ortamında ki diğer iyonlarla polimer içinde belirli iyonları değiştirebilen çözünmeyen makro-gözenekli polimerlerdir. Normal olarak sülfonik iyon-değiştirici reçineler divinilbenzen (DVB), stiren ve sülfonik asit gruplarının ko-polimeridirler. Reçinenin polimer yapısı, esas olarak, daha sonra, yüzey alanını ve gözenek boyutu dağılımını belirleyecek olan çapraz bağlama bileşeninin bileşimi ile karakterize edilmektedir. Bunun yanı sıra, katalitik aktiviteleri, şişme özelliklerine de güçlü bir şekilde bağlıdır, çünkü şişme kapasitesi asit bölgelerine reaktant erişebilirliğini sınırlandırır ve böylece genel aktivitelerini etkilemiş olur. Başlıca Amberlit-15, Amberlit-35 ve Nafion SAC-13 gibi birçok asidik iyon-değiştirici reçine tipi bulunmaktadır (Lam ve diğ., 2010). Yapılan çalışmalarda, bu katalizörlerin genel olarak SYA esterifikasyonunda iyi

performans verdikleri, fakat transesterifikasyonda zayıf oldukları sonucuna ulaşılmıştır (Chen ve diğ., 1999; Vicente ve diğ., 1998).

Örneğin Park ve diğ. (2010), Amberlit 15 ve Amberlit BD20 iyon değiştirici reçinelerinin, oleik asit- soya yağı ve oleik asit- makine yağı karışımları kullanılarak hazırlanan modellenmiş yağlardaki SYA dönüşümü performanslarını incelemişlerdir. Reaksiyon ortamındaki SYA miktarını arttırdıklarında, Amberlit 15'in aktivitesinin azaldığını gözlemlemişler ve bu davranışın sebebinin Amberlit 15'in büyük gözenek büyüklüğüne bağlamışlardır. Büyük gözenekler, esterifikasyon işlemi sırasında oluşan suyu iç ve dış yüzeylerinde adsorbe etmiş ve bu durum, katalizörün aktif asit bölgelerinin bloke etmiştir. Amberlit BD20 katalizörünün daha küçük gözeneklere sahip olmasından dolayı, daha iyi katalitik aktivite gösterdiği sonucuna ulaşmışlardır (Park ve diğ. 2010).

Lie ve diğ. (2012), sarı horn tohumu yağının mikrodalga destekli transesterifikasyonunda katalizör olarak Amberlit 15, Amberlit IRC 72, Amberlit IRA 900, Amberlit IRC93 gibi iyon değiştirici reçineleri kullanmışlardır. 60°C reaksiyon sıcaklığında, 90 dakika reaksiyon süresinde ve ağırlıkça %5 katalizör miktarında gerçekleştirilen reaksiyonlarda en iyi dönüşüm verimini %96,3 ile Amberlit IRA900 katalizörü ile elde etmişlerdir (Lie ve diğ., 2012).

Kouzu ve diğ. (2011), daha düşük çapraz bağlı Amberlit-31WET jel tipi reçinesinin metanol ile şişme kapasitesinin daha iyi olduğunu ve bu sayede metanoliz işlemini kolaylaştırdığını rapor etmişlerdir. Aynı zamanda, jel-tipi sülfonatlı Amberlit-31WET katalizörünün metanol ile oleik asidin esterleşmesi için mezo-gözenekli makro-ağ yapılı sülfonatlı Amberlit-15DRY reçinesinden daha yüksek katalitik performans gösterdiği sonucuna varmışlardır. Tüm sonuçlar göz önüne alındığında şişme kapasitesinin arttıkça reçinelerin yüzey alanının arttığı ve böylece reaksiyon için ilave asit bölgelerinin ortaya çıktığı yorumu yapılmıştır (Kouzu ve diğ., 2011).

Lopez ve diğ. (2007) ise şişme kapasitesinden başka, katı asit reçinelerin yüzey alanı ve reaktifliğinin aynı zamanda polimerleri inert yüksek yüzey alanlı metal oksit malzemeleri üzerinde destekleyerekte arttırılabileceğini bildirmişlerdir. Bu çalışmada, triasetin ve metanol arasındaki transesterifikasyon reaksiyonu için Nafion SAC-13 (silika destekli) ve Nafion NR-50 (desteksiz) reçinelerinin katalitik

performansı incelenmiştir. Yapılan analizler sonucu, silika destekli Nafion'un yüzey alanı, desteklenmemiş Nafion reçinesinden 200 kat daha fazla ölçülmüştür. Bu nedenle silika ile desteklenmiş polimerin reaktifliğinin aslında şişme kapasitesinden ziyade daha çok katalitik aktif merkezlerde olduğu sonucu çıkarılmıştır (Lopez ve diğ. 2007).

Feng ve diğ. (2011), 36mg KOH/g asit değeri olan ve ağırlıkça %0,3 su içeren atık kızartma yağından metanol ile serbest yağ asitlerinin sürekli esterifikasyonunu, 25 mm'lik bir iç çapa ve 450 mm'lik yüksekliğe sahip bir yatak reaktöründe NKC-9 katyon-değiştirici reçine kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Sonuçlar, SYA dönüşümünün, metanol/yağ kütle oranı, reaksiyon sıcaklığı ve katalizör yatak yüksekliğindeki artışlarla arttığını ancak başlangıçtaki hammaddenin su içeriği ve besleme akış hızındaki artış ile azaldığını göstermektedir. SYA dönüşümü, 500 saatlik sürekli esterleşme işlemi süresince, 2,8:1 metanol/oleik asit kütle oranı, 44cm katalizör yatak yüksekliği, 0,62 ml/dk besleme akış hızı ve 65°C reaksiyon sıcaklığı altında %98'in üzerinde sabit kalmış ve operasyonel kararlılık göstermiştir. Ayrıca, sürekli esterifikasyon süresince NKC-9 reçinesinden ürünler içerisine sülfonik asit grubu geçişi meydana gelmemiştir (Feng ve diğ., 2011).

Jiang ve diğ. (2013) çalışmalarında, oleik asit ve etanol arasında gerçekleşen esterifikasyon reaksiyonunu katalizlemesi için sülfonlamış CH-A katyon değiştirici reçine kullanmışlardır. Kesikli bir reaktörde gerçekleştirilen etanoliz reaksiyonu, 9/1 etanol/asit molar oranı kullanılarak, 82°C'de ve 480 dakikalık reaksiyon süresinde gerçekleştirildiğinde %92,75 oleik asit dönüşümü ile sonuçlanmıştır (Jiang ve diğ., 2013).

Çalışmamızın bir bölümünde, oleik asit ilavesi ile modellenmiş atık ayçiçeği yağının metanol ile eşzamanlı transesterifikasyon ve esterifikasyon reaksiyonu sonucu biyodizel üretimi işlemi esnasında katalizör olarak sülfonik iyon değiştirici reçineler grubuna dâhil olan Amberlit 46 ve Purolite CT275 reçinerleri tercih edilmiştir. Amberlit 46 iyon değiştirici reçinenin tercih edilmesinin nedeni, öncelikle diğer Amberlit tipleri ile benzerlik göstermeyen özelliklere sahip olması ve biyodizel üretiminde sınırlı sayıda çalışmada yer almasıdır. Bunun dışında, bu katalizör içten sülfonlanmamıştır, sadece yüzey asit grupları vardır. Sonuç olarak, hem reaktanlar

hem de ürünler açısından her hangi bir dâhili adsorbsiyon- desorbsiyon durumuna maruz kalmaz. Böylece, daha az miktarda su adsorbsiyonu, daha yavaş bir katalizör deaktivasyonu sağlamaktadır (Pirola ve diğ., 2010). Aynı zamanda katalizörün sadece yüzeysel olarak sülfonlanabilir olması gözeneklerin içindeki alkol moleküllerinin otokondenzasyonu ile elde edilen dialkil eter oluşumunu büyük ölçüde azaltmaktadır. Amberlit 46, yüksek divinil benzen yüzdesi ile karakterize edilmektedir. Bu durum, katalizör gözeneklerinde şişme olmadan, makro-gözeneklerin kalıcı olarak açılmasını sağlamaktadır (Boffito, 2012). Ayrıca farklı bitkisel yağlar varlığında uzun kullanım sürelerine rağmen Amberlit 46'nın mekaniksel ve kimyasal stabilitesi araştırılmış ve uzun bir süre boyunca performansını koruduğu görülmüştür. Bu durum, Amberlit 46'yı bitkisel yağların SYA esterifikasyonunda endüstriyel uygulamalar için potansiyel bir aday yapmıştır (Pirola ve diğ., 2010).

Boffito ve diğ. (2013), yaptıkları çalışmada, farklı bitkisel yağların varlığında, uzun operasyon süreleri boyunca (540 saat), Amberlit 46'nın kimyasal ve mekaniksel stabilitesini araştırmışlardır. Bu proses boyunca Amberlit 46'nın stabil performansını koruduğunu bulmuşlardır. Aynı zamanda bu çalışmada esterifikasyon ile SYA deasidifikasyonuna da bakılmış ve Amberlit 46'nın birçok tekrar kullanımından sonra dahi performansını koruduğu görülmüştür.

Pirola ve diğ. (2010), Amberlit 46 katalizörünün stabilitesini kesikli bir reaktörde gerçekleştirilen yağ deasidifikasyon testlerinde derinlemesine incelemişlerdir. Her biri 6 saat süren 90 döngüden sonra, katalizörün aktivitesinde %25'lik bir aktivite kaybı gözlemlemişlerdir (Pirola ve diğ., 2010).

Başka bir çalışmada, Ilgen (2014), metanol ile oleik asidin esterifikasyonu için heterojen asidik bir katalizör olarak Amberlit 46 kullanılarak, uygun reaksiyon koşulları araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, Amberlit 46, oleik asit esterifikasyonu için çok kısa sürede çok yüksek dönüşüm vermiştir. Elde edilen en yüksek dönüşüm %99 olarak, 3/1 metanol/yağ molar oranında, ağırlıkça %5 katalizör miktarında, 100°C ve 4 saatte elde edilmiştir. Aynı zamanda katalizörün 10 kez tekrar kullanımında dahi benzer dönüşümü verdiği rapor edilmiştir (Ilgen, 2014).

Çalışmamızda kullanılan bir diğer sülfonik iyon değiştirici reçine olan Purolite CT275DR ise, büyük gözenekli, kuvvetli asidik ve polimerik bir katalizördür. Yüksek asit gücü, yüksek toplam asit bölgeleri ve yüksek termal dayanıklılık gibi kendine has özelliklere sahiptir. Purolite CT275DR, çok büyük bir gözenek çapı ve hacmine sahiptir bu nedenle aktif yerlere mükemmel erişim olanağı ile yüksek aktiviteli katalizör olarak tanımlanmaktadır. Büyük gözenek yapısı sayesinde ayrıca polimerik yan ürünlerin oluşumundan dolayı meydana gelebilecek kirlenmelere karşı dirençlidir. Bunlara ilave olarak düşük çekme ve şişme özelliklerine sahiptir. H+ iyonu tarafından katalizlenen kimyasal reaksiyonlar için genellikle sıradan ticari stiren esaslı sülfonik asit reçineler kullanıldığı halde, Purolite CT275DR gibi özel olarak tasarlanmış ve saflaştırılmış katalizörler kullanarak daha hızlı proses süreleri, daha iyi verim ve daha yüksek ürün saflığı elde edilebilmektedir. %3 oranından daha az nem içerecek şekilde tedarik edilir ve kullanıma hazırdır. Alternatif olarak, Purolite CT275 olarak bilinen ve suyla-şişirilmiş halde bulunan şekli ile de tedarik edilebilir. Sert olan yapısı, rekabet edilebilir diğer ürünlerle kıyaslandığında, polar çözücülerde kavrayışı arttırıp, şişme kapasitesini azaltmıştır. Reçine, özellikle difüzyon kontrollü ve kinetik olarak limitli reaksiyonlarda kullanılır. Purolite CT275DR, metil tetra butil eter (MTBE) ve tertiari alkil metil eter (TAME) organik reaksiyonların birçoğunu katalizlemek için geliştirilmiştir. Özetleyecek olursak, diğer ticari ulaşılabilir katalizörler ile kıyaslandığında yüksek asitlik ve asit bölgelerine ulaşım kolaylığı sağlayan ve gözenek tıkanmasını minimize eden büyük gözeneklilik özellikleriyle ön plana çıkmaktadır (URL-10, URL-11).

Kuzminska ve diğ. (2015), trimetilol propan ile oleik asitin esterifikasyonu için heterojen katalizör olarak dört tane katyon-değiştirici reçinenin (Dowex 50wx2, Amberlit 36, Purolite CT482 ve Purolite CT275DR) davranışlarını incelemişlerdir. Tüm reçinelerin reaksiyon kinetiğini hızlandırdığını gözlemlemişlerdir. Dowex 50wx2'nin aksine makro-gözenekli Amberlit 36, Purolite CT482 ve Purolite CT275DR'nin kullanılmadan önce herhangi bir ön işleme ihtiyaç duymadığı sonucuna varmışlardır. 24 saatlik reaksiyonlar sonucunda en yüksek triester konsantrasyonuna Pur275 (hiçbir ön işleme tabi tutulmadan) ile ulaşılmıştır. Bunun sebebi diğer katalizörlere göre daha büyük kalıcı gözenek boyutuna (kürecikler arası mesafe) ve daha fazla aktif bölgeye sahip olması şeklinde açıklanmıştır. İyon

değişim kapasiteleri (her birim kütle reçine başına proton sayısı) yapılan testler sonucu, Pur482 < Dwx < Amb < Pur275 şeklinde elde edilmiştir. Geri kazanılabilirlik testleri, ilk kullanımdan sonra reçinelerin aktivitelerini bir miktar kaybettiğini fakat diğer kullanımlarda aktivitesinin sabit kaldığını göstermiştir. Aktivitedeki bu azalma, yan ürün olarak oluşan su tarafından aktif bölgelerin kısmen bloke olmasına bağlanmıştır. Polar ortamlarda katalizörün çözünmesine karşı seçilen reçinelerin yüksek stabilitesi doğrulanmıştır. Çözünme durumuna karşı en fazla ve en az stabil kalabilen reçineler sırasıyla Pur482, Pur275 olarak gözlemlenmiştir (Kuzminska ve diğ., 2015).

Rezende ve diğ. (2015) başka bir çalışmada, katalizör olarak katyonik bir reçine olan Purolite CT275DR kullanarak macauba yağında bulunan serbest yağ asitlerinin esterifikasyon reaksiyonunun kinetik modelini incelemişlerdir. Çalışmada ki amaç macauba yağındaki asitliği düşürmektir. Bunun için kullandıkları katalizör olan Purolite CT275DR'nin çalışmaları sırasında tekrardan kullanılabilir ve reaksiyon ortamından kolaylıkla uzaklaştırılabilir olduğunu gözlemlemişlerdir. Bu sayede, katalizör ve saflaştırma adımlarını elimine ederek maliyeti düşürdüğünü bildirmişlerdir. Başlangıçta %10 asitlik değerine sahip olan yağdaki asitliğin %97'sini bu katalizörü kullanarak giderdiklerini rapor etmişlerdir (Rezende ve diğ., 2015).

Bir diğer çalışmada, Galia ve diğ. (2011), süperkritik karbondioksit ile gerçekleştirilen asit reçineler üzerinden kolza tohumu yağı transesterifikasyonunu incelemişlerdir. Bu çalışmalarının bir kısmında kolza tohumu yağının CO_2 destekli transesterifikasyonunda farklı polimerik asit reçinelerin aktiviteleri kıyaslanmıştır. CT275DR katalizörü CT169DR katalizörü ile kıyaslandığında aynı reaksiyon koşulları altında (140°C, 27,7 metanol/yağ mol oranı, ağırlıkça %10 katalizör miktarı, 2 saat reaksiyon süresi) CT275DR ile %52 elde edilen YAME veriminin CT169DR ile %33'e gerilemiş olduğu görülmüştür. Matrikste gömülü olan asit bölgelerinin, bu durumu destekleyen dolaylı bir durum oluşturduğu düşünülmüştür. İki katalizör arasındaki temek farklılıkların, daha düşük bir DWC (kuru ağırlık kapasitesi) ve kinetik kontrolün iç kütle transferine doğru kaydığı hipotezini olanaksız hale getirecek kadar olan daha küçük gözenek çaplarına sahip olunması şeklinde ifade edilmiştir (Galia ve diğ., 2011).

Esteban ve diğ. (2016), çeşitli ticari sülfonik asit esaslı iyon-değiştirici reçinelerle (Amberlit 35dry, Amberlit 36dry, Purolite CT275DR, Purolite CT276 and Lewatit GF101) çözücüsüz solketal sentezi ve bu iyon-değiştiricilerin katalitik performansları üzerine çalışmışlardır. 313°K reaksiyon sıcaklığı, 6 saat reaksiyon süresi ve 4,5/1 aseton/gliserol molar oranında en iyi performansı %47 solketal verimi ile Lewatit GF101 göstermiştir. Bunu yaklaşık %41 değeri ile Purolite CT275DR izlemiştir (Lewatit GF101 > Purolite CT275DR > Amberlyst 35dry > Amberlyst 36dry > Amberlyst 15 > Purolite CT276). Katalizörlerin tekrar kullanımlarını incelediklerinde ise performansa göre çok farklı bir sıralama elde etmişlerdir. Purolite CT276 > Amberlit 36dry > Amberlit 15 > Purolite CT275DR > Amberlyst 35dry > Lewatit GF101 (Esteban ve diğ., 2016).

Saboya ve diğ. (2017), hint yağının serbest yağ asitlerinden biyoyağlayıcı üretiminde ticari reçinelerin (Dowex 50W-X8, Amberlit-15 and Purolite CT275DR) değerlendirilmesi üzerine çalışmışlardır. Bu reçineler, hint yağından gelen serbest yağ asitlerinin esterifikasyonunda 2-etil hekzanol ile geleneksel biyoyağlayıcılardan daha yüksek biyoyağlayıcılık özelliği gösteren sentetik biyoyağlayıcıların üretimi için test edilmişlerdir. Kullanılan çalışma koşullarında tüm reçinelerin makro gözeneklerinden dolayı jel reçinelere göre esterifikasyon reaksiyonunda daha aktif oldukları gözlemlenmiştir. 1 saatlik reaksiyonun sonunda %90, 4 saatlik reaksiyonun sonunda %100 dönüşüm ile en aktif katalizör Amberlit 15 bulunmuştur. Bunu sırasıyla Purolite CT275DR ve Dowex 50W-X8 izlemiştir. Purolite CT275DR'in, 4 saatin sonunda %80'lik bir dönüşüme ulaştığı görülmüştür (Saboya ve diğ., 2017).

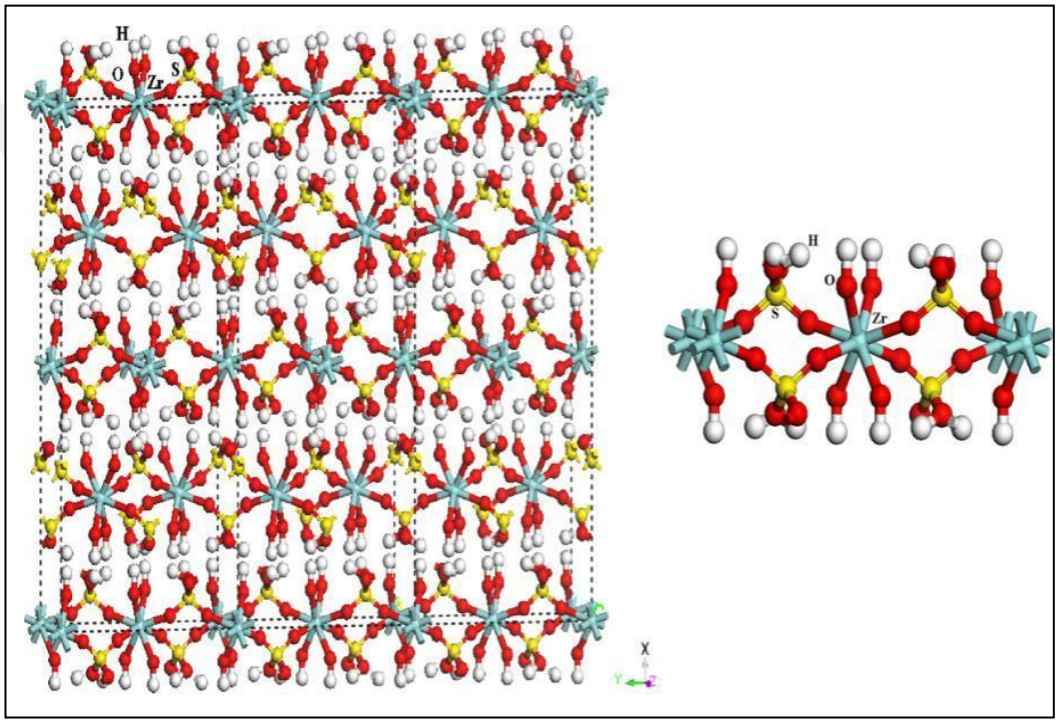
Aşağıda görülen Tablo 1.9'da Amberlit-46 ve Purolite CT275DR reçinelerin kısaca fiziksel ve kimyasal özellikleri listelenmiştir.

Tablo 1.9. Katalizörlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri (URL-10, URL-13)

Katalizör	**Amberlit 46**	**Purolite CT275DR**
Fiziksel form	Mat küresel boncuklar	Küresel boncuklar
Polimer yapısı	Makroretiküler, sülfonik asit polimerik katalizör	Divinil benzen ile çapraz bağlanmış makrogözenekli polistiren
Fonksiyonel grup	SO_3H	SO_3H
Görünüm	Bej/kahve	Küresel boncuklar
Asitlik	0,98 meq H^+/g	5,2 meq H^+/g
Su içeriği	%26-36	%3
Taşıma ağırlığı	600g/L	-
Partikül boyutu	<0,425 mm	425-1200µm
Yüzey alanı	75 m^2/g	20-40 m^2/g
Ortalama gözenek çapı	235Â	400-700Â
En yüksek işletme sıcaklığı	~120°C	180°C

Zirkonyum sülfat (ZS) tetra hidrat; yağ asitlerinin esterifikasyon reaksiyonlarında katalizör olarak büyük ilgi görmektedir. Genel olarak metal sülfat yüzeyi, katalitik işlemde yer alabilen asit bölgelerine sahiptir. ZS, çok düşük miktarda zehirlilik oranına sahiptir (LD50 = 3500 mg/kg) ve kanser hücrelerinin oluşumuna sebep olmak gibi her hangi bir bulguya rastlanmamıştır. Bu nedenle ZS, yeşil katı asit katalizör olarak büyük ilgi çekmektedir. Bu yeşil katalizör, yüksek katalitik aktivite ve yüksek atom etkinliğinin yanı sıra düşük zehirlilik, düşük maliyet ve kolay elde

edilebilirlik gibi özelliklere de sahiptir. Kristal yapısında ki ZS, Şekil 1.15'te görüldüğü üzere katmanlı bir yapıya sahip olan bir iyon değiştiricidir. Katmanlar içerisinde ki her bir Zr atomu dört sülfat grubu ile temas halindedir ve her bir sülfat grubu iki Zr atomu ile temas halindedir. Ayrıca her bir Zr atomu dört su molekülü ile temas halindedir ve her su molekülü bir Zr atomu ile temas halindedir. Zr atomları ile temas halinde olmayan sülfat oksijen atomları, hidrojen bağları yoluyla su moleküllerine bağlanmaktadır. Bu bileşiklerin X-ışını difraksiyonundan (XRD) toplanan ara tabaka mesafeleri yaklaşık 0,6nm'dir.



Şekil 1.15. Zirkonyum sülfat (ZS) tetrahidratın yapısı (Juan ve diğ., 2008b; Juan ve diğ., 2007)

ZS'nin Lewis ve Bronsted asitlerinden oluştuğu öngörülmüştür. Bronsted asit bölgeleri, Zr'ye bağlı sülfat grupları tarafından, -OH bağının zayıflamasına neden olmuştur. Bu arada Lewis asit bölgeleri, Zr^{+4} merkezinde, sülfat gruplarından çekilen elektronlardır. Bu aktif türlerin yağ asidinin esterleşmesi için aktif merkezler olduğu öne sürülmüştür. Eski çalışmalar esterleşmenin, Bronsted asit bölgelerinde yağ asidi ile bir ligand değişim reaksiyonu yoluyla gerçekleşebileceğini göstermiştir (Juan ve diğ., 2007). ZS'nin ara tabakasının yağ asidi gibi organik moleküllerin girişine izin vermek için oldukça küçük olmasından dolayı ZS'nin dış yüzeyinde birçok asit bölgesi bulunduğu kabul edilmiştir (Juan ve diğ., 2008b).

Son yıllarda ZS, karboksilik asitlerin esterifikasyonu ve redoks reaksiyonunda katalizör olarak kullanılmış, ancak kullanılan katalizör iyi karakterize edilmemiştir. ZS'nin özellikleri ısıl işlem koşulları ile farklılık gösterdiğinden, şu ana kadar ki çalışmalar ön çalışma olarak kabul edilmektedir. ZS'nin mikrokristal fazı ve dolayısıyla katalitik aktivitesi ve asitliği de kristal suyuna bağlıdır (Juan ve diğ., 2007). Tüm çalışmalar göz önüne alındığında, 400°C'nin üstündeki bir sıcaklıkta işlem görmüş ZS katalizörünün katalitik aktivitesiyle ilgili yeterli çalışma olmadığı sonucuna varılmıştır.

Bunun dışında yapılan bazı çalışmalarda, esterifikasyon reaksiyonu için aktifleşmiş karbon, HZSM-5, silika ve karbon nanotüp destekleri üzerine ZS emdirilerek kullanılmıştır (Juan ve diğ., 2007; Juan ve diğ., 2008a). Örneğin, Juan ve diğ. (2008a), solventsiz koşullar altında SYA esterifikasyonu için katalizör olarak HMS (hekzagonal gözenekli malzeme) üzerine desteklenmiş ZS ile çalışmışlardır. Ağırlıkça % 40 oranına kadar ZS katalizörünün destek üzerinde iyi dağıldığını gözlemlemişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre, ağırlıkça % 40 oranında ZS emdirilen HMS katalizörü ve ZS katalizörü ile 1/1,2 oleik asit/n-bütanol molar oranında, ağırlıkça % 5 katalizör miktarında (oleik asit miktarı esas alınarak), 120°C reaksiyon sıcaklığında ve 4 saat reaksiyon süresinde elde edilen sonuçlar sırasıyla yaklaşık olarak % 90 ve % 97 civarında bulunmuştur (Juan ve diğ., 2008a).

Juan ve diğ. (2007) bir başka çalışmalarında ise, kristal fazda değişim gösteren ZS katalizörü farklı işlem sıcaklıklarında su içeren bileşiminden su içermeyen bileşime kadar farklı şekillerde hazırlanmıştır. Farklı işlem sıcaklıklarında mikrokristal yapı ile esterleşme aktivitesi arasındaki ilişki değerlendirilmiştir. 330°C'nin üzerinde işlem gören örnekler hariç, ön-işlem sıcaklığının artmasıyla asit grupları sayısının arttığı gözlenmiştir. Bu çalışmada, kristalin suyunun susuz faza hidrasyonunun 330-420°C sıcaklıkta önemli olduğu ve yüzey asiditesinin azaldığı gözlenmiştir. 200°C'de işlem gören ZS numunesinin katalitik aktivitesi diğer örneklerle kıyaslandığında en yüksek bulunmuştur. 200°C'de işlem gören ZS katalizörü ile elde edilen oleik asit ve 1-butanol esterifikasyon dönüşümü ilk saatte %80 iken, 420°C'de işlem gören ZS katalizörü ile bu değerin %32 oranında altında bir dönüşüm elde edilmiştir.

Juan ve diğ. (2008b) bir diğer çalışmada, $Zr(SO_4)_2.4H_2O$ ve diğer sülfatlı bileşikleri katalizör olarak ($MgSO_4.7H_2O$, $Na_2SO_4.10H_2O$, $CaSO_4.2H_2O$, $CdSO_4.8/3H_2O$, $MnSO_4.H_2O$, $CuSO_4.5H_2O$, $ZnSO_4.7H_2O$, $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$, vs.) kullanarak solventsiz koşullarda farklı alkoller (n-bütanol, n-pentanol, n-hekzanol, vs.) ile SYA (oleik asit, laurik asit, palmitik asit, vs.) esterifikasyonunu incelemişlerdir. 1/1,2 oleik asit/n-bütanol molar oranı, ağırlıkça %5 katalizör miktarı, 120°C reaksiyon sıcaklığı ve 4 saat olarak belirlenen en uygun koşullarda verim %89,4 olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlar n-bütanol ile oleik asit esterifikasyonunda $Zr(SO_4)_2.4H_2O$ katalizörü kullanılarak elde edilmiştir (Juan ve diğ., 2008b).

Boffito (2012) doktora çalışmasında, zirkonyum sülfat, sülfatlanmış bileşikler ve zirkonyum sülfata SiO_2 ve Al_2O_3 gibi destekler ilave ederek katalizör olarak aktivitelerini kıyaslamıştır. Tüm aktivite testlerini yüksek bir başlangıç asitliği elde etmek için ağırlıkça % 5 oleik asit ile asitlendirilmiş kolza yağı ile yapmıştır. Zirkonyum sülfat ile yapılmış olan SYA esterifikasyon reaksiyonu sonucunda 90°C'de ve 6 saat sonunda yaklaşık %95'lik bir SYA dönüşümü elde edilmiştir. Bunun sebebi olarak, zirkonyum sülfatın düşük yüzey alanına (BET), 13 m^2/g, yüksek gözenek hacmine, 0,12 g/cm^3, ve yüksek asitlik değerine, 9,6 H^+g^{-1}, bağlı olduğu gözlenmiştir. Aynı zamanda, zirkonyum sülfatın iyi aktivite göstermesinde Zr^{+4} Lewis asit bölgelerinin de rol oynadığı gözlenmiştir (Boffito, 2012).

1.11. Biyodizel Verimini Etkileyen Başlıca Reaksiyon Parametreleri

Biyodizel üretim reaksiyonunu etkileyen başlıca faktörler, alkol/yağ molar oranı, reaksiyon süresi, reaksiyon sıcaklığı, katalizör miktarı, yağdaki SYA ve su içeriğidir.

1.11.1. Alkol/Yağ molar oranının ve alkol tipinin etkisi

Alkil ester verimini etkileyen en önemli değişkenlerden biri alkol/yağ molar oranıdır. Transesterifikasyon reaksiyonu için stokiyometrik oran, 3 mol yağ asidi alkil esteri ve 1 mol gliserol oluşturacak şekilde 3 mol alkol ve 1 mol trigliserit gerektirmektedir. Esterifikasyon reaksiyonu için ise stokiyometrik oran, 1 mol ester ve 1 mol su oluşturacak şekilde 1 mol alkol ve 1 mol yağ asidi gerektirmektedir. Transesterifikasyon ve esterifikasyon denge reaksiyonları olduğundan ve reaksiyonun ürünler yönüne doğru ilerlemesi istendiğinden, stokiyometrik orandan

daha yüksek bir oranda alkol kullanımı gerekmektedir. Çözünürlüğü arttırmak ve trigliserit ve alkol molekülleri arasındaki teması arttırmak için de daha yüksek alkol/yağ molar oranları kullanılmaktadır. Daha yüksek molar oranlar, daha kısa sürede daha büyük ester dönüşümü sağlamaktadır. Kullanılan molar oranın esterlerin asit, peroksit, sabunlaşma ve iyot değerleri üzerinde herhangi bir etkisi yoktur. Ancak, yüksek alkol/yağ molar oranı kullanımında dikkat edilmesi gereken durumlardan biri, gereğinden daha yüksek bir alkol/yağ molar oranı, çözünürlükte bir artış olduğundan gliserin fazının ayrılmasını zorlaştırmaktadır. Gliserinin çözelti içinde kalması, dengenin tepkimeye giren yönüne kayması ve ester veriminin düşmesine sebep olacaktır (Demirbas ve diğ., 2016; Meher ve diğ., 2006; Lokman ve diğ., 2014). Örneğin Encinar ve diğ. (2002) çalışmasında Cynara yağının etanol ile transesterifikasyon reaksiyonu, 3/1 ve 15/1 alkol/yağ molar oranları aralığında çalışılmıştır. Molar oran 12/1'e çıkana kadar ester verimi sürekli artış göstermiştir. En iyi sonuçlar, 9/1 ve 12/1 molar oranları arasında elde edilmiştir. 6/1'den daha düşük molar oranlarda reaksiyonun tamamlanmadığı görülmüş, 15/1 molar oranı kullanıldığında ise, gliserin fazının ayrılmasının zorlaştığı ve biyodizel fazında kalan bir miktar gliserolün ester verimini azalttığı görülmüştür. Bu nedenle en uygun molar oran olarak 9/1 molar oranı seçilmiştir (Encinar ve diğ., 2002).

Genelleme yapmak gerekirse, bitkisel yağlar, katalitik ve süperkritik alkol koşullarında genellikle 6/1 ve 40/1 arasındaki alkol/yağ molar oranlarında transesterifikasyon reaksiyonuna girmektedir. Örneğin, Balat (2008) yaptığı çalışmada, ayçiçeği yağı, süper-kritik etanol koşullarında 1/1, 3/1, 9/1, 20/1 ve 40/1 etanol/bitkisel yağ molar oranlarında transesterifikasyon reaksiyonuna girmiştir. Sonuçlar, artan molar oranının ester dönüşümü üzerinde olumlu bir etkisi olduğunu göstermiştir (Balat, 2008).

Asit katalizli reaksiyonlarda, uygun reaksiyon sürelerinde yüksek ürün verimi elde etmek için genellikle yüksek alkol/yağ molar oranlarının kullanılması gerekmektedir. Bununla birlikte, ester verimleri her zaman molar oranla birlikte doğru orantılı olarak artış göstermemektedir. Örneğin, Ramadhas ve diğ. (2005) çalışmasında, 2 adımlı (asit esterifikasyonu + alkali transesterifikasyonu) ham kauçuk tohumu yağından biyodizel üretim işlemindeki her iki işlemde de alkol/yağ molar oranının belirli bir

seviyeden sonra ki artışı, dönüşümde aynı oranda bir artışa sebep olmamıştır (Ramadhas ve diğ., 2005).

Başka bir çalışmada, Shi ve diğ. (2010), 16 mg KOH/g asit değeri ile asitlendirilmiş ve ağırlıkça %0,03 su içeren bir yağdan biyodizel üretim işleminde heterojen asidik katalizör varlığında metanol/yağ molar oranının etkisini incelemişlerdir. 1/1, 3/1 ve 6/1 molar oranları kullanıldığında sırasıyla, %60,2, %80,3 ve % 94,4 SYA dönüşümleri elde etmişlerdir. Alkol/yağ molar oranını arttırmaya devam ettiklerinde ise, 9/1 ve 12/1 molar oranlarında, dönüşümün sabit kalarak %95 SYA şeklinde elde edildiğini rapor etmişlerdir. Bu nedenle en uygun alkol/yağ molar oranı olarak 6/1 molar oranını seçmişlerdir (Shi ve diğ., 2010).

Ester verimini etkileyen bir başka değişkende kullanılan alkol tipidir. Genellikle yüksek ester verimi elde etmek için metanol, etanol, propanol ve bütanol gibi kısa zincirli alkoller kullanılmaktadır. Örneğin Canakci ve diğ. (1999), saf soya yağının asit katalizli transesterifikasyonunda farklı alkol türlerinin (metanol, 2-propanol, 1-bütanol, etanol) etkilerini araştırmışlar ve ester dönüşümlerini birbirinden farklı olarak %87 - %96 aralığında elde etmişlerdir.

1.11.2. Reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon zamanının etkisi

Reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon zamanı ester verimini etkileyen önemli faktörlerdendir. Bu nedenle, reaksiyon genellikle, reaksiyonda kullanılan alkolün kaynama noktasına yakın bir sıcaklıkta gerçekleştirilmektedir. Alkolün kaynama noktası üzerinde gerçekleştirilen çalışmalar da mevcuttur. Ancak kaynama noktasının üzerindeki sıcaklıklara çıkabilmek için sistemin basıncının arttırılması gerekmektedir.

Birla ve diğ. (2012), heterojen alkali katalizör olarak kalsine edilmiş salyangoz kabuğu kullanarak atık kızartma yağından biyodizel üretimi üzerine çalışmışlardır. Bu çalışma kapsamında incelenen reaksiyon sıcaklığı ve zamanının dönüşüm üzerine etkilerine de yer verilmiştir. Ağırlıkça %2 katalizör miktarı ve 6,03/1 metanol/yağ molar oranı kullanılarak 5-8 saat aralığında farklı sıcaklıklarda reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. En yüksek dönüşüm 8 saat ve 60°C'de %99,58 olarak elde edilmiştir. Reaksiyon, metanolün kaynama noktası olan 65°C'nin üzerine

çıkıldığında, çözücü buharlaşıp, reaktördeki buhar fazında kalarak reaksiyon ortamındaki metanolün azalmasına sebep olup ve dönüşümde düşüşe sebep olmuştur.

Bir başka çalışmada, Sarin ve diğ. (2009), sodyum metoksit (CH_3ONa) katalizörü varlığında Guizotia abyssinica L. (nijer tohumu) yağından biyodizel üretimini araştırmışlardır. Nijer tohumu yağının transesterifikasyonunu 25°C (ortam), 35°C, 50°C, 65°C sıcaklılarda araştırmışlardır. Tüm deneyler, 8/1 metanol/yağ molar oranı ve ağırlıkça %0,6 katalizör miktarında gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak, sıcaklık arttıkça % ester dönüşümünü arttığını gözlemlemişlerdir. Ancak 30 dakikadan 150 dakikaya değişen reaksiyon sürelerinde büyük bir fark gözlemlememişlerdir. Bu nedenle, en uygun reaksiyon sıcaklığı ve süresini 65°C (geri akış sıcaklığı) ve 30 dakika olarak belirlemişlerdir (Sarin ve diğ., 2009).

Alenezi ve diğ. (2013), ayçiçeği yağı ile metanolün NaOH katalizörü varlığında biyodizel reaksiyonunu incelemiş ve 4,5/1 metanol/yağ molar oranı ve ağırlıkça %0,29 katalizör miktarında reaksiyon sıcaklığı ve zamanının etkilerini araştırmışlardır. %92 YAME verimi ile en uygun reaksiyon sıcaklığını 40°C ve en uygun reaksiyon süresini 5 dakika olarak elde etmişlerdir.

Peter ve diğ. (2002) çalışmalarında, katalizör olarak aminoasitlerin metal tuzları kullanılarak trigliseritlerin metanolizi ve alkoliz ile yağ asidi esterlerinin sentezi incelenmiştir. Örneğin, palm yağı ile metanolün transesterifikasyon reaksiyonunda, heterojen katalizör olarak Zn-arginat kullanılmıştır. Toz Zn-arginat katalizörü kullanılarak nötralize edilmiş palm yağı ile nötralize edilmemiş palm yağının zamana karşı metil ester verimleri incelenmiştir. Burada reaksiyon sıcaklığı 135°C ve basınç 0,5MPa olarak seçilmiştir. Ayrıca ham yağın serbest yağ içeriği %0,8 iken, nötralize yağın SYA içeriği %0,2 oranında hesaplanmıştır. Sonuç olarak, nötralize yağın reaksiyon hızı, ham yağın reaksiyon hızından bir miktar daha yüksek bulunmuştur.

Aynı çalışmanın devamında, Zn-arginat katalizörü varlığında gerçekleştirilen palm yağının etanol ile reaksiyonundan elde edilen etil ester verimi 85°C ve 135°C'de reaksiyon süresinin fonksiyonu olarak incelenmiş ve 135°C'de 180 dakika içerisinde yaklaşık %50 etil ester içeriği elde edilmiştir.

1.11.3. Katalizör miktarının etkisi

Katalizör miktarı, biyodizel ürününün verimini etkileyen önemli parametrelerden biridir. Katalizör miktarı arttırıldığında, tepkenler ve katalizör karışımı çok fazla viskoz hale gelir. Bu durum karıştırma problemine sebebiyet verebilir ve yeterli karıştırmayı sağlayabilmek için daha fazla güç tüketimine ihtiyaç duyulur. Diğer taraftan katalizör miktarı yetersiz kaldığında ise, en yüksek ürün verimine ulaşılamayabilir. Bu problemlerle karşılaşmamak için, her zaman en uygun katalizör miktarının araştırılması gerekmektedir (Qiu ve diğ., 2011).

Qiu ve diğ. (2011), NaOH katalizörü kullanarak soya yağı ve kolza yağı karışımının transesterifikasyon reaksiyonunu araştırmışlardır. Biyodizel verimine katalizör miktarının etkisi, 50°C reaksiyon sıcaklığında, 2 saat reaksiyon süresinde, 5/1 metanol/yağ molar oranında, ortak çözücü olarak n-hekzan varlığında araştırılmıştır. Ağırlıkça %0,69, %0,75, %0,80, %0,88, %1,00 ve %1,25 oranlarında katalizör miktarları ile elde edilen biyodizel verimleri kıyaslanmıştır. Düşük katalizör konsantrasyonlarında, biyodizel verimlerinin tamamlanmamış reaksiyondan dolayı düşük olduğu ve katalizör konsantrasyonu arttıkça arttığı gözlenmiştir. En yüksek verim, %91,26 ile ağırlıkça %0,80 katalizör miktarında elde edilmiştir. Bununla birlikte, ağırlıkça %0,8'den daha yüksek konsantrasyonlarda katalizör kullanıldığında verim düşmüştür. Çökelme sırasında net bir ayrışma görülmemesi fazla katalizör nedeniyle daha fazla sabun oluşumuna sebep olmuştur. Bu nedenle en uygun katalizör miktarı olarak, ağırlıkça %0,8 seçilmiştir (Qiu ve diğ., 2011).

Başka bir çalışmada Kim ve diğ. (2004), heterojen baz katalizör olarak Na/NaOH/γ-Al_2O_3 kullanarak soya yağının transesterifikasyon reaksiyonu üzerine çalışmışlardır. Katalizör miktarı belirli bir noktaya kadar arttıkça, biyodizel verimi de artmakta, ancak ilave artışlar biyodizel veriminde düşüş görülmesine sebep olmaktadır. Bu durumun sebebi, katalizör ve tepken karışımının belli bir noktadan sonra çok viskoz hale dönüşmesi ve yeterli bir karıştırma için çok daha fazla güç tüketimine ihtiyaç duyulması şeklinde rapor edilmiştir. Bu nedenle en uygun katalizör miktarı olarak, %94 biyodizel verimi sağlayan 1 g katalizör miktarı seçilmiştir.

Alhassan ve diğ. (2013), heterojen asidik katalizör olarak $Fe(HSO_4)$ (demir hidrojen sülfat) kullanarak metanol ile atık yağın eş zamanlı transesterifikasyon ve

esterifikasyon reaksiyonunu incelemişlerdir. Ağırlıkça %0,5-%1,5 aralığında ki katalizör miktarının etkisi, 205°C reaksiyon sıcaklığı, 15/1 metanol /yağ molar oranı ve 4 saatlik reaksiyon sürelerinde incelenmiştir. Ağırlıkça %1 katalizör miktarına kadar metil ester veriminde %84,2'den %94,5'a kadar ulaşan sürekli bir artış gözlenmiştir. Ancak katalizör miktarı ağırlıkça %1,5'a kadar arttırılmaya devam ettiğinde, reaksiyon hızı ve metil ester veriminin çok hafif artış gösterdiği görülmüştür. Bu nedenle en uygun katalizör miktarı olarak, ağırlıkça %1 katalizör miktarı seçilmiştir.

Kaur ve Ali (2015), atık pamuk tohumu yağının metanol ve etanol ile eşzamanlı transesterifikasyon ve esterifikasyon reaksiyonunu gerçekleştirebilmek için heterojen katalizör olarak Li/ZrO_2 katalizörünü kullanmışlardır. Atık yağın etanoliz ve metanolizi için en uygun katalizör konsantrasyonunu bulmak için yağ ağırlığı esas alınarak ağırlıkça %1'den %6'ya kadar olan miktarlardaki katalizör oranları araştırılmıştır. Katalizör miktarı ağırlıkça %5 oranına kadar arttırıldığında, YAME verimi ve reaksiyon hızının da arttığı görülmüştür. Katalizör miktarındaki artışın reaksiyon karışımında daha fazla katalitik bölge sağladığı sonucuna ulaşılmıştır. Bununla birlikte, kullanılan katalizör miktarı ağırlıkça %6 'ya yükseltildiğinde reaksiyonun başlangıç hızının çok az arttığı fakat biyodizelin YAME veriminin ağırlıkça %5 katalizör kullanıldığında elde edilen değer (%99) ile yakın olduğu raporlanmıştır. Benzer bir eğilim, etanoliz için de elde edilmiştir. Bununla birlikte, reaksiyonun tamamlanması için metanolize (1,25 saat) göre, etanoliz (4,5 saat) için daha uzun reaksiyon süresine ihtiyaç olduğu görülmüştür.

1.11.4. Serbest yağ asidi ve su miktarı etkisi

Su ve SYA içeriği, bitkisel yağların transesterifikasyon sürecini etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Alkali katalizli transesterifikasyon işleminde, bitkisel yağın asit değeri 1'den az olmalı ve tüm materyaller susuz olmalıdır.

Su içeriği de geleneksel bitkisel yağ transesterifikasyonunda önemli bir faktördür. Suyun varlığı reaksiyon esnasında sabun oluşumuna ve köpürmeye neden olmaktadır. Oluşan sabun, viskozitenin artışına, jel ve köpüklerin oluşumuna sebep olacağından gliserol fazının ayrılması zorlaşmaktadır. Sonuç olarak biyodizel üretimi için alkali katalizör kullanılarak gerçekleştirilen geleneksel transesterifikasyon

işleminde, su ve SYA varlığı her zaman olumsuz etkiler yaratır, çünkü SYA ve suyun varlığı sabun oluşumuna neden olup, katalizörü tüketir ve katalitik etkinliğini azaltır. Bu durum biyodizel üretiminde düşük bir dönüşüme sebep olmaktadır (Balat ve Balat, 2010). Örneğin Ma ve diğ. (1998) çalışmalarında NaOH tarafından katalizlenen hayvansal yağın su ve SYA içeriğinin sırasıyla %0,06 ve %0,5'in altında tutulması gerektiğini bildirmişlerdir. NaOH katalizörü ile gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonunda yüksek verimler elde edebilmek için SYA miktarının çok düşük olması gerektiğini raporlamışlardır (Ma ve diğ., 1998).

Ancak, Bölüm 1.9'da ayrıntılı şekilde bahsedildiği üzere, son yıllarda biyodizel üretim maliyetini düşürmek için atık yemeklik yağların kullanımı artmıştır. Fakat atık yemeklik yağlarda, alkali katalizörler tarafından sabunlaşmaya sebebiyet verecek oranda SYA bulunmaktadır. Bu nedenle atık yağlarda daha iyi performans gösteren ve eş zamanlı olarak esterifikasyon ve transesterifikasyon reaksiyonunu gerçekleştirebilen asit katalizörler kullanılmaktadırlar (Li ve diğ., 2014).

Li ve diğ. (2014), yüksek miktarda SYA içeren atık yemeklik yağdan biyodizel üretiminde heterojen asidik katalizör olarak Amberlit-15 ve RHC-SO_3H (sülfonlanmış pirolize pirinç kabuğu) kullanmışlardır. RHC-SO_3H katalizörü başta olmak üzere her iki katalizörde hem esterifikasyon hem de transesterifikasyon reaksiyonlarda çok iyi katalitik aktivite göstermişlerdir. Esterifikasyon reaksiyonunda, RHC-SO_3H katalizörü ile 3 saat içerisinde %98,17 SYA dönüşümüne ulaşılırken, Amberlit-15 katalizörü ile %95,64 SYA dönüşümüne ulaşılmıştır. YAME verimine bakıldığında ise, 15 saatin ardından RHC-SO_3H ve Amberlit-15 katalizörler ile sırasıyla %87,57 ve %45,17 değerlerine ulaşıldığı görülmüştür.

Başka bir çalışmada, Talukder ve diğ. (2009), Novozim 435 katalizörü kullanılarak ham palm yağından biyodizel eldesi reaksiyonu 3 farklı metanoliz metodu ile denenmiştir. Bunlar; t-bütanol ortamı (1.metot), metanol için LiCl çözeltisi esaslı kontrollü salım ortamı (2.metot), 3 ardışık metanol ilave ile solventsiz ortam (3.metot) şeklindedir. Novozim 435'in hem SYA esterifikasyonu hem de trigliserit transesterifikasyonunu katalizlediği gösterilmiştir. Çalışmada kullanılan ham palm yağının SYA içeriği %6 olarak verilmiştir. Daha yüksek SYA içeriklerinde Novozim 435'in katalitik aktivitesini araştırmak için reaksiyon ortamına oleik asit ilavesi

yapılmıştır. Reaksiyonlarda 10g ham palm yağı, 3/1 molar oranında metanol/yağ (1. ve 2. metot ortamında), 1/1 molar oranında metanol/yağ (3. metot ortamında), tüm ortamlarda 1/1 molar oranında metanol/oleik asit, toplam yağ ve oleik asit miktarının ağırlıkça %4'ü kadar Novozim 435 katalizör kullanılmıştır. Ayrıca reaksiyonlar, 2 saat reaksiyon süresi, 40°C reaksiyon sıcaklığı ve 190 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Sonuçta ilave edilen oleik asit miktarının Novozim 435 katalizörünün aktivitesi üzerine etkisi ihmal edilebilir düzeyde olduğu görülmüştür.

Yan ve diğ. (2009) ise çalışmalarında, ham yağ veya atık yağın eş zamanlı esterifikasyon ve transesterifikasyon reaksiyonlarını katalizlemesi için $ZnO\text{-}La_2O_3$ katalizörünü kullanmışlardır. Çalışmalarında, transesterifikasyon reaksiyonu üzerine SYA ve suyun etkisini 3 farklı katalizör (NaOH, H_2SO_4, $ZnO\text{-}La_2O_3$) ile katalizledikleri reaksiyonlar ile incelemişlerdir. Öncelikle gıdada kullanılabilir soya yağı transesterifikasyonunda Zn_3La_1 (3:1 Zn-La oranı) katalizörünün etkinliğinde, SYA ve suyun etkisini incelemek için ağırlıkça %5,20, %10,13, %15,21, %30,56 oleik asit ilavesi ve ağırlıkça %1,03, %3,12, %5,07, %5,16 su ilavesi durumları incelenmiştir. Oleik asit ilavesi yüksek bir YAME verimine ulaşmak için gerekli olan süreyi kısaltmış ve reaksiyon hızını arttırmıştır. Örneğin SYA ilavesi olmadan reaksiyonun tamamlanması için 60 dakika gerekli iken ağırlıkça %5,20 SYA ilavesi yapılmış yağ ile gerçekleştirilen reaksiyon yaklaşık 20 dakikada tamamlanmıştır. SYA ilavesinin devam etmesiyle, reaksiyonun tamamlanması için gerekli olan süresinin giderek kısaldığı görülmüştür. Ardından, katalizör olarak NaOH, H_2SO_4 ve Zn_3La_1 (3:1 oranında hazırlanan çinko:lantan katalizörünün eşzamanlı transesterifikasyon ve esterifikasyon reaksiyonunu en yüksek YAME verimi ile gerçekleştirdiği bulunmuştur) katalizörleri kullanılarak YAME denge dönüşümlerinde SYA ilavesinin etkisi karşılaştırılmıştır. Katalizör olarak H_2SO_4 ve NaOH kullanıldığında, YAME veriminde keskin bir düşüş olduğu gözlenmiştir. Örneğin NaOH katalizli sistemde, ağırlıkça %5,20 SYA varlığında YAME verimi %78'e, H_2SO_4 katalizli sistemde ise %88'e düştüğü görülmüştür. Ancak aynı durum için Zn_3La_1 katalizli sistemde YAME veriminin %96,6'da korunduğu görülmüştür. Sonuç olarak, NaOH ve H_2SO_4 ile kıyaslandığında Zn_3La_1 katalizörünün transesterifikasyon reaksiyonunda SYA'ya karşı olağanüstü bir toleransı olduğu

anlaşılmıştır. Karışık metal oksitli bu katalizörün, tek bir adımda asidik yağların YAME'ye dönüşümü için çok elverişli bir katalizör olduğunu bildirmişlerdir.

Bunun ardından, katalizör olarak Zn_3La_1 kullanıldığında YAME verimi üzerine suyun etkisi incelenmiştir. Su ilavesinin reaksiyonun tamamlanma süresini uzattığı rapor edilmiştir. Örneğin yağa ağırlıkça %3,12 su ilave edildiğinde reaksiyonun tamamlanması için geçen süre, 60 dakikadan 90 dakikaya uzamıştır. İlave edilen suyun daha da arttırılması reaksiyonun dengeye gelme süresini daha da arttırmıştır. Bununla birlikte, su içeriğine bakılmaksızın YAME denge veriminin yaklaşık %97 olduğu görülmüştür. Diğer taraftan, NaOH ve H_2SO_4 katalizli sistemlerde, su ilavesinin transesterifikasyon aktivitesi üzerinde önemli bir etkisi olduğu gözlenmiştir. Örneğin yağa, ağırlıkça %5,20 su ilavesi durumunda YAME verimi, NaOH ve H_2SO_4 katalizli sistemlerde sırasıyla %78 ve %88'e düşmüştür (Yan ve diğ., 2009).

1.12. Biyodizel Üretim Tepkimelerinin Kinetiği

Biyodizel üretim sürecinin reaksiyon koşullarını araştıran birçok çalışma olmasına karşın biyodizel oluşumunu gerçekleştiren reaksiyonların kinetiği hakkında sınırlı çalışma bulunmaktadır. Kinetik bir model oluşturmak, reaksiyonun izlediği yolu anlayabilmek ve bu sayede istenilen ürünlerdeki en küçük değişiklikleri bile tahmin edebilmek açısından çok önemlidir. Endüstriyel bir uygulamada kimyasal bir işlem geliştirmenin en önemli adımı, deneysel çalışmalar sonucunda reaksiyon kinetiği ile ilgili bir matematik modeli oluşturmaktır.

Heterojen ve homojen yaklaşımlara bağlı olarak esterifikasyon reaksiyonu için birçok farklı kinetik model tanımlanabilmektedir. Heterojen sistemlerin reaksiyon mekanizmaları ve hız ifadeleri, homojen sistem durumunda olanlara göre daha karmaşıktır. Heterojen katalitik sistemlerde genel olarak kullanılan kinetik modeller, sahte homojen (PH), Langmuir-Hinshelwood (LH) ve Eley-Rideal (ER) modelidir. PH modeli, tüm bileşenlerin adsorpsiyon ve desoprsiyonunun ihmal edilebilir olduğu homojen reaksiyonlar için uygulanan kinetik modeline benzemektedir. LH modeli ise, katalizör yüzeyi üzerine adsorbe edilen tüm reaktanların (örneğin, esterifikasyon reaksiyonundaki asit ve alkol) reaksiyonunu hız belirleyici adım olarak temsil ederken, ER modeli, hız belirleme adımını, katalizör yüzeyinde adsorbe edilen bir

reaktant ve bulk bölgesindeki karşılık gelen reaktan arasındaki reaksiyon olarak vermektedir (Sharma ve diğ., 2012). Konu ile ilgili yapılmış çalışmaların bir kısmı aşağıda özetlenmiştir.

Homojen sistemlere örnek olarak, Berrios ve diğ.'nin (2007), katalizör olarak H_2SO_4 kullanarak metanol ile ayçiçeği yağındaki SYA'ların esterifikasyon kinetiğini inceledikleri çalışma gösterilebilir. İleri reaksiyonun sahte homojen birinci derece ve geri reaksiyonun sahte homojen ikinci derece olduğu varsayılmıştır.

$$2K_2\alpha t=\ln \frac{[A_0+E.\left(\beta-\frac{1}{2}\right)]}{[A_0-E.\left(\beta+\frac{1}{2}\right)]} \tag{1.1}$$

$$\alpha=\sqrt{\left(\frac{K^2}{4}\right)+K.A_0} \tag{1.2}$$

$$\beta=\frac{\alpha}{K} \text{ ve } K=\frac{K_1}{K_2} \tag{1.3}$$

Burada K_1 ve K_2; ileri ve geri reaksiyon hız sabitleri, A_0; SYA'nın başlangıç konsantrasyonu, E; uzaklaştırılan asitliği göstermektedir.

Denklem (1.1) kullanılarak elde edilen veriler ile 60°C reaksiyon sıcaklığı, %10 katalizör miktarı ve 10/1 metanol/oleik asit molar oranı ile elde edilen deneysel verilerin birbirine uyumlu olduğu grafiklerle gösterilmiştir. Elde edilen K_1 ve K_2 değerleri kullanılarak Arrhenius denkleminden reaksiyon hızına sıcaklığın etkisi belirlenmiştir.

Heterojen sistemlere örnekler vermek gerekirse, Ma ve diğ.'nin (2015), katalizör olarak sülfonlanmış katyon değiştirici reçine kullanarak metanol ile asitlendirilmiş yağın esterifikasyonun kinetiğinin ve termodinamiğinin incelendiği çalışma, bu örneklerden biridir. Kinetik modelin çıkarılmasından önce esterifikasyon reaksiyonun tersinir olduğu, katalizörsüz reaksiyonun ihmal edilebilir olduğu ve katalizör yüzeyindeki tüm aktif bölgelerin eşit olduğu kabulleri yapılmıştır. Genellikle kimyasal reaksiyon ve difüzyon ile kontrol edilen esterifikasyon reaksiyonunun, bu çalışmada kimyasal reaksiyon adımı ile kontrol edildiği varsayılmış ve bu varsayımı doğrulamak için dış ve iç kütle transfer dirençleri ile ilgili teorik hesaplamalar yapılmıştır. Kinetik model olarak, ileri ve geri

reaksiyonların sahte homojen ikinci derece reaksiyon olduğu varsayılmıştır. Sunulan modele uygunluğun kanıtlanması için 60°C reaksiyon sıcaklığında, 5g katalizör yüklemesinde, 2,5/1 metanol/asitlendirilmiş yağ molar oranında ve 8 saat reaksiyon süresinde zamana karşı veriler grafiğe geçirilmiş ve geri reaksiyon sabiti k_2, doğrunun eğiminden hesaplanmıştır. İleri reaksiyon hız sabiti (k_1) de k_2 ve K (denge sabiti) değerleri kullanılarak hesaplanmış ve önerilen modele uygun bulunmuştur. Asitlendirilmiş yağ ve metanol arasındaki ileri reaksiyonun frekans faktörü (A) ve aktivasyon enerjisi (E_a) sırasıyla, 117,67 $(mol.L.s)^{-1}$ ve 46,76 kJ/mol bulunurken, geri reaksiyonun frekans faktörü (A) ve aktivasyon enerjisi (E_a) sırasıyla $6{,}05x10^{-3}$ $(mol.L.s)^{-1}$ ve 15,56 kJ/mol olarak bulunmuştur (Ma ve diğ., 2015).

Benzer bir çalışmada, Tesser ve diğ. (2005), reaksiyon kinetiğini, katalizör olarak iyon değiştirici sülfonik reçine kullanarak, modellenen yüksek SYA içerikli yağ ile farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen biyodizel reaksiyonunda incelemişlerdir. Polimerik reçine tarafından sadece metanol ve suyun adsorbe edildiği varsayılıp, sahte homojen ikinci derece denge modeli uygulanmıştır. Sonuç olarak, uygulanan model ve deneysel veriler arasında tatmin edici bir uyum gözlenmiştir (Tesser ve diğ., 2005).

Başka bir çalışmada Ilgen (2014), Amberlit 46 katalizörü kullanarak metanol ile oleik asit esterifikasyon reaksiyonunu incelemiş ve ilk olarak reaksiyon mekanizması için sahte-homojen birinci derece denklem varsayımı yapmıştır. Ardından reaksiyon mekanizması olarak Eley-Rideal mekanizması önerilmiş ve artan oleik asit konsantrasyonu ile reaksiyon hızının artmasından dolayı reaksiyonun adsorplanan metanol ve oleik asit arasında gerçekleştiği belirtilmiştir. 65°C reaksiyon sıcaklığı, ağırlıkça %3 katalizör miktarı ve 6/1, 9/1, 12/1 metanol/oleik asit molar oranlarında başlangıç reaksiyon hızları hesaplanmış ve elde edilen grafik doğrultusunda Eley-Rideal mekanizmasının geçerliliği kanıtlanmıştır (Ilgen, 2014).

Tesser ve diğ. (2009), oleik asit ile asitlendirilmiş soya yağının asit iyon değiştirici reçine varlığında esterifikasyon reaksiyon mekanizması incelenmiştir. İlk olarak yalancı homojen model önerisi yapılmıştır. Tanımlanan yalancı homojen modelin, genellikle, zamana karşı oleik asit dönüşümünün deneysel verilerini yeterli bir doğrulukla yorumladığını, ancak reaktif sistem dengeye yaklaştığında farklı katalizör

konsantrasyonları ile gerçekleştirilen çalışmalar için veriler ve model arasındaki uyumun yetersiz kaldığını belirtmişlerdir. Aynı zamanda geri reaksiyonun aktivasyon enerjisini de açıklanamaz bir şekilde düşük bulmuşlardır. Bu nedenle, modelde ki kinetik sabitlerin, daha gerçekçi bir reaksiyon mekanizmasına dayanan Eley-Rideal modelini denemişlerdir. Çizilen farklı sıcaklıklardaki dönüşüm-zaman grafikleri sonucunda deneysel ve hesaplanan veriler arasında iyi bir uyum görülmüştür. Aynı zamanda elde edilen kinetik parametrelerde fiziksel olarak anlamlı şekilde elde edilmişlerdir (Tesser ve diğ., 2009).

Sharma ve diğ. (2014) çalışmalarında, Amberlit 15 katalizörü varlığında 1-propanol ile nonanoik asit esterifikasyonunun kinetiğini incelemişlerdir. Eley-Rideal kinetik modelini uygulamışlar ve aktivite katsayılarını, reaktiflerin ve ürünlerin ideal olmayan termodinamik davranışlarını açıklamak için UNIFAC modelini kullanarak tahmin etmişlerdir. Öncelikle 3 farklı sıcaklıkta (363,15K, 348,15K ve 338,15K) ve Amberlit 15 varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda sırasıyla, başlangıç hızları ile nonanoik asit başlangıç aktivitesi, başlangıç hızları ile 1-propanol aktivitesi ve başlangıç hızları ile suyun aktivitesi arasında grafikler oluşturulmuştur. Başlangıç hızları ile nonanoik asit ve 1-propanol'ün aktivitesi arasında çizilen grafiklerden aralarında doğrusal bir ilişki olduğunu, ancak suyun aktivitesi ile doğrusal olmayan bir ilişki olduğunu gözlemlemişlerdir. Bu durum, reaksiyonun yığın çözeltisindeki nonanoik asit molekülleri ve adsorplanan 1-propanol molekülleri arasında gerçekleşen Eley-Rideal modeline uygun oluğunu kanıtlamıştır (Sharma ve diğ., 2014).

Singh ve Fernando (2007), çalışmalarında ise 5 farklı heterojen katalizör ile metanol ile soya yağının transesterifikasyon kinetiğini incelemişlerdir. Çalışmada, 3 tersinir adımdan oluşan transesterifikasyon reaksiyonunun tüm ileri ve geri reaksiyonları için reaksiyon hız sabitleri ve aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.

$$-\frac{dC_A}{d_t}=kC_A^{\alpha}C_B^{\beta} \tag{1.4}$$

$$\frac{dX}{dt}=kC_{A0}^{(\alpha+\beta-1)}(1-X)^{\alpha}(Q_B-3X)^{\beta} \tag{1.5}$$

Burada, C_{A0} ve C_{B0} sırasıyla trigliserit ve metanolün başlangıç konsantrasyonlarını, X dönüşümü, k hız sabitini, α ve β sırasıyla trigliserit ve metanolün reaksiyon derecesini, Q_B ise C_{B0}/ C_{A0} oranını temsil etmektedir. Çalışmada Denklem (1.5), genel hız ifadesi olan Denklem (1.4)'ten türetilmiş ve reaksiyon derecesini belirleyebilmek için 8 farklı durumda incelenmiştir. Bu durumlar; (α=0, β=0), (α=1, β=0), (α=0, β=1), (α=1, β=1), (α=2, β=0), (α=0, β=2), (α=2, β=1), (α=1, β=2) şeklindedir. Her bir durum için denklemler y=mx formuna dönüştürülüp grafiğe aktarılmış ve doğruların eğiminden reaksiyonların hız sabiti, k, hesaplanmıştır. Doğrulardan en yüksek regresyon sabitini veren durum, reaksiyon derecesini belirlemek için kullanılmıştır.

Benzer bir çalışmada, Ilgen (2012) tarafından, kanola yağı ve metanolün transesterifikasyon kinetiği, dolamit katalizörü varlığında incelenmiştir. Bu araştırmada, kesikli reaktörde heterojen katalizör varlığında çalışıldığından ve tasarım eşitliğinin W (katalizör miktarı) terimini içermesinin daha uygun olacağı düşünülmesinden dolayı Sing ve Fernando (2007)'nun Denklem (1.4)'te önerdiği eşitlik yerine Denklem (1.6)'da verilen tasarım eşitliğinin diferansiyel şekli kullanılmıştır.

$$-r_{TG}=\frac{1}{W}\frac{dN_{TG}}{dt}=\frac{N_{TG0}}{W}\frac{dX_{TG}}{dt} \tag{1.6}$$

$$\frac{N_{TG0}}{W}\frac{dX_{TG}}{dt}=kC_{TG0}^{(\alpha+\beta)}(1-X_{TG})^{\alpha}(Q_M-3X_{TG})^{\beta} \tag{1.7}$$

Çalışmada Denklem (1.7), Denklem (1.6)'dan türetilmiş ve reaksiyon derecesini belirleyebilmek için Sing ve Fernando (2007)'nun çalışmasına benzer şekilde 8 farklı durumda incelenmiştir. Bu durumlar; (α=0, β=0), (α=1, β=0), (α=0, β=1), (α=1, β=1), (α=2, β=0), (α=0, β=2), (α=2, β=1), (α=1, β=2) şeklindedir. En yüksek R^2 değeri, α=1, β=0 durumunda elde edilmiş ve bu mertebelerde hesaplanan değerler ile deneysel değerler arasında daha iyi bir korelâsyon elde edebilmek için reaksiyonun metanol mertebesinin negatif değerleri incelenmiş ve -1,2 değerine ulaşılmıştır. Sonuç olarak, genel hız denklemi Denklem (1.8)'de görüldüğü şekilde elde edilmiştir (Ilgen, 2012).

$$-r_{TG}=3{,}9579 \times 10^{-3}C_{TG}C_M^{-1,2} \tag{1.8}$$

Bir diğer çalışmada, Al-Sakkari ve diğ. (2017), heterojen katalizör olarak çimento fırını tozu kullanarak biyodizel üretim sürecinde gerçekleşen soya yağı metanoliz kinetiğini incelemişlerdir. Çalışmada Eley-Rideal modeli için 2 farklı model denenmiştir. İlkinde, yüksek karıştırma oranı ve aşırı metanole bağlı olarak tersinmez bir reaksiyon düşünülmüştür. İkinci durumda ise, reaksiyonun tersinir olduğu düşünülmüş ve geri tepkime terimi ilave edilmiştir.

Yine aynı çalışmada Langmuir-Hinshelwood modeli de denenmiştir. Bu model için 2 varsayım yapılmıştır. Bunlar; tüm türlerin katalizör yüzeyinin aktif bölgelerine adsorbe edildiği ve iki farklı çeşit katalitik aktif bölgesinin olduğudur. Her bir hız denkleminin doğruluğu, determinasyon katsayısının (R^2) hesaplanması ile değerlendirilmiştir. Tersinmez Eley-Rideal modeli hariç değerler birbirine çok yakın olduğundan elde edilen deneysel verilere hangi modelin daha iyi uyduğunu belirlemek için başka bir yöntem kullanılmıştır. Bu yöntemde, tüm modeller için farklı noktalardaki karelerdeki hataların toplamı elde edilmiş ve en uygun model en az hata toplamına sahip olan model olarak seçilmiştir. Sonuçlara göre en uygun yöntem tersinir Eley-Rideal modeli olduğu ifade edilmiştir.

Konwar ve diğ. (2016), yaptıkları çalışmada küçük gözenekli sülfonlanmış karbon katalizör kullanarak asitlendirilmiş yağların eş zamanlı transesterifikasyon ve esterifikasyon reaksiyonlarının kinetiği ayrı ayrı çalışılmıştır. Reaksiyonlar, farklı besleme stoğu ile 3 farklı sıcaklık (80, 100, 120°C) ve 3 farklı metanol/yağ molar oranında (40/1, 10/1, 20/1), 0,5g katalizör varlığında gerçekleştirilmiştir. Öncelikle dış kütle transfer etkilerinin olmadığı kanıtlanıp, kinetik olarak kontrol edilen reaksiyonun sahte homojen kinetik modele uyum sağladığı varsayılmıştır. Ayrıca deney koşullarında, reaktanların aktif bölgelere erişilebilirliğinin, küçük gözenekli sülfonlanmış katalizördeki parçacıklar arası difüzyon dirençleri tarafından engellemediği görülmüş ve bu nedenle parçacıklar arası difüzyon etkisi ihmal edilmiştir.

Kinetik parametreler ise doğrusal olmayan regresyon analizi ile belirlenmiş ve tüm hesaplamalarda “MODEST” regresyon yazılımı kullanılmıştır. Modelin uygunluğu standart istatistiksel analiz ile kontrol edilmiş ve modelin regresyon sabitleri tanımlanmıştır. Sonuç olarak, tüm bileşen konsantrasyonları ve üç farklı besleme

stoğu ile gerçekleştirilen farklı çalışmaların grafikleri oluşturulmuş ve üç farklı besleme stoğu için de %98'den büyük bir güvenilirlik ile önerilen kinetik model ile deneysel verilerin uyumu rapor edilmiştir (Konwar ve diğ., 2016).

Qing ve diğ. (2011), metanol ile atık yağın, karbon esaslı katı asit katalizli eş zamanlı esterifikasyon ve transesterifikasyon reaksiyonlarının kinetik parametrelerini belirlemişlerdir. Öncelikle reaksiyon mekanizmasını yansıtmak ve reaksiyon modelini geliştirmek için dört ardışık tersinir reaksiyon modeli geliştirilmiştir. Önerilen kinetik modele dayanarak, reaksiyon sahte homojen reaksiyon olarak tanımlanıp, kinetik parametreler belirlenmiştir. Tüm ileri ve geri reaksiyonların sıvı fazda sahte ikinci derece kinetik mekanizmasına uyduğu varsayılmıştır.

Reaksiyonlar, %50 pamuk yağı ve %50 oleik asitten oluşan yağ karışımı ile 2 farklı asfalt esaslı karbon katalizör varlığında 180,200 ve 220°C'de diğer koşullar (%0,5 katalizör/yağ kütle oranı, 21/1 metanol/yağ molar oranı, 240 rpm karıştırma hızı) sabit tutularak gerçekleştirilmiştir.

Sonuç olarak, çalışılan tüm sıcaklıklarda başlangıç reaksiyonunda digliserit konsantrasyonunun düşük olduğu belirlenmiştir. Aynı zamanda yüksek sıcaklıkların yüksek monogliserit konsantrasyonuna sebep olacağı raporlanmıştır. Aktivasyon enerjilerine bakıldığında ise esterifikasyon reaksiyonunun aktivasyon enerjisinin, transesterifikasyon reaksiyonuna göre çok düşük olduğu görülmüş ve düşük reaksiyon sıcaklıklarında esterifikasyonun daha kolay gerçekleşebileceği sonucuna varmışlardır. Reaksiyon hız sabitleri ve diferansiyel denklem birleştirilerek her bileşenin farklı sıcaklıklarda konsantrasyonları ve bileşenlerin dönüşümleri hesaplanmıştır. Önerilen model, her bileşen için hesaplanan değerler ile deneysel değerleri karşılaştırarak kıyaslanmış ve iyi uyum sağladığı görülmüştür (Qing ve diğ., 2011).

Bazı çalışmalarda ise eş zamanlı transesterifikasyon ve esterifikasyon reaksiyonu gerçekleşmesine rağmen, esterifikasyon reaksiyonun çok hızlı ve kısa sürede gerçekleştiği gözlemlenip, sadece transesterifikasyon reaksiyonu kinetiğinin incelenmesi yeterli görülmüştür. Örneğin, Lien ve diğ. (2010), palmitik asit ile asitlendirilmiş soya yağı ve metanolün oleofilik asidik karbon katalizör kullanarak eş zamanlı esterifikasyon ve transesterifikasyon yolu ile biyodizel üretim

reaksiyonlarının kinetiğini incelemişlerdir. Öncelikle saf palmitik asitin, 60°C'de, ağırlıkça %1 katalizör kullanılarak esterifikasyon reaksiyonu sonucu dönüşümü incelenmiş ve 4 saatten az bir sürede yaklaşık %60 dönüşüm verdiği görülmüştür. 60°C'de soya yağının transesterifikasyon reaksiyonu verimine bakıldığında ise ihmal edilebilir düzeyde bir dönüşüm olduğu gözlenmiştir. Ardından ağırlıkça %5-20 aralığında palmitik asit ile asitlendirilmiş soya yağının 150°C'de, 30/1 metanol/yağ molar oranında ve ağırlıkça %1 katalizör varlığında gerçekleştirilen eşzamanlı transesterifikasyon ve esterifikasyon reaksiyonu sonucu palmitik asit dönüşümünün 1 saatten az bir sürede yaklaşık %100 olduğu raporlanmıştır. Buna göre, esterifikasyon reaksiyonun hızının, transesterifikasyon reaksiyon hızına göre çok yüksek olduğu ve palmitik asidin kolaylıkla adsorplanıp, asit bölgelerine reaksiyona girdiği sonucuna varılmıştır. Ayrıca artan palmitik asit miktarının da, eşzamanlı gerçekleşen reaksiyonların hızını arttırmadığı görülmüştür. Tüm durumlar göz önüne alınarak reaksiyonun kinetiğinin transesterifikasyon reaksiyonu kinetiğine göre şekillendiği görülmüş ve sadece transesterifikasyon kinetiği incelenmiştir. Adsorpsiyon, yüzey reaksiyonu ve desorpsiyon adımlarını içeren Langmuir-Hinshelwood hız denklemi önerilmiştir. Hız belirleyici adım olarak yüzey reaksiyonu varsayılmıştır. Yapılan analiz sonucu korelâsyon katsayılarının (R^2) tamamı 1'e yakın bulunmuş ve böylece önerilen modelin deneysel verilerle iyi uyum sağladığı sonucuna varılmıştır. 130-150°C aralığındaki sıcaklıklarda denge sabitinden (K) transesterifikasyon reaksiyon entalpisi hesaplanmış ve 14,9 kcal/mol bulunmuştur. Aynı sıcaklık aralığında soya yağının adsorpsiyon denge sabiti, diğer bileşenlerin değerlerine göre çok yüksek (9,71-6,83) bulunmuştur. Bu durum, karbon esaslı katalizörün oleofilik bir özelliğini ifade etmektedir. Ayrıca yan ürün olan hidrofilik gliserolün, katalizör yüzeyinden hızlı bir şekilde desorbe edilebildiği ve böylece yağ molekülleri için daha aktif bölgeler elde edilebildiği raporlanmıştır. Bu nedenle, transesterifikasyon hızı, yüksek yağ konsantrasyonu ve katalizör yüzeyindeki aktif bölgelerin yüksek dönüşüm hızı ile arttırılmıştır (Lien ve diğ., 2010).

Benzer bir çalışmada, Munguia ve diğ. (2017), Al-SBA-15 katı asit katalizörü kullanarak ağırlıkça %20 oranında palmitik asit içeren trikaprilin model karışımının eş zamanlı transesterifikasyon ve esterifikasyon reaksiyonlarının kinetiğini incelemişlerdir. Bir önceki çalışmaya benzer şekilde tüm deneylerde palmitik asitin

esterifikasyon ile metil palmitata dönüşümü ilk bir saat içerisinde yaklaşık %95 verimle gerçekleşmiştir. Bu nedenle, reaksiyon kinetiğinin transesterifikasyon reaksiyon kinetiğine göre şekillendiği kabul edilmiştir. Transesterifikasyon reaksiyonu için sahte-birinci derece reaksiyon modeli önerilmiş ve trikaprilinin harcanması için bir hız ifadesi kullanılarak bu modele göre zamana karşı deneysel verilerin uyumu sağlanmıştır. Deneysel veriler kullanılarak, 175,195 ve 215°C'de birinci derece hız sabitlerini hesaplamak için doğrusal regresyon yöntemi kullanılmıştır. Sonuç olarak, her sıcaklık değeri için birinci derece reaksiyon modelinin deneysel verilerle iyi uyum sağladığını gösteren yüksek korelâsyon katsayıları elde edilmiştir. Hız sabitleri 175, 195 ve 215°C için sırasıyla $1{,}83 \times 10^{-4}$, $2{,}69 \times 10^{-4}$ ve $8{,}02 \times 10^{-4}$ $L^2 mol^{-1} g_{cat}^{-1} h^{-1}$ şeklinde elde edilmiştir. Reaksiyon hız sabitleri ile Arrhenius denklemi kullanılarak 64,7 kj/mol değerinde aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır (Munguia ve diğ., 2017).

2. MALZEME VE YÖNTEM

Bu bölümde; doktora çalışmasının deneysel kısmını meydana getiren atık yağların modellenmesi, katalizör eldesi ve karakterizasyonu, biyodizel üretim aşamasında gerçekleştirilen esterifikasyon ve transesterifikasyon reaksiyonları, elde edilen biyodizel ürününün analizi, biyodizel üretim parametrelerinin araştırılması, belirli katalizörler varlığında gerçekleştirilen esterifikasyon ve transesterifikasyon reaksiyon mekanizmalarının ve kinetiklerinin araştırılması süreçlerinde kullanılan tüm malzeme ve metotlardan bahsedilmektedir.

2.1. Kullanılan Kimyasallar

Doktora çalışması kapsamında yukarıda sözü geçen tüm aşamalarda analitik saflıkta kimyasallar kullanılmıştır. Ayçiçek yağı ise yemeklik yağ satışı yapılan yerel marketlerden satın alınmıştır. Kullanılan tüm kimyasallara ait bilgiler Tablo 2.1'de sunulmuştur.

Tablo 2.1. Kullanılan kimyasallar

Kimyasal	**Formülü**	**Markası**	**Saflık**
Ayçiçek Yağı	-	Yudum	Ticari
Metanol	CH_3OH	Merck 106009	≥ %99
Etanol	C_2H_5OH	Merck 100986	≥ %99
Dietil Eter	$C_4H_{10}O$	Tekkim	≥ %99
Potasyum hidroksit	KOH	Merck	≥ %99
n-Hekzan	$CH_3(CH_2)_4CH_3$	Merck	≥ %95
Fenolftalein	$C_{20}H_{14}O_4$	Merck	≥ %99

Tablo 2.1. (Devam) Kullanılan kimyasallar

Metilheptadekonat	$C_{18}H_{36}O_2$	Sigma Aldrich	≥ %99
Heptan	C_7H_{16}	Riedel-de Haen	≥ %99
Helyum	He	Linde Gaz	≥ %99
Hidrojen	H_2	Linde Gaz	≥ %99
Kuru Hava	N_2-O_2 karışımı	Linde Gaz	≥ %99
Amberlit-46	Sülfonlanmış divinilbenzen/stiren kopolimer	Dow	≥ %99
Purolite CT275DR	Stiren-ko-divinilbenzen	Purolite	≥ %99
Zirkonyum sülfat tetrahidrat	$Zr(SO_4)_2.4H_2O$	Alfa Aesar	≥ %98
Oleik asit	$C_{18}H_{34}O_2$	Riedel-de Haen	%65-88

2.2. Oleik Asit İçeriği Yüksek Atık Ayçiçek Yağının Modellenmesi

Farklı kuruluşlardan elde edilebilecek atık yağın kompozisyonunun, SYA içeriğinin ve kullanılmış yağın türünün sabit olmayışı, parametrik çalışmalarda tekrarlanabilirliği imkânsız kıldığı için modellenmiş atık ayçiçeği yağının kullanılması uygun görülmüştür. Bu nedenle biyodizel üretim sürecinde kullanılan oleik asit içeriği yüksek atık ayçiçeği yağı, saf ayçiçeği yağının ağırlığı esas alınarak belirli miktarlarda (%3, %6 vb.) oleik asit ilavesi ile modellenmiştir. Modellenmiş yağın hazırlanmasının ardından, deneysel çalışmaya başlamadan önce hem kontrol amaçlı olarak hem de saf yağın içerisinde az miktarda bulunabilen SYA miktarını da hesaba katabilmek amacıyla titrasyon yöntemiyle SYA analizi yapılmıştır.

2.3. Deneysel Sistem

2.3.1. Katalizör hazırlama sistemleri

Doktora çalışmasında kullanılan katalizörlerden Amberlit-46 ve Purolite CT275DR katalizörleri ticari katalizörler olup herhangi bir ön işleme tabi tutulmadan direk olarak reaksiyonda kullanılmışlardır.

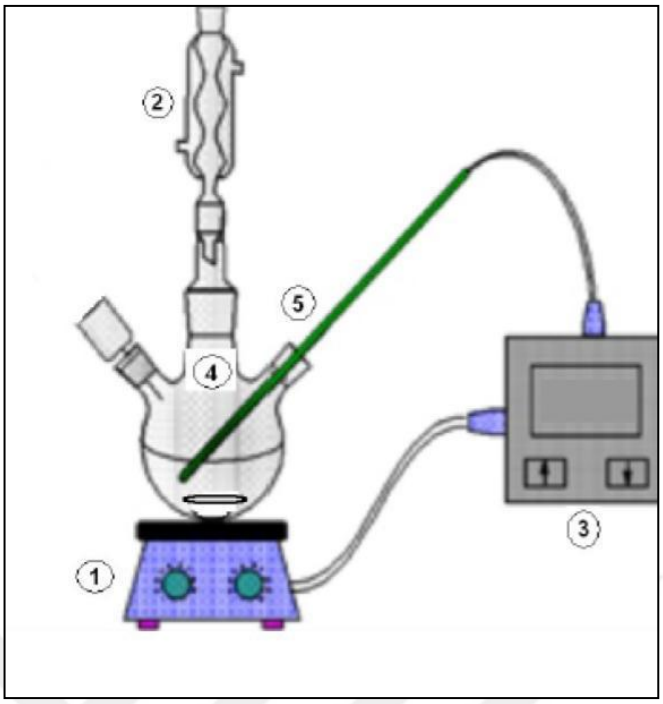
$Zr(SO_4)_2.4H_2O$ (zirkonyum sülfat tetrahidrat) ise yapısında bulunan kristal suyunu uzaklaştırmak ve $Zr(SO_4)_2$ ve ZrO_2 yapısını elde edebilmek amacıyla farklı sıcaklıklarda Nüve MF-120 kül fırınında kalsine edilmiştir.

2.3.2. Tepkime sistemleri

Yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen biyodizel reaksiyonları, Şekil 2.1.'de gösterilen Parr 4848 reaktör denetleyici ile kontrol edilen 250 ml'lik paslanmaz çelik Parr 4560 karıştırmalı reaktörü ile gerçekleştirilmiştir.

Biyodizel reaksiyonlarının alkolün geri akış sıcaklığında gerçekleştirilen kısmı ise Şekil 2.2.'de gösterilen kesikli reaksiyon sistemi ile gerçekleştirilmiştir. Bu sistemde reaksiyon, sıcaklığın ve karıştırma hızının ayarlandığı Heidolph marka ısıtıcılı manyetik karıştırıcı üzerinde 3 boyunlu cam reaktör içerisinde gerçekleştirilmiştir. Sisteme bağlı olan geri soğutucu ise, reaksiyon sırasında buharlaşan alkolün ortamdan uzaklaşmasına engel olmaktadır.

Şekil 2.1. Parr 4848 Reaktör Denetleyici ve Parr 4560 Karıştırmalı Reaktörü



Şekil 2.2. 3 boyunlu kesikli reaktör sistemi (1-Isıtıcılı manyetik karıştırıcı; 2-Geri soğutucu; 3-Sıcaklık göstergesi; 4- Üç boyunlu balon; 5-Termokupl)

2.3.3. Analiz sistemleri

Esterifikasyon reaksiyonu sonucu % SYA dönüşümünü hesaplamak için titrasyon metodu kullanılmıştır. Bu metoda göre;

- Katalizör reaksiyon karışımından filtrasyon ile ayrılır.
- Fazla miktardaki alkol ve su kaynatma yapılarak ortamdan uzaklaştırılmıştır.
- Ardından % SYA dönüşümünü bulmak için reaksiyon karışımından yaklaşık 1g numune alınır.
- Alınan numune, 1:1 dietil eter:etanol karışımında çözülür.
- Fenolftalein indikatörlüğünde 0,1 M KOH ile titre edilir.
- Karışımda ki %° SYA miktarı Denklem (2.1) ve % dönüşüm Denklem (2.2) yardımıyla hesaplanır.

$$\% \text{ SYA} = \frac{V_{KOH} C_{KOH} MW_{SYA}}{m_{örnek} 10} \tag{2.1}$$

$$\% \text{ dönüşüm} = 100 - \% \text{ SYA} \tag{2.2}$$

YAME içeriği ise EN 14103 metoduna uygun olarak CARBOWAX kapiler kolon ve alev iyonizasyon dedektörü içeren Agilent 6890 gaz kromotografi cihazı yardımıyla hesaplanmıştır. Kalibrasyon için EN 14103 metoduna uygun olması açısından iç standart olarak metilheptadekonat kullanılmış ve YAME içeriği Denklem (2.3) yardımıyla hesaplanmıştır. Çalışmada iç standart olarak metilheptadekonat seçilmesinin sebebi, bu bileşenin kimyasal davranış olarak esterlere benzemesi ancak biyodizel numunesinin pikleriyle aynı yerde bulunmayan piklere sahip olmasıdır. Analizden önce metilheptadekonat çözeltisi tek başına gaz kromatografi cihazına enjekte edilmiş ve verdiği pikin hangi dakikada geldiği kaydedilerek, pikin alanı (A_{EI}) hesaplanmıştır. Metil heptadekonat çözeltisi, 100mg metilheptadekonata 10 ml heptan ilave edilmesi ile hazırlanmıştır. Analizi yapılacak numune ise, bir tüpün içerisinde 100 mg örneğe 2 ml metilheptadekonat çözeltisi ilave edilerek ve iyice çözülerek hazırlanmıştır. Hazırlanan bu karışım gaz kromatografi cihazına enjekte edilmiş ve toplam pik alanı (ΣA) hesaplanarak, Denklem (2.3) yardımıyla YAME verimine ulaşılmıştır.

$$C= \frac{(\Sigma A)- A_{EI}}{A_{EI}} \times \frac{C_{EI} \times V_{EI}}{m} \times 100\% \qquad (2.3)$$

Burada; ΣA, C_{14}- C_{24} arasındaki metil esterlerin toplam pik alanını; A_{EI}, metilheptadekonat pikinin alanını; C_{EI}, metilheptadekonat çözeltisinin konsantrasyonunu (mg/ml); V_{EI}, metilheptadekonat çözeltisinin hacmini (ml); m, numunenin kütlesini (g) vermektedir.

2.3.4. Katalizör karakterizasyon sistemleri

Reaksiyonlarda kullanılan bazı katalizörlerin kullanım öncesi ve sonrası X ışını kırınım desenleri (XRD) Kocaeli Üniversitesi Alternatif Yakıtlar Araştırma-Geliştirme ve Uygulama Merkezi (AYARGEM) bünyesinde bulunan ve Şekil 2.3.'te gösterilen Rigaku miniflexII XRD cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Katalizörler, XRD cihazının katalizör tutucusunu tamamen dolduracak ancak taşmayacak şekilde pürüzsüz olarak yerleştirilmiştir. Ardından cihaza yerleştirilen tutucu, 2°/sn tarama hızı ile 10°-80° aralığında taranmıştır.

Şekil 2.3. XRD Cihazı

Katalizörlerin bir kısmının artan sıcaklıkla ve zamana bağlı olarak kütlesinde meydana gelen değişimini analiz edebilmek amacıyla termogravimetrik analiz (TGA) yöntemine başvurulmuştur. Termogravimetrik analiz, Şekil 2.4.'te görülen Mettler Toledo termal analiz cihazı kullanılarak N_2 ortamında 50 ml/dk'lık akış hızında gerçekleştirilmiştir. Numuneler, 15°C/dak hızında 900°C'ye kadar ısıtılmıştır.

Şekil 2.4. Termal Analiz Cihazı

2.3.5. Biyodizel yakıt analizi

Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen en yüksek verime sahip biyodizel yakıtının yakıt analizleri için büyük ölçekte (~1 lt) üretim yapılmıştır. Bu üretim için parametrik çalışma sonucunda en iyi dönüşümün elde edildiği reaksiyon koşulları seçilmiştir. Reaksiyonlar, 1000ml'lik reaktörde gerçekleştirilmiştir. Esterifikasyon reaksiyonu sonucu oluşan ester ve su karışımı ayırma hunisine alınıp, faz ayrımına kadar bekletilmiştir. Suyun yoğunluğu, esterin yoğunluğundan büyük olduğu için belirli bir bekleme süresi sonunda suyun dibe çöktüğü, esterin üst kısımda kaldığı gözlenmiştir. Ayırma hunisinin üst kısmından dikkatlice alınan esterin içerisinde reaksiyonda kullanılan alkol, katalizör artıkları ve halen bir miktar su bulunabilmektedir. Esteri bu bileşenlerden arındırarak, yakıt olarak kullanıma hazır hale getirmek amacıyla, ağırlığının 1/3'ü kadar 60°C'de ki su ile yıkama yapılmış ve gece boyu beklemeye bırakılmıştır. Yıkama işlemi 4 kez tekrar edilmiştir. Son yıkama işleminden sonra elde edilen ester 100°C üstüne kaynatılarak, halen içerisinde kalmış olan su veya alkol varsa uzaklaştırılmıştır. Son olarak elde edilen esterin (biyodizel), titrasyon yöntemi ile SYA dönüşümü analiz edilmiş ve küçük ölçekli üretimler sonucu elde edilen SYA dönüşümleri ile tutarlılığı kontrol edilmiştir.

Çalışmanın yakıt analiz kısmı; kinematik viskozite ölçümü, yoğunluk ölçümü, parlama noktası ölçümü ve ısıl değeri ölçümü aşamalarından oluşmaktadır. Tüm ölçümler Kocaeli Üniversitesi Alternatif Yakıtlar Araştırma-Geliştirme ve Uygulama Merkezi (AYARGEM) bünyesinde bulunan cihazlar kullanılarak yapılmıştır. Bölüm 1.7.'de konu ile ilgili ayrıntılar ve bu bölüme ait Tablo 1.5.'te dizel ve bitkisel yağların yakıt özelliklerinin karşılaştırılmasından ayrıntılı şekilde bahsedilmiştir.

Kinematik viskozite, yakıt özellikleri içerisinde önemli bir yer tutmaktadır ve dizel yakıt ile bitkisel yağların yakıt özelliklerindeki en büyük fark kinematik viskozite değerleridir. Bu çalışmada kinematik viskozite ölçümü, Şekil 2.5.'te görülen ± 0,01 hassasiyetle ve 1-10000 mm^2/s aralığında ölçüm yapan Tanaka AVK-202 marka otomatik kinematik viskozimetre ile 40°C'de ASTM standartlarına uygun olarak yapılmıştır.

Şekil 2.5. Kinematik Viskozimetre

Biyodizelin yoğunluğu da motor performansı bakımından önem teşkil etmektedir. Bu çalışmada yoğunluk, Şekil 2.6.'da görülen Density/Specific Gravity Meter DA-505 cihazı kullanılarak, 0-3 g/cm^3 ölçüm aralığında, 15°C çalışma sıcaklığında ve ±0,00005 g/cm^3 hata payı ile ölçülmüştür.

Şekil 2.6. Yoğunluk Ölçer

Biyodizelde aranan özelliklerden birisi de yüksek parlama noktasıdır. Çalışmada elde edilen yakıtın parlama noktasını belirlemek için Şekil 2.7.'de görülen 0-300°C

sıcaklık aralığında çalışan ve 2 dakikadan kısa bir süre içerisinde sonuç veren Petrotest marka parlama noktası ölçüm cihazı kullanılmıştır.

Şekil 2.7. Parlama Noktası Ölçüm Cihazı

Biyodizelin araştırılan yakıt özelliklerinden biri de ısıl değerdir. Isıl değer ölçümü için en yüksek ölçüm aralığı 40000 joule ve en yüksek çalışma sıcaklığı 25°C olan Şekil 2.8.'de görülen IKA C 200 Kalorimetre kullanılmıştır. Burada ölçüm ASTM standartlarına uygun olarak yapılmıştır.

Şekil 2.8. Kalorimetre cihazı

2.3.6. Modellenmiş atık ayçiçeği yağının Amberlit-46 iyon-değiştirici katalizörü ile eş zamanlı olarak gerçekleştirilen esterifikasyon ve transesterifikasyonu reaksiyonları

Deneysel çalışmalara öncelikle A46 katalizörü ile başlanmasının nedeni Ilgen, 2014'ün çalışmasında A46 katalizörü ile oleik asit esterifikasyonu için yüksek dönüşüm elde etmiş olması ve bundan dolayı aynı katalizörün atık yağın esterifikasyon ve transesterifikasyon reaksiyonu için de iyi sonuçlar verebileceği öngörüsüdür.

Öncelikle oleik asit içeriği yüksek atık ayçiçeği yağının modellenmesi ile başlanmıştır. Modellenmiş atık ayçiçeği yağı, belirli miktarda ki saf ayçiçeği yağının içerisine, yağ ağırlığı esas alınarak farklı oranlarda olacak şekilde oleik asit ilave edilerek hazırlanmıştır. Modellenmiş atık ayçiçeği yağının metanol ile Amberlit-46 katalizörü varlığında gerçekleştirilen transesterifikasyon ve esterifiasyon reaksiyonu Şekil 2.1'de gösterilen 250 ml'lik Parr 4560 reaktörü ile gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlarda, 50g modellenmiş atık ayçiçeği yağı miktarı sabit tutularak farklı metanol/yağ molar oranı, katalizör miktarı, reaksiyon sıcaklığı ve zamanı kullanılıp Tablo 2.2.'de görülen parametrelerin reaksiyon üzerine etkisi araştırılmıştır. Reaksiyon sonunda katalizör filtrasyon yoluyla karışımdan ayrılmış ve karışım yaklaşık 100°C'de ısıtma yapılarak ortamda bulunan su ve alkol uzaklaştırılmıştır. Elde edilen karışım 6000rpm'de 5 dakika boyunca santrifüj yapılmış ve biyodizel fazı ayrılmıştır. Ayrıca kullanılan katalizörün yeniden kullanılabilirliği üzerine de çalışma yapılmıştır.

Tablo 2.2. Modellenmiş atık ayçiçeği yağının Amberlit-46 katalizörü ile transesterifikasyonunda incelenen reaksiyon parametreleri

Reaksiyon parametresi	**Parametre değerleri**
Alkol/yağ molar oranı	6/1; 9/1; 12/1; 15/1; 18/1
Reaksiyon süresi (saat)	1; 2; 3; 4; 5
Katalizör miktarı (%)	0; 5; 10; 15; 20; 30; 40
Reaksiyon sıcaklığı (°C)	100; 115; 130; 150
SYA içeriği (%)	25, 50, 75, 100

2.3.7. Modellenmiş atık ayçiçeği yağının Purolite CT275DR iyon-değiştirici katalizörü ile eş zamanlı olarak gerçekleştirilen esterifikasyon ve transesterifikasyon reaksiyonları

Bir önceki bölümde (2.3.6) anlatıldığına benzer olarak deneysel çalışmaların bu kısmına da öncelikle oleik asit içeriği yüksek atık ayçiçeği yağının modellenmesi ile başlanmıştır. Modellenmiş atık ayçiçeği yağı, belirli miktarda ki saf ayçiçeği yağının içerisine, yağ ağırlığı esas alınarak %6'lık olacak şekilde oleik asit ilave edilerek hazırlanmıştır. Modellenmiş atık ayçiçeği yağının metanol ile Purolite CT275DR katalizörü varlığında gerçekleştirilen esterifikasyon ve transesterifikasyon reaksiyonunun ~67°C'de (metanolün kaynama noktası) gerçekleştirilen kısmı Şekil 2.2.'de görülen 250 ml'lik 3 boyunlu reaktör ile gerçekleştirilirken, 67°C üstünde çalışılan sıcaklıklar için ise Şekil 2.1.'de gösterilen 250 ml'lik Parr 4560 reaktörü kullanılmıştır. Reaksiyonlarda, 50g modellenmiş atık ayçiçeği yağı miktarı sabit tutularak farklı metanol/yağ molar oranı, katalizör miktarı, reaksiyon sıcaklığı ve zamanı kullanılıp Tablo 2.3.'te görülen parametrelerin reaksiyon üzerine etkisi araştırılmıştır. Reaksiyon sonunda katalizör filtrasyon yoluyla karışımdan ayrılmış ve karışım yaklaşık 100°C'de ısıtma yapılarak ortamda bulunan su ve alkol uzaklaştırılmıştır. Elde edilen karışım 6000rpm'de 5 dakika boyunca santrifüj

yapılmış ve biyodizel fazı ayrılmıştır. Ayrıca kullanılan katalizörün yeniden kullanılabilirliği üzerine de çalışma yapılmıştır.

Tablo 2.3. Modellenmiş atık ayçiçeği yağının Purolite CT275DR katalizörü ile transesterifikasyonunda incelenen reaksiyon parametreleri

Reaksiyon parametresi	**Parametre değerleri**
Alkol/yağ molar oranı	3/1; 6/1; 9/1; 12/1; 15/1
Reaksiyon süresi (saat)	1; 2; 3; 4; 5; 6
Katalizör miktarı (%)	0; 1; 2; 3; 6; 9; 12; 15; 20
Reaksiyon sıcaklığı (°C)	65-67; 100; 130; 150

2.3.8. Modellenmiş atık ayçiçeği yağının $Zr(SO_4)_2$ katalizörü ile gerçekleştirilen eş zamanlı esterifikasyon ve transesterifikasyon reaksiyonları

Bölüm 2.3.6 ve 2.3.7'de direkt olarak kullanılan ticari katalizörlerin aksine $Zr(SO_4)_2$ katalizörü $Zr(SO_4)_2.4H_2O$'nun (zirkonyum sülfat tetrahidrat) ön işleme tabi tutulması sonucu elde edilmiştir. Ancak öncelikle $Zr(SO_4)_2.4H_2O$'ın Şekil 2.4.'te gösterilen Mettler Toledo termal analiz cihazı ile termogravimetrik analizi yapılmış ve kalsinasyon sıcaklığına karar verilmiştir. Kararlaştırılan sıcaklıkta gerçekleştirilen kalsinasyon işlemi sonrası elde edilen $Zr(SO_4)_2$ katalizörü ile önceki bölümlerde anlatıldığı gibi hazırlanmış olan modellenmiş atık ayçiçeği yağı ile esterifikasyon ve transesterifikasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyonların ~67°C'de gerçekleştirilen kısmı Şekil 2.2.'de gösterilen 250 ml'lik 3 boyunlu reaktör ile yapılırken, daha yüksek sıcaklıklar için Şekil 2.1.'de gösterilen 250 ml'lik Parr 4560 reaktörü kullanılmıştır. Diğer katalizörlerle olduğu gibi 50g modellenmiş atık ayçiçeği yağı miktarı sabit tutularak farklı metanol/yağ molar oranı, katalizör miktarı, reaksiyon sıcaklığı ve zamanı gibi Tablo 2.4.'te görülen parametrelerin reaksiyon üzerine etkisi araştırılmıştır. Reaksiyon sonunda katalizör filtrasyon yoluyla karışımdan ayrılmış ve karışım yaklaşık 100°C'de ısıtma yapılarak ortamda bulunan su ve alkol uzaklaştırılmıştır. Elde edilen karışım 6000rpm'de 5 dakika

boyunca santrifüj yapılmış ve biyodizel fazı ayrılmıştır. Ayrıca kullanılan katalizörün yeniden kullanılabilirliği ve kinetiği üzerine de çalışma yapılmıştır.

Tablo 2.4. Modellenmiş atık ayçiçeği yağının $Zr(SO_4)_2$ katalizörü ile transesterifikasyonunda incelenen reaksiyon parametreleri

Reaksiyon parametresi	**Parametre değerleri**
Alkol/yağ molar oranı	6/1; 9/1; 12/1; 15/1, 18/1
Reaksiyon süresi (saat)	1; 2; 3; 4; 5
Katalizör miktarı (%)	0; 1,5; 3; 4,5; 6; 9; 12
Reaksiyon sıcaklığı (°C)	65-67; 100; 115; 130; 145
SYA içeriği (%)	100

2.3.9. Saf oleik asitin $Zr(SO_4)_2$ katalizörü ile esterifikasyon reaksiyonu

Önceden belirlenmiş olan kalsinasyon sıcaklığında kalsine edilen $Zr(SO_4)_2.4H_2O$'den elde edilen $Zr(SO_4)_2$ katalizörü ile saf oleik asidin esterifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlar Şekil 2.2.'de gösterilen 250 ml'lik 3 boyunlu reaktörde gerçekleştirilmiş ve 50g oleik asit miktarı sabit tutularak zamana karşı Tablo 2.5.'te gösterilen metanol/oleik asit molar oranı, katalizör miktarı ve reaksiyon sıcaklığı gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir. Reaksiyon sonunda katalizör filtrasyon yoluyla karışımdan ayrılmış ve karışım yaklaşık 100°C'de ısıtma yapılarak ortamda bulunan su ve alkol uzaklaştırılmıştır. Elde edilen karışım 6000rpm'de 5 dakika boyunca santrifüj yapılmış ve biyodizel fazı ayrılmıştır. Ayrıca kullanılan katalizörün yeniden kullanılabilirliği ve kinetiği üzerine de çalışma yapılmıştır.

Tablo 2.5. Saf oleik asitin $Zr(SO_4)_2$ katalizörü ile esterifikasyonunda incelenen reaksiyon parametreleri

Reaksiyon parametresi	**Parametre değerleri**
Alkol/oleik asit molar oranı	1/1; 3/1; 6/1; 9/1; 12/1
Reaksiyon süresi (saat)	1; 2; 3; 4; 5
Katalizör miktarı (%)	0; 1; 2; 3; 4; 5
Reaksiyon sıcaklığı (°C)	30; 60; 67

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışma kapsamında gerekli literatür bilgisi araştırılıp, yorumlandıktan sonra modellenmiş atık ayçiçeği yağının metanol ile eş zamanlı transesterifikasyon ve esterifikasyon reaksiyonu için katalizör olarak öncelikle asidik iyon değiştirici bir reçine olan Amberlit-46 katalizörü denenmiştir. Ticari olarak temin edilen Amberlit-46 katalizörü ile farklı reaksiyon parametrelerinin esterifikasyon ve transesterifikasyon reaksiyonuna etkisi araştırılmış, en uygun reaksiyon koşulları seçilmiş ve literatürde bulunan benzer çalışmalar ile karşılaştırılmıştır.

Ardından katalizör olarak başka bir asidik iyon değiştirici reçine olan Purolite 275DR ile devam edilen çalışmada modellenmiş atık ayçiçeği yağının metanol ile transesterifikasyon reaksiyonu için kullanılması gereken en uygun reaksiyon parametlerini belirleyebilmek amacıyla birçok reaksiyon parametresinin etkisi araştırılmıştır.

Farklı ortamlardaki iyon değiştirici reçinelerin şişme kapasitesi, asit bölgelerine substrat erişebilirliğini kontrol ettiği için katalizör açısından çok önemli bir parametreyi temsil etmektedir. Amberlit 46 ve Purolite CT275DR katalizörlerinin düşük şişme kapasitelerinin yanı sıra diğer iyon değiştirici reçinelere göre en önemli ayırt edici özellikleri, bu katalizörlerin içten sülfonlanmamış sadece yüzeyde sülfonlanmış olmalarıdır (Pirola ve diğ., 2010; Boffito, 2012; URL-10; URL-11; URL-13). Bunun yanı sıra her iki katalizöründe asitlik değerlerinin yüksek oluşu atık ayçiçeği yağının esterifikasyon ve transesterifikasyonunda katalizör olarak seçmemizde etkili olmuştur. Amberlit 46 ve Purolite CT275DR iyon değiştirici reçinelerinin tercih edilmesine etki eden diğer tüm faktörler ve bu katalizörler ile ilgili literatürde bulunan çalışmalar Bölüm 1.10.4.2. Heterojen asit katalizörler kısmında ayrıntılarıyla verilmiştir.

Bu çalışmayı takiben, literatürdeki çalışmalara göre yüksek katalitik aktivite, yüksek atom etkinliği, düşük zehirlilik ve düşük maliyet gibi özellikleri göz önünde bulundurularak $Zr(SO_4)_2.4H_2O$ bileşeninden elde edilen $Zr(SO_4)_2$ katalizörü

seçilmiştir (Juan ve diğ., 2007). $Zr(SO_4)_2$ katalizörü ile ilgili daha ayrıntılı bilgi, Bölüm 1.10.4.2. Heterojen asit katalizörler kısmında yer almaktadır. $Zr(SO_4)_2.4H_2O$ bileşeninin belirli sıcaklıklarda kalsinasyon ile kristal suyu uzaklaştırılıp $Zr(SO_4)_2$ ve ZrO_2 elde edilmiştir. Modellenmiş atık ayçiçek yağının metanol ile transesterifikasyon reaksiyonunda her iki bileşende katalizör olarak kullanılıp, farklı reaksiyon parametrelerinde reaksiyon koşulları araştırılmıştır. Ancak ZrO_2 katalizörü ile yeterli biyodizel dönüşümü elde edilemediği için çalışmalara $Zr(SO_4)_2$ katalizörü ile devam edilmiş ve en uygun reaksiyon koşulları belirlenip, literatürdeki benzer çalışmalar ile karşılaştırma yapılmıştır. Ayrıca transesterifikasyon ve esterifikasyon reaksiyonlarının eş zamanlı gerçekleştiği bu çalışmada reaksiyon mekanizması incelenip, reaksiyon mertebesi ve kinetiği de elde edilmiştir.

$Zr(SO_4)_2$ katalizörü ile iyi bir sonuç elde edilmesinin ardından aynı katalizörün çok yüksek miktarda SYA içeren yağlardaki performansını da analiz edebilmek amacıyla saf oleik asidin esterifikasyon reaksiyonu da incelenmiştir. Önceki çalışmalara benzer şekilde, bu katalizörün esterfikasyon reaksiyonu için etkinliği araştırılmış, farklı reaksiyon parametreleri kullanılarak en uygun reaksiyon koşulları saptanmıştır. Bununla birlikte, esterifikasyon reaksiyonunun da reaksiyon mekanizması ve kinetiği üzerine çalışılmıştır.

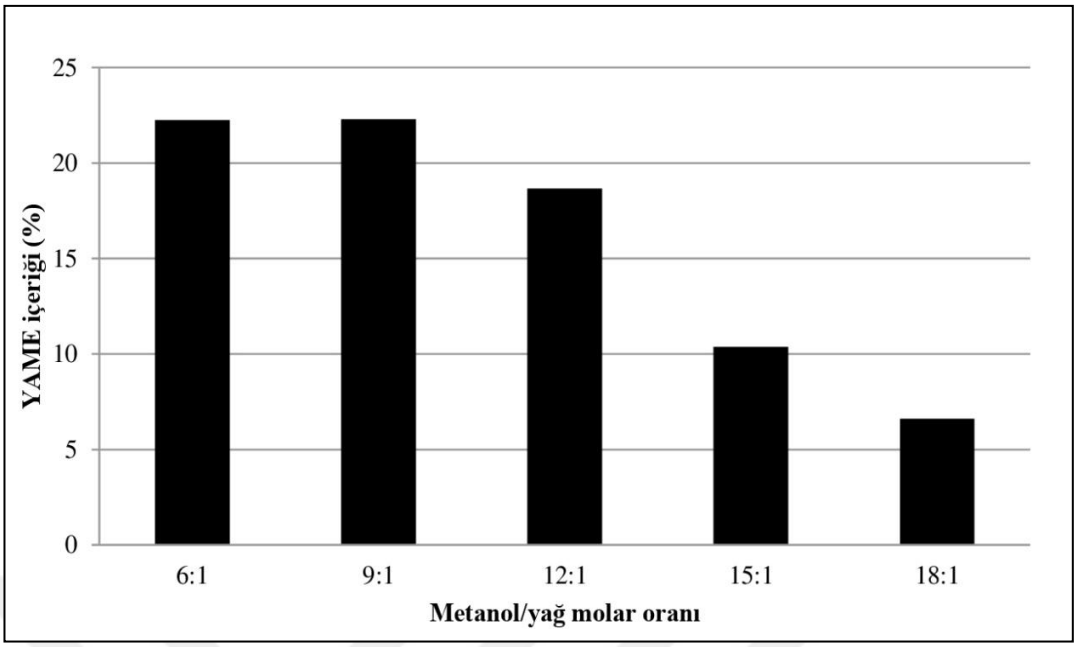
Ayrıca kullanılan tüm katalizörlerin yıkama yapmadan veya çeşitli yıkama ortamlarında yıkama yapılarak tekrar kullanımları incelenmiştir.

3.1. Amberlit 46 Katalizörü

Amberlit 46 (A46) katalizörünün katalitik aktivitesi, alkol/yağ molar oranı, katalizör miktarı, reaksiyon sıcaklığı ve zamanı gibi birçok parametrenin reaksiyon üzerine etkileri araştırılarak elde edilmiştir. Parametrik çalışmalar sonucu elde edilen YAME verimi, 2.3.3. Analiz sistemleri bölümünde ayrıntılı bir şekilde anlatılmış olan EN14103 metoduna uygun olarak gaz kromatografi cihazı yardımıyla hesaplanmıştır.

Alkol/yağ molar oranı, dönüşümü etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Transesterifikasyon reaksiyonu stokiyometrik olarak 3 mol yağ asidi metil esteri ve 1 mol gliserol üretmek için 1 mol trigliserit başına 3 mol alkol şeklindedir. Aynı şekilde, modellenmiş atık yağın içerisinde bulunan SYA (oleik asit) dolayısıyla

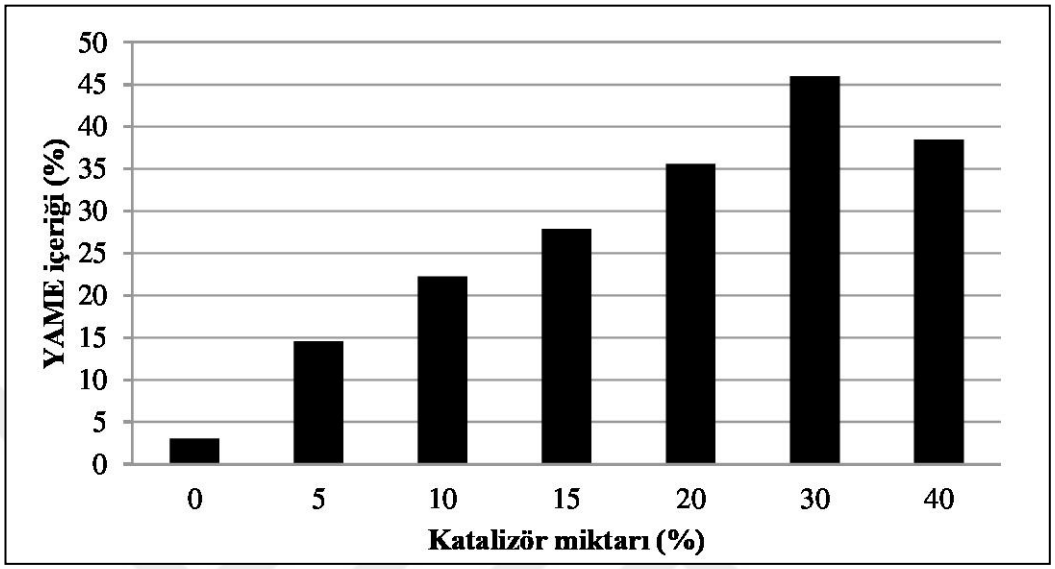
transesterifikasyon ile birlikte eş zamanlı olarak gerçekleşen esterifikasyon reaksiyonu da bir denge reaksiyonudur ve stokiyometrik olarak 1 mol ester ve 1 mol su üretmek için 1 mol SYA başına 1 mol alkol şeklindedir. Bu nedenle ürün olarak elde ettiğimiz YAME'nin miktarını arttırmak için pratikte daha yüksek oranlarda metanol/yağ molar oranı kullanılmalıdır. Transesterifikasyon ve esterifikasyon reaksiyonları tersinir reaksiyon olduklarından daha yüksek bir metanol/yağ molar oranı, reaksiyonu ürünler tarafına doğru ilerletir ve YAME dönüşümü arttırılmış olur. Bu nedenle metanol/yağ molar oranı, transesterifikasyon reaksiyonunun stokiyometrisine oranla daha yüksek olan 5 farklı molar oranda incelenmiştir. 5 farklı molar orandaki çalışmalar yağ ağırlığı esas alınarak %10 miktarında A46 katalizörü varlığında, 100°C reaksiyon sıcaklığında ve 5 saat reaksiyon süresinde gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 3.1'de verilmiştir. Buna göre, metanol/yağ molar oranı 6/1 ve 9/1 olarak seçildiğinde YAME içeriği %22 civarında elde edilmiştir. Ancak metanol/yağ molar oranında ilave artışlar gerçekleştirilip, 12/1, 15/1 ve 18/1 oranları seçildiğinde YAME içeriğinin düşüş gösterdiği gözlenmiştir. Bu düşüşe sebep olarak, alkol miktarındaki aşırı artışın reaksiyon karışımındaki katalizör miktarının oranını çok düşürmesi ve katalizörde bulunan aktif yüzeyler ile reaktanlar arasındaki teması azaltması olarak düşünülmüştür. Bu etkiye ve sebebiyet verdiği duruma literatürde birçok çalışmada rastlanmaktadır (Liu ve diğ., 2008; Rashid ve diğ., 2008). Bu veriler göz önünde bulundurulduğunda, en uygun metanol/yağ molar oranı 6/1 olarak seçilmiştir.



Şekil 3.1. Atık ayçiçeği yağının (ağırlıkça %6 oleik asit ilavesi ile hazırlanmış) A46 katalizörü varlığında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonunda metanol/yağ molar oranının etkisi (reaksiyon koşulları: 100°C, %10 katalizör, 5 saat)

İncelenen reaksiyon parametrelerinden bir diğeri ise katalizör miktarıdır. Atık ayçiçek yağının A46 katalizörü varlığında metanol ile transesterifikasyon reaksiyonuna katalizör miktarının etkisi, reaksiyonda kullanılan yağ ağırlığı esas alınarak 6 farklı katalizör miktarında (%5, %10, %15, %20, %30, %40) ve katalizörsüz olarak incelenmiştir. Bu çalışmalar esnasında diğer reaksiyon parametreleri sabit tutularak, 6/1 metanol yağ molar oranı, 100°C reaksiyon sıcaklığı ve 5 saat reaksiyon süresi şeklinde sabitlenmiştir. Şekil 3.2.'de görüldüğü üzere, katalizör miktarı %30 oranına kadar arttırıldığında YAME içeriği artmış ve yaklaşık %46 değerine ulaşmıştır. Ancak %30 oranından sonraki katalizör miktarındaki artışlar, YAME içeriğinin düşmesine sebep olmuştur. Katalizör miktarının yetersiz olması, reaktanların katalizör aktif yüzeyine temasını azaltarak katalitik etkinliği azaltırken, katalizör miktarının gereğinden fazla olması ise karışımın çok viskoz hale gelmesi ve bunun sonucu olarak yeterli bir karıştırma hızı için çok daha yüksek güç tüketimlerine ihtiyaç duymasına sebep olmaktadır. Benzer sonuçlara literatürde Dehkordi ve Ghasemi, 2012 ve Fang ve diğ., 2010 çalışmalarında da rastlanmıştır. Bunun dışında, ağırlıkça %20 katalizör miktarı kullanıldığında yaklaşık %36 YAME içeriği elde edilirken, katalizör miktarı %30'a çıkartıldığında YAME içeriği %46'ya yükselmiştir. Katalizör miktarındaki bu yüksek artış, YAME içeriğinde çok büyük

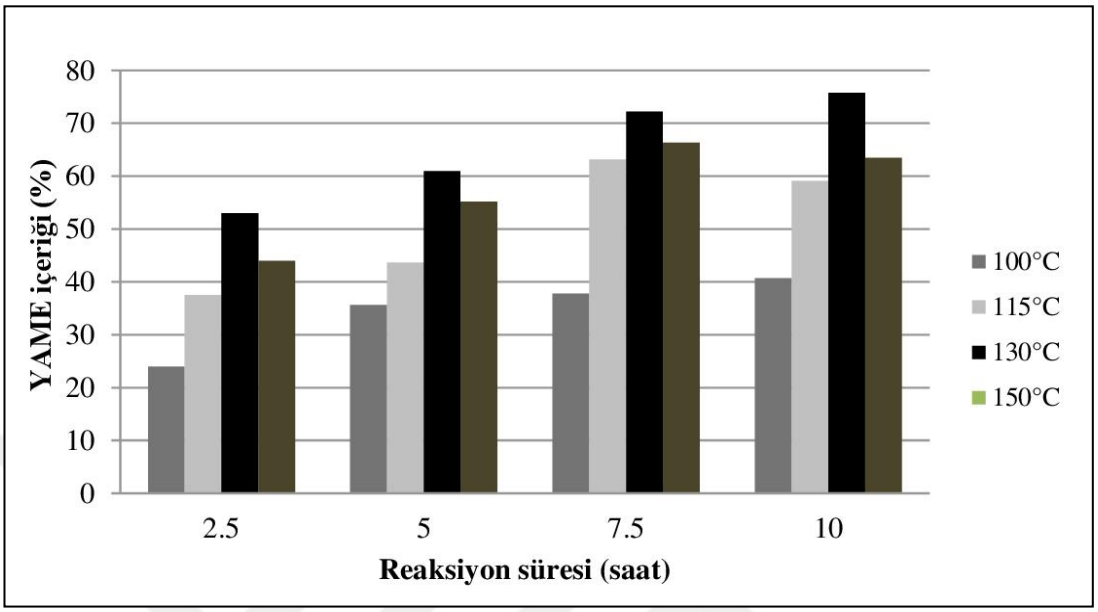
oranda bir artışa karşılık gelmediğinden ve ekonomik koşullarda göz önünde bulundurulduğundan, ilerleyen çalışmalar için %20 katalizör miktarının kullanılması uygun bulunmuştur.



Şekil 3.2. Atık ayçiçeği yağının (ağırlıkça %6 oleik asit ilavesi ile hazırlanmış) A46 katalizörü varlığında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonunda katalizör miktarının etkisi (reaksiyon koşulları: 100°C, 6/1 metanol/yağ molar oranı, 5 saat)

Reaksiyon süresi ve reaksiyon sıcaklığı da biyodizel üretiminde enerji maliyetini etkileyen en önemli faktörlerdendir. Bu çalışmada, reaksiyon sıcaklığı ve zamanın etkileri ağırlıkça %20 katalizör miktarında, 6/1 metanol/yağ molar oranında, 2,5 - 10 saat reaksiyon süresi aralığında sırasıyla 100, 115, 130 ve 150°C reaksiyon sıcaklıklarında araştırılmıştır. Şekil 3.3'te görüldüğü üzere, reaksiyon süresinin arttıkça YAME içeriği artmıştır. 130°C'de 5 saatlik reaksiyon sonucu elde edilen YAME içeriği 60,98 iken 10 saatlik reaksiyon sonucu elde edilen YAME içeriği 75,20 olarak bulunmuştur. Görüldüğü gibi reaksiyonun süresinin 2 katına çıkarılması YAME içeriğinde aynı oranda bir artışa sebebiyet vermediğinden ve uzun reaksiyon sürelerinin biyodizel üretim maliyetini çok arttıracağından dolayı en uygun reaksiyon süresi olarak 5 saat düşünülmüştür. Reaksiyon sıcaklığına bakıldığında ise, YAME içeriğinin 130°C'ye kadar sürekli arttığı ancak 150°C'de azalmaya başladığı görülmüştür. Bunun sebebi olarak, Tablo 1.9.'da Amberlit 46 katalizörünün fiziksel ve kimyasal özellikleri arasında bahsedilen en yüksek işletme sıcaklığının yaklaşık 120°C olmasıdır. 150°C gerçekleştirilen biyodizel üretiminde YAME içeriğindeki

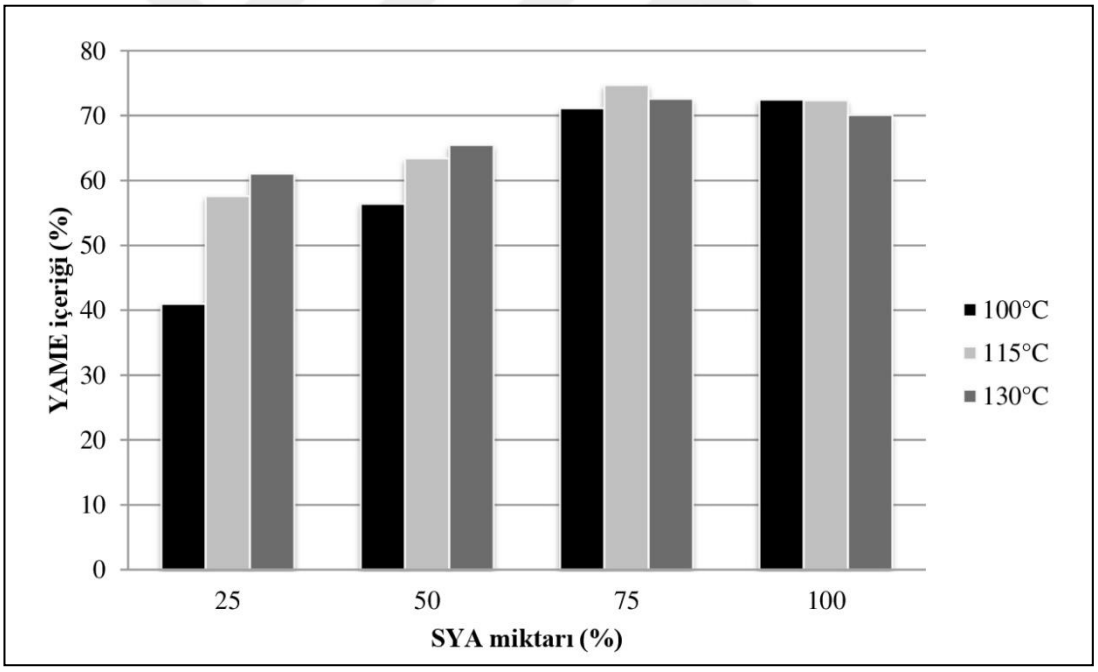
düşüş, Amberlit 46 katalizörünün sıcaklıktan dolayı yapısının bozulmaya başlamasından kaynaklanmıştır.



Şekil 3.3. Atık ayçiçeği yağının (ağırlıkça %6 oleik asit ilavesi ile hazırlanmış) A46 katalizörü varlığında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonunda reaksiyon süresi ve reaksiyon sıcaklığının etkisi (reaksiyon koşulları: %20 katalizör, 6/1 metanol/yağ molar oranı)

Ayrıca yüksek SYA içeren atık yağlardaki A46'nın katalitik performansını belirleyebilmek için %25, %50, %75 ve %100 oranında oleik asit ilavesi ile atık ayçiçeği yağları modellenmiştir. Bu sayede, hazırlanan modellenmiş atık ayçiçeği yağları ile metanolün A46 katalizörü varlığında biyodizel üretim reaksiyonunda SYA etkisi de incelenmiştir. 4 farklı miktarda ki oleik asit ilavesi ile hazırlanan modellenmiş atık ayçiçeği yağları 3 farklı reaksiyon sıcaklığında (100°C, 115°C, 130°C) ve aynı reaksiyon koşulları (6/1 metanol/yağ molar oranı, ağırlıkça %10 katalizör miktarı ve 5 saat reaksiyon süresi) altında incelenmiştir. Yağ ağırlığı esas alınarak hazırlanan %25, %50, %75 ve %100 oranında oleik asit içeren atık ayçiçeği yağları ile gerçekleştirilen esterifikasyon ve transesterifikasyon reaksiyonları sonucu elde edilen YAME değerleri Şekil 3.4.'te görülmektedir. İlave edilen oleik asit miktarı arttıkça, aşamalı olarak YAME içeriğinde de bir artış gözlenmiştir. Gözlemlenen bu durumun en önemli sebeplerinden biri, çalışılan eş zamanlı reaksiyonların (esterifikasyon ve transesterifikasyon) birer denge reaksiyonu olması ve reaktanlardan birinin miktarındaki artışın dengeyi ürünler yönüne kaydıracak olmasıdır. Ancak grafikten görüldüğü üzere, ağırlıkça %75 ve %100 oleik asit içeren

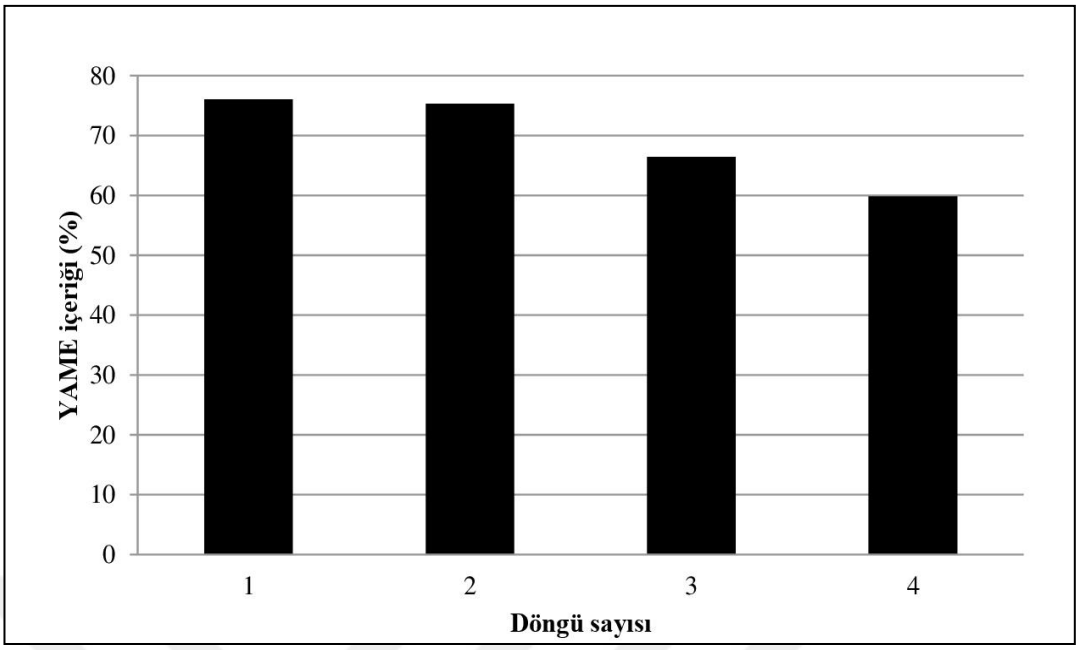
atık ayçiçeği yağları ile elde edilen YAME sonuçları birbirine çok yakındır. Bunun sebebi ise, reaksiyonun %75 gibi çok yüksek oleik asit ilavelerinde saf oleik asit ile gerçekleştirilen esterifikasyon reaksiyonundaki gibi tepki vermesidir. Benzer durumlara literatürde rastlanmaktadır. Örneğin, Marchetti ve Errazu (2008) çalışmalarında trigliseritler varlığında sülfürik asit katalizörü kullanarak SYA esterifikasyonunda SYA başlangıç miktarının etkisini incelemişler ve SYA miktarı arttıkça YAME içeriğinin arttığını gözlemlemişlerdir (Marchetti ve Errazu, 2008). Ayrıca Ilgen O. (2014) çalışmasında, A46 katalizörü kullanarak oleik asit esterifikasyonunu incelemiş ve 3/1 metanol/yağ molar oranı, 100°C reaksiyon sıcaklığı ağırlıkça %15 katalizör miktarı ve 2 saat reaksiyon süresinde %98,6 SYA şeklinde yüksek bir dönüşüm elde etmiştir (Ilgen, 2014). Çünkü A46 katalizörü, yüksek SYA oranına sahip hammaddelerle iyi katalitik aktivite gösterebilen heterojen asidik iyon değiştirici bir reçine olduğu görülmüştür.



Şekil 3.4. Atık ayçiçeği yağının A46 katalizörü varlığında transesterifikasyon reaksiyonunda %SYA etkisi (reaksiyon koşulları: %10 katalizör, 6/1 metanol/yağ molar oranı, 5 saat)

Amberlit 46 katalizörü ile gerçekleştirilen parametrik çalışmaların ardından, katalizörün tekrar kullanılabilirliği incelenmiştir. Bir katalizörün yeniden kullanılabilirliği, reaksiyon sistemi için ticari uygulanabilirlik açısından çok önemlidir. Amberlit 46 katalizörünün yeniden kullanılabilirliğini belirlemek için

ağırlıkça %30 katalizör miktarında, 130°C ve 5 saat reaksiyon süresinde ağırlıkça %6 oleik asit içeren modellenmiş atık ayçiçeği yağı ile aynı katalizör kullanılarak ardışık 4 deney yapılmıştır. Katalizör miktarı YAME içeriğini etkilediğinden, yeniden kullanılabilirliğin araştırılması sırasında katalizörün olası kaybını ve YAME içeriğinde ki düşüşü en aza indirgemek için ağırlıkça %30 miktarında katalizör kullanımı tercih edilmiştir. Her bir reaksiyondan sonra, Amberlit 46 katalizörü basit bir filtrasyon işlemi ile reaksiyon karışımından ayrılıp, yeniden kullanılmadan önce bir gece boyunca kurumaya bırakılmıştır. Şekil 3.5.'te görüldüğü üzere, tüm yeniden kullanım döngüleri gözlendiğinde katalizörde ciddi boyutta çözünme meydana gelmediği görülmektedir. YAME içeriği, birinci kullanım ve ikinci yeniden kullanım arasında neredeyse sabit kalırken, ikinci yeniden kullanımdan sonra dördüncü yeniden kullanıma kadar kademeli olarak 76,10'dan 59,80'e düşmüştür. Dönüşümdeki bu azalmanın sebebi olarak, her bir yeniden kullanım döngüsünden önce gerçekleştirilen filtrasyon ve kurutma işlemleri sırasında meydana gelen az miktardaki katalizör kayıpları düşünülmüştür. Benzer şekilde Boffito ve diğ., (2013) yaptıkları çalışmada, Amberlit 46, Amberlit 15 ve Purolite D5081 katalizörlerinin atık yağın ve solvent olarak farklı oranlarda kolza tohumu yağı ve dizel ile elde edilen atık yağ karışımları ile gerçekleştirilen esterifikasyon reaksiyonlarında tekrardan kullanımları incelenmiş ve A46'nin ilk kullanımda diğer katalizörlere oranla daha düşük dönüşüm sağlamasına rağmen diğer katalizörlere göre performansını daha uzun süre koruduğunu görmüşlerdir. Bunun sebebini, A46'nın diğer katalizörlerden farklı olarak sadece yüzeysel aktif bölgelerinin olmasına bağlayarak ve bu özelliğinin, kütle transferini sınırlaması, yan ürün oluşumunu en aza indirgemesi ve kararlı katalitik aktivite göstermesini sağladığı yönünde açıklamışlardır (Boffito ve diğ., 2013).



Şekil 3.5. Atık ayçiçeği yağının (ağırlıkça %6 oleik asit ilavesi ile hazırlanmış) transesterifikasyon reaksiyonunda A46 katalizörünün yeniden kullanılabilirliği (reaksiyon koşulları: %30 katalizör, 6/1 metanol/yağ molar oranı, 5 saat, 130°C)

Amberlit 46 katalizörü ile yapılan çalışmaları kısaca özetlemek gerekirse, en yüksek YAME içeriği; 6/1 metanol/yağ molar oranında, ağırlıkça %20 katalizör miktarında, 130°C reaksiyon sıcaklığında ve 10 saat reaksiyon süresinde %75,20 olarak elde edilmiştir. Ayrıca Amberlit 46 katalizörünün ilk iki tekrar kullanımında önemli ölçüde bir çözünme problemi olmadığı ve katalitik aktivitesini büyük oranda koruduğu gözlenmiştir.

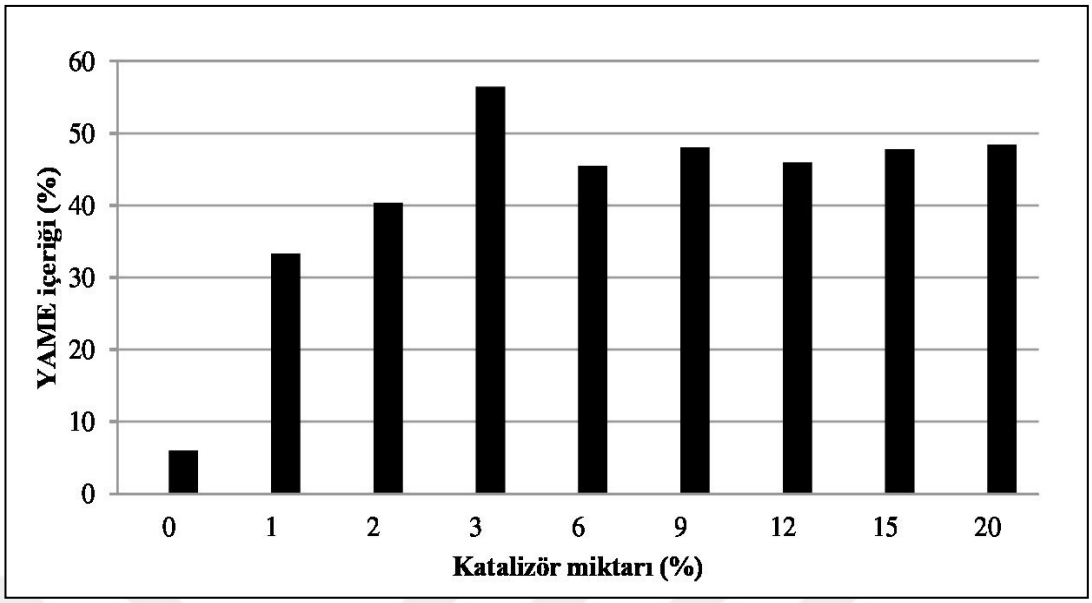
3.2. Purolite CT275DR Katalizörü

Tablo 1.9 Katalizörlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri'nde görüldüğü üzere A46 ve Purolite CT275DR katalizörlerinin benzer fiziksel özellikleri, aynı fonksiyonel grupları (SO_3H) içermesi ve her iki katalizörde de aktif asit bölgelerin gözeneklerin içinde değil dış yüzeylerinde bulunması gibi benzer özellikleri bulunmaktadır. Purolite CT275DR katalizörünün (20-40 m^2/g), A46 katalizörüne (75 m^2/g) göre daha düşük yüzey alanına sahip olmasına rağmen A46 katalizörüne göre birçok üstün özellik barındırması atık yağın esterifikasyon ve transesterifikasyon reaksiyonuna Purolite CT275DR katalizörü ile devam edilmesinin daha iyi sonuçlar vereceğini düşündürtmüştür. Başlıca üstün özellikleri, Purolite CT275DR katalizörünün ortalama gözenek çapının (400-700A) A46 katalizörüne göre daha yüksek olması,

A46'ya göre daha yüksek asitliğe (5,2 meq H^+/g) sahip olması ve daha yüksek çalışma sıcaklıklarına (180°C) çıkılabilmesidir.

Purolite CT275DR katalizörünün, ağırlıkça %6 oleik asit ilavesi ile hazırlanmış atık ayçiçeği yağı ile metanolün eş zamanlı reaksiyonlarında ki (transesterifikasyon + esterifikasyon) katalitik aktivitesi, katalizör miktarı, alkol/yağ molar oranı, reaksiyon sıcaklığı ve zamanı gibi birçok parametrenin reaksiyon üzerine etkileri araştırılarak elde edilmiştir. Reaksiyonlar, 250 ml'lik Parr 4560 reaktöründe gerçekleştirilip, yağ asidi metil esteri analizi 2.3.3. Analiz sistemleri bölümünde ayrıntılı bir şekilde anlatılmış olan EN14103 metoduna uygun olarak gaz kromatografi cihazı yardımıyla hesaplanmıştır.

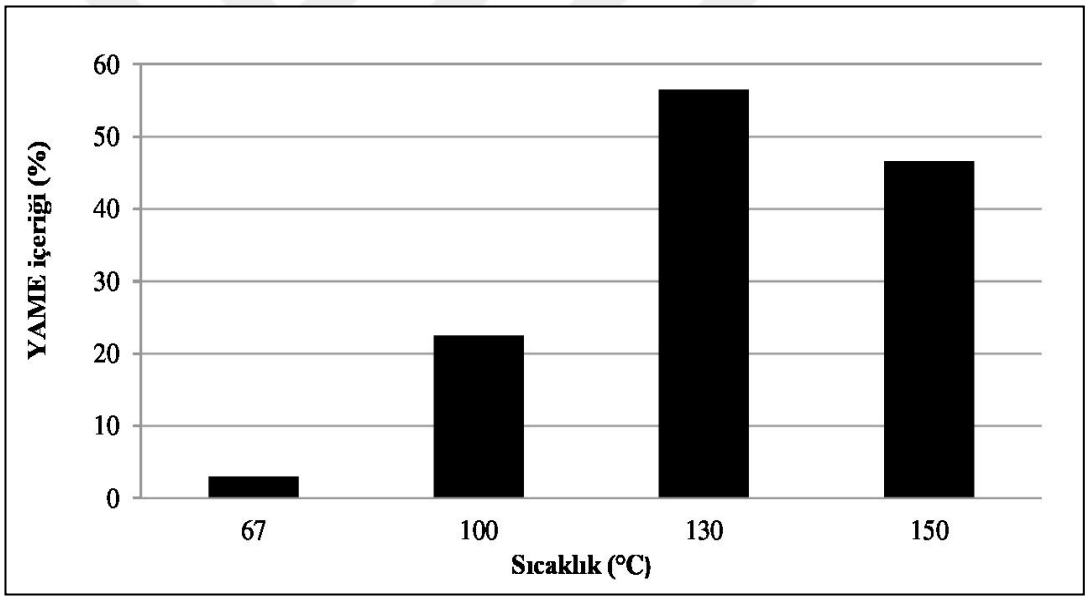
İlk olarak, 6/1 metanol/yağ molar oranında 130°C reaksiyon sıcaklığında ve 5 saat reaksiyon süresinde farklı miktarda ki Purolite CT275DR katalizörünün etkileri araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.6'da gösterilmektedir. Sonuçlardan görüldüğü üzere, katalizör miktarı ağırlıkça %3 katalizör miktarına kadar arttırıldığında YAME içeriğinde artış gözlenmiştir. Ancak ağırlıkça %6 katalizör miktarından sonra YAME içeriğinin düşüşe geçtiği gözlemlenmiştir. Benzer sonuçlara literatürde birçok çalışmada rastlanmaktadır (Wan ve diğ., 2009; Kaur ve Ali, 2014; Kiakalaieh ve diğ., 2013; Farooq ve diğ., 2015; Lin ve diğ., 2009). Bunun yanı sıra, Taufiq-Yap ve diğ. (2011), çalışmalarında benzer sonuçlar elde etmişlerdir. Çok fazla miktarda katalizör kullanıldığında elde edilen biyodizel ürünlerinin bir kısmının katalizör tarafından adsorplandığını ve dolayısıyla YAME içeriğinin düşüşüne sebep olduğunu raporlamışlardır. Tüm bu sonuçlar göz önünde bulundurulduğunda, bu çalışma için en uygun katalizör miktarının, %56,5 YAME içeriğinin elde edildiği, ağırlıkça %3 katalizör miktarı olduğu açıkça gözlemlenmiştir.



Şekil 3.6. Atık ayçiçeği yağının (ağırlıkça %6 oleik asit ilavesi ile hazırlanmış) Purolite CT275DR katalizörü varlığında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonunda katalizör miktarının etkisi (reaksiyon koşulları: 130°C, 6/1 metanol/yağ molar oranı, 5 saat)

Reaksiyon sıcaklığı da YAME içeriğini etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Özellikle katı katalizör kullanılması durumunda, reaksiyonun yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi kütle transfer sınırlandırmalarının giderilmesine yardımcı olmaktadır. Ancak 200°C gibi çok yüksek sıcaklılar civarında polimerik veya polar bileşikler gibi istenmeyen bileşiklerin oluşumu söz konusudur (Rattanaphra ve diğ., 2012). Bu çalışmada, Tablo 1.9. Katalizörlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinde verilen Purolite CT275DR katalizörünün en yüksek işletme sıcaklığı olan 180°C'yi göz önünde bulundurarak 4 farklı (67°C, 100°C, 130°C ve 150°C) reaksiyon sıcaklığında denemeler yapılmıştır. Bu denemeler esnasında katalizör miktarı olarak ağırlıkça %3, reaksiyon süresi olarak 5 saat ve metanol/yağ molar oranı olarak 6/1 değerleri seçilmiştir. 130°C'ye kadar reaksiyon sıcaklığı arttıkça YAME içeriğinin arttığı Şekil 3.7.'de görülmektedir. Bunun sebebi, çalışmamızda eş zamanlı olarak gerçekleşen transesterifikasyon ve esterifikasyon reaksiyonlarının endotermik olması ve reaksiyonlar sırasında ihtiyaç duyduğu ısı doğrultusunda dengeyi ürünler yönüne kaydırmasıdır. Ancak reaksiyon sıcaklığı 150°C'ye yükseltildiğinde YAME içeriğinde bir düşüş gerçekleşmiştir. Optimum bir reaksiyon sıcaklığının bulunduğu ve bu sıcaklıktan sonra katalitik aktivitenin azaldığı benzer durumlara, Melero ve diğ., 2010 ve Alba-Rubio ve diğ., 2010 çalışmalarında da rastlanmaktadır. Bu

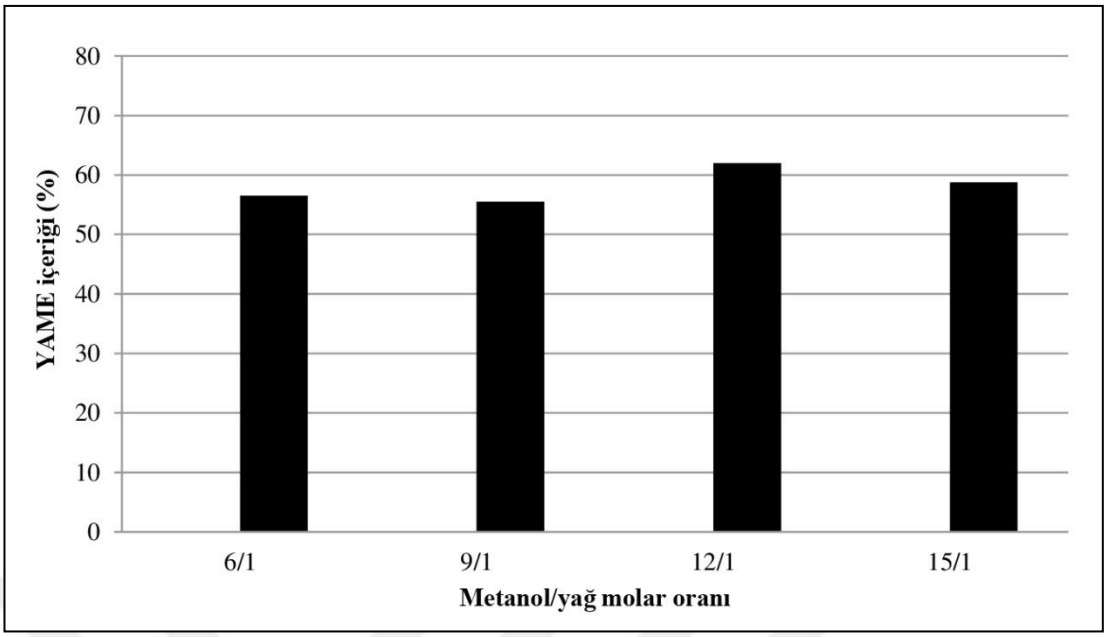
çalışmalarda bu duruma sebep olarak aktif bölgelerinde organik sülfonik asit grubu içeren (4-etil-benzen sülfonik asit grubu ve sülfonik asit-fonksiyonlu SBA15) ve 200°C altında ki sıcaklılara dayanımı olan katalizörlerin tolere edilebilir sıcaklıklarının üzerine çıkılması olarak gösterilmiştir. Çünkü bu sıcaklığın üzerine çıkıldığında katalizörün yüzey asitliğinin azaldığını ve aktif bölgelerin çözündüğünü raporlamışlardır (Melero ve diğ., 2010; Alba-Rubio ve diğ., 2010; Baroi ve Dalai, 2013). Benzer olarak, bu çalışmada da kullanılan Purolite CT275DR katalizörü önceden belirtildiği üzere fonksiyonel grup olarak sülfonik asit grubu içermektedir. Bu nedenle, 150°C'de YAME içeriğinde meydana gelen düşüşün sebebi, içerdiği fonksiyonel grup ve en yüksek işletme sıcaklığı olan 180°C'ye olan yakınlığı olarak yorumlanmaktadır. Sonuç olarak en uygun reaksiyon sıcaklığı, %56,5 YAME içeriği ile 130°C seçilmiştir.



Şekil 3.7. Atık ayçiçeği yağının (ağırlıkça %6 oleik asit ilavesi ile hazırlanmış) Purolite CT275DR katalizörü varlığında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonunda reaksiyon sıcaklığının etkisi (reaksiyon koşulları: %3 katalizör, 6/1 metanol/yağ molar oranı, 5 saat)

İncelenen parametrelerden bir diğeri ise, alkol/yağ molar oranı etkisidir. Alkol yağ molar oranının etkisini incelemek için diğer tüm parametreler sabit tutularak (ağırlıkça %3 katalizör miktarı, 130°C reaksiyon sıcaklığı ve 5 saat reaksiyon süresinde) alkol/yağ molar oranı 6/1 – 12/1 aralığında 4 farklı oranda incelenmiştir. İncelemelere 6/1 molar oranından başlanmasındaki amaç esterifikasyon reaksiyonunun stokiyometrisinin 1/1 ve transesterifikasyon reaksiyonunun

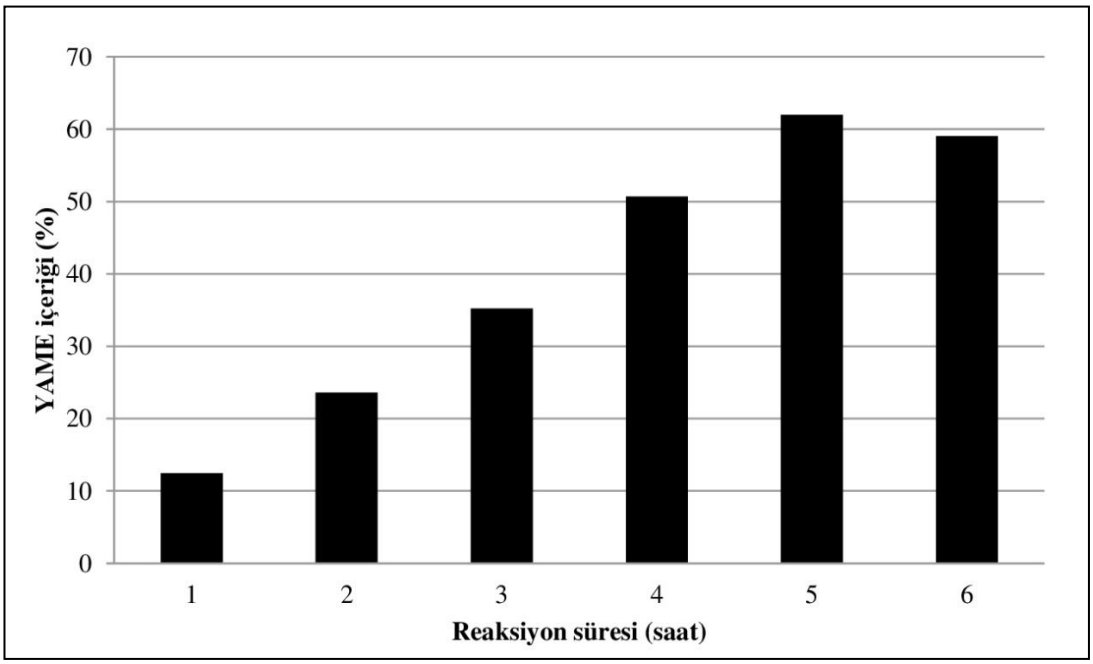
stokiyometrisinin 3/1 olmasıdır. Bu reaksiyonlar denge reaksiyonları oldukları için dengeyi esterler yönüne kaydırabilmek amacıyla deneyler aşırı metanol varlığında, 6/1 molar oranından başlayarak artan molar oranlarında yapılmalıdır. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.8.'de gösterilmiştir. Buna göre, metanol/yağ molar oranı 6/1 - 12/1 oranları arasında sürekli bir artış göstermiş ve YAME içeriği % 62 olarak elde edilmiştir. Ancak 15/1 metanol/yağ molar oranında çalışıldığında YAME içeriğinde hafif bir düşüş gözlenmiş ve %59 YAME içeriği elde edilmiştir. Bu nedenle, en uygun metanol/yağ molar oranı 12/1 olarak seçilmiştir. Metanol/yağ molar oranındaki aşırı artış, çözünürlüğü de arttırarak gliserin fazının ayrılmasına engel olmakta ve çözelti içinde kalan gliserin reaksiyon dengesini sola doğru kaydırıp, ester içeriğini düşürmektedir (Meher ve diğ., 2006). Benzer durumlara literatürde de rastlanmaktadır. Örneğin, Enciner ve diğ. (2002), etanol ile enginar yağının transesterifikasyonunu 3/1 – 15/1 alkol/yağ molar oranlarında çalışmışlardır. 12/1 molar oranına kadar ester içeriğinin artığını gözlemlemişler ve en iyi sonuçları 9/1 – 12/1 molar oranları arasında elde etmişlerdir. 6/1 molar oranında reaksiyonun henüz tamamlanmadığı ve 15/1 molar oranında da gliserin fazının ayrılmasının zorlaşmasından ötürü ester içeriğinin düştüğü sonucuna varmışlardır. Bu nedenle en uygun molar oran olarak 9/1 molar oranını seçmişlerdir (Enciner ve diğ., 2002). Benzer durumlara, Ghoreishi ve Moein, 2013 ve Charpe ve Rathod, 2011 çalışmalarında da rastlanmaktadır.



Şekil 3.8. Atık ayçiçeği yağının (ağırlıkça %6 oleik asit ilavesi ile hazırlanmış) Purolite CT275DR katalizörü varlığında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonunda metanol/yağ molar oranının etkisi (reaksiyon koşulları: 130°C, %3 katalizör, 5 saat)

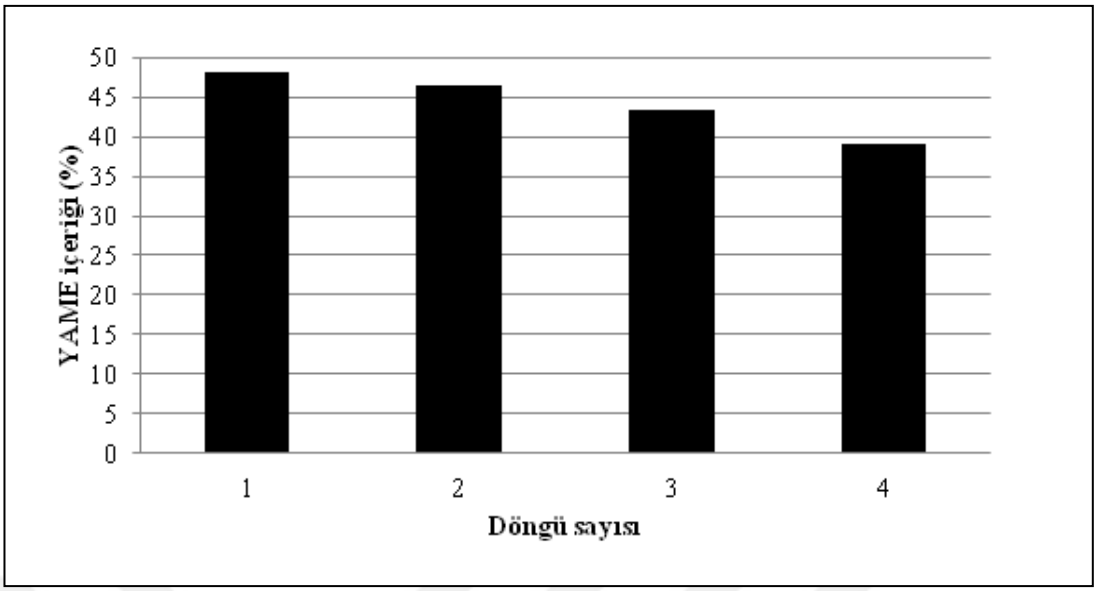
İncelenen parametrelerden bir diğeri ise YAME içeriği üzerinde oldukça etkili olan reaksiyon süresidir. Atık yağların katı asit katalizörü ile biyodizel üretimi için kullanılması durumunda, atık yağlarda bulunan serbest yağ asitleri nedeniyle eş zamanlı olarak esterifikasyon ve transesterifikasyon reaksiyonunun gerçekleştiğinden önce ki bölümlerde bahsedilmişti. İlk aşamada, trigliseritlere göre daha basit bir yapıya sahip olan serbest yağ asitleri, çok kısa bir sürede esterifikasyon reaksiyonunu gerçekleştirmektedirler. İkinci aşamada, az miktarda kalan SYA ile trigliseritler biyodizel ve gliserolü üretmek üzere metanol ile reaksiyona girmektedirler. Transesterifikasyon hızı esterifikasyon hızından daha düşük olduğundan bu aşamadaki reaksiyon hızı, daha düşüktür. Son aşamada ise reaksiyonlar için en uygun reaksiyon süresi aşıldıktan sonra SYA ve trigliseritlerin büyük bir çoğunluğu biyodizele dönüşmüş, reaksiyon dengeye gelmiş ve reaksiyon hızı yavaşlamış olmaktadır (Wang ve diğ., 2006). Bu çalışmada, reaksiyon süresi incelenirken diğer parametreler sabit tutulup (130°C reaksiyon sıcaklığı, 12/1 metanol/yağ molar oranı, %3 katalizör miktarı) reaksiyon süresi 1-6 saatler arasında incelenmiştir. Şekil 3.9.'da elde edilen sonuçlara göre ilk 5 saate kadar reaksiyon süresi arttırıldığında YAME içeriği de kademeli olarak artmıştır. Ancak reaksiyon süresi 6 saate uzatıldığında YAME içeriğinde bir düşüş gözlenmiştir. Literatürde benzer sonuçlara

birçok çalışmada rastlanmaktadır (Leung ve Guo, 2006; Kotadia ve Soni, 2013; Bilgin ve diğ., 2015; Ghoreishi ve Moein, 2013). Leung ve Guo, 2006; Kotadia ve Soni, 2013 çalışmalarında reaksiyon süresinin belirli bir süreden sonra arttırılmasıyla YAME'de meydana gelen düşüşün sebebi, denge reaksiyonu olan transesterifikasyon reaksiyonunun en uygun reaksiyon süresini aştıktan sonra geriye doğru hareket ederek ester hidrolizi ile biyodizel (ester) içeriğinde düşüşe sebep olması şeklinde açıklanmıştır. Buna göre, bu çalışma için en uygun reaksiyon sıcaklığı 5 saat olarak seçilmiştir. Ayrıca Bilgin ve diğ., 2015 çalışmalarında atık yemeklik yağlardan elde edilen biyodizelin parametrik etkilerini elde edilen biyodizelin viskozitesine karşı incelemişlerdir. Bu çalışmada amaç, en düşük kinematik viskoziteye sahip biyodizeli üretmektir. Reaksiyon süresinin etkisi incelendiğinde, reaksiyon süresi arttıkça belirli bir noktaya kadar (120 dakika) kinematik viskozitenin azaldığını gözlemlemişlerdir. Ancak 120 dakikadan sonra bir denge reaksiyonu olan transesterifikasyon reaksiyonunun geriye döndüğünü ve bu nedenle kinematik viskozitenin arttığını rapor etmişlerdir (Bilgin ve diğ., 2015). Tüm bu neden-sonuç ilişkileri göz önüne alındığında, en uygun reaksiyon süresi, %62 YAME içeriği ile sonuçlanan 5 saat olarak seçilmiştir.



Şekil 3.9. Atık ayçiçeği yağının (ağırlıkça %6 oleik asit ilavesi ile hazırlanmış) Purolite CT275DR katalizörü varlığında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonunda reaksiyon süresinin etkisi (reaksiyon koşulları: 130°C, %3 katalizör, 12/1 metanol/yağ)

Purolite CT275DR katalizörü için gerçekleştirilen parametrik çalışmanın ardından katalizörün tekrardan kullanımı incelenmiştir. Tekrardan kullanım deneyleri, ardışık 4 deney olmak üzere ağırlıkça %6 oleik asit içeren modellenmiş atık ayçiçeği yağı ile 6/1 metanol/yağ metanol oranında, 130°C reaksiyon sıcaklığında, 5 saat reaksiyon süresinde ve %9 katalizör miktarında gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada en uygun katalizör miktarı olarak seçtiğimiz %3 miktarının kullanılmamasının amacı, yeniden kullanılabilirliğin araştırılması sırasında katalizörün olası kaybını ve YAME içeriğinde ki düşüşü en aza indirgemektir. Yapılan her deneyden sonra, Purolite CT275DR katalizörü basit bir filtrasyon işlemi ile reaksiyon karışımından ayrılıp ve herhangi bir işleme tabi tutulmadan bir sonraki reaksiyonda kullanılmıştır. Şekil 3.10'da ki sonuçlara göre, katalizörün ilk kullanımı ile %48,09 olarak elde edilen YAME içeriği ve 4. Kullanımı ile elde edilen %39 olan YAME içeriği arasında çok fark bulunmamaktadır. Bu durum, Purolite CT275DR katalizörünün çözünmediğini ve tolare edilebilen miktarlarda gerçekleşen bu düşüşün sebebinin her bir kullanım öncesi filtre kâğıdından reaktöre aktarım sırasında oluşabilecek madde kayıplarından meydana gelmiş olabileceğini göstermektedir. Literatürde, Kuzminska ve diğ., 2015 çalışmalarında trimetilolpropan ile oleik asit esterifikasyonu üzerine bir çalışma yapmışlar ve bu reaksiyon için kullandıkları katalizörlerden biri olan Purolite CT275DR'nin tekrardan kullanılabilirliğini incelemişlerdir. Purolite CT275DR katalizörünün ilk kullanımdan sonra aktivitesinde bir düşüş olduğunu, ancak diğer kullanımlarda (2, 3, 4) aktivitenin sabit kaldığını raporlamışlardır. Bu durumun nedeni olarak, çalışmalarında yer alan dimetilformamid içerisinde yapılan çözünme testleri sonucu Purolite CT275DR katalizörünün çözündüğü yönündeki sonuçlarını göstermişlerdir. Ayrıca esterifikasyon reaksiyonu sonucu açığa çıkan su molekülleri tarafından reçinenin kısmi deaktivasyonunun da bu düşüşe sebep olabileceğini bildirmişlerdir. Çünkü su molekülleri, sülfonik asit gruplarına kuvvetle adsorbe olur ve bir su molekülü, mevcut aktif bölgelerin sayısında bir azalmaya yol açan dört sülfonik gruba bağlanır ve böylece reaksiyon hızının azalmasına neden olur (Kuzminska ve diğ., 2015). Bizim çalışmamızda ilk kullanımdan sonra aktivite de şiddetli bir düşüş yaşanmamasının sebebi, eş zamanlı gerçekleşen esterifikasyon ve transesterifikasyon reaksiyonlarda, modellenmiş atık yağdaki SYA miktarının çok az olmasından kaynaklı, açığa çıkan su moleküllerinin mevcut aktif bölgelerin sayısında şiddetli bir azalmaya sebebiyet veremeyecek kadar az olmasıdır.



Şekil 3.10. Atık ayçiçeği yağının (ağırlıkça %6 oleik asit ilavesi ile hazırlanmış) transesterifikasyon reaksiyonunda Purolite CT275DR katalizörünün yeniden kullanılabilirliği (reaksiyon koşulları: %9 katalizör, 6/1 metanol/yağ molar oranı, 5 saat, 130°C)

Purolite CT275DR katalizörü ile yapılan çalışmaları kısaca özetlemek gerekirse, modellenmiş atık ayçiçeği yağı ile metanolün transesterifikasyon reaksiyonunda %62 olarak bulunan en yüksek YAME içeriği %62 olarak 12/1 metanol/yağ molar oranında, %3 katalizör miktarında, 130°C reaksiyon sıcaklığında ve 5 saat reaksiyon süresinde koşullarında elde edilmiştir. Ayrıca tekrar kullanılabilirliği de incelenen Purolite CT275DR katalizörünün çözünmemesinden kaynaklı aktivitesinde ciddi bir düşüş görülmemiştir.

3.3. Zirkonyum Sülfat ($Zr(SO_4)_2$) Katalizörü

Kullanılan iyon değiştirici reçineler ile %90'ın üzerinde YAME içeriği elde edilemediğinden yapılan literatür araştırması sonucu yüksek SYA içeriği olan atık ayçiçeği yağında daha etkili olacağı düşünülen ZS katalizörünün kullanılması uygun görülmüştür. Literatürde hakkında çok sayıda bulunan çalışma bulunan SO_4/ZrO_2 katalizörlerinde reaksiyon sırasında meydana gelen çözünme problemlerinin ZS katalizörünün kullanılması durumunda olmayacağı düşünülmüştür. Bu amaçla, deneylere başlamadan önce ZS katalizörünün su ve metanol karışımı içerisindeki çözünürlüğünü incelemek amacıyla ağırlıkça farklı oranlarda su-metanol karışımları hazırlanıp (%10 su, %90 metanol - %90 su, %10 metanol aralığında) içerisine

ağırlıkça %1,5 oranında ZS katalizörü ileve edilerek 67°C'de 1 saat boyunca gözlenmiştir. Gözlemlerin sonucunda ağırlıkça %40 su ve %60 metanol karışımında ZS katalizörünün kısmen çözünmeye başladığı ve ağırlıkça %60 su ve %40 metanol karışımından itibaren ise ZS katalizörünün tamamen çözündüğü görülmüştür.

Heterojen asit katalizör olarak kullanılan zirkonyum sülfat (ZS), zirkonyum sülfat tetrahidratın 5 saat süresince 450°C'de kalsine edilmesi ile hazırlanmıştır. Bu kalsinasyon işlemi sonucunda aşağıdaki reaksiyonda görüldüğü üzere zirkonyum sülfat katalizörü olarak elde edilmiştir.

$$Zr(SO_4)_2.4H_2O \rightarrow Zr(SO_4)_2 + H_2O \quad (3.1)$$

Katalizör hazırlama prosedürüne karar verilmeden önce zirkonyum sülfat tetrahidrat bileşenine bazı karakterizasyon testleri uygulanmış ve ZS eldesi için gerekli koşullara bu testler sonucunda karar verilmiştir.

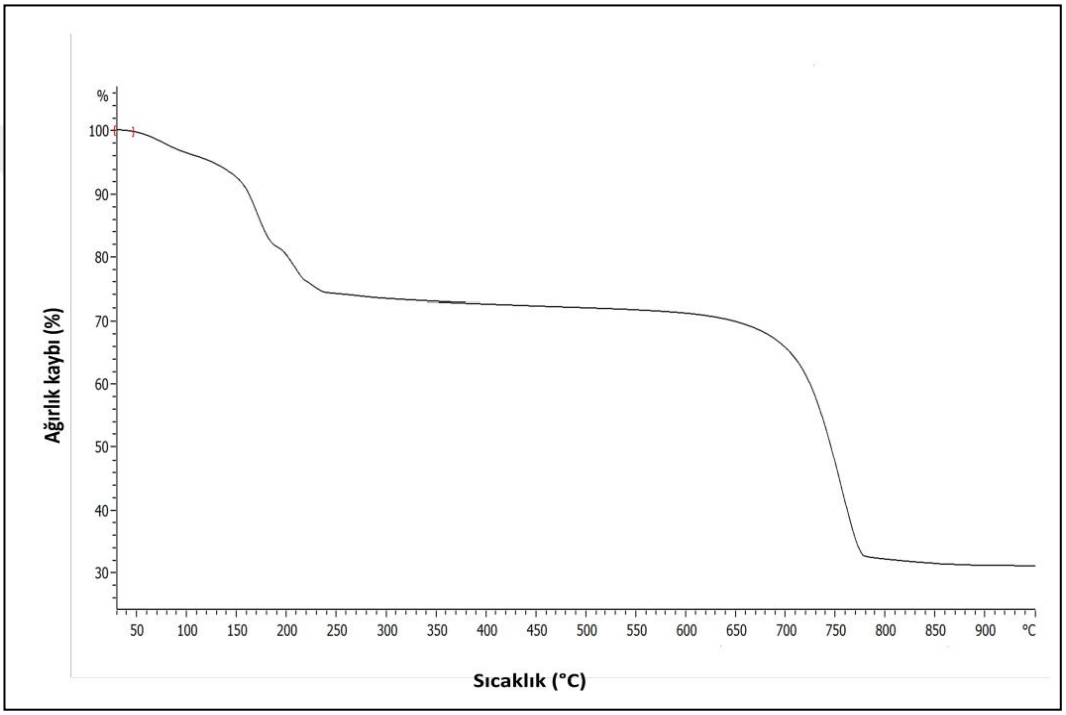
3.3.1. Katalizör karakterizasyonu

Termogravimetrik analizler (TGA), Bölüm 2.3.4.'te belirtilen Mettler Toledo marka termal analiz cihazı ile 50-900°C aralığında yapılmıştır. Bileşen ($Zr(SO_4)_2.4H_2O$), tetrahidrat olarak etiketlendirilmesine rağmen TGA analizleri sonucunda ağırlık kayıplarının hesaplanmasıyla hidroskopik (nem çeken) bir yapıya sahip olduğu ve başlangıç reaktanına yaklaşık 5,5 mol suyun tutunduğu anlaşılmıştır. Bu bileşenin, 15°C/dak'lık artış hızı kullanılarak oluşturulan ağırlık kaybı eğrisi Şekil 3.11'de verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere ilk ağırlık kaybı ~70°C civarında olmuştur ve bu sıcaklıkta numunenin %98,78'i kalmıştır. Bunu sırasıyla ~168°C'de % 87,34 kalan numune miktarı, ~ 196°C'de % 80,72 kalan numune miktarı, ~ 335°C'de % 72,93 kalan numune miktarı ve ~890°C'de % 31,1 kalan numune miktarı takip etmiştir. Grafikten anlaşılacağı üzere numunede tutunmuş olan yaklaşık 5,5 mol suyun tamamı 350°C civarında tamamen uzaklaşmış ve susuz $Zr(SO_4)_2$ elde edilmiştir. ZS'nin yapısını 600°C'ye kadar muhafaza ettiği görülmektedir. Bundan sonra gerçekleşen ağırlık kayıpları (600-780°C), Denklem (3.2)'de verildiği üzere zirkonyum sülfattan SO_3'ün ayrışması şeklindedir. 780°C'nin üzerine ısıtıldığında ise herhangi bir kütle kaybı oluşmadığı gözlenmiştir.

$$Zr(SO_4)_2 \rightarrow ZrO_2 + 2\ SO_3 \quad (3.2)$$

Elde edilen TGA verilerinin literatür ile kıyaslandığında Juan ve diğ., (2007) ile Strydom ve Pretorius, 1993 çalışmalarında elde edilen veriler ile uyum gösterdiği görülmüştür.

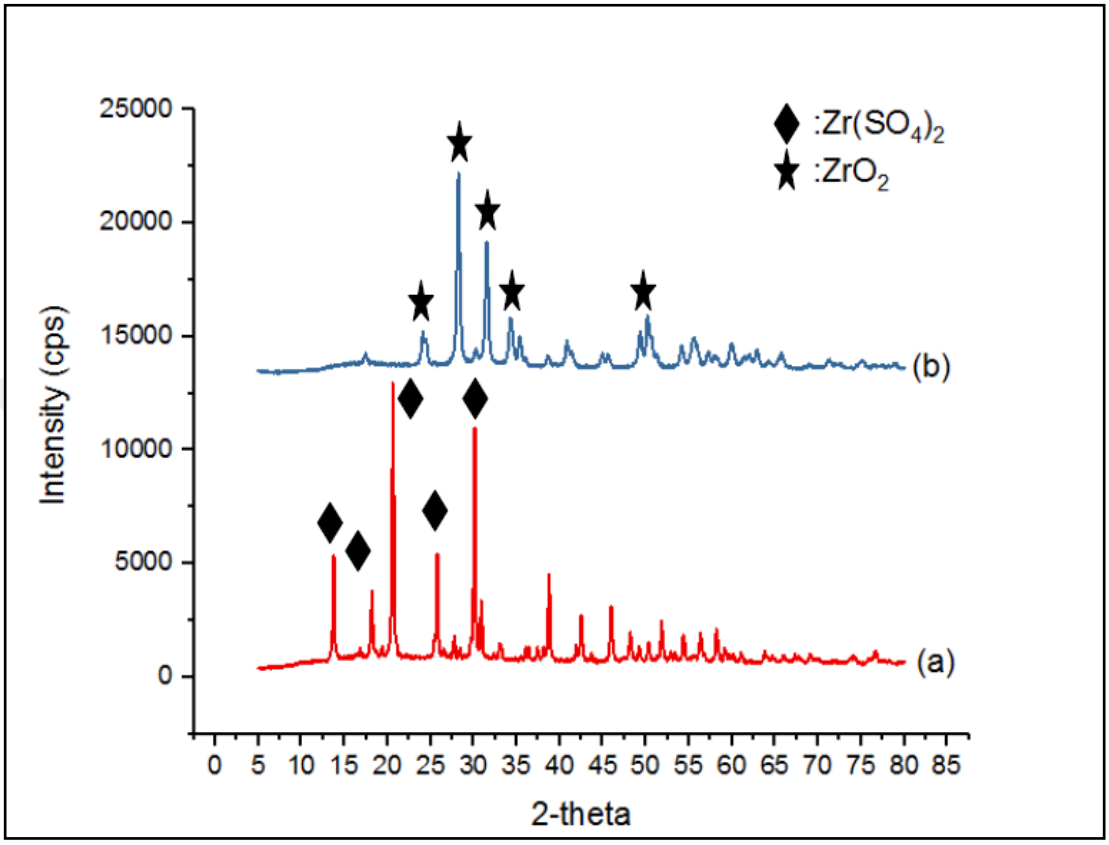
Tüm bu veriler göz önünde bulundurularak çalışmamızda kullanılacak olan ZS katalizörünü elde edebilmek için en uygun kalsinasyon sıcaklığı olarak 450°C, ZrO_2 katalizörünü elde edebilmek için ise en uygun kalsinasyon sıcaklığı olarak 750°C seçilmiştir.



Şekil 3.11. Zirkonyum sülfat tetrahidratın TGA analizi

Zirkonyum sülfat tetrahidrat bileşenin 450°C ve 750°C'de kalsine edildikten sonra X-ışını kırınım desenleri Rigaku Miniflex II cihazı kullanılarak elde edilmiştir. Cihaz hakkındaki bilgiye Bölüm 2.3.4'ten ulaşılabilmektedir. Her iki sıcaklıkta kalsine edilmiş numunelerin XRD'leri Şekil 3.12'de verilmiştir. 450°C'de kalsine edilmiş $Zr(SO_4)_2.4H_2O$ için elde edilen piklere bakıldığında karakteristik 2θ piklerinin 13,6°, 18,1°, 20,5°, 25,7° ve 29,9° (COD No. 9007452) açılarında olduğu gözlenmiştir. Buradaki faz değişimi, tetrahidratın susuz faz formuna geçmesinden kaynaklanmaktadır. 750°C'de kalsine edilen $Zr(SO_4)_2.4H_2O$ için elde edilen pikler incelendiğinde ZrO_2'in monoklinik ve tetragonal fazının kuvvetli pikleri (24,4°, 28,1°, 31,5°, 34,2°, 50,1° COD No.9016714) göze çarpmaktadır. Bu pikler,

750°C'de kalsine edilen $Zr(SO_4)_2.4H_2O$'ın ZrO_2 yapısına dönüştüğünü göstermektedir. Benzer sonuçlara literatürde, Juan ve diğ., 2007, Kotsarenko ve Shmachkova, 2000 ve Sohn ve diğ., 2001 çalışmalarında rastlanmaktadır.



Şekil 3.12. Kalsine edilmiş zirkonyum sülfat tetrahidratın XRD modelleri (a): 450°C'de kalsine edilen (b): 750°C'de kalsine edilen

3.3.2. $Zr(SO_4)_2$ katalizörünün modellenmiş atık ayçiçeği yağı ve metanol ile transesterifikasyon reaksiyonundaki etkinliği

Çalışmamızda, $Zr(SO_4)_2.4H_2O$'ın 750°C'de kalsine edildikten sonra elde edilen ZrO_2 katalizörü yerine 450°C'de kalsine edildikten sonra elde edilen $Zr(SO_4)_2$ katalizörünün kullanılmasının sebebi, literatürde yapılan çalışmalara göre sülfatlanmış zirkonya (SO_4^{-2}/ZrO_2) katalizörünün transesterifikasyon ve esterifikasyon reaksiyonlarda ZrO_2'e göre her zaman daha aktif olmasıdır. Örneğin, Jitputti ve diğ., 2006 farklı katı katalizörler (ZrO_2, ZnO, SO_4^{-2}/SnO_2, SO_4^{-2}/ZrO_2, KNO_3/KL, zeolite ve KNO_3/ZrO_2 vb.) varlığında ham hindistan cevizi yağı ve ham palm çekirdeği yağının transesterifikasyonunu incelemişlerdir. Her iki yağın transesterifikasyonunda da SO_4^{-2}/ZrO_2 ve ZnO en yüksek katalitik aktiviteyi gösteren

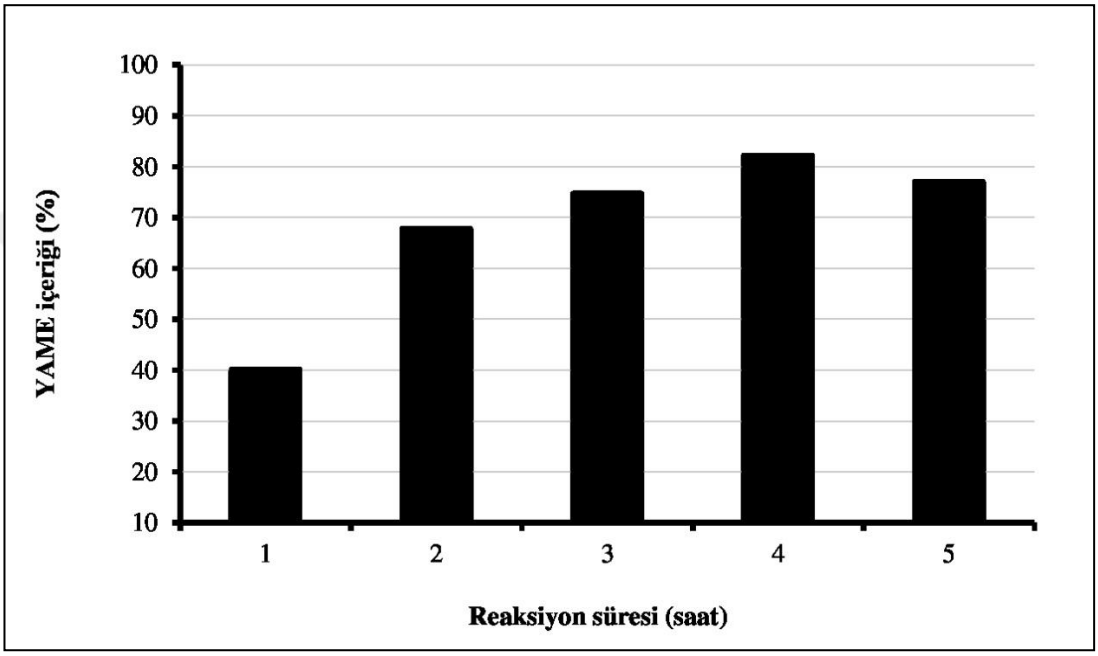
katalizörler olmuşlardır. Ağırlıkça %1 oranında katalizör kullanıldığında, ZrO_2 katalizörü varlığında %64,5 olan YAME içeriği, SO_4^{-2}/ZrO_2 katalizörünün kullanılması durumunda %90 civarına yükselmiştir (Jitputti ve diğ., 2006). ZS ve sülfatlanmış Zr-esaslı katalizörler arasındaki karşılaştırmaya ise Boffito (2012) tarafından yapılan çalışmada rastlanmaktadır. Burada farklı yöntemlerle hazırlanmış SO_4^{-2}/ZrO_2 katalizörleri ile ZS katalizörünün, SYA esterifikasyonundaki aktiviteleri incelenmiştir. En yüksek asitlik ve en düşük yüzey alanına sahip olan ZS'nin, bu özellikleri sayesinde katalizör yüzeyindeki aktif bölgelerin SYA moleküllerine kolaylıkla ulaşabildiği belirtilmiştir. ZS'den farklı olarak sülfatlanmış Zr-esaslı katalizörlerin ZS'ye göre daha düşük asitliğe ve daha yüksek yüzey alanına sahip olduğu raporlanmıştır. Bu durum, sülfatlanmış Zr-esaslı katalizörlerin SYA esterifikasyonunda ZS'ye göre daha düşük aktivite göstermesine sebep olmuştur (Boffito, 2012).

Literatürdeki veriler ışığında, $Zr(SO_4)_2$ bileşenin yapısında kendiliğinden var olan SO_4^{-2} yapısı da göz önünde bulundurularak, eş zamanlı gerçekleşecek olan esterifikasyon ve transesterifikasyon reaksiyonlarında daha aktif bir katalizör olarak görev yapacağı düşünülmüş ve bu varsayım, yapılan birkaç karşılaştırmalı deney ile kanıtlanmıştır. Ayrıca daha düşük kalsinasyon sıcaklığı ile çalışmanın ekonomik açıdan da bir avantaj sağlayacağı dikkate alınmıştır.

ZS katalizörünün, ağırlıkça %6 oleik asit ilavesi ile hazırlanmış atık ayçiçeği yağı ile metanolün eş zamanlı reaksiyonlarındaki (transesterifikasyon + esterifikasyon) katalitik aktivitesi, katalizör miktarı, alkol/yağ molar oranı, reaksiyon sıcaklığı ve zamanı gibi birçok parametrenin reaksiyon üzerine etkileri araştırılarak elde edilmiştir. Reaksiyonlar, 250 ml'lik Parr 4560 reaktöründe gerçekleştirilip, YAME analizi 2.3.3. Analiz sistemleri bölümünde ayrıntılı bir şekilde anlatılmış olan EN14103 metoduna uygun olarak gaz kromatografi cihazı yardımıyla hesaplanmıştır.

Öncelikle YAME içeriği üzerine reaksiyon süresinin etkisi Şekil 3.13'te görülmektedir. Reaksiyon süresi 1-5 saat aralığında değiştirilirken, reaksiyon koşulları 100°C reaksiyon sıcaklığı, 9/1 metanol/yağ molar oranı ve ağırlıkça %3 katalizör miktarı olarak sabitlenmiştir. Buna göre YAME içeriği, 4. saate kadar sürekli artış gösterip %82,19 değerine ulaşmıştır. Diğer taraftan reaksiyon

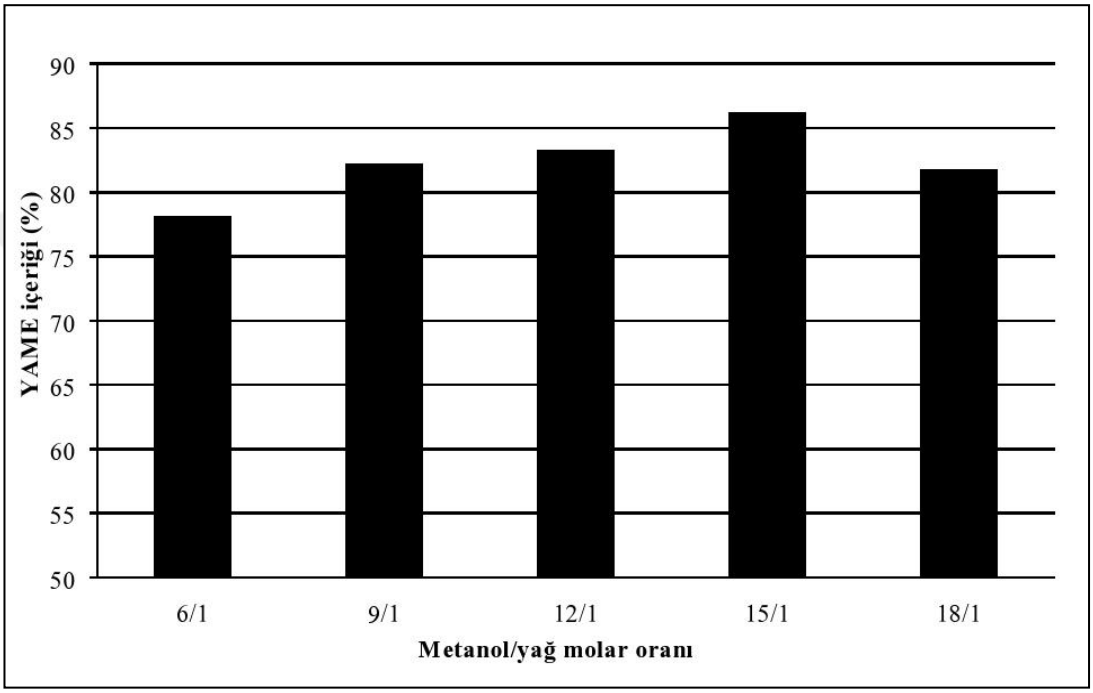
süresindeki ilave artış (5 saat), muhtemelen esterifikasyon ve transesterifikasyon reaksiyonlarının tersinir karakterlerinden dolayı YAME içeriğinde düşüşe (%77) sebep olmuştur. 4 saatlik reaksiyon süresinden sonra geri reaksiyonun gerçekleşmesi ve ürün veriminin azalması durumuna literatürde başka çalışmalarda da rastlanmaktadır (Pan ve diğ., 2016; Zhang ve diğ., 2017). Bu nedenle en uygun reaksiyon süresi olarak 4 saat seçilmiştir.



Şekil 3.13. Atık ayçiçeği yağının (ağırlıkça %6 oleik asit ilavesi ile hazırlanmış) ZS katalizörü varlığında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonunda reaksiyon süresinin etkisi (reaksiyon koşulları: 100°C, 9/1 metanol/yağ molar oranı, %3 katalizör)

Önceki katalizörlerle yapılan çalışmalarda da ayrıntılı bir şekilde anlatıldığı üzere metanol/yağ molar oranı YAME içeriğini etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Teoride esterifikasyon ve transesterifikasyon stokiyometrisine göre metanol/yağ molar oranı, sırasıyla, 1/1 ve 3/1 şeklindedir. Her iki reaksiyon da geri dönüşümlü reaksiyonlar olduğu için metanolün aşırısının kullanılmasının, reaksiyonu YAME oluşumu yönüne kaydıracağı düşünülmüştür. Bu nedenle metanol/yağ molar oranı araştırmaları, 6/1 oranında başlayarak 9/1, 12/1 ve 15/1 olmak üzere toplam 4 farklı oranda gerçekleştirilmiştir. Diğer reaksiyon koşulları sabit tutularak (100°C reaksiyon sıcaklığı, %3 katalizör miktarı, 4 saat reaksiyon süresi) gerçekleştirilen metanol/yağ molar oranı etkisine dair çalışmanın sonuçları Şekil 3.14'te verilmiştir. Buna göre, 15/1 metanol/yağ molar oranına kadar YAME içeriğindende süreli bir

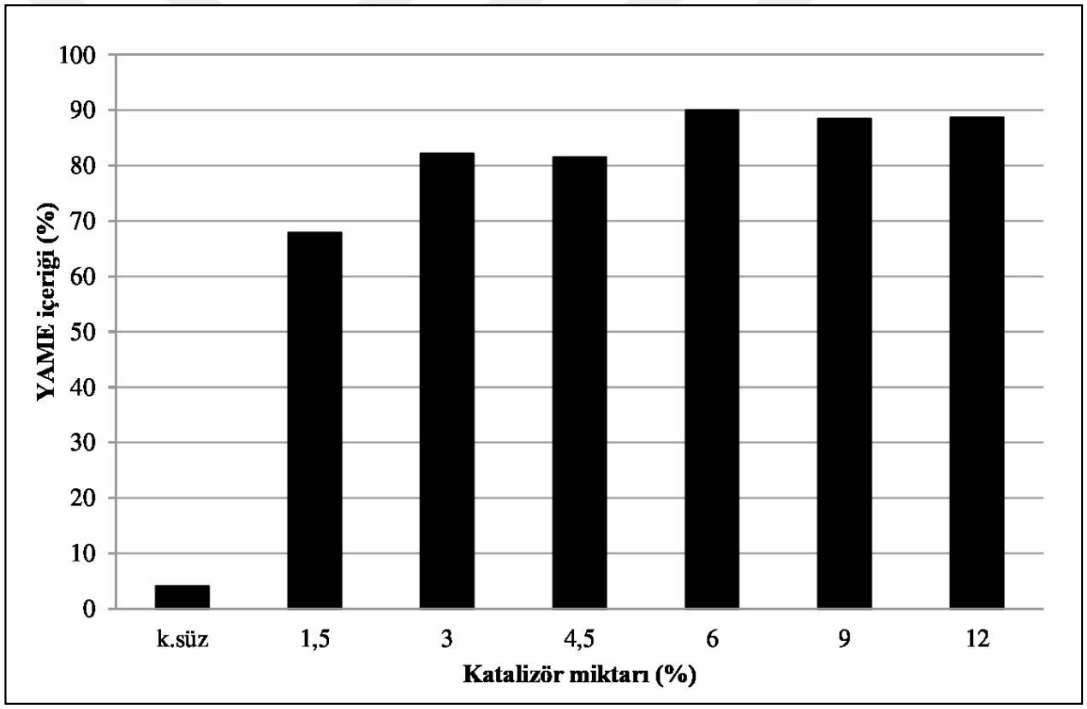
artış görülmüş, ancak 18/1 metanol/yağ molar oranında hafif bir azalış gerçekleşmiştir. Bu azalışa sebep olabilecek etkenlerden A46 ve Purolite CT275DR katalizörü ile yapılan çalışmalarda ayrıntılı bir şekilde bahsedilmiştir. ZS katalizörü için en uygun metanol/yağ molar oranı 9/1 metanol/yağ oranı olarak seçilmiştir. Çünkü 9/1 metanol/yağ molar oranı ile %82,19 YAME içeriği elde edilirken, 15/1 metanol/yağ oranı ile %86,24 YAME içeriği elde edilmiştir.



Şekil 3.14. Atık ayçiçeği yağının (ağırlıkça %6 oleik asit ilavesi ile hazırlanmış) ZS katalizörü varlığında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonunda metanol/yağ molar oranının etkisi (reaksiyon koşulları: 100°C, %3 katalizör, 4 saat)

Metanol ile atık ayçiçeği yağının eş zamanlı esterifikasyon ve transesterifikasyon reaksiyonları süresince katalizör miktarının etkisi de araştırılmıştır. Reaksiyonların tümü 100°C reaksiyon sıcaklığı, 4 saat reaksiyon süresi, 9/1 metanol/yağ molar oranı ve 500rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Katalizör miktarı ise atık ayçiçeği yağının ağırlığı esas alınarak ağırlıkça %1,5 ile %12 miktarları arasında değiştirilmiştir. Şekil 3.15'te gösterildiği üzere ağırlıkça %1,5-%6 aralığında katalizör kullanıldığında, daha fazla aktif bölgenin reaktanları aktive etmiş olması sebebi ile YAME içeriğinde %90 değerine kadar aşamalı bir artış meydana gelmiştir (Pan ve diğ., 2016). Ayrıca bu reaksiyon, aynı reaksiyon koşulları altında katalizörsüz olarakta gerçekleştirildiğinde YAME içeriği oldukça düşük (%4,07) elde edilmiştir. Diğer taraftan, katalizör miktarında yapılan ilave artışlar (ağırlıkça %9 ve

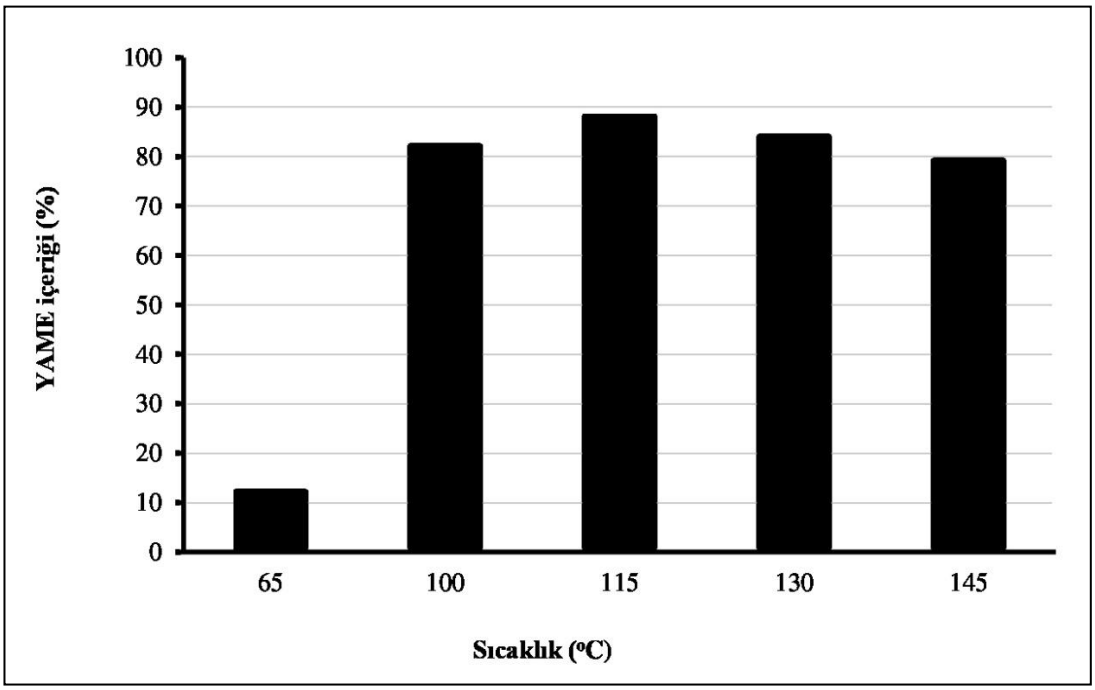
%12), daha önce ki diğer katalizör çalışmalarında anlatıldığı üzere reaktanlar, ürünler ve katı katalizörden oluşan karışımda meydana gelebilmesi muhtemel karıştırma problemlerinden dolayı YAME içeriğinde hafif bir düşüşe neden olmuştur. Çünkü katalizör miktarı gereğinden fazla kullanıldığında katalizör ve reaktanlardan oluşan karışım, çok viskoz bir hale gelir ve karıştırma için daha fazla güç tüketimine ihtiyaç duyar (Agarwal ve diğ., 2012; Xie ve diğ., 2007). Tüm durumlar göz önüne alındığında, bu reaksiyon için en uygun ZS katalizörü miktarı %3 olarak seçilmiştir. Bunun sebebi ise, %6 katalizör miktarıyla %90 olarak elde edilen YAME içeriğinin %3 katalizör miktarında %82 olarak elde edilmesidir. Kısacası katalizör miktarı 2 katına çıkarıldığında YAME içeriği aynı veya yakın oranda bir artış göstermemiş ve uygun maliyet gözetildiğinden ağırlıkça %3 katalizör miktarı seçilmiştir.



Şekil 3.15. Atık ayçiçeği yağının (ağırlıkça %6 oleik asit ilavesi ile hazırlanmış) ZS katalizörü varlığında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonunda katalizör miktarının etkisi (reaksiyon koşulları: 100°C, 9/1 metanol/yağ molar oranı, 4 saat)

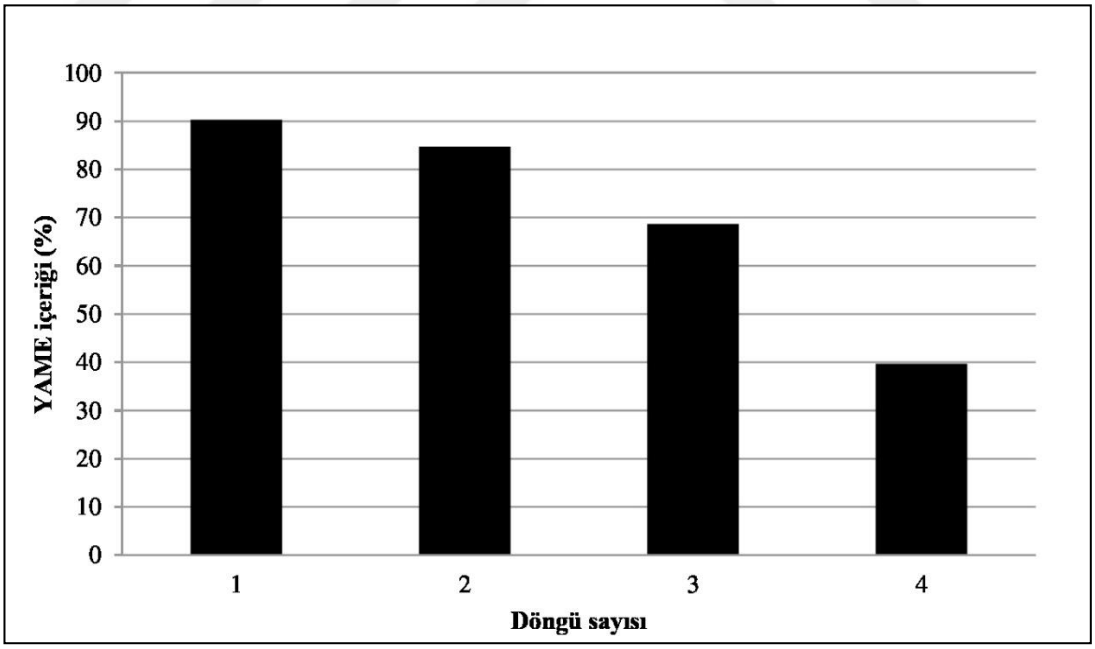
Heterojen katalizör varlığında reaksiyon karışımı farklı fazlar içermektedir. Bunun sonucu olarak, farklı fazlar arasındaki difüzyon mukameveti reaksiyon hızında düşüşe sebep olabilmektedir. Ancak yüksek sıcaklıklarda çalışmak kütle transfer sınırlandırmalarının aşılmasını ve daha iyi sonuçlar alınmasını sağlayabilmektedir (Liu ve diğ., 2008; Rattanaphra ve diğ., 2012; Tesser ve diğ., 2010). Reaksiyon

sıcaklığının YAME içeriğinin üzerine etkisinin incelenmesi için deneyler aynı reaksiyon koşulları altında, ağırlıkça %3 katalizör miktarı, 9/1 metanol/yağ molar oranı ve 4 saat reaksiyon süresi olarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.16'da görüldüğü üzere, ilk olarak metanolün kaynama noktasına yakın bir sıcaklık olan 65°C'de çalışılmış ve %12'lik düşük YAME içeriği elde edilebilmiştir. Bundan sonra, deneyler 145°C sıcaklığa kadar gerçekleştirilmiş ve en yüksek YAME içeriğinin 115°C reaksiyon sıcaklığında %88,14 olarak elde edildiği görülmüştür. Bu artışın sebeplerinden birinin de önceki çalışmalarda bahsedildiği üzere transesterifikasyon ve esterifikasyon reaksiyonlarının endotermik karakterlerinde olmasıdır. Çünkü endotermik reaksiyonlar, termodinamik olarak yüksek sıcaklıklarda daha kolay gerçekleşmektedirler (Shu ve diğ., 2010). Diğer taraftan reaksiyon sıcaklığı 130°C ve 145°C'ye yükseltildiğine YAME içeriğinde bir düşüş meydana gelmiştir. Bu durum, önceden bahsedildiği üzere biyodizel reaksiyonu sırasında meydana gelen polimerik veya polar bileşikler gibi muhtemel yan reaksiyonların bir sonucu olarak değerlendirilmiştir (Rattanaphra ve diğ., 2012; Kulkarni ve diğ., 2006). Tüm bu durumların ışığında, en uygun reaksiyon sıcaklığı olarak en yüksek YAME içeriğini veren 115°C seçilmiştir.

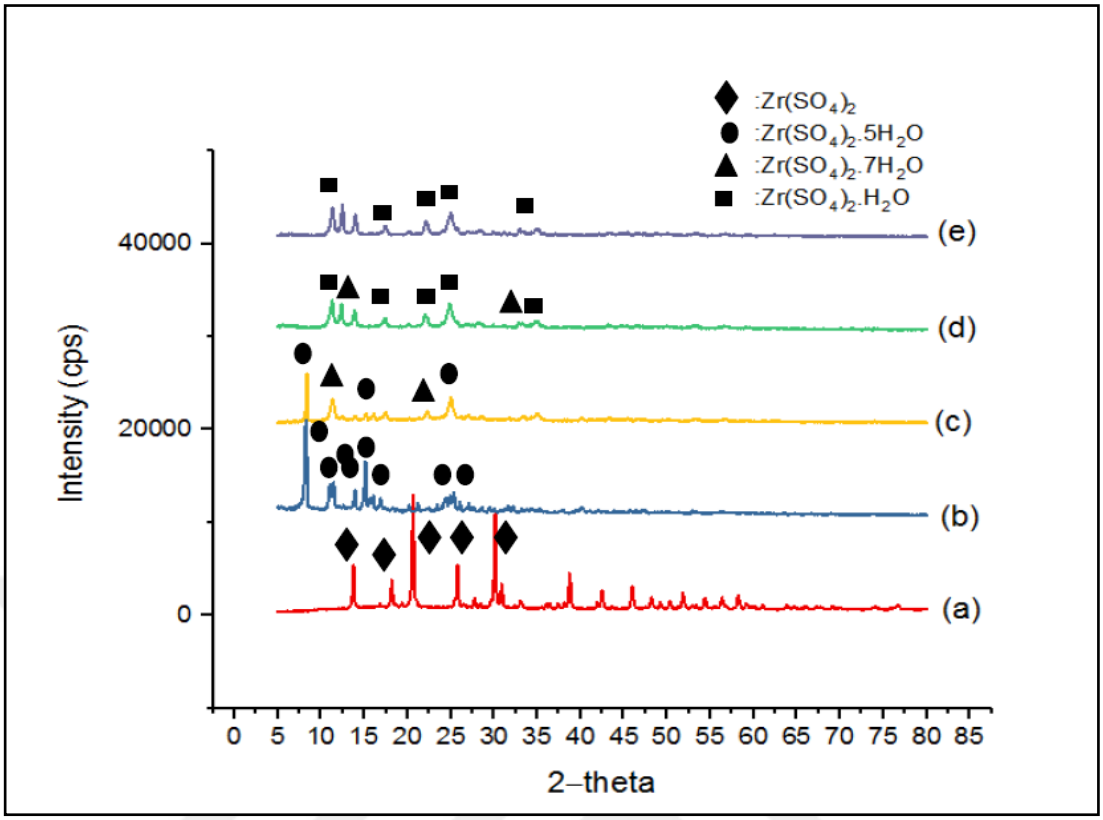


Şekil 3.16. Atık ayçiçeği yağının (ağırlıkça %6 oleik asit ilavesi ile hazırlanmış) ZS katalizörü varlığında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonunda reaksiyon sıcaklığının etkisi (reaksiyon koşulları: 9/1 metanol/yağ molar oranı, %3 katalizör, 4 saat)

ZS katalizörü ile gerçekleştirilen parametrik çalışmanın ardından katalizörün tekrardan kullanımı incelenmiştir. Tekrardan kullanım çalışmaları, 9/1 metanol/yağ molar oranı, ağırlıkça %6 katalizör miktarı, 4 saat reaksiyon süresi ve 115°C reaksiyon sıcaklığı şeklinde, aynı reaksiyon koşulları altında gerçekleştirilmiştir. Seçilen reaksiyon koşulları, parametrik çalışma doğrultusunda belirlenen en uygun koşullara göre belirlenmiştir. Ancak katalizör miktarı seçimi yapılırken en uygun katalizör miktarı olan ağırlıkça %3 miktarı yerine ağırlıkça %6 miktarı tercih edilmiştir. Bunun sebebi ise, tekrar kullanım çalışmalarında reaktöre yeniden yükleme yapılması esnasında meydana gelebilecek madde kayıplarının etkisinin en aza indirgenmesidir. Bu çalışmada, her bir reaksiyondan sonra katalizör reaksiyon karışımından basit bir filtrasyon yöntemi ile ayrıştırılmış ve herhangi bir işleme tabi tutulmadan yeni reaksiyona dâhil edilmiştir. Şekil 3.17'de gösterilen sonuçlardan anlaşılacağı üzere, katalizörün 1. ve 2. kullanımlarında YAME içeriğinde kayda değer oranda bir düşüş (%90,28 ve %84,73) söz konusu olmamıştır. Ancak katalizörün 3. ve 4. kullanımlarında YAME içeriğinde ciddi bir düşüş (%68,65 ve %39,65) gözlenmiştir.



Şekil 3.17. Atık ayçiçeği yağının (ağırlıkça %6 oleik asit ilavesi ile hazırlanmış) eş zamanlı esterifikasyon ve transesterifikasyon reaksiyonunda ZS katalizörünün tekrar kullanılabilirliği



Şekil 3.18. Kullanılmamış ve kullanılmış ZS katalizörlerinin XRD grafikleri (a): kullanılmamış katalizör; (b): birinci kullanım; (c): ikinci kullanım; (d): üçüncü kullanım; (e): dördüncü kullanım

Bu düşüşün sebebini araştırmak amaçlı Şekil 3.18'de gösterilen kullanılmamış ve kullanılmış ZS katalizörlerinin XRD grafikleri oluşturulmuştur. Buna göre (a) deseninde gösterilen $Zr(SO_4)_2.4H_2O$'ın 450°C'de kalsine edilmesi ile elde edilen ZS katalizörünün reaksiyona girmeden önceki hali (kullanılmamış) ZS kristal fazının karakteristik piklerini (13,7°; 18,1°; 20,6°; 23,7°; 29,6° civarında ki 2θ pikleri – COD No. 9007450) vermektedir. (b)'de gösterilen ZS katalizörünün ilk kullanımın ardından elde edilen XRD deseni ise ZS fazının kaybolup, 8,3°; 11°; 12°; 15,15°; 16°; 24,4°; 26° civarında ki 2θ pikleri – COD No. 2106837 ile $Zr(SO_4)_2.5H_2O$ kristal fazının oluştuğunu göstermektedir. (c) deseni ile ZS katalizörünün 2. kullanımın ardından ise $Zr(SO_4)_2.5H_2O$ kristal fazının yanı sıra $Zr(SO_4)_2.7H_2O$ kristal fazının karakteristik piklerinin de (13,7°; 18,1°; 20,6°; 23,7°; 29,6° civarında ki 2θ pikleri – COD No. 2106835) oluştuğu görülmektedir. (d) deseni ile ZS katalizörünün 3. kullanım sonrası $Zr(SO_4)_2.7H_2O$ kristal fazının yanı sıra $Zr(SO_4)_2.H_2O$ kristal fazının karakteristik piklerinin de (11,3°; 17,4°; 22°; 25°; 35° civarında ki 2θ pikleri – COD No. 2106247) oluştuğu gözlenmiştir. Son olarak, (e) eğrisi ise ZS katalizörünün 4.

Kullanım sonrası oluşan $Zr(SO_4)_2.H_2O$ kristal fazının karakteristik piklerini vermektedir. Tüm bu sonuçlardan yola çıkarak, 3.3.1. Katalizör karakterizasyonu bölümünde TGA analizleri sırasında hidroskopik bir yapıya sahip olduğu anlaşılan ZS katalizörünün, atık ayçiçek yağı ve metanolün eş zamanlı olarak gerçekleşen esterifikasyon ve transesterifikasyon reaksiyonlarından esterifikasyon reaksiyonu sonucu açığa çıkan su moleküllerinden dolayı nem çekme özelliğine sahip olan ZS katalizörünün hidratlı bir yapıya dönüştüğü sonucuna varılmıştır. Katalizörün 1. ve 2. kullanımları sonrasında birbirine yakın YAME verimleri elde edilip 3. ve 4. kullanımlarda şiddetli bir düşüş yaşanmasının sebebinin kalsine edilmiş ZS katalizörünün esterifikasyon reaksiyonu sonucu açığa çıkan su moleküllerinden dolayı hidratlı bir yapıya dönüşmüş olması ile ilgili olmadığı yapılan bir deneme sonucu ispatlanmıştır. Bu denemeye göre, 9/1 metanol/yağ molar oranında, ağırlıkça %9 katalizör miktarında, 100°C reaksiyon sıcaklığında ve 4 saat reaksiyon süresinde katalizör olarak hem ZS (450°C'de kalsine edilen $Zr(SO_4)_2.4H_2O$) hem de kalsine edilmemiş haldeki $Zr(SO_4)_2.4H_2O$ kullanılmıştır. Reaksiyon sonucunda kalsine edilmiş $Zr(SO_4)_2.4H_2O$ ve kalsine edilmemiş $Zr(SO_4)_2.4H_2O$ katalizörü ile sırasıyla %88,5 ve %79,5 YAME verimleri elde edilmiştir. Katalizörün 3. ve 4. kullanımlarda YAME içeriğindeki şiddetli düşüşün sebebinin, ZS katalizörünün suda kısmen çözünme özelliğine sahip olmasından dolayı her bir kullanımda giderek azalan katalizör miktarı ve katalizöre her bir reaksiyonda kullanılmadan önce uygulanan filtrasyon ve yeniden reaktöre yükleme işlemleri sırasında yaşanmış olması muhtemel madde kayıpları olduğu düşünülmüştür.

3.3.3. ZS katalizörü varlığında modellenmiş atık ayçiçeği yağı ve metanol ile gerçekleştirilen eş zamanlı esterifikasyon ve transesterifikasyon tepkime kinetiği ile ilgili çalışmalar

Bölüm 1.12'de literatürde bulunan, heterojen ve homojen katalizörler varlığında biyodizel üretim reaksiyonlarının kinetik çalışmasını içeren birçok çalışmadan söz edilmiştir. Literatürde ki çalışmaların ağırlıklı olarak homojen katalizörler varlığında ki biyodizel üretim reaksiyonu olan transesterifikasyon reaksiyonunun kinetiği üzerine olduğu görülmüştür. Bunun sebebi, heterojen katalizör kullanımı durumunda gerçekleşen reaksiyonların karmaşık olması ve katalizörlerin reaksiyon ortamında çözünerek, reaksiyon ortamını heterojenden homojene doğru götürmesidir (Ilgen,

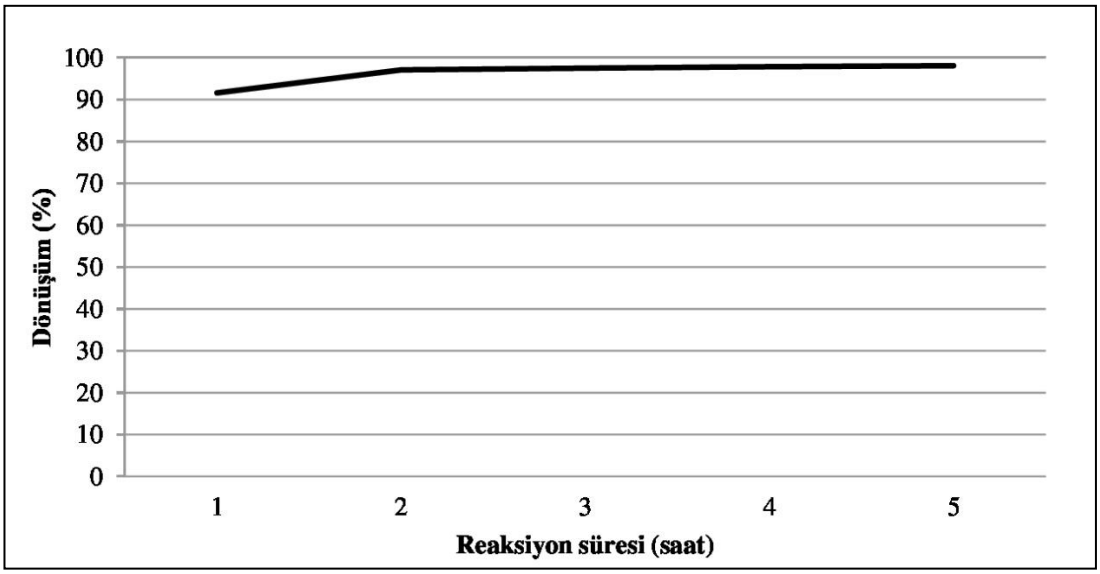
2009). Ayrıca SYA yüksek yağlardan (atık bitkisel yağlar vb.) biyodizel üretimi sürecinde kullanılan heterojen katalizörler, eş zamanlı olarak gerçekleşen transesterifikasyon ve esterifikasyon reaksiyonlarını katalizlediğinden, reaksiyon kinetiğini daha karmaşık bir hale getirmektedir. Bu çalışmada, 450°C'de kalsine edilerek elde elden ZS katalizörünün, modellenmiş atık ayçiçeği yağı ile metanolün eş zamanlı esterifikasyon ve transesterifikasyon reaksiyonlarındaki davranışını belirleyebilmek amacıyla kinetik çalışmalar yapılmıştır.

Elde edilen hızların tepkime hızları olması sebebi ile öncelikli olarak partikül içi ve partiküller arası kütle transfer etkileri incelenmiştir. Katalitik reaksiyonda ilk olarak partiküller arası kütle transferi ya da başka bir deyişle reaktanların akışkan yığınından katalizörün dış yüzeyine difüzyonu söz konusudur. Katalizör partikülünün etrafında δ kalınlığında bir sınır tabakası oluşur ve δ kalınlığı akış hızına bağlıdır. Yüksek akış hızlarında δ çok küçük olmaktadır. Sonuç olarak dış difüzyon hızı önemli derecede akış hızına ve katalizör partikülünün çapına bağlıdır. Genellikle katalitik bir reaktör sisteminde akış hızı yüksektir ve partikül büyüklüğü küçüktür, böylece sınır tabakası çok ince olmaktadır. Bu durum oluştuğunda sınır tabakası boyunca difüzyona karşı herhangi bir direnç görünmemektedir. Sonuç olarak dış kütle transfer adımı hız belirleyi adım olarak karşımıza çıkmamaktadır. Bu çalışma kapsamında partiküller arası kütle transfer etkilerinin ihmal edilebilir olup olmadığını görebilmek için aynı reaksiyon koşulları (9/1 metanol/yağ molar oranı, ağırlıkça %6 katalizör miktarı, 4 saat reaksiyon süresi, 65°C reaksiyon sıcaklığı) altında ancak farklı karıştırma hızlarında (250, 500, 750rpm) deneyler yapılmıştır. Her 3 karıştırma hızında da elde edilen yaklaşık %90 YAME içeriği, partiküller arası kütle transfer etkilerinin ihmal edilebileceğini göstermiştir. Bu nedenle tüm deneyler 500rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Benzer sonuçlara literatürde de rastlanmıştır (Tesser ve diğ., 2010; Tesser ve diğ., 2009; Boffito ve diğ., 2014).

Partikül içi kütle transferi ya da başka bir deyişle iç difüzyon ise katalitik reaksiyon basamaklarının ikinci adımını oluşturmaktadır. Büyük partikül boyutlarında, reaktanının içeriye difüzlenmesi, gözeneğin iç yüzeyinde olan tepkime için gereken zamana kıyasla daha uzun zaman alır. Bu durumda, reaktan sadece katalizörün iç yüzeyine yakın yerlerde harcanır ve merkezine yakın yerlerdeki katalizör işe yaramaz katalizördür. İç difüzyon hızı da katalizörün partikül boyutuna ve gözenek

yapısına bağlı olduğundan, küçük partikül boyutlarında iç düfüzyon yavaş adım yani hız belirleyici adım olmaktan çıkmaktadır (Fogler, 2006). Bu çalışmada partikül içi kütle transfer etkilerinin ihmal edilebilir olduğuna, kullanılan ZS katalizörünün tanecik boyutunun oldukça küçük (<120 mesh) olmasından ve çok fazlı karıştırmalı kesikli reaktörlerde (slurry reaktör) küçük partikül boyutlarının belirleyici bir etken olmamasından dolayı karar verilmiştir (Schweitzer ve diğ., 2009; Ilgen ve Akın, 2012).

Partikül içi ve partiküller arası etkilerin incelenmesinin ardından reaksiyon mekanizmasının önerilebilmesi için ilk olarak ZS katı asit katalizörü varlığında eş zamanlı olarak gerçekleşen esterifikasyon ve transesterifikasyon reaksiyonları ayrı ayrı incelenmiştir. Örneğin, Şekil 3.19'da 65°C reaksiyon sıcaklığında (~metanolün kaynama noktası) ağırlıkça %3 miktarında katalizör kullanılarak saf oleik asit ile gerçekleştirilen esterifikasyon reaksiyonundan elde edilen oleik asit dönüşümleri verilmiştir. Görüldüğü üzere, çok düşük reaksiyon sıcaklığında (65°C) dahi 1 saat içerisinde yaklaşık %90 dönüşüm elde edilmiştir. Ancak aynı reaksiyon sıcaklığında ve ağırlıkça %3 katalizör miktarı kullanılarak gerçekleştirilen ayçiçeği yağının transesterifikasyon reaksiyonu sonucu elde edilen YAME içeriği, 4 saat reaksiyon süresine rağmen ihmal edilebilir düzeyde (~%10) kalmıştır.



Şekil 3.19. ZS katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen saf oleik asidin metanol ile esterifikasyon reaksiyonu sonucu elde edilen oleik asit dönüşümü. Reaksiyon koşulları: 9/1 metanol/yağ molar oranı, %3 katalizör, 5 saat, 65°C

Bu sonuçlar, katı asit katalizör kullanılması durumunda esterifikasyon reaksiyon hızının, transesterifikasyon reaksiyon hızına göre çok yüksek olduğunu doğrulamaktadır. Benzer bir çıkarıma, Lien ve diğ. (2010) çalışmasında da rastlanmaktadır. İkinci olarak, 100°C'de, 9/1 metanol/yağ molar oranında ve ağırlıkça %3 ZS katalizörü kullanılarak atık ayçiçeği yağı ile metanolün eş zamanlı olarak gerçekleşen esterifikasyon ve transesterifikasyon reaksiyonları incelendiğinde, esterifikasyon reaksiyonunun Tablo 3.1.'de görüldüğü üzere ilk 1 saat içerisinde %95 dönüşüm ile gerçekleştiği görülmüştür. Elde edilen bu sonuçlar vasıtasıyla, oleik asitin kolaylıkla adsorplanması ve hızlı bir şekilde asit bölgelerine tepki vermesi ile esterifikasyon reaksiyonunun, transesterifikasyon reaksiyonuna göre çok daha hızlı gerçekleştiği bir kez daha doğrulanmış olmaktadır. Benzer durumlardan literatürde başka çalışmalarda da bahsedilmektedir (Munguia ve diğ., 2017; Lien ve diğ., 2010; Rattanaphra ve diğ., 2010). Bu çalışmada, esterifikasyon reaksiyon hızının, transesterifikasyon reaksiyon hızına göre bu kadar yüksek olmasından dolayı, eş zamanlı olarak gerçekleşen esterifikasyon ve transesterifikasyon reaksiyonlarının tek bir reaksiyon olarak düşünülmesi ve sadece transesterifikasyon reaksiyon kinetiğinin araştırılması yeterli görülmüştür.

Tablo 3.1. ZS katalizörü varlığında atık ayçiçeği yağının metanol ile eş zamanlı gerçekleşen esterifikasyon ve transesterifikasyon reaksiyon hızlarının karşılaştırılması (Reaksiyon koşulları: 100°C, 9/1 metanol/yağ molar oranı, %3 katalizör)

Reaksiyon süresi (saat)	**% YAME**	**SYA miktarı**	**% SYA dönüşümü**
0,5	17,88	0,54	91
1	39,53	0,3	95

Bilindiği üzere, transesterifikasyon reaksiyon stokiyometrisinde 3 mol YAME (Y) ve 1 mol gliserol (G) elde edebilmek için 3 mol metanol (M) ve 1 mol trigliserit (TG) gereklidir. Bu çalışma boyunca, aşırı miktarda metanol kullanıldığı için reaksiyon, Denklem (3.3)'te görüldüğü gibi basit bir tersinmez reaksiyon olarak düşünülmüştür.

$$TG+3M \xrightarrow{\text{katalizör}} 3Y+G \qquad (3.3)$$

Reaksiyon kinetik denklemleri, Singh ve Fernando (2007) ve Ilgen (2012) tarafından yapılan çalışmalarda kullanılan modelin uygulanması ile geliştirilmiştir. Reaksiyon, kesikli bir reaktörde heterojen olarak gerçekleştirildiğinden ve W (katalizör ağırlığı) terimini içermesi gerektiğinden, Singh ve Fernando (2007) çalışmasında önerilen ve dC_{TG}/dt terimini içeren ifade yerine Denklem (3.4) ifadesinin kullanılması daha uygun bulunmuştur.

$$-r_{TG}=\frac{1}{W}\frac{dN_{TG}}{dt}=\frac{N_{TG0}}{W}\frac{dX_{TG}}{dt} \tag{3.4}$$

Burada, $r_{TG,}$ W, $\frac{N_{TG}}{W}$, N_{TG0}, $\frac{dX_{TG}}{dt}$ sırasıyla, TG'nin reaksiyon hızı, katalizörün ağırlığı, TG'nin birim zamanda mol miktarındaki değişim, TG'nin başlangıç molü ve birim zaman başına TG'nin dönüşümünü vermektedir. Bunu takiben tersinmez hız denklemi için kuvvet yasası modeli tekrardan yazılırsa Denklem (3.5) elde edilmektedir.

$$-r_{TG}=kC_{TG}^{\alpha}C_{M}^{\beta} \tag{3.5}$$

Bu denklemde; k, hız sabitini; α ve β, TG ve M'nin reaksiyon sabitlerini; C_{TG} ve C_M, TG ve M'nin konsantrasyonlarını göstermektedir.

Ardından Denklem (3.4) ve (3.5) birleştirilerek Denklem (3.6) yazılmıştır.

$$-r_{TG}=\frac{N_{TG0}}{W}\frac{dX_{TG}}{dt}=kC_{TG}^{\alpha}C_{M}^{\beta} \tag{3.6}$$

Buna ilave olarak;

$$C_{TG}=C_{TG0}(1-X_{TG}) \tag{3.7}$$

$$C_M= C_{TG0}(Q_M-3X_{TG}) \tag{3.8}$$

$$Q_M=\frac{C_{M0}}{C_{TG0}} \tag{3.9}$$

denklemleri yazılmıştır. Burada; C_{TG0} ve C_{M0}, sırasıyla TG ve M'nin başlangıç konsantrasyonlarını göstermektedir.

Yazılan ilave denklemler dikkate alınarak, Denklem (3.6) tekrardan yazılmış ve Denklem (3.10) şeklinde ifade edilmiştir.

$$\frac{N_{TG0}}{W}\frac{dX_{TG}}{dt}=kC_{TG0}^{(\alpha+\beta)}(1-X_{TG})^{\alpha}(Q_M-3X_{TG})^{\beta} \tag{3.10}$$

Trigliseritin dönüşüm miktarı (X_{TG}) ve yağ asidi metil ester verimi (Y_Y), Denklem (3.7), (3.11) ve (3.12) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$Y_Y=\frac{1}{3}\frac{C_Y}{C_{TG0}} \tag{3.11}$$

$$C_{TG}=C_{TG0}-\frac{1}{3}C_Y \tag{3.12}$$

Denklem (3.7) ise Denklem (3.13)'te gösterilmiş olduğu üzere Denklem (3.11)'in Denklem (3.12) içerisinde yerine yazılması ile elde edilmiştir.

$$C_{TG}=C_{TG0}(1-Y_Y) \tag{3.13}$$

Denklem (3.7) ve Denklem (3.13) dikkatle incelendiğinde, trigliseritin dönüşümü (X_{TG}) ile yağ asidi metil ester verimi (Y_Y) terimlerinin birbirine eşit olduğu sonucuna varılmıştır.

Bu çalışmada, α ve β olarak gösterilen reaksiyon mertebelerini incelemek için 8 farklı durum belirlenmiştir. Bu durumlar, α ve β reaksiyon mertebelerine 0-2 aralığında değerlerin atanmasının ardından buna göre denkelm (3.10)'un belirli integrallerinin, dönüşümün X=0 olduğu bir noktadan, t=0'dan t=t'ye kadar geçen zaman diliminde X_{TG}'nin bir dönüşümüne kadar belirlenmesinden oluşmaktadır. Daha sonra her bir durum için hesaplanan denklem, başlangıç noktasından (y=mx) geçen doğrusal bir denkleme dönüştürülmüştür. Sekiz durumun her biri için dönüştürülmüş denklemler aşağıda gösterilmiştir.

Durum 1: ($\alpha = 0$, $\beta = 0$)

$$\frac{N_{TG0}}{W}X_{TG}=kt \tag{3.14}$$

Durum 2: ($\alpha = 1$, $\beta = 0$)

$$\frac{N_{TG0}}{W}\ln\left(\frac{1}{1-X_{TG}}\right)=ktC_{TG0} \tag{3.15}$$

Durum 3: ($\alpha = 0$, $\beta = 1$)

$$\frac{-N_{TG0}}{3W}\ln\left[\frac{Q_M-3X_{TG}}{Q_M}\right]=ktC_{TG0} \tag{3.16}$$

Durum 4: ($\alpha = 1$, $\beta = 1$)

$$\frac{N_{TG0}}{W(Q_M-3)}\ln\left[\frac{(Q_M-3X_{TG})}{(1-X_{TG})Q_M}\right]=ktC_{TG0}^2 \tag{3.17}$$

Durum 5: ($\alpha = 2$, $\beta = 0$)

$$\frac{N_{TG0}X_{TG}}{W(1-X_{TG})}=ktC_{TG0}^2 \tag{3.18}$$

Durum 6: ($\alpha = 0$, $\beta = 2$)

$$\frac{N_{TG0}X_{TG}}{WQ_M(Q_M-3X_{TG})}\ln\left[\frac{(Q_M-3X_{TG})}{(1-X_{TG})Q_M}\right]=ktC_{TG0}^2 \tag{3.19}$$

Durum 7: ($\alpha = 2$, $\beta = 1$)

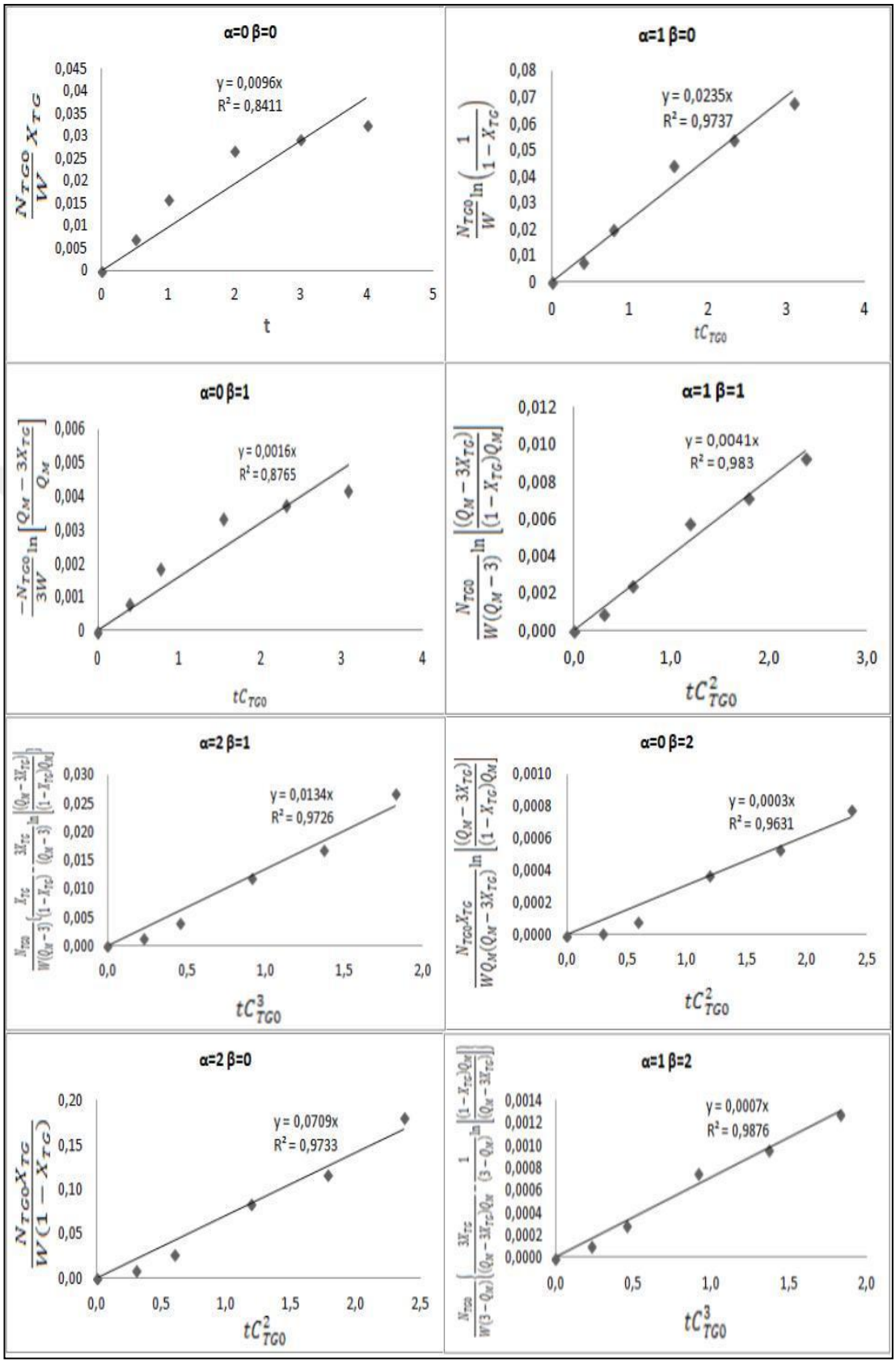
$$\frac{N_{TG0}}{W(Q_M-3)}\left\{\frac{X_{TG}}{(1-X_{TG})}-\frac{3X_{TG}}{(Q_M-3)}\ln\left[\frac{(Q_M-3X_{TG})}{(1-X_{TG})Q_M}\right]\right\}=ktC_{TG0}^3 \tag{3.20}$$

Durum 8: ($\alpha = 1$, $\beta = 2$)

$$\frac{N_{TG0}}{W(3-Q_M)}\left\{\frac{3X_{TG}}{(Q_M-3X_{TG})Q_M}-\frac{1}{(3-Q_M)}\ln\left[\frac{(1-X_{TG})Q_M}{(Q_M-3X_{TG})}\right]\right\}=ktC_{TG0}^3 \tag{3.21}$$

(3.14) ve (3.21) arasındaki denklemler y=mx (başlangıç noktasından geçen bir doğru) biçimindedir ve bu denklemlerin sol tarafı düşey koordinat olan y değişkenini verirken, denklemin sağ tarafındaki, Denklem (3.14) için t, Denklem (3.15) ve (3.16) için C_{TG0}, Denklem (3.17), (3.18) ve (3.19) için C_{TG0}^2t, Denklem (3.20) ve (3.21) için C_{TG0}^3t terimleri yatay koordinat olan x değişkenini vermektedir. 8 durum için elde edilen denklemler ile y değişkenlerine karşılık bunlara tekabül eden x değişkenleri ile grafikler oluşturulmuş ve her bir durum için korelasyon katsayıları (R^2) hesaplanmıştır. (3.14) ve (3.21) arasındaki denklemler ile çizilen grafiklerden elde

edilen doğruların eğimi, her bir durum için reaksiyon hız sabitini hesaplayabilmemizi sağlamıştır. Ayrıca, bu doğruların korelasyon katsayıları (R^2) belirlenip, en yüksek R^2 veren durum, reaksiyon mertebesini belirlemek için kullanılmıştır. 8 farklı durum için elde edilen grafikler Şekil 3.20'de, elde edilen R^2 değerleri ve hız sabitleri ise Tablo 3.2'de verilmiştir.

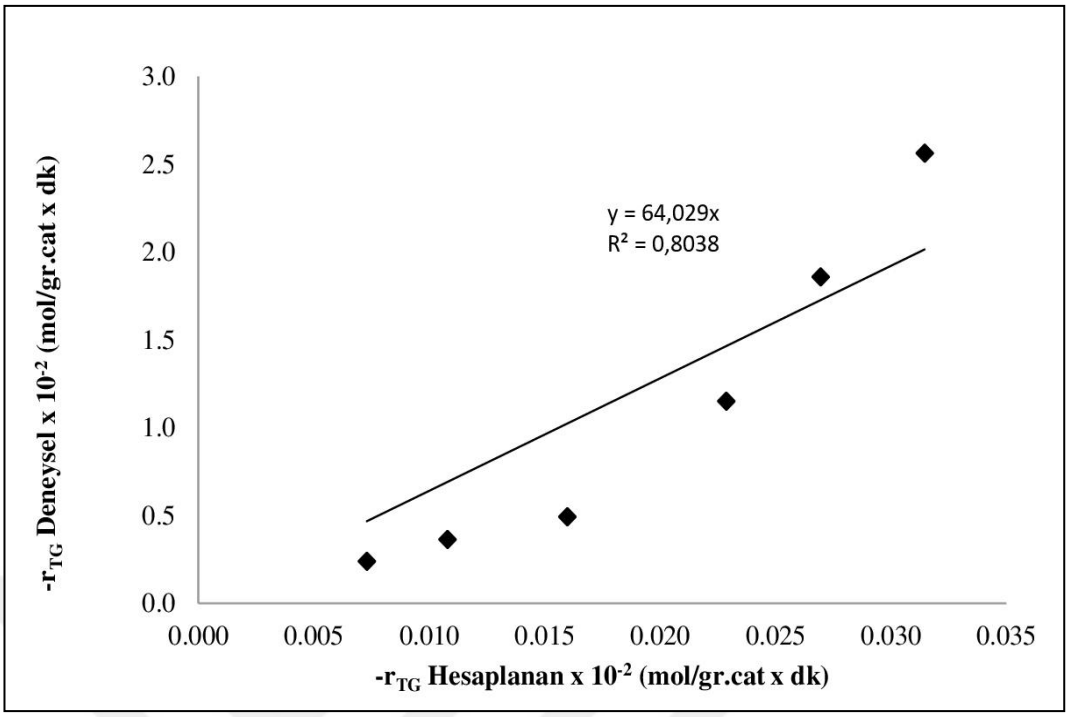


Şekil 3.20. Seçilen 8 durum için elde edilen denklemler ile y değişkenlerine karşılık x değişkenlerinin grafikleri

Tablo 3.2. Seçilen 8 durum için elde edilen korelasyon katsayıları (R^2) ve hız sabitleri

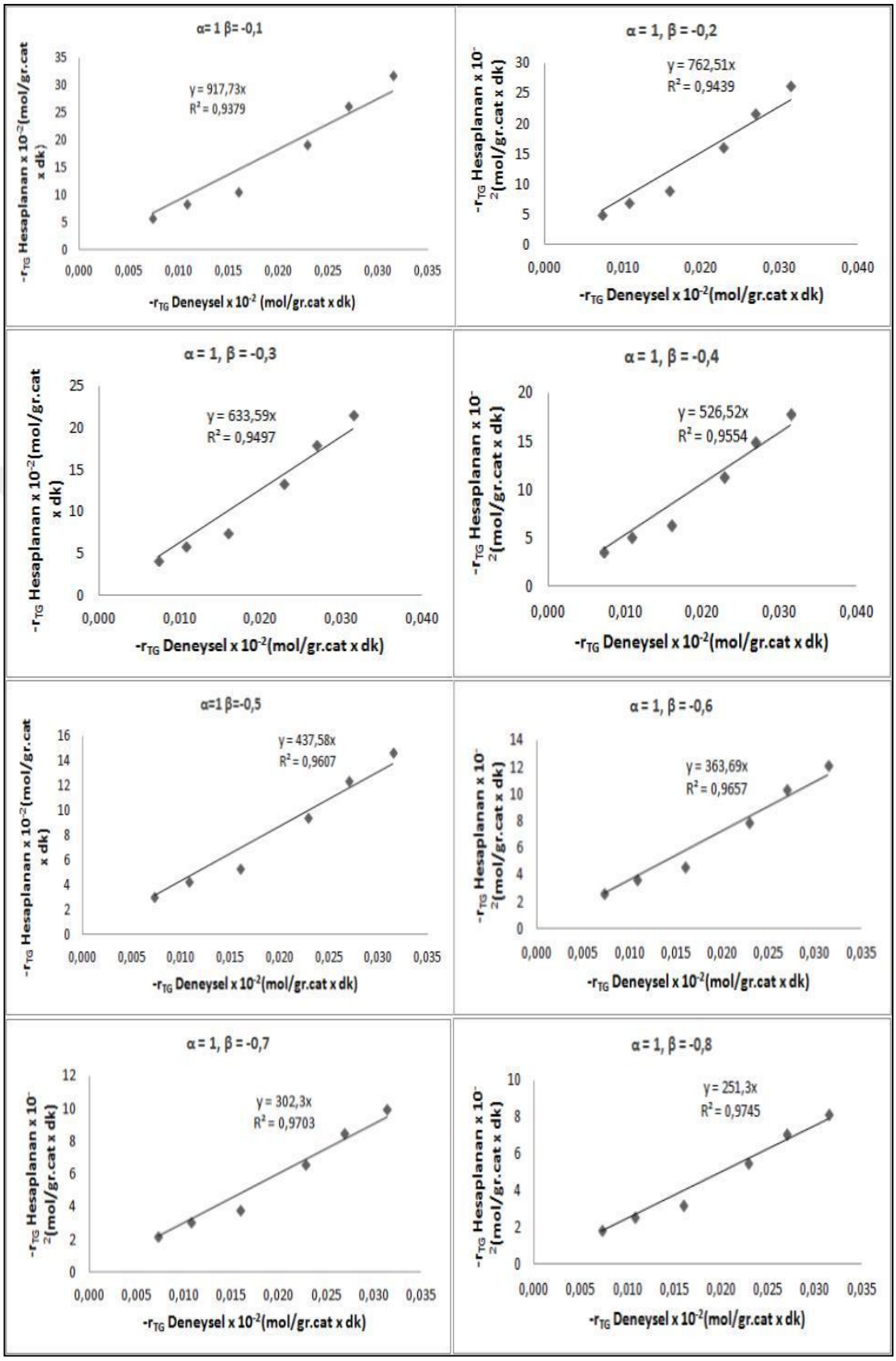
Durum	α &β	R^2	Hız sabiti $(lt^{\alpha+\beta}/mol^{\alpha+\beta-1}).(gr.^{-1}cat.dk^{-1})$
1	0&0	0,8411	$9,60 \times 10^{-3}$
2	1&0	0,9737	$2,35 \times 10^{-2}$
3	0&1	0,8765	$1,60 \times 10^{-3}$
4	1&1	0,9830	$4,10 \times 10^{-3}$
5	2&0	0,9733	$7,09 \times 10^{-2}$
6	0&2	0,9631	$3,00 \times 10^{-4}$
7	2&1	0,9726	$1,34 \times 10^{-2}$
8	1&2	0,9876	$7,00 \times 10^{-4}$

Tüm sonuçlar dikkate alındığında, 0,9876-0,9830-0,9737 olarak sırasıyla birbirine yakın ve en yüksek korelasyon katsayılarını veren durum 8, 4 ve 2'nin tamamında reaksiyon trigliserite göre birinci derece ancak metanole göre sırasıyla 2, 1 ve 0. derecedir. Tablo 3.2'deki korelasyon değerlerine bakıldığında reaksiyon trigliserite göre birinci derece olarak kabul edildiğinde metanolün reaksiyon mertebesinin değişmesi ile korelasyon katsayısı değerleri arasında anlamlı bir fark oluşmamaktadır. Önerilen modelin doğruluğunu belirlemek için durum 8 ($\alpha = 1$, $\beta = 2$) kullanılarak hesaplanan değerler ile deneysel değerler arasında Şekil 3.21'de görülen bir grafik oluşturulmuştur. Deneysel veriler için önceden bahsedilen ve Şekil 4.15'te verilen 9/1 metanol/yağ molar oranında, 100°C reaksiyon sıcaklığında, 4 saat reaksiyon süresinde ve %3 katalizör miktarında gerçekleştirilen reaksiyon verileri kullanılmıştır. Bu reaksiyon koşullarında, en yüksek YAME içeriği 4 saatte %82,19 olarak elde edilmiştir. Deneysel ve hesaplanan veriler arasında ki doğrulama hesabı için 5 saatlik reaksiyon sonucu elde edilen YAME içeriği kullanılmamıştır. Çünkü 4 saatin üzerinde YAME içeriğinde düşüş gerçekleşmiştir. Bu nedenle, geri reaksiyon elimine edilip ve reaksiyon hız sabiti ve mertebelerini elde etmek için 4 saate kadar olan reaksiyon süresindeki YAME verimleri kullanılmıştır.

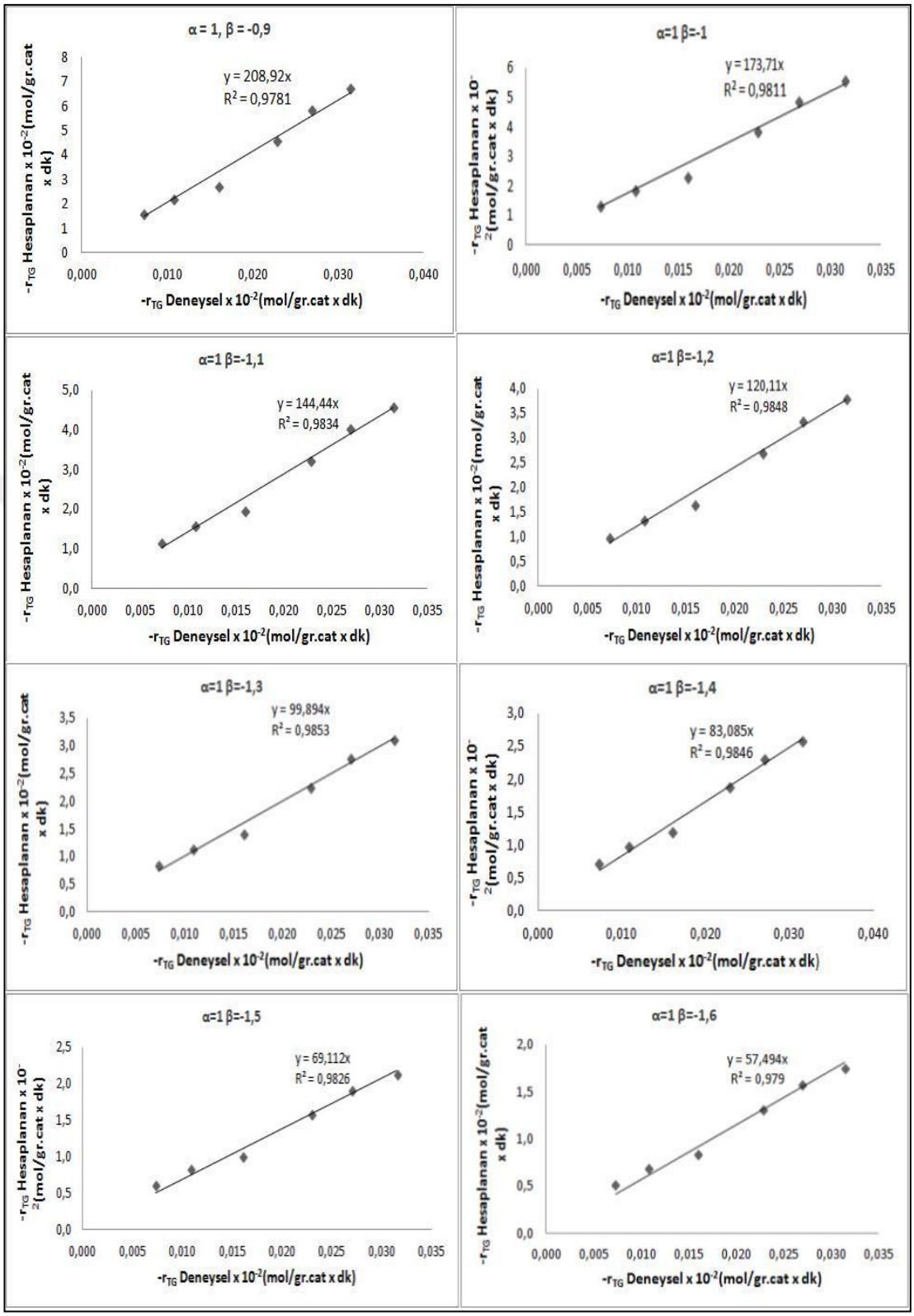


Şekil 3.21. Durum 8 (α = 1, β = 2) için hesaplanan reaksiyon hızlarına karşılık deneysel reaksiyon hızları

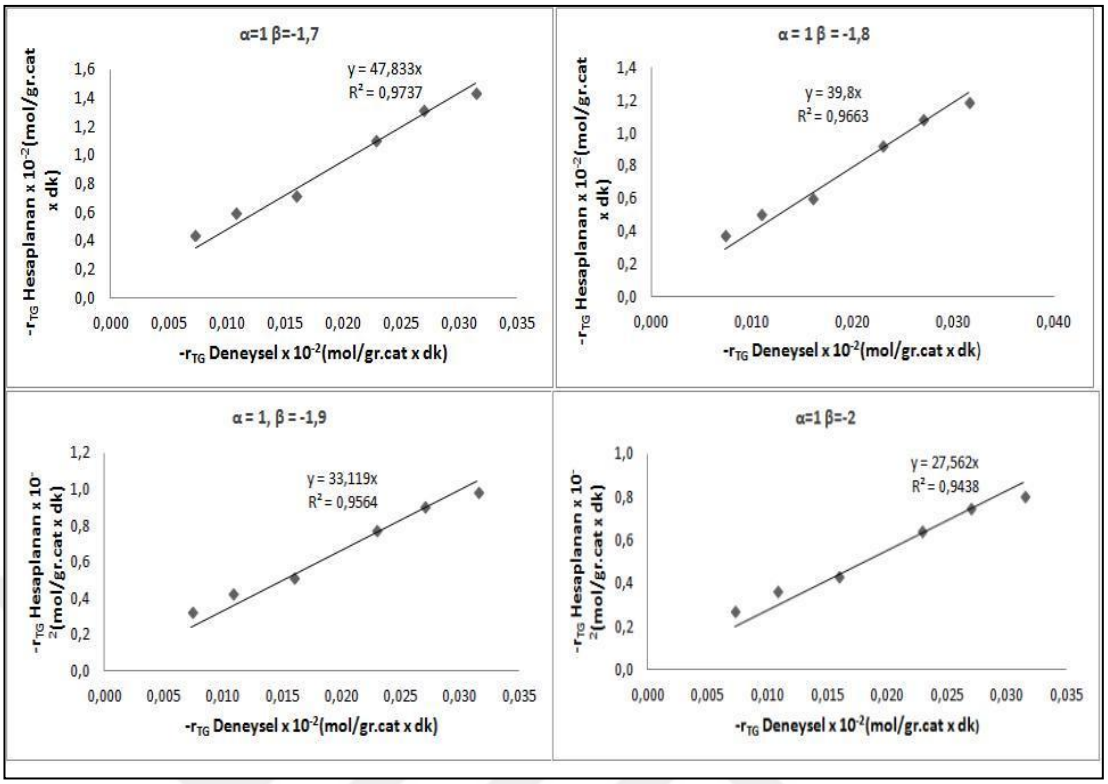
Şekil 3.21'in oluşturulmasıyla elde edilen korelasyon katsayısı değerinden (R^2=0,8038) durum 8'in seçilmesi ile elde edilen hesaplanan veriler ile deneysel veriler arasında iyi bir uyum olmadığı sonucuna ulaşılmıştır. Daha iyi bir R^2 değeri elde edebilmek için metanolün negatif değerli reaksiyon mertebelerinin araştırılması uygun görülmüştür. Reaksiyonun trigliserite göre birinci mertebe olduğuna karar verilip, reaksiyonun metanole göre mertebesi -2 ve -0,1 aralığında 0,1 artışla araştırılmıştır. Bu araştırmada, metanole göre denenen her bir reaksiyon mertebesi ile hesaplanan reaksiyon verilerine karşılık deneysel reaksiyon verileri arasında Şekil 3.22'de sunulan grafikler oluşturulmuş ve Tablo 3.3'te deneysel ve hesaplanan reaksiyon hız değerleri arasında yeniden hesaplanan korelasyon değerleri (R^2) sunulmuştur.



Şekil 3.22. Trigliseritin birinci mertebe, metanolün farklı negatif (-2 ve -0,1 arası) reaksiyon mertebeleri için hesaplanan reaksiyon hızlarına karşılık deneysel reaksiyon hızları



Şekil 3.22. (Devam) Trigliseritin birinci mertebe, metanolün farklı negatif (-2 ve -0,1 arası) reaksiyon mertebeleri için hesaplanan reaksiyon hızlarına karşılık deneysel reaksiyon hızları

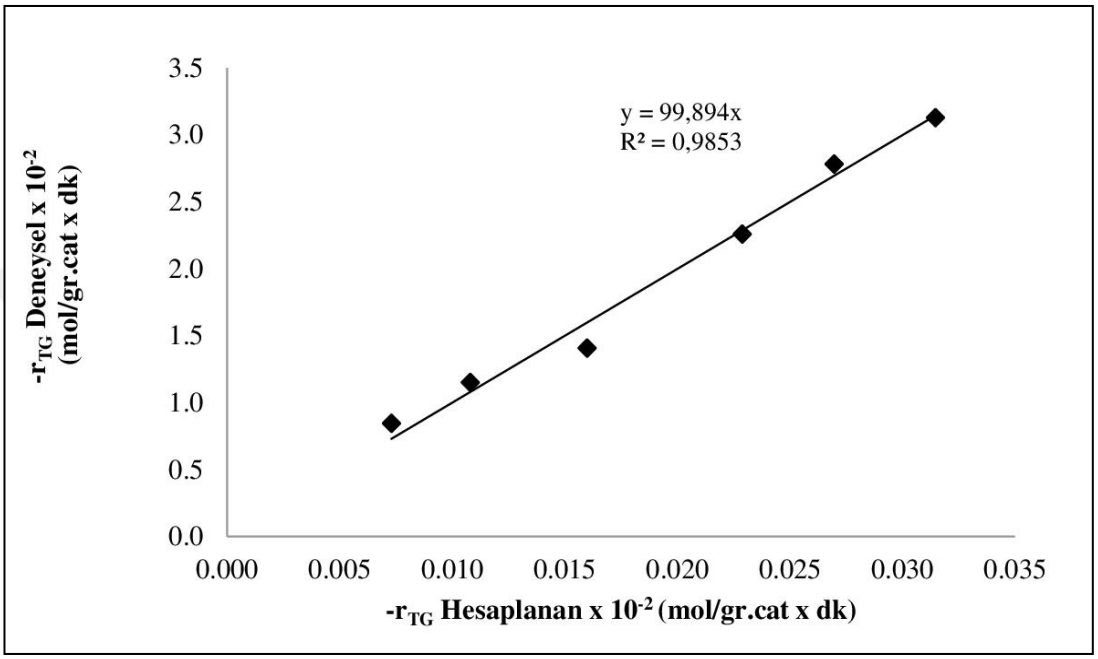


Şekil 3.22. (Devam) Trigliseritin birinci mertebe, metanolün farklı negatif (-2 ve -0,1 arası) reaksiyon mertebeleri için hesaplanan reaksiyon hızlarına karşılık deneysel reaksiyon hızları

Tablo 3.3. Metanolün negatif reaksiyon mertebeleri için korelasyon katsayısı (R^2) değerleri

α = 1 β = ↓	R^2	α = 1 β = ↓	R^2
-0,1	0,9607	-1,1	0,9834
-0,2	0,9439	-1,2	0,9848
-0,3	0,9497	-1,3	0,9853
-0,4	0,9554	-1,4	0,9846
-0,5	0,9607	-1,5	0,9826
-0,6	0,9657	-1,6	0,9790
-0,7	0,9703	-1,7	0,9737
-0,8	0,9745	-1,8	0,9663
-0,9	0,9781	-1,9	0,9564
-1,0	0,9811	-2,0	0,9438

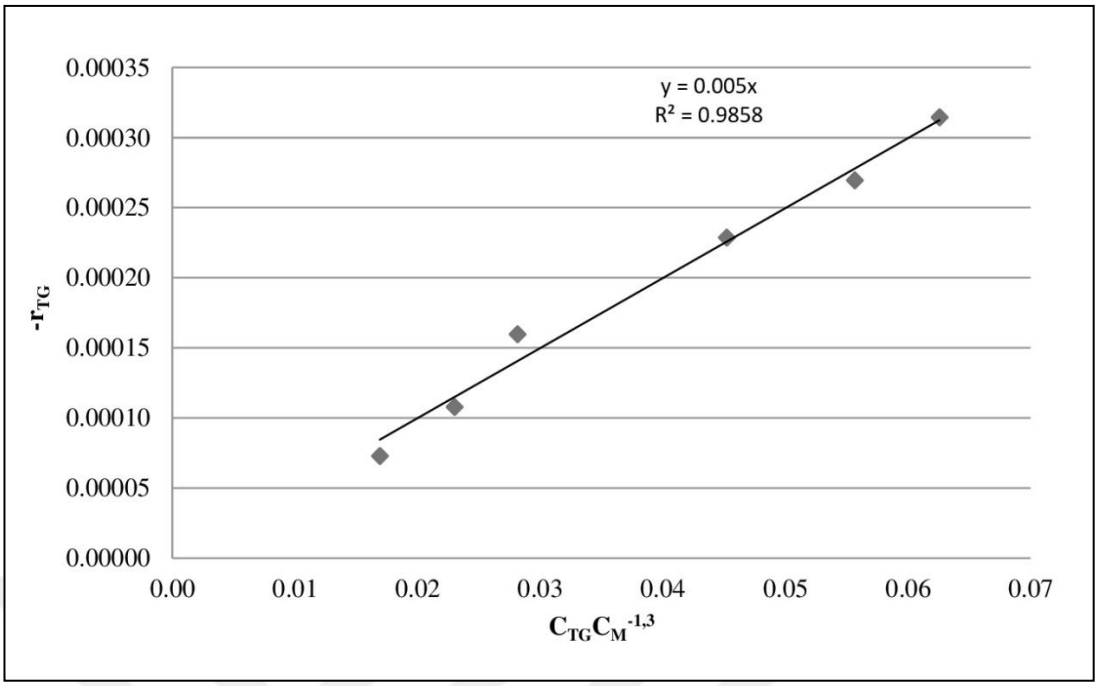
Tablo 3.3'ten görüldüğü üzere elde edilen en yüksek R^2 değeri 0,9853 olarak metanole göre -1,3 mertebesi (α = 1, β = -1.3) için elde edilmiştir. Metanole göre -1,3, trigliserite göre birinci mertebe ile elde edilen hesaplanan reaksiyon hız verileri ve deneysel reaksiyon hız verileri arasında oluşturulan ve en yüksek R^2 değeri ile doğrulanan grafik Şekil 3.23'te ayrıca gösterilmiştir.



Şekil 3.23. α = 1, β = -1,3 için hesaplanan reaksiyon hız verilerine karşılık deneysel hız verileri

En son olarak, trigliserite göre birinci, metanole göre -1,3 mertebesinde olan reaksiyonun hız sabitini belirleyerek, hız denkleminin son haline ulaşmak için önceden verilen Denklem (3.5)'ten yola çıkıp $-r_{TG}$ ve $C_{TG}.\ C_M^{-1.3}$arasında Şekil 3.24'te görülen grafik oluşturulmuş ve elde edilen doğru eğiminden reaksiyon hız sabitine (k) ulaşılmıştır. Buna göre, reaksiyon hız sabiti 5 x 10^{-3} ($lt^{0.3}/mol^{-1.3}$)($gr.^{-1}cat.min^{-1}$) olan bu reaksiyon için genel hız denklemi aşağıdaki şekilde yazılmaktadır.

$$-r_{TG}=5 \times 10^{-3} C_{TG} C_M^{-1,3} \qquad (3.22)$$



Şekil 3.24. Tersinmez hız denklemine göre reaksiyonun hız sabitinin belirlenmesi

ZS katalizörü ile eşzamanlı gerçekleşen esterifikasyon ve transesterifikasyon reaksiyonu çalışmalarını kısaca özetlemek gerekirse, biyodizel üretim reaksiyonu için en uygun koşulların 9/1 metanol/yağ molar oranı, ağırlıkça %3 katalizör miktarı, 4 saat reaksiyon süresi ve 115°C reaksiyon sıcaklığı olduğu sonucuna varılmıştır. ZS katalizörünün eş zamanlı esterifikasyon ve transesterifikasyon reaksiyonlarında ki tekrar kullanım incelemeleri sırasında katalizörün 3. ve 4. kullanımda yaşadığı şiddetli düşüşün sebebinin reaksiyonlar sonucu açığa çıkan suda katalizörün kısmen çözünmesi ve her bir kullanımdan sonra filtrasyon ve tekrar reaktöre yükleme işlemleri sırasında meydana gelen madde kayıpları olduğu düşünülmüştür. Ayrıca atık ayçiçeği yağı ve metanol ile gerçekleştirilen reaksiyonun kinetik çalışması için eş zamanlı olarak meydana gelen esterifikasyon ve transesterifikasyon reaksiyonları hem ayrı olarak hem de bir arada incelenmiş ve esterifikasyon reaksiyon hızı transesterifikasyon reaksiyon hızına göre oldukça yüksek bulunmuştur. Bu nedenle sadece transesterifikasyon reaksiyon kinetiğinin incelenmesi uygun bulunmuştur. Literatürde bulunan bazı çalışmalar (Singh ve Fernando, 2007; Ilgen, 2012; Grant ve Gude, 2014) esas alınarak geliştirilen kinetik model sonucunda reaksiyonun trigliserite göre birinci, metanole göre ise -1,3 mertebeden olduğu bulunmuştur. Buna göre Denklem (3.22)'de ki reaksiyon hız denklemi yazılmıştır. Genel hız denklemi referans alınarak, katı katalizörler tarafından katalizlenen yüzey reaksiyonları için

kinetik denklemler, Denklem (3.23)'te gösterildiği gibi üç grubun birleşimi ile yazılmaktadır.

$$\text{hız}=\left(\frac{(\text{kinetik faktör})(\text{itici güç grubu})}{(\text{adsorpsiyon grubu})}\right) \tag{3.23}$$

Trigliserit konsantrasyonu terimi, hız denkleminin pay kısmında yer aldığı için trigliserit konsantrasyon teriminin, reaksiyonda itici güç olarak davrandığı ve metanol konsantrasyon teriminin ise negatif reaksiyon mertebesinden (β = -1,3) dolayı payda kısmında yer aldığı için reaksiyonda adsorpsiyon grubu olarak davranarak katalizör yüzeyinde metanol adsorpsiyonuna sebep olduğu sonucuna varılmıştır.

3.3.4. $Zr(SO_4)_2$ katalizörünün saf oleik asit ve metanol ile esterifikasyon reaksiyonundaki etkinliği

ZS katalizörü kullanılarak %6 oleik asit içeren modellenmiş atık ayçiçeği yağı ile gerçekleştirilen eş zamanlı esterifikasyon ve transesterifikasyon reaksiyonlarında iyi sonuç elde edilmesinin ardından aynı katalizörün çok yüksek miktarda SYA içeren yağlardaki performansını inceleyebilmek için saf oleik asit ile esterifikasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada SYA olarak oleik asidin tercih edilmesinin sebebi, oleik asitin bitkisel veya hayvansal yağlarda en sıklıkla bulunan doymamış yağ asidi çeşidi olmasıdır. Bölüm 1.10.4.2'de ayrıntılı bir şekilde literatürde hakkında yapılmış çalışmalar ile birlikte verilen ZS katalizörü ile ilgili tüm çalışmalar göz önüne alındığında, 400°C'nin üstündeki bir sıcaklıkta işlem görmüş ZS katalizörünün katalitik aktivitesiyle ilgili yeterli çalışma olmadığı sonucuna varılmıştır.

Bölüm 3.3.1'de ayrıntılarıyla anlatıldığı şekilde $Zr(SO_4)_2.4H_2O$'ın 450°C'de, 5 saat kalsine edilmesi ile elde edilen ZS katalizörü ile gerçekleştirilen esterifikasyon reaksiyonları, 3 boyunlu, geri soğutuculu cam bir reaktörde, esterifikasyon reaksiyonu için gerekli miktarda metanol, 50 g oleik asit ve kullanılan oleik asitin ağırlığı esas alınarak hesaplanan miktardaki ZS katalizörü reaktöre yüklenerek 500rpm karıştırma hızında yapılmıştır.

Oleik asitin metanol ile esterifikasyon reaksiyonu Denklem (3.24)'te görülmektedir.

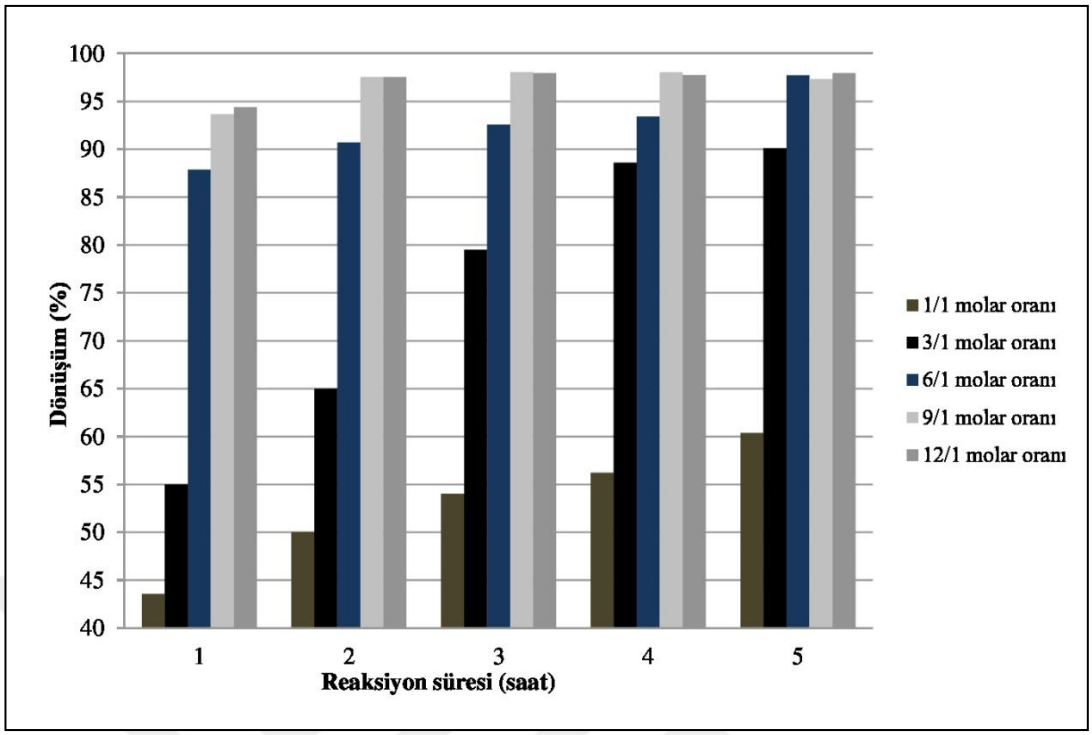
$$C_{18}H_{34}O_2 + CH_3OH \leftrightarrow C_{19}H_{36}O_2 + H_2O \quad (3.24)$$

(oleik asit) (metanol) ↔ (metil oleat) (su)

Reaksiyonun ardından, katalizör, reaksiyon karışımından basit bir filtrasyon yöntemiyle ayrıştırılmış ve metanol ile aşırı su, buharlaştırma yöntemiyle uzaklaştırılmıştır. Oleik asit dönüşümü ise Bölüm 2.3.3 Analiz sistemlerinde bahsedildiği şekilde 0,01M KOH çözeltisi ile gerçekleştirilen titrasyon yöntemiyle saptanmıştır.

Bu çalışmada, diğer çalışmalarda olduğu gibi öncelikle metanol/yağ molar oranı, katalizör miktarı, reaksiyon sıcaklığı vb. reaksiyon parametrelerinin reaksiyon üzerine etkileri hakkında çalışılmıştır.

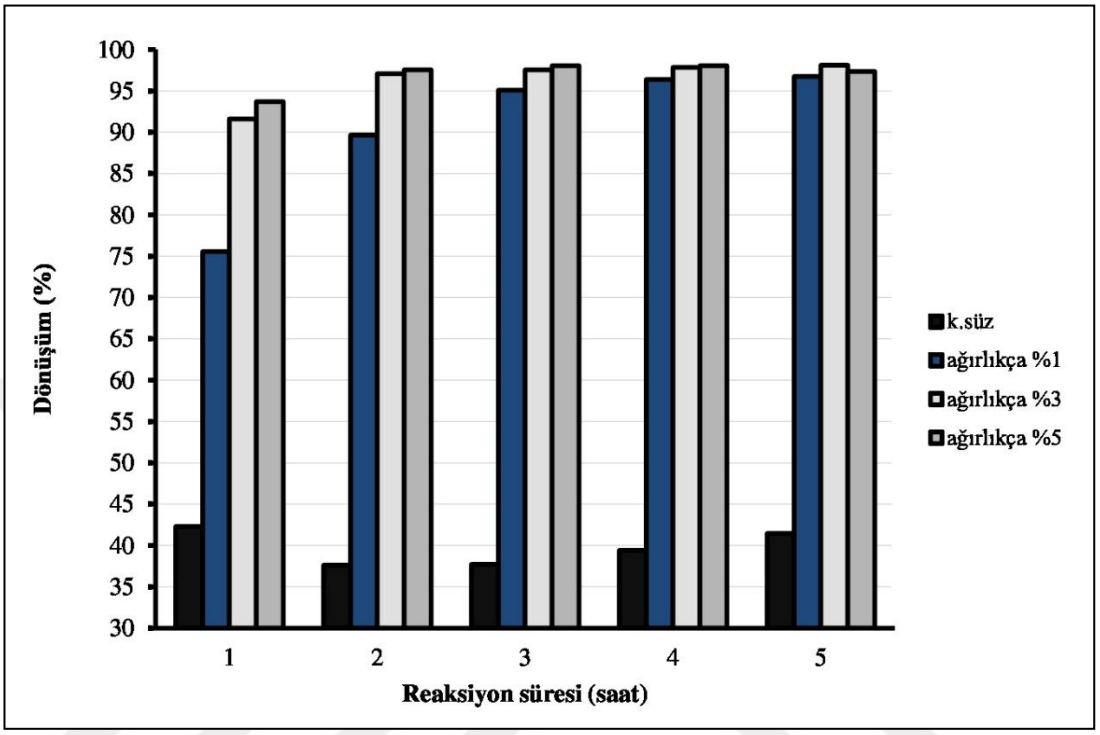
İlk araştırılan reaksiyon parametresi olarak metanol/oleik asit molar oranı seçilmiştir. Esterifikasyon reaksiyon stokiyometrisi açısından bakıldığından metanol/oleik asit molar oranının 1 olması gerekmektedir. Ancak esterifikasyon reaksiyonu tersinir bir reaksiyon olduğundan alkolün aşırı miktarda kullanımı Le Chatelier prensibine göre reaksiyon dengesini ürünler yönüne doğru bozarak daha yüksek verimde ester ürününün elde edilmesini sağlayacaktır (Sivasamy ve diğ., 2009). Bu nedenle, stokiyometrik oranda dahil olmak üzere alkolün aşırısının kullanıldığı 5 farklı metanol/oleik asit oranı kullanıldığında elde edilen ester verimleri zamana karşı araştırılmış ve sonuçlar Şekil 3.24'te sunulmuştur. Tüm deneyler aynı reaksiyon koşulları altında, 67°C (metanolün geri akış sıcaklığı) ve ağırlıkça %5 oranında ZS katalizörü varlığında zamana karşı olarak 5 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.25'te görüldüğü üzere, 1/1-9/1 aralığında metanol/oleik asit molar oranı arttıkça oleik asit dönüşümünün arttığı gözlenmiştir. Ancak 12/1 metanol/oleik asit molar oranı kullanıldığında 2 saatlik bir reaksiyonun ardından oleik asit dönüşümünün hem sabit kaldığı hem de 9/1 metanol/oleik asit molar oranı kullanıldığında elde edilen oleik asit dönüşümlerine göre bir artış sağlayamadığı görülmüştür. Bu nedenle, ZS katalizörü varlığında gerçekleştirilen oleik asit ile metanolün esterifikasyon reaksiyonu için en uygun metanol/oleik asit molar oranı olarak 9/1 oranı uygun bulunmuştur. Benzer sonuçlara literatürde başka çalışmalarda da rastlanmıştır (Marchetti ve diğ., 2007; Peng ve diğ., 2008) .



Şekil 3.25. ZS katalizörü varlığında oleik asit esterifikasyonunda zamana karşı metanol/oleik asit molar oranın etkisi (reaksiyon koşulları: %5 katalizör miktarı, 67°C)

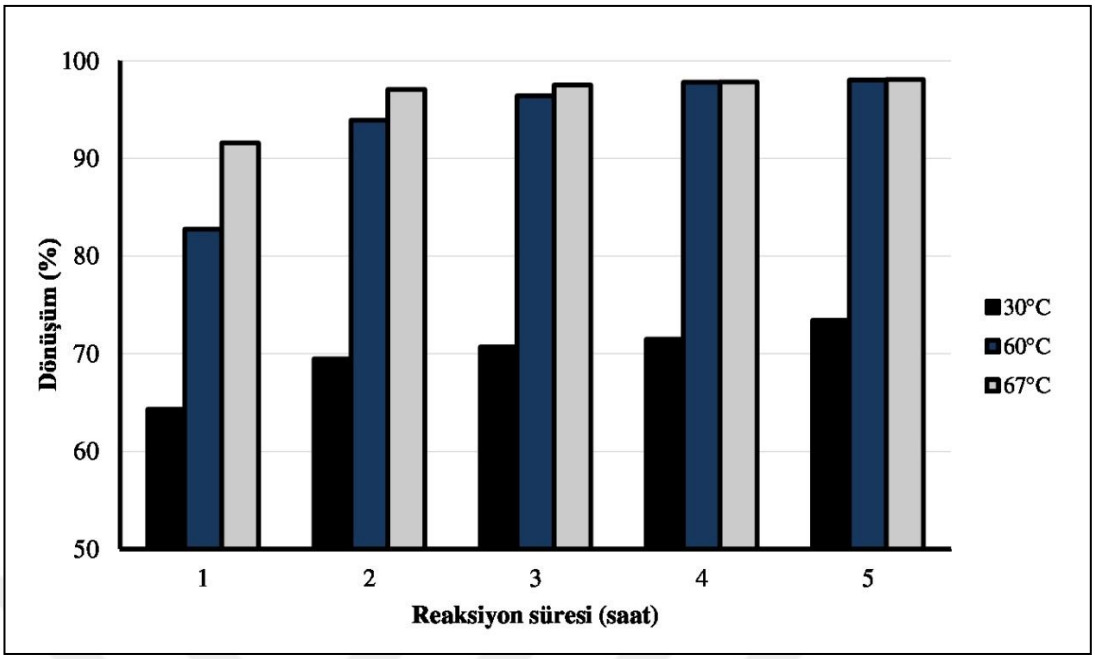
İncelenen bir diğer reaksiyon parametresi ise katalizör miktarıdır. Katalizör miktarı dönüşüm miktarını önemli ölçüde etkileyen parametrelerin başında gelmektedir. Şekil 3.26'da verilen sonuçlara bakıldığında katalizörsüz olarak gerçekleştirilen oleik asit esterifikasyonu reaksiyonları, tüm reaksiyon sürelerinde çok düşük değerde (<%10) oleik asit dönüşümleri vermiştir. Kullanılan katalizör miktarının etkisi ise diğer reaksiyon parametreleri sabit tutularak (9/1 metanol/oleik asit molar oranı, 67°C) ağırlıkça %1, %3 ve %5 (kullanılan oleik asit miktarı esas alınarak) oranlarında incelenmiştir. Şekil 3.26'da görüldüğü üzere, katalizör miktarı %1-%3 aralığında artış gösterdiğinde, artan aktif bölgelerin varlığından dolayı oleik asit dönüşümünün sürekli bir artış gösterdiği görülmüştür. Başka bir deyişle, katalizör miktarındaki artış katalizör ve metanol arasındaki teması arttırarak oleik asit dönüşümünün artmasına sebep olmaktadır (Gan ve diğ., 2012). Literatürde farklı tipteki katalizörler varlığında yağ asidi esterifikasyonu için dönüşüm üzerine katalizör miktarının benzer etkilerine rastlanmaktadır (Gan ve diğ., 2012; Srilatha ve diğ., 2012; Chen ve diğ., 1999). Grafikten de görüldüğü üzere katalizör miktarını ağırlıkça %3'ten %5'e arttırmanın oleik asit dönüşümünde dikkate değer bir artış ile sonuçlanmadığı görülmüştür. 2 saatlik bir reaksiyonun ardından, hem ağırlıkça %3

katalizör miktarı hem de ağırlıkça %5 katalizör miktarı varlığında %97 ile %98 arasında değişen SYA dönüşümleri elde edilmiştir. Bu nedenle, en uygun katalizör miktarı olarak ağırlıkça %3 katalizör miktarı seçilmiştir.



Şekil 3.26. ZS katalizörü varlığında oleik asit esterifikasyonunda zamana karşı katalizör miktarının etkisi (reaksiyon koşulları: 9/1 metanol/oleik asit molar oranı, 67°C)

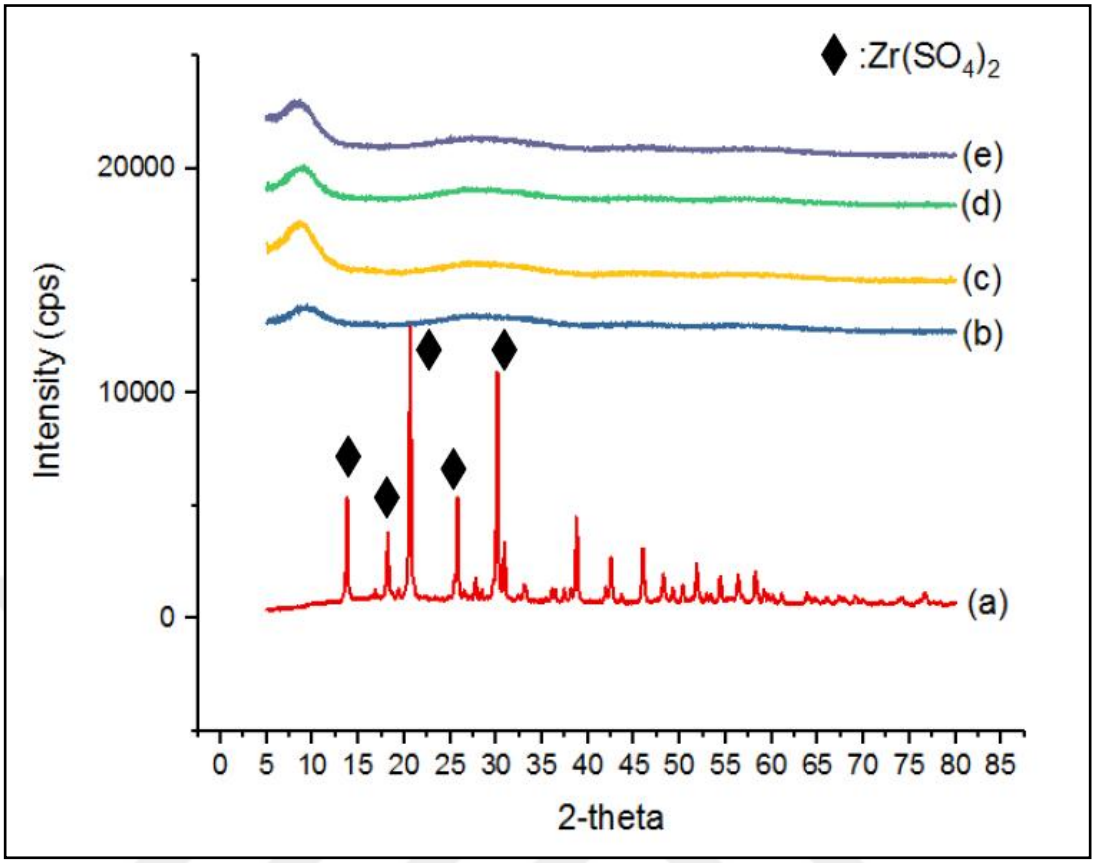
ZS katalizörü varlığında metanol ve oleik asit esterifikasyon reaksiyonunda reaksiyon sıcaklığı parametresi de incelenmiştir. Reaksiyon sıcaklığının etkisinin anlaşılabilmesi için diğer reaksiyon parametreleri sabit tutularak (9/1 metanol/oleik asit molar oranı, %3 katalizör miktarı) 3 farklı reaksiyon sıcaklığında (30°C, 60°C, geri akış sıcaklığı) zamana karşı çalışılmıştır. Metanolün geri akış sıcaklığı, metanolün kaynama noktası olan yaklaşık 67°C'de gözlenmiştir. Esterifikasyon reaksiyonu endotermik bir reaksiyon olduğundan, oleik asit dönüşümünü arttırmak için yüksek sıcaklıklarda çalışmak tercih edilmektedir (Gan ve diğ., 2012; Liu ve diğ., 2008). Bu çalışmada, oleik asit dönüşümünün artan reaksiyon sıcaklığı ile birlikte aşamalı bir şekilde artış göstererek atmosferik basınç altında ve metanolün geri akış sıcaklığında %98 oleik asit dönüşümüne ulaştığı Şekil 3.27'de görülmektedir. Bu nedenle en uygun reaksiyon sıcaklığı olarak 67°C olan geri akış sıcaklığı seçilmiştir.



Şekil 3.27. ZS katalizörü varlığında oleik asit esterifikasyonunda zamana karşı reaksiyon sıcaklığının etkisi (reaksiyon koşulları: 9/1 metanol/oleik asit molar oranı, %3 katalizör)

ZS katalizörü varlığında oleik asit ve metanolün esterifikasyon reaksiyonunda reaksiyon parametrelerinin etkisinin incelenmesinin ardından ZS katalizörünün bu reaksiyondaki yeniden kullanılabilirliği de incelenmiştir. Katalizörün yeniden kullanılabilirliği 9/1 metanol/oleik asit molar oranı, ağırlıkça %5 katalizör miktarı, 67°C reaksiyon sıcaklığı ve 2 saat reaksiyon süresi sabit tutularak 3 farklı yöntem kullanılarak araştırılmıştır. İlk olarak, ZS katalizörü her bir deneyde herhangi bir işleme maruz kalmadan direk olarak kullanılmıştır. Buna göre, birinci, ikinci, üçüncü ve dördüncü kullanımlarda oleik asit dönüşümü sırasıyla %98, %92, %65 ve %41 olarak elde edilmiştir. Üçüncü kullanımla birlikte katalitik aktivitede meydana gelen düşüşün her bir reaksiyon sonrası katalizöre uygulanan filtrasyon ve reaktöre geri yükleme işlemi sırasında oluşan madde kayıplarından veya adsorplanan moleküller tarafından katalizörün aktif bölgelerinin deaktivasyonundan kaynaklı olabileceği düşünülmüştür. İkinci yöntem olarak, katalizör her bir kullanımdan sonra üzerinde biriken bileşiklerin uzaklaştırılması amacıyla metanol ve siklohekzan ile yıkanmıştır. Bunun sonucu, birinci, ikinci ve üçüncü kullanımlarda elde edilen oleik asit dönüşümleri sırasıyla %98, %84 ve %63 şeklinde olmuştur. Üçüncü ve son yöntem ise, katalizörün her bir kullanımdan önce reaksiyon sırasında açığa çıkan sudan dolayı üzerine bağlanan hidrat sularını uzaklaştırmak için 450°C'de tekrardan kalsine

edilmesi şeklindedir. Bu yöntem ile gerçekleştirilen birinci ve ikinci kullanımda elde edilen oleik asit dönüşümü sırasıyla %98 ve %42 şeklinde olmuştur. Her üç yöntem ile de meydana gelen katalizörün tekrardan kullanımı sırasındaki aktivite kaybının sebebi, reaksiyon sırasında oluşup, yıkama veya kalsinasyon gibi yöntemlerle uzaklaştırılamayan bileşiklerin varlığı olarak düşünülmüştür. Aktivite kaybının bir başka sebebi olarak ise, katalizörde reaksiyonun ardından meydana gelen yapısal değişiklikler olabileceği düşünülmüştür (Boffito, 2012). Bu nedenle, sebebin tam olarak belirlenebilmesi için çözünme testi gerçekleştirilmiştir. Bunun için 2 ayrı deney gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerden biri sadece metanol, diğeri ise sadece oleik asit içerisinde ve ağırlıkça %3 katalizör varlığında, 67°C ve 2 saatte gerçekleştirilmiştir. Ardından ZS katalizörü, her iki karışımdan filtrasyon yöntemiyle ayrıştırılmış ve filtrasyon sonucu elde edilen metanol ve oleik asit ile katalizörsüz olarak yeni bir deney başlatılmıştır. Katalizörsüz olarak gerçekleşen 2 saatlik bu reaksiyonun sonucunda %82 SYA dönüşümü elde edilmiştir. Aynı anda hiç kullanılmamış metanol ve oleik asit ile katalizörsüz olarak yeni bir deney başlatılmış ve reaksiyonun sonucunda sadece %6 SYA dönüşümü elde edildiği görülmüştür. Yapılan tüm deneyler sonucunda, ZS katalizörünün reaksiyon sırasında çözündüğü sonucuna ulaşılmıştır. Deney sonuçları, reaksiyon parametrelerinden katalizör miktarının etkisinin incelenmesi sırasında elde edilen ve Şekil 3.26'da gösterilen sonuçlar ile kıyaslandığında, aynı reaksiyon koşulları altında ağırlıkça %1 katalizör miktarında elde edilen SYA dönüşümünün (%89), çözünme çalışmasında elde edilen SYA dönüşümüne (%82) yakın olduğu görülmüştür. Bu verilerden yola çıkarak, çözünen katalizör miktarının, katalizörün başlangıç miktarının 1/3'ü olarak hesaplanabileceği sonucuna ulaşılmıştır. İlave olarak, kullanılmamış katalizörün ve her bir reaksiyon ardından kullanılan katalizörün X-Ray kırınım (XRD) desenleri elde edilmiştir. Şekil 3.28'de görüldüğü üzere, ZS kristalin fazının karakteristik pikleri (13,6°, 18,1°, 20,5°, 25,7° ve 29,9° civarındaki 2θ pikleri, COD No. 9007452) birinci, ikinci, üçüncü ve dördüncü kullanımların ardından elde edilen katalizörlerin XRD modellerinde görülmektedir. Kristalin bir yapıya sahip ve reaksiyona girmemiş ZS katalizörünün, reaksiyona girmesinin ardından amorf bir yapıya dönüştüğü ve tüm kullanımlarda aynı şekilde kaldığı görülmüştür.



Şekil 3.28. Kullanılmamış ve kullanılmış ZS katalizörlerinin XRD grafikleri (a): kullanılmamış katalizör; (b): birinci kullanım; (c): ikinci kullanım; (d): üçüncü kullanım; (e): dördüncü kullanım

3.3.5. ZS katalizörü varlığında oleik asit ve metanol ile gerçekleştirilen esterifikasyon tepkime kinetiği ile ilgili çalışmalar

Bölüm 1.12'de ayrıntılı bir şekilde ve literatürde yapılan çalışmalardan örnekler sunularak bahsedilen esterifikasyon reaksiyonu kinetiğine göre çalışılan sistemin heterojen veya homojen olmasına göre uygulanacak kinetik modeller farklılık göstermektedir. ZS katalizörü varlığında oleik asidin metanol ile esterifikasyon reaksiyon mekanizması heterojen bir sistem olduğundan, hız ifadelerinin homojen sistemlere göre daha karmaşık olması beklenmektedir. Heterojen sistemlere uygulanabilecek kinetik modeller genel olarak sahte homojen (PH), Langmuir-Hinshelwood (LH) ve Eley-Rideal (ER) modelleridir. Bunlardan PH modeli, genellikle homojen reaksiyonlara uygulanan ve tüm bileşenlerin adsorpsiyon ve desorpsiyonunun ihmal edilebilir olduğu kabulünü yapan bir modeldir. LH modeli ise, katalizör yüzeyi üzerine adsorbe edilen tüm reaktanların, reaksiyonun hız belirleyici adımı olduğu kabulünü yapmaktadır. ER modelinde hız belirleyici adım

olarak ise katalizör yüzeyine adsorbe edilen bir reaktan ile bulk bölgesinde buna karşılık gelen reaktan arasında ki reaksiyon olarak kabul edilmektedir (Sharma ve diğ., 2012).

Çalışmamızın kinetik verilerine uyum sağlayacak olan modelin belirlenmesinden önce esterifikasyon reaksiyonunun kütle transfer sınırlandırmaları tarafından etkilenmediğini, partikül içi ve partiküller arası (dış) kütle transfer sınırlamalarının ihmal edilebilir düzeyde olduğunun kanıtlanması gerekmektedir. Kütle transfer sınırlandırmasının etkisinin gözlemlenebilmesi amacıyla öncelikle aynı reaksiyon koşulları (geri akış sıcaklığında, 9/1 metanol/oleik asit molar oranında, %3 katalizör miktarı varlığında ve 3 saatlik reaksiyon süresinde) altında ancak farklı 3 karıştırma hızında (250rpm, 500rpm, 750rpm) deneyler yapılmıştır. Deneylerin sonucunda 3 farklı karıştırma hızı için de birbirine çok yakın ve %98 civarında oleik asit dönüşümleri elde edilmiş ve dış kütle transfer etkilerinin ihmal edilebilir olduğu ispatlanmıştır. Benzer durumlara literatürde de rastlanmıştır (Tesser ve diğ., 2009; Tesser ve diğ., 2010; Ilgen ve Akın, 2012). Ayrıca, çalışmada kullanılan ZS katalizörünün tanecik boyutu küçük olduğundan (<120 mesh) partikül içi kütle transfer etkilerinin de ihmal edilmesi uygun bulunmuştur (Ilgen ve Akın, 2012; Jia ve diğ., 2016).

Ardından, reaksiyon mekanizması önerilmeden önce, birinci derece sahte homojen kinetik model uygulanmıştır ve reaksiyon hızı, Denklem (3.25)'te görüldüğü şekilde ifade edilmiştir.

$$-r_{OA}=k_f C_{OA} C_M - k_r C_{MeO} C_W \tag{3.25}$$

Burada, C_{OA}, C_M, C_{MeO} ve C_W terimleri sırasıyla, oleik asit, metanol, metil oleat ve suyun konsantrasyonlarını göstermektedir. k_f ve k_r terimleri ise, sırasıyla ileri ve geri reaksiyon hız sabitlerini vermektedir. Reaksiyonda çok yüksek miktarda metanol/oleik asit molar oranı kullanıldığından ve esterifikasyon reaksiyonu süresince metanol konsantrasyonunun değişmeden sabit kaldığı düşünülerek, reaksiyonun tersinmez olduğu kabulü yapılmıştır. Böylece, reaksiyon hız denklemi basitleştirilmiş ve Denklem (3.26) elde edilmiştir.

$$-r_{OA}=\frac{dC_{OA}}{d_t}=kC_{OA} \tag{3.26}$$

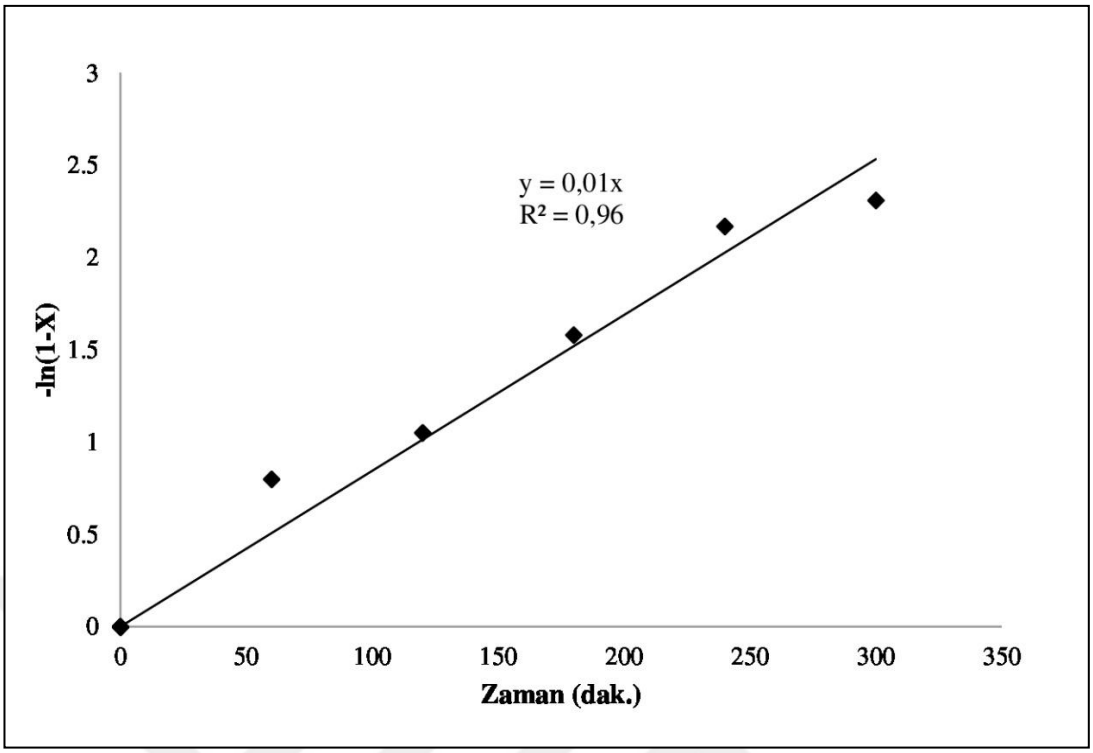
$$k=k_fC_M \tag{3.27}$$

$$C_{OA}=C_{OA_0}(1\text{-}X) \tag{3.28}$$

Burada C_{OA_0} ve X sırasıyla, oleik asidin başlangıç konsantrasyonunu ve oleik asit dönüşümünü vermektedir. Denklem (3.26), (3.27) ve (3.28) birleştirilerek tekrardan yazılırsa Denklem (3.29) olarak elde edilmektedir.

$$-\ln(1\text{-}X)=kt \tag{3.29}$$

Bu denkleme göre -ln(1-x)'e karşı zaman grafiği çizilip Şekil 3.29 elde edilmiştir. Ayrıca grafiğe göre reaksiyon hız sabiti $0{,}01s^{-1}$ olarak hesaplanmış ve elde edilen regresyon katsayısı (R^2) sabitine göre reaksiyonun sahte homojen birinci derece kinetik modele uygun olduğu görülmüştür. Ayrıca, literatürde de benzer şekilde sahte homojen birinci derece kinetik model önermesi yapan çalışmalar bulunmaktadır (Geng ve diğ., 2011; Geng ve diğ., 2012; Fadhil ve diğ., 2016).



Şekil 3.29. Zamana karşı -ln(1-X) grafiği. Reaksiyon koşulları: 3/1 metanol/oleik asit molar oranı, %5 katalizör miktarı, geri akış sıcaklığı (67°C)

Heterojen olarak katalizlenen esterifikasyon reaksiyonunun reaksiyon mekanizması için Eley-Rideal modeli önerilmiştir (Sharma ve diğ., 2012; Sharma ve diğ., 2014; Sanz ve diğ., 2002; Kirumakki ve diğ., 2006). Denklem 3.26'ya göre artan oleik asit konsantrasyonuyla birlikte reaksiyon hızı da arttığından, yüzey reaksiyonu hız belirleyici adım olarak düşünülmüştür. Önerilen reaksiyon adımları Denklem (3.30), (3.31), (3.32)'de verilmiştir.

Adsorpsiyon: $$M+S \underset{k_{-A}}{\overset{k_A}{\rightleftarrows}} M\cdot S \tag{3.30}$$

Yüzey reaksiyonu: $$OA+M\cdot S \underset{k_{-S}}{\overset{k_S}{\rightleftarrows}} MeO+W\cdot S \tag{3.31}$$

Desorpsiyon: $$W\cdot S \underset{k_{-D}}{\overset{k_D}{\rightleftarrows}} W+S \tag{3.32}$$

Adsorpsiyon hız denklemi: $$r_{AD}=k_A C_M C_V - k_{-A} C_{M.S} \tag{3.33}$$

Yüzey reaksiyonu hız denklemi: $r_S=k_sC_{OA}C_{M.S}-k_{-s}C_{MeO}C_{W.S}$ (3.34)

Desorpsiyon hız denklemi: $r_D=k_DC_{W.S}-k_{-D}C_WC_V$ (3.35)

Burada;

$$K_A=\frac{k_A}{k_{-A}}; \quad (3.36)$$

$$K_S=\frac{k_s}{k_{-s}}; \quad (3.37)$$

$$K_D=\frac{k_{-D}}{k_D} \quad (3.38)$$

şeklinde ifade edilmektedir.

S boş yüzeyleri, K_A, K_S, K_D sırasıyla adsorpsiyon, yüzey reaksiyonu ve desorpsiyon denge sabitlerini, k_A, k_s, k_D ileri reaksiyon hızlarını, k_{-A}, k_{-s}, k_{-D} ise geri reaksiyon hızlarını, C_V ise boş yüzeylerin konsantrasyonunu göstermektedir.

Burada, yüzey reaksiyonu hız belirleyici adım olarak kabul edilmiştir. (3.37) denklemi, (3.34) denkleminde yerine yazılırsa Denklem (3.39) elde edilir.

$$-r'_{OA}= r_S=k_s(C_{OA}C_{M.S}-\frac{C_{MeO}C_{W.S}}{K_s}) \quad (3.39)$$

Denge durumunda, tüm adımların hızları eşittir, Bu nedenle;

$-r'_{OA}= r_{AD}= r_S= r_D$ şeklinde ifade edilebilir.

Yüzey reaksiyonu hız belirleyici adım olarak kabul edildiğinde, k_A hız sabiti diğerlerine kıyasla büyük olacağından;

$$\frac{r_S}{k_A} = \frac{r_{AD}}{k_A}= (C_MC_V- \frac{C_{M.S}}{K_A}) =0 \quad (3.40)$$

$$C_{M.S}=K_AC_MC_V \quad (3.41)$$

şeklinde denklemler elde edilir.

Benzer şekilde desorpsiyon adımı için Denklem (3.42) ve (3.43) elde edilir.

$$\frac{r_S}{k_D} = \frac{r_D}{k_D} = (C_{W.S} - K_D C_W C_V) = 0 \quad (3.42)$$

$$C_{W.S} = K_D C_W C_V \quad (3.43)$$

Toplam yüzeyler için denklikler şu şekilde yazılır:

$$C_T = C_V + C_{M.S} + C_{W.S} \quad (3.44)$$

$$C_T = C_V + C_V C_M K_A + C_V C_W K_D \quad (3.45)$$

$$C_V = \frac{C_T}{1 + C_M K_A + C_W K_D} \quad (3.46)$$

Denklem 3.41, 3.43 ve 3.46, 3.39 denkleminde yerine yazıldığında ve gerekli düzenlemeler yapıldığında Denklem (3.47) elde edilir.

$$-r'_{OA} = \frac{k_{ER}(C_{OA}C_M - C_{MeO}C_W \frac{K_D}{K_A K_S})}{1 + K_A C_M + K_D C_W} \quad (3.47)$$

k_{ER} Eley-Rideal mekanizması hız sabitidir. Başlangıç durumunda, ortamda herhangi bir ürün olmadığından hız Denklemi (3.48)'deki şeklini almaktadır.

$$-r'_{OA0} = \frac{k_{ER} C_{OA_0} C_{M_0}}{(1 + K_A C_{M_0})} \quad (3.48)$$

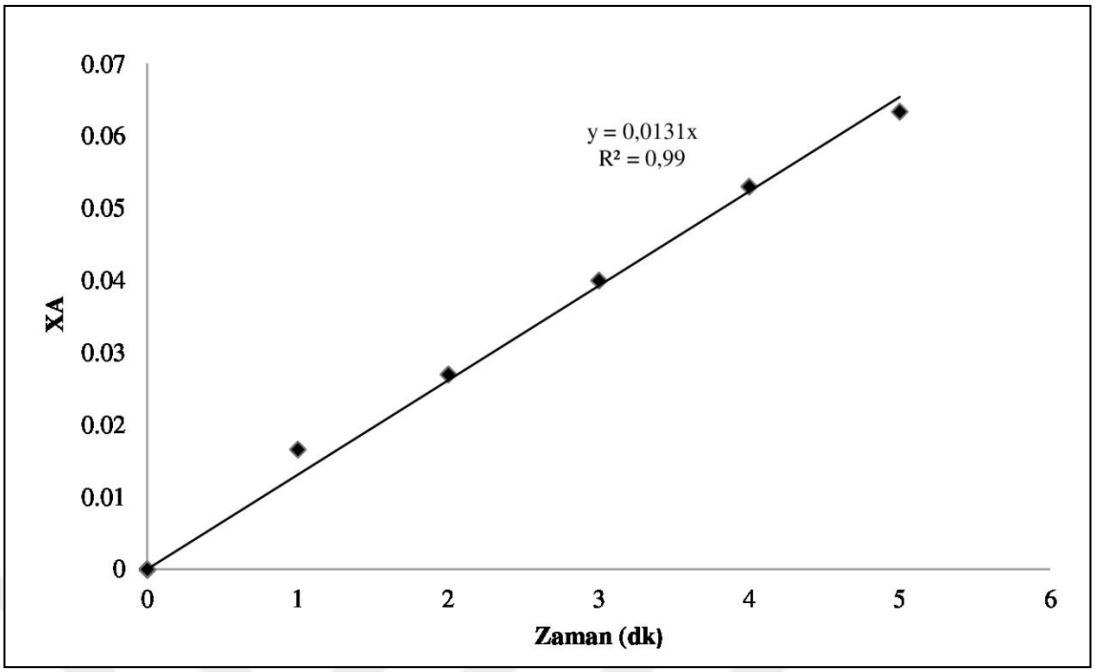
Burada, C_{OA0} ve C_{M0}, sırasıyla oleik asit ve metanolün başlangıç konsantrasyonlarını vermektedir. Denklem (3.48)'in tekrardan düzenlenmesi ile Denklem (3.49) elde edilmektedir.

$$\frac{C_{OA0} C_{M0}}{-r_{OA0}} = \frac{1}{k_{ER}} + \left(\frac{K_A}{k_{ER}}\right) C_{M0} \quad (3.49)$$

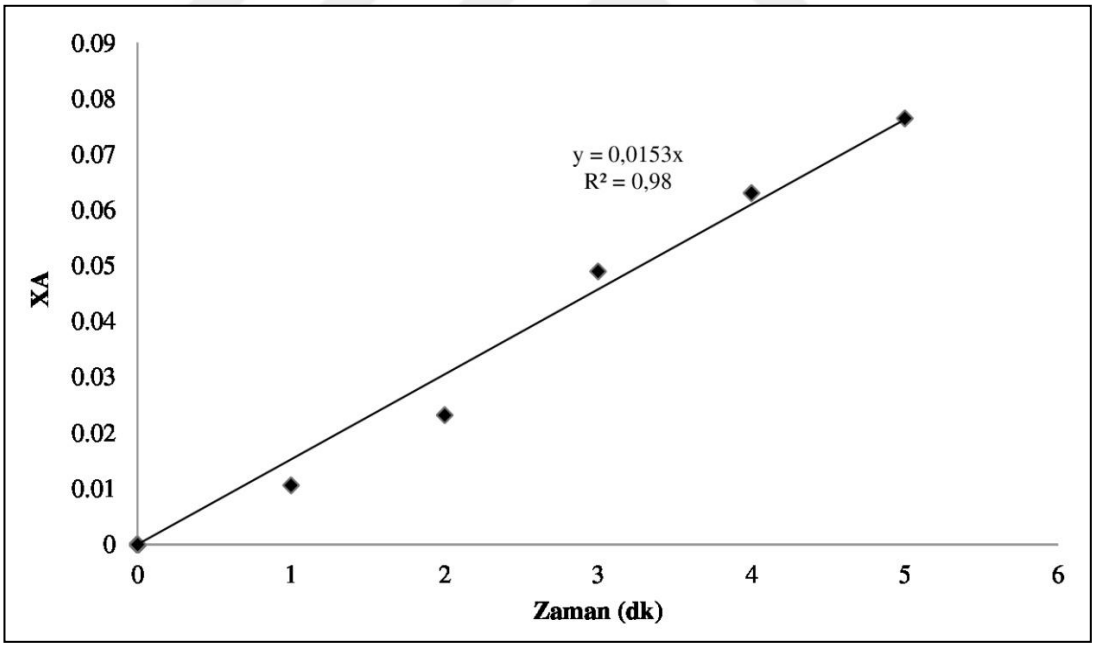
Başlangıç reaksiyon hızları ise aşağıda verilen Denklem (3.50) ile hesaplanmaktadır.

$$-r_{OA_0} = \frac{N_{OA0}}{W} \frac{dX}{dt} \quad (3.50)$$

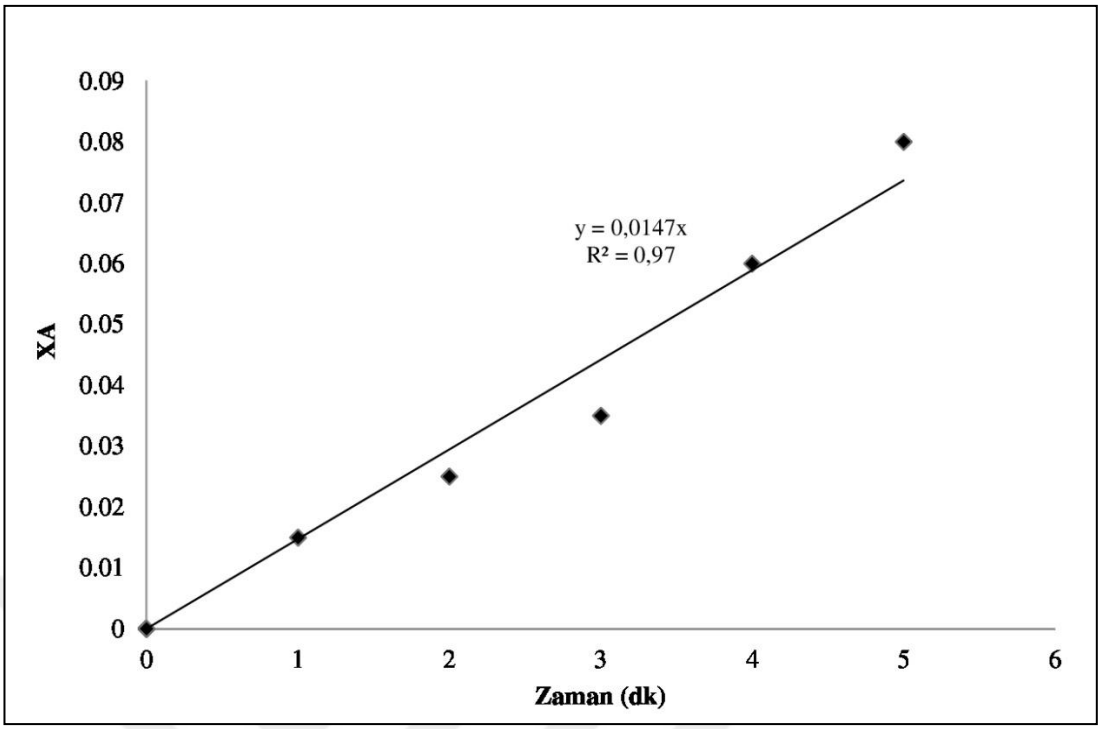
Burada, N_{OA0}, oleik asitin başlangıç molünü, W ise katalizör miktarını vermektedir. Zamanın bir fonksiyonu olarak 3/1, 6/1 ve 9/1 metanol/oleik asit molar oranları için oleik asit dönüşüm değerleri, sırasıyla, Şekil (3.30), (3.31) ve (3.32)'de sunulmuştur.



Şekil 3.30. Reaksiyon zamanına karşılık oleik asit dönüşümü (Reaksiyon koşulları: 3/1 metanol/oleik asit molar oranı, %1 katalizör miktarı, geri akış sıcaklığı)



Şekil 3.31. Reaksiyon zamanına karşılık oleik asit dönüşümü (Reaksiyon koşulları: 6/1 metanol/oleik asit molar oranı, %1 katalizör miktarı, geri akış sıcaklığı)



Şekil 3.32. Reaksiyon zamanına karşılık oleik asit dönüşümü (Reaksiyon koşulları: 9/1 metanol/oleik asit molar oranı, %1 katalizör miktarı, geri akış sıcaklığı)

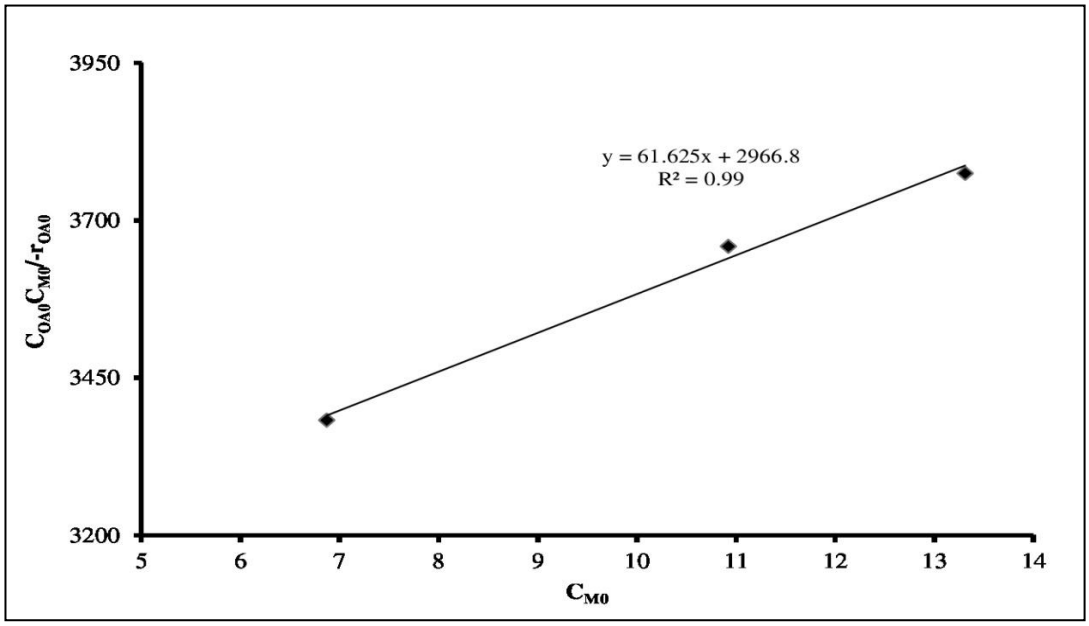
Grafikleri oluştururken reaksiyon zamanına karşı doğrusal olacağı düşünüldüğünden, %10'un altında ki oleik asit dönüşüm değerleri kullanılmıştır. Reaksiyonların başlangıç hızları ($-r_{OAo}$), Şekil (3.30), (3.31) ve (3.32)'de sunulan grafiklerin eğimlerinden (dX/d_t) hesaplanmıştır. Çalışılan parametreler ve hesaplanan başlangıç hızları Tablo 3.4'te verilmiştir.

Tablo 3.4. Çalışılan reaksiyon parametreleri ve hesaplanan başlangıç hızları

M/OA molar oranı (mol/mol)	N_{Mo} (mol)	C_{OAo} (M)	C_{Mo} (M)	$(-r_{OAo})$ $(mol.gr^{-1}.cat^{-1}.min^{-1})$
3/1	0,213	2,29	6,87	$4,65x10^{-3}$
6/1	0,426	1,82	10,92	$5,43x10^{-3}$
9/1	0,639	1,48	13,31	$5,22x10^{-3}$

W(katalizör miktarı)=0,2 gr (ağırlıkça %1) , N_{OAo} (oleik asitin başlangıç molü) =0,071 mol, T (reaksiyon sıcaklığı)= geri akış sıcaklığı (67°C)

Denklem (3.49) kullanılarak, $C_{OA0}C_{M0}/-r_{OA0}$ değerlerine karşılık C_{M0} değerlerinin Şekil 3.33'de gösterilen grafiği oluşturulmuş ve reaksiyon için önerilen Eley-Rideal mekanizmasının, 0,99 olarak elde edilen R^2 değeri ile doğruluğu onaylanmıştır.



Şekil 3.33. $C_{OA0}C_{M0}/-r_{OA0}$'a karşılık C_{M0} grafiği (Reaksiyon koşulları: %1 katalizör miktarı, geri akış sıcaklığı)

Reaksiyon hız sabiti (k_{ER}) ve adsorpsiyon sabiti (K_A), sırasıyla 3,37x10^{-4} (l^2 mol^{-1} $gr.^{-1}$cat. dk^{-1}) ve 0,021(l/mol) olarak hesaplanmıştır. Sonuç olarak, elde edilen başlangıç hız denkleminin son hali, Denklem (3.51)'de görülmektedir.

$$-r_{OA_0} = \frac{3{,}37x10^{-4} C_{OA_0} C_{M0}}{(1+0{,}021 C_{M0})} \tag{3.51}$$

ZS katalizörü varlığında gerçekleştirilen oleik asit ve metanolün esterifikasyon reaksiyonunu kısaca özetlemek gerekirse, öncelikle en uygun reaksiyon koşulları olarak 9/1 metanol/yağ molar oranı, ağırlıkça %3 katalizör miktarı, 67°C reaksiyon sıcaklığı (geri akış sıcaklığı) ve 2 saat reaksiyon süresi belirlenmiştir. Ardından, tekrar kullanımı birçok yöntemle araştırılan ZS katalizörünün 3. ve 4. kullanımları ile birlikte aktivitesinde şiddetli bir düşüş yaşadığı görülmüştür. Her bir kullanımdan sonra elde edilen XRD modellerinde ZS katalizörüne ait karakteristik piklerin kaybolduğu ve ZS katalizörünün amorf bir yapıya dönüştüğü gözlenmiştir. Bu durumun sebebinin anlaşılabilmesi için katalizöre çözünme testi uygulanmış ve alınan sonuçlara göre katalizörün çözünmüş olduğu belirlenmiştir. Ayrıca reaksiyona sahte homojen kinetik model uygulanıp, reaksiyon mekanizması olarak Eley-Rideal modeli önerilmiştir. Buna göre reaksiyon hız sabiti (k_{ER}) ve adsorpsiyon sabiti (K_A) sırasıyla 3,37 x 10^{-4} ($l^2mol^{-1}\cdot gr^{-1}cat.dk^{-1}$) ve 0,021 (l/mol) bulunmuştur.

3.3.6. ZS katalizörü varlığında oleik asit ve metanol ile gerçekleştirilen esterifikasyon tepkimesi sonucu elde edilen biyodizelin yakıt özelliklerinin incelenmesi

Tüm dünyada biyodizel yakıtının kalitesini standardize etmek için bazı şartnameler (ABD'de ASTM D6751, Avrupa'da EN 14214) uygulamaya konulmuştur. Önceki bölümlerde Tablo 1.2'de sunulan Biyodizel Standartları sayesinde hem kullanıcı güvenliği hem de şartnamenin limitlerine uyulması koşulu ile çeşitli kaynaklardan biyodizel üretim fırsatı bulunmaktadır. Dizel motor üreticileri ise bu standartlara uyulması şartıyla biyodizelin kullanımını onaylamaktadırlar. Bu standart değerlerin karşılanması şartıyla biyodizel hem yüksek kaliteli yağlardan hem de ucuz ve düşük kaliteli yağlardan elde edilebilmektedir (Canakci ve Sanli, 2008).

Çalışmamız süresince farklı katalizörler (A46, Purolite CT275DR, ZS) ve farklı hammaddeler (modellenmiş atık ayçiçek yağı veya saf oleik asit) kullanılarak farklı özelliklere sahip birçok biyodizel ürünü elde edilmiştir. Bunların içerisinden, Avrupa standartlarına göre %96,5'tan büyük olması gereken kütlece % ester içeriğine uyum sağlayan tek ürünün ZS katalizörü varlığında oleik asit ve metanol ile gerçekleştirilen esterifikasyon tepkimesi sonucu elde edilen ürün (≥98) olduğu görülmektedir. Bu nedenle bu ürünün başlıca yakıt özellikleri (parlama noktası, ısıl değer, yoğunluk, viskozite) araştırılmıştır. Bölüm 2.3.5 Biyodizelin yakıt analizi kısmında ayrıntılı bir şekilde anlatıldığı üzere yaklaşık 1lt civarında, 9/1 metanol/oleik asit molar oranı, ağırlıkça %5 ZS katalizörü, 2 saat reaksiyon süresi ve 67°C reaksiyon sıcaklığında (geri akış sıcaklığı) yapılan üretim sonucunda elde edilen biyodizelin kinematik viskozitesi Tanaka AVK-202 markalı, yoğunluğu Density/Specific Gravity meter DA-505 markalı, parlama noktası Protest markalı ve ısıl değeri ise IKAC 200 markalı kalorimetre cihazı ile analiz edilmiştir. Analizler sonucu elde edilen değerler, ticari dizel yakıt ile karşılaştırılarak biyodizelin uluslar arası standartlara uygunluğunu kıyaslamak amacıyla Avrupa standardı EN 14214 ve ABD standardı ASTM D6751 ile birlikte Tablo 3.5'te sunulmuştur.

Tablo 3.5. Üretilen biyodizelin yakıt özelliklerinin Avrupa standardı EN 14214, ABD Standardı ASTM D6751 ve ticari dizel yakıta göre karşılaştırılması (URL-6; Canakci ve Sanli, 2008; Demirbas, 2009)

Özellik	**Birim**	**Avrupa Standardı EN 14214**	**ABD Standardı ASTM D6751**	**Ticari Dizel Yakıt**	**Bu Çalışmada Üretilen Biyodizel**
Yoğunluk (15°C)	g/cm^3	0,86-0,90	-	0,82-0,845	0,8793
Viskozite (40°C)	mm^2/s	3,5-5,0	1,9-6,0	2,0-4,5	4,42
Parlama noktası	°C	en az 120	en az 130	en az 55	171
Isıl değer	Mj/kg	-	-	45,62-46,48	39,9

Biyodizelin yoğunluğu genellikle 0,86-0,90g/cm^3 aralığında değişkenlik göstermektedir. Biyodizel üretiminde kullanılan metanol ve yağın yoğunlukları, üretilen biyodizelin yoğunluğuna çok yakın olduğu için birçok çalışmada biyodizelin yoğunluk değerinin büyük farklılıklar göstermediği görülmüştür (Graboski ve diğ., 1998; Encinar ve diğ., 2005; Alptekin ve Canakci, 2005). Çalışmamızda da saf oleik asitten üretilen biyodizelin yoğunluğu bu değerlerin arasında, Avrupa standardı EN14214'e uygun sonuç vermiştir. Tablo 3.5'te görüldüğü üzere ticari dizel yakıtın yoğunluğu, biyodizele göre düşüktür. Biyodizel yoğunluk olarak dizele göre daha yüksek olmasına rağmen, enerji içeriği dizel yakıt ile karşılaştırıldığında hem kütle hem de hacim bazında daha düşüktür. Yakıt yoğunluğu, silindire enjekte edilen yakıtın parçalanmasında önemli bir etkiye sahiptir. Çünkü yakıt yoğunluğu arttıkça, kütlece daha fazla yakıt enjekte etmek gereklidir. Bu durum, yakıt tüketimini arttıran önemli bir faktördür (Alptekin ve Canakci, 2005). Yoğunluk, sıkıştırılabilirlik ve viskozite, motor yakıt enjeksiyon sistemi üzerinde çok önemli etkiye sahip parametrelerdendir. Enjekte edilen yakıt miktarı, enjeksiyon zamanlaması ve enjeksiyon püskürtme şekli bu parametrelerden doğrudan etkilenmektedir (Lee ve diğ., 2002). Artan yoğunlukla birlikte yakıt damlacıklarının çapı artmakta ve büyük damlacıkların ataleti büyük olduğundan, yanma odasında ki penetrasyonları da daha yüksek olmaktadır. Daha düşük yoğunluk ve viskoziteye sahip bir yakıt enjekte edildiğinde, gelişmiş atomizasyon ve daha iyi bir karışım oluşumu elde edilebilmektedir. Viskozite gibi yakıtın iç enerjisi de yoğunluğuna bağlı bir özelliktir. Aynı zamanda, düşük yakıt yoğunluğu, egzos emisyonlarını da azaltmaktadır (Canakci ve Sanli, 2008). Sonuç olarak, yakıtın zincir uzunluğu ve doygunluk seviyesi yoğunluğunu arttırmaktadır. Bu nedenle, hayvansal yağlar gibi hammaddelerden üretilen biyodizel, bitkisel yağlardan üretilen biyodizele göre daha fazla doymuş yağ asidine sahip olduğundan daha yüksek yoğunluğa sahip olabilmektedir (Ali ve diğ., 1995; Canakci ve Gerpen 2001; Graboski ve McCormick, 1998). Ancak, yoğunluktaki bu artış, Avrupa standartları değerleri dâhilinde olduğu müddetçe problem oluşturmayacaktır. Ayrıca, çalışmamızda biyodizel üretimi için kullanılan oleik asit, tekli doymamış bir yağ asidi olduğundan düşük yoğunlukta ki biyodizel üretimi için daha uygun olduğu düşünülmüş ve Avrupa standardı EN14214 standartlarının alt limit değerine yakın yoğunlukta bir ürün elde edilmiştir.

Viskozite bir sıvı yakıtın akış ve atomizasyon özelliklerini etkileyen en önemli parametrelerdendir (Lin ve Li, 2009). Tablo 3.5'te görüldüğü üzere saf oleik asit esterifikasyonundan elde edilen biyodizelin kinematik viskozitesi, ticari dizel yakıtın kinematik viskozitesinden daha yüksek, ancak Avrupa ve ABD standartlarına uygun aralıkta bulunmuştur. Bu nedenle, oleik asitten elde edilen biyodizelin, ticari dizel yakıta göre daha düşük enjeksiyon ve atomizasyon performansına sahip olacağı ancak motorun hareketli parçaları için ticari dizele göre daha üstün bir yağlama ve koruma performansı sunacağı anlaşılmaktadır (Lin ve Li, 2009). Viskozitenin yüksek olması ayrıca, enjektörden gelen yakıt damlacıklarının ortalama çapını ve bunların penetrasyonunu arttırmaktadır. Yakıtın hava ile yetersiz bir etkileşime girmesi, motorda tamamlanamayan bir yanmaya sebep olmaktadır (Canakci ve Sanli, 2008). Yağ asidi alkil esterlerinin yapısının biyodizel yakıt özellikleri üzerine etkisi ile ilgili yapılan bir çalışmada, Knothe (2005), kinematik viskozite değerlerinin yağ asidi metil esterinin çeşidine göre farklılaştığını rapor etmiştir. Buna göre, daha uzun karbon zincirlerine sahip daha büyük oranlarda doymuş yağ asitleri, kinematik viskozitenin artmasına neden olmaktadır (Knothe, 2005). Çalışmamızda kullanılan oleik asit tekli doymamış bir yağ asidi olduğundan ticari dizel yakıtın viskozitesine yakın bir değerdedir. Ancak, viskozitedeki bu artış, biyodizel hangi tür yağ asidinden üretilmiş olursa olsun, Avrupa standartları değerleri dâhilinde olduğu sürece problem oluşturmayacaktır.

Parlama noktası, ateşle temas ettiği anda yakıtın yanmaya başlayacağı sıcaklıktır. Bu sıcaklık değeri, yakıtın depolama ve nakliyesi açısından önemli bir özelliktir (Canakci ve Sanli, 2008). Aynı zamanda bu sıcaklık, bir motorun çalışmaya başlaması ve ısınması için önemli bir özellik olan uçuculuk kavramıyla da ilişkilidir. Bir yakıtta yüksek viskozite ve düşük uçuculuk özellikleri bir arada bulunduğunda, soğuk motorun çalışması, yanması ve ateşlemesinde gecikmeye sebebiyet verebilmektedir (Szybist ve diğ., 2007). Yüksek parlama noktasına sahip bir yakıt ise yanma odasında karbon birikmesine neden olabilmektedir. Tablo 3.5'te gösterildiği üzere, oleik asit esterifikasyonu ile elde edilen biyodizelin parlama noktası ticari dizel yakıtın parlama noktasının çok üzerindedir. Aynı zamanda elde edilen biyodizelin, Avrupa ve ABD standartlarının koşullarını da sağladığından taşıma, dağıtım ve depolama açısından güvenilir olduğu sonucuna varılmıştır. Biyodizel

üretiminde kullanılan hammaddelerin parlama noktaları, esterifikasyon veya transesterifikasyon yoluyla azaltılmasına rağmen, kullanılan hammaddenin türünden bağımsız olarak elde edilen yakıtın parlama noktası dizel yakıttan daha yüksek olmaktadır. Literatürde bu duruma örnek olabilecek birçok çalışma bulunmaktadır (Canakci ve Sanli, 2008; Bilgin ve Gulum, 2018; Alptekin ve Canakci, 2008; Lin ve Li, 2009).

Isıl değer, yakıtın sabit bir basınç veya hacimde tam yanma reaksiyonundan sonra ortaya çıkan entalpidir. Yakıtın ısıl değeri ne kadar yüksekse, aynı motor gücü çıkışını elde etmek için gereken yakıt tüketimi de o kadar düşük olmaktadır (Lin ve Li, 2009). Tablo 3.5'te görüldüğü üzere, oleik asit esterifikasyon reaksiyonu sonucu elde edilen biyodizel ürünün ısıl değeri, ticari dizel yakıtından bir miktar daha düşüktür. Bu farkın sebebinin iki yakıt türü arasındaki metil ester molekülleri içindeki oksijen içeriğinin farkından kaynaklandığı düşünülmektedir (Bilgin ve Gulum, 2018; Benjumea ve diğ., 2008). Bu sonuç, elde edilen biyodizelin aynı motor gücü çıkışını elde etmek için ticari dizelinkine oranla daha büyük bir besleme hızı gerektirdiğini göstermektedir. Benzer sonuçlara literatürde başka çalışmalarda da rastlanmaktadır (Bilgin ve Gulum, 2018; Lin ve Li, 2009; Benjumea ve diğ., 2008; Graboski ve McCormick, 1998).

Sonuç olarak, yoğunluk, viskozite, parlama noktası ve ısıl değer gibi başlıca yakıt özellikleri tayin edilen biyodizelin Avrupa Standardı EN 14214 ve ABD Standardı ASTM D6751'e göre karşılaştırması yapılmış ve tüm standart aralıklarına uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada oleik asit ilavesi ile hazırlanan modellenmiş atık ayçiçeği yağı ile metanolden ve çok yüksek oranda SYA içeren atık yağlara örnek teşkil etmesi amacıyla saf oleik asit ile metanolden biyodizel üretimi için farklı heterojen asidik katalizörlerin aktivitesinin araştırılması ve her bir katalizör varlığında gerçekleşen reaksiyonlar için en uygun reaksiyon parametrelerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

Konu ile ilgili literatür bilgisi elde edilip, yorumlanmış ve bu bilgiler doğrultusunda ilk olarak ağırlıkça %6 oleik asit ilavesi ile hazırlanan modellenmiş atık ayçiçeği yağı ve metanolün eş zamanlı gerçekleşecek esterifikasyon ve transesterifikasyon reaksiyonları için asidik bir iyon değiştirici olan A46 katalizörü denenmiştir. Bu katalizör varlığında ve belirlenmiş en uygun reaksiyon koşullarında %75 civarında YAME içeriği elde edilmiştir. Literatürdeki çalışmalarda genellikle SYA esterifikasyonunda yüksek aktivite gösteren A46 katalizörünün transesterifikasyon reaksiyonu için tatmin edici sonuçlar vermediği görülmüştür. Ancak katalizörün birçok tekrar kullanımdan sonra dahi var olan performansını koruduğu hem literatür hem de bu çalışma kapsamında doğrulanmıştır.

Bu çalışmayı takiben, A46 katalizörüne benzer özellklere sahip ancak ona göre daha yüksek asitlik değerine sahip veya daha yüksek çalışma sıcaklıklarına çıkabilen bir başka iyon değiştirici reçine olan Purolite CT275DR kullanılmıştır. Ağırlıkça %6 oleik asit ilavesi ile modellenen atık ayçiçeği yağının metanol ile eşzamanlı esterifikasyon ve transesterifikasyon reaksiyonunda belirlenen en uygun reaksiyon koşullarında yaklaşık %62 YAME içeriği elde edilmiştir. Ancak A46 katalizörüne benzer şekilde birçok kez tekrar kullanılabilir olmasına rağmen transesterifikasyon reaksiyonu için yeterli performans göstermediği sonucuna varılmıştır.

Hem A46 hem de Purolite CT275DR iyon değiştirici reçinelerin literatürde yapılmış SYA esterifikasyonu çalışmalarında iyi sonuçlar vermesi dikkate alınarak atık yağlardan 2 aşamalı olarak gerçekleştirilen biyodizel üretim proseslerinin atık

yağların asitliğini gidermek amacıyla gerçekleştirilen ilk aşamasında kullanımının daha uygun olacağı önerilmiştir.

Çalışılan katalizörler arasında en iyi sonucu veren ZS katalizörü hem ağırlıkça %6 oleik asit ilavesi ile hazırlanan modellenmiş atık ayçiçeği yağının metanol ile eş zamanlı esterifikasyon ve transesterifikasyon reaksiyonunda hem de saf oleik asidin metanol ile esterifikasyon reaksiyonunda kullanılmıştır.

%6 oleik asit ilavesi ile modellenmiş atık ayçiçeği yağının eşzamanlı esterifikasyon ve transesterifikasyon reaksiyonunda kullanılan ZS katalizörü ile yaklaşık %90 civarında elde edilen YAME içeriği, 9/1 metanol/yağ molar oranı, ağırlıkça %3 katalizör miktarı, 4 saat reaksiyon süresi ve 115°C reaksiyon sıcaklığı olarak belirlenen en uygun reaksiyon koşullarında elde edilmiştir. Elde edilen bu sonuç ile Avrupa standardı EN14214'e göre belirlenen en az %96,5 olması gereken ester içeriğine oldukça yaklaşılmıştır. ZS katalizörünün bu reaksiyondaki tekrar kullanımı da incelenmiş, katalizörün 3. ve 4. kullanımında aktivitesinde şiddetli bir düşüş görülmüştür. Bu düşüşün sebebinin, kısmen suda çözünme özelliği olan ZS katalizörünün bir kısmının esterifikasyon reaksiyonu sonucu açığa çıkan suda çözündüğü, bir kısmının ise her bir işlem sonrası gerçekleştirilen filtrasyon ve reaktöre geri yükleme işlemleri sırasında meydana gelen madde kayıplarından olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca reaksiyon kinetiği de incelenen eş zamanlı esterifikasyon ve transesterifikasyon reaksiyonunda, öncelikle yapılan deneyler sonucu partikül içi ve partiküller arası kütle transfer etkileri ihmal edilmiş ve ardından reaksiyon mekanizmasının önerilebilmesi için ZS katı asit katalizörü varlığında eş zamanlı olarak gerçekleşen esterifikasyon ve transesterifikasyon reaksiyonları ayrı ayrı incelenmiştir. Esterifikasyon reaksiyon hızının çok yüksek bulunmasından dolayı sadece transesterifikasyon reaksiyon hızının araştırılması uygun görülmüştür. Buna göre önerilen modelin doğruluğu modele göre hesaplanan değerler ile deneysel değerler arasındaki karşılaştırma ile belirlenmiş ve sonuç olarak reaksiyonun trigliserite göre 1. ve metanole göre -1,3. mertebeden olduğu bulunmuştur.

Çalışmamız boyunca en yüksek dönüşüm, saf oleik asitin esterifikasyonunda kullanılan ZS katalizörü ile elde edilmiştir. Avrupa standardı EN14214'ün ester

içeriği kriterini karşılayarak yaklaşık %98 olarak elde edilen SYA dönüşümü, belirlenen en uygun reaksiyon koşulları altında (9/1 metanol/yağ molar oranında, ağırlıkça %3 katalizör miktarında ve 67°C reaksiyon sıcaklığında) elde edilmiştir. 3 farklı yöntemle tekrar kullanımı incelenen ZS katalizörünün elde edilen XRD sonuçlarına göre karakteristik piklerini kaybettiği ve amorf bir yapıya dönüştüğü gözlenmiştir. Takiben gerçekleştirilen çözünme testi sonucunda katalizörün çözündüğü sonucuna varılmıştır. Ayrıca reaksiyon kinetiği de incelenmiş, reaksiyon mekanizması olarak Eley-Rideal mekanizması önerilmiştir. Buna göre reaksiyon hız sabiti (k_{ER}) ve adsorpsiyon sabiti (K_A) sırasıyla 3,37 x 10^{-4} ($l^2mol^{-1}\cdot gr^{-1}cat.dk^{-1}$) ve 0,021 (l/mol) bulunmuştur. En yüksek dönüşümün elde edildiği bu reaksiyon için diğerlerinden farklı olarak elde edilen biyodizel ürününün parlama noktası, ısıl değer, yoğunluk, viskozite gibi başlıca yakıt özellikleri de incelenmiştir. Buna göre elde edilen parlama noktası, ısıl değer, yoğunluk (15°C'de) ve viskozite (40°C'de) değerleri sırasıyla 171°C, 39,9 Mj/kg, 0,8793 g/cm^3, 4,42 mm^2/s şeklindedir. Viskozite, yoğunluk ve parlama noktası verileri değerlendirildiğinde tümünün Avrupa standardı EN14214 ve ABD standardı ASTM D6751'e uyumlu olduğu görülmüştür.

ZS katalizörünün her iki reaksiyon ortamında da elde edilen sonuçları doğrultusunda, aktivitesinin her ne kadar iyi olsa da tekrar kullanımında sorunlar yaşandığı görülmekte ve bu sorunların giderilebilmesi için esterifikasyon reaksiyonu sonucu oluşan suyun tasarlanacak bir sistem yardımıyla ortamdan uzaklaştırılması önerilmektedir. Bu önerinin uygulanmasıyla hem reaksiyon dengesinin ürünler yönüne kayarak eş zamanlı transesterifikasyon ve esterifikasyon reaksiyonunda YAME içeriğinin artmasını sağlayacağı, hem de ZS katalizörünün suda çözünmesinin önüne geçileceği düşünülmektedir.

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., Hanapi N.H.M., Azid A., Umar R., Juahir H., Khatoon H., Endut A., A Review of Biomass-derived Heterogeneous Catalyst for a Sustainable Biodiesel Production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* , 2017, **70**, 1040–1051.

Acaroğlu M., Aydoğan H., Biofuels Energy Sources and Future of Biofuels Energy in Turkey, *Biomass and Bioenergy*, 2012, **36**, 69-76.

Agarwal A.K., Gupta J.G., Dhar A., , *Progress in Energy and Combustion Science*, 2017, **61**, 113-149.

Agarwal M., Chauhan G., Chaurasia S.P., Singh K., Study of Catalytic Behavior of KOH as Homogeneous and Heterogeneous Catalyst for Biodiesel Production, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2012, **43**, 89–94.

Alajmi F.S.M.D.A., Hairuddin A.A., Adam N.M., Abdullah L.C., Recent Trends in Biodiesel Production from Commonly Used Animal Fats, *Int J Energy Res.*, 2018, **42**, 885–902.

Alba-Rubio A.C., Vila F., Alonso D.M., Ojeda M., Mariscal R., Granados M.L., Deactivation of Organosulfonic Acid Functionalized Silica Catalysts During Biodiesel Synthesis, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, **95**, 279–287.

Alenezi R., Santos R.C.D., Raymahasay S., Leeke G.A., Improved Biodiesel Manufacture at Low Temperature and Short Reaction Time, *Renewable Energy*, 2013, **53**, 242-248.

Alhassan F.H., Yunus R., Rashid U., Sirat K., Islam A., Lee H.V., Taufiq-Yap Y.H., Production of Biodiesel from Mixed Waste Vegetable Oils Using Ferric Hydrogen Sulphate as an Effective Reusable Heterogeneous Solid Acid Catalyst, *Applied Catalysis A: General*, 2013, **456**, 182–187.

Ali Y., Hanna M.A., Cuppett S.L., Fuel Properties of Tallow and Soybean Oil Esters, *JAOCS*, 1995, **72**, 1557–1564.

Alptekin E., Canakci M., Determination of the Density and the Viscosities of Biodiesel– Diesel Fuel Blends, *Renewable Energy*, 2008, **33**, 2623–2630.

Alonso D.M., Vila F., Mariscal R., Ojeda M., Granados M.L., Gonzalez J.S., Relevance of the Physicochemical Properties of Cao Catalysts for the Methanolysis of Triglycerides to Obtain Biodiesel, *Catalysis Today*, 2010, **158**, 114–120.

Al-Sakkari E.G., El-Sheltawy S.T., Attia N.K., Mostafa S.R., Kinetic Study of Soybean Oil Methanolysis Using Cement Kiln Dust as a Heterogeneous Catalyst for Biodiesel Production, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, **206**, 146–157.

Al-Widyan M., Al-Shyoukh A.O., Experimental Evaluation of The Transesterification of Waste Palm Oil into Biodiesel, *Bioresource Technology*, 2002, **85**, 253–256.

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.

Avhad M.R., Marchetti J.M., Innovation in Solid Heterogeneous Catalysis for the Generation of Economically Viable and Ecofriendly Biodiesel: A Review, *Catalysis Reviews*, 2016, **58** (2), 157–208.

Balat M. Balat H., A Critical Review of Bio-diesel as a Vehicular Fuel, *Energy Conversion and Management*, 2008, **49**, 2727–2741.

Balat M., Balat H., Progress in Biodiesel Processing, *Applied Energy*, 2010, **87**, 1815–1835.

Balat M., Biodiesel Fuel Production from Vegetable Oils via Supercritical Ethanol Transesterification, *Energy Sources Part A*, 2008, **30**, 429–440.

Baroi C., Dalai A.K., Simultaneous Esterification, Transesterification and Chlorophyll Removal from Greenseed Canola Oil Using Solid Acid Catalysts, *Catalysis Today*, 2013, **207**, 74– 85.

Baskar G., Aiswarya R., Trends in Catalytic Production of Biodiesel from Various Feedstocks, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, **57**, 496–504.

Benjumea P., Agudelo J., Agudelo A., Basic Properties of Palm Oil Biodiesel–Diesel Blends, *Fuel*, 2008, **87**, 2069–2075.

Bhuiya M.M.K., Rasul M.G., Khan M.M.K., Ashwath N., Azad A.K., Prospects of 2nd Generation Biodiesel as a Sustainable Fuel — Part:1 Selection of Feedstocks, Oil Extraction Techniques and Conversion Technologies, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, **55**, 1109–1128.

Bianchi C. L., Boffito D. C., Pirola C., Ragaini V., Low Temperature Deacidification Process of Animal Fat as a Pre-step to Biodiesel Production, *Catal. Lett.*, 2010, **134**, 179-183.

Bilgin A., Gulum M., Effects of Various Transesterification Parameters on the Some Fuel Properties of Hazelnut Oil Methly Ester, *Energy Procedia*, 2018, **147**, 54–62.

Bilgin A., Gülüm M., Koyuncuoğlu İ., Nac E., Cakmak A., Determination of Transesterification Reaction Parameters Giving The Lowest Viscosity Waste Cooking Oil Biodiesel, *Procedia - Social and Behavioral Sciences*, 2015, **195**, 2492 – 2500.

Birla A., Singh B., Upadhyay S.N., Sharma Y.C., Kinetics Studies of Synthesis of Biodiesel from Waste Frying Oil Using a Heterogeneous Catalyst Derived from Snail Shell, *Bioresource Technology*, 2012, **106**, 95–100.

Boey P.L., Maniam G.P., Hamid S.A., Performance of Calcium Oxide as a Heterogeneous Catalyst in Biodiesel Production: A Review, *Chemical Engineering Journal*, 2011, **168**, 15–22.

Boffito D.C., Biodiesel Production from Non-foodstuff: Chemistry, Catalysis and Engineering, Ph.D. Dissertation, The University of Milan, 2012.

Boffito D. C., Crocella V., Pirola C., Neppolian B., Cerrato G., Ashokkumar M. et al., Ultrasonic Enhancement of the Acidity, Surface Area and Free Fatty Acids Esterification Catalytic Activity of Sulphated ZrO2-TiO2 Systems, *J Catal*, 2013**,** **297**, 17-26.

Boffito D.C., Galli F., Pirola C., Bianchi C.L., Patience G.S., Ultrasonic Free Fatty Acids Esterification in Tobacco and Canola Oil, *Ultrasonics Sonochemistry*, 2014, **21**(6), 1969-1975.

Boffito D.C., Pirola C., Galli F., Di Michele A., Bianchi C.L., Free fatty acids esterification of waste cooking oil and its mixtures with rapeseed oil and diesel, *Fuel*, 2013, **108**, 612–619.

Borges M.E., Diaz L., Recent Developments on Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production by Oil Esterification and Transesterification Reactions: A Review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012, **16**, 2839–2849.

Brito A., Borges M.E., Otero N., Zeolite Y as a Heterogeneous Catalyst in Biodiesel Fuel Production from Used Vegetable Oil, *Energy & Fuels*, 2007, **21**, 3280–3283.

Canakci M., Sanli H., Biodiesel Production from Various Feedstocks and Their Effects on the Fuel Properties, *J Ind Microbiol Biotechnol*, 2008, **35**, 431–441.

Canakci M., Gerpen J.V., Biodiesel Production via Acid Catalysis, *Trans ASAE*, 1999, **42**,1203–1210.

Canakci M, Gerpen J.V., A Pilot Plant to Produce Biodiesel from High Free Fatty Acid Feedstocks, *American Society of Agricultural and Biological Engineers*, 2001, **46**, 945–954.

Cao F., Chen Y., Zhai F., Li J., Wang J., Wang X., Wang S., Zhu W., Biodiesel Production from High Acid Value Waste Frying Oil Catalyzed by Superacid Heteropolyacid, *Biotechnology and Bioengineering*, 2008, **101** (1), 93-100.

Cesar A.D., Werderits D.E., Saraiva G.L.O., Guabiroba R.C.S., The Potential of Waste Cooking Oil as Supply for the Brazilian Biodiesel Chain, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, **72**, 246–253.

Chakraborty R., Bepari S., Banerjee A., Application of Calcined Waste Fish (Labeo Rohita) Scale as Low-Cost Heterogeneous Catalyst for Biodiesel Synthesis, *Bioresource Technology*, 2011, **102**, 3610–3618.

Charpe T.W., Rathod V. K., Biodiesel Production Using Waste Frying Oil, *Waste Management*, 2011, **31**, 85–90.

Chen H., Peng B., Wang D., Wang J., Biodiesel Production by the Transesterification of Cottonseed Oil by Solid Acid Catalysts, *Chem. Eng. China*, 2007, **1**(1), 11–15.

Chen X., Xu Z., Okuhara T., Liquid Phase Esterification of Acrylic Acid with 1-Butanol Catalyzed by Solid Acid Catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 1999, **180**, 261-269.

Chilukuri B.S., Development of Heterogeneous Mesoporous Acid Catalyst for the Esterification of Oleic Acid with Methanol, Master of Science Dissertation, Texas A&M University-Commerce, Texas, 2014.

Cho Y.B., Seo G., High Activity of Acid-Treated Quail Eggshell Catalysts in the Transesterification of Palm Oil with Methanol, *Bioresource Technology*, 2010, **101**, 8515–8519.

De Almeida R.M., Noda L.K., Gonçalves N. S., Meneghetti S.M.P., Meneghetti M.R., Transesterification Reaction of Vegetable Oils, Using Superacid Sulfated TiO_2–Base Catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 2008, **347**, 100–105.

Dehkordi A.M., 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.

Demirbas A., Bafail A., Ahmad W., Sheikh M., Biodiesel Production from Non-Edible Plant Oils, *Energy Exploration & Exploitation*, 2016, **34**(2), 290–318.

Demirbas A., Biodiesel from Vegetable Oils via Transesterification in Supercritical Methanol, *Energy Conversion and Management*, 2002, **43**, 2349–2356.

Demirbas A., Progress and Recent Trends in Biodiesel Fuels, *Energy Conversion and Management*, 2009, **50**, 14–34.

Dizge N., Keskinler B., Enzymatic Production of Biodiesel from Canola Oil Using Immobilized Lipase, *Biomass and Bioenergy*, 2008, **32**, 1274– 1278.

Dmytryshyn S.L., Dalai A.K., Chaudhari S.D., Mishra H.K., Reaney M.J., Synthesis and Characterization of Vegetable Oil Derived Esters: Evaluation for Their Diesel Additive Properties, *Bioresource Technology*, 2004, **92**, 55–64.

Encinar J.M., Gonzalez J.F., Rodriquez-Reinares A., Biodiesel from Used Frying Oil Variables Affecting the Yields and Characteristics of the Biodiesel, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, **44**, 5491–5499.

Encinar J.M., Gonzalez J.F., Rodriguez J.J., Tejedor A., Biodiesel Fuels from Vegetable Oils: Transesterification of Cynara cardunculus L. Oils with Ethanol, *Energy & Fuels*, 2002, **16**, 443–450.

Encinar J.M., Gonzalez J.F., Sabio E., Ramiro M.J., Preparation and Properties of Biodiesel from Cynara cardunculus L. Oil, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1999, **38**, 2927-2931.

Eryilmaz T., Yesilyurt M.K., Cesur C., Gokdogan O., Biodiesel production potential from oil seeds in Turkey, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, **58**, 842–851.

Esteban J., Ochoa F. G., Ladero M., Solventless synthesis of solketal with commercially available sulfonic acid based ion exchange resins and their catalytic performance, *Green Process Synth*, 2017, **6**, 79-89.

Fadhil A. B., Aziz A. M., Al-Tamer M. H., Biodiesel Production from Silybum Marianum L. Seed Oil with High FFA Content Using Sulfonated Carbon Catalyst for Esterification And Base Catalyst for Transesterification, *Energy Conversion and Management*, 2016, **108**, 255–265.

Faria E.A., Marques J.S., Dias I.M., Andrade R.D.A., Suarez P.A.Z., Prado A.G.S., Nanosized and Reusable SiO2/ZrO2Catalyst for Highly Efficient Biodiesel Production by Soybean Transesterification, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2009, **20**(9) 1732-1737.

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.

Feng Y., Zhang A., Li J., He B., A Continuous Process for Biodiesel Production in a Fixed Bed Reactor Packed with Cation-Exchange Resin as Heterogeneous Catalyst, *Bioresource Technology*, 2011, **102**, 3607–3609.

Freedman B., Pryde E.H., Mounts T.L., Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils, *J Am Oil Chem Soc*, 1984, **61**, 1638–1643.

Freitas L., Da Ros P.C.M., Santos J.C., de Castro H.F., An İntegrated Approach to Produce Biodiesel and Monoglycerides by Enzymatic Interestification of Babassu Oil (Orbinya sp), *Process Biochemistry*, 2009, **44**, 1068–1074.

Fogler H.S., *Elements of Chemical Reaction Engineering*, Fourth Edition, Pearson Education. Inc., Massachusetts, 2006.

Furuta S., Matsuhashi H., Arata K., Biodiesel Fuel Production with Solid Superacid Catalysis in Fixed Bed Reactor under Atmospheric Pressure, *Catalysis Communications*, 2004a, **5**, 721–723.

Furuta S., Matsuhashi H., Arata K., Catalytic Action of Sulfated Tin Oxide for Etherification and Esterification in Comparison with Sulfated Zirconia, *Applied Catalysis A: General*, 2004b, **269**, 187–191.

Galia A., Scialdone O., Tortorici E., Transesterification of rapeseed oil over acid resins promoted by supercritical carbon dioxide, *J. of Supercritical Fluids*, 2011, **56**, 186–193.

Gan S., Ng h. K., Chan P. H., Leong F. L., Heterogeneous Free Fatty Acids Esterification in Waste Cooking Oil Using Ion-Exchange Resins, *Fuel Processing Technology*, 2012, **102**, 67-72.

Graboski M.S., McCormick R.L., Combustion of Fat and Vegetable Oil Derived Fuels in Diesel Engines, *Prog Energy Combust Sci*, 1998, **24**, 125–64.

Geng L., Wang Y., Yu Gang, Zhu Y., Efficient Carbon-Based Solid Acid Catalysts for the Esterification of Oleic Acid, *Catalysis Communications*, 2011, **13**, 26–30.

Geng L., Yu G., Wang Y., Zhu Y., Ph-SO_3H-Modified Mesoporous Carbon as an Efficient Catalyst for the Esterification of Oleic Acid, *Applied Catalysis A: General*, 2012, **427–428**, 137–144.

Georgogianni K.G., Katsoulidis A.K., Pomonis P.J., Kontominas M.G., Transesterification of Soybean Frying Oil to Biodiesel Using Heterogeneous Catalysts, *Fuel Processing Technology*, 2009b, **90**, 671–676.

Georgogianni K.G., Katsoulidis A.K., Pomonis P.J., Manos G., Kontominas M.G., Transesterification of Rapeseed Oil for The Production of Biodiesel Using Homogeneous and Heterogeneous Catalysis, *Fuel Processing Technology*, 2009a, **90**, 1016 –1022.

Georgogianni K.G., Kontominas M.G., Pomonis P.J., Avlonitis P. J., Gergis V., Alkaline Conventional and in Situ Transesterification of Cottonseed Oil for the Production of Biodiesel, *Energy & Fuels*, 2008a, **22**, 2110–2115.

Georgogianni K.G., Kontominas M.G., Pomonis P.J., Avlonitis P. J., Gergis V., Conventional and in Situ Transesterification of Sunflower Seed Oil for the Production of Biodiesel, *Fuel Processing Technology*, 2008b, **89**, 503 – 509.

Ghoreishi S.M., Moein P., Biodiesel Synthesis from Waste Vegetable Oil via Transesterification Reaction in Supercritical Methanol, *J. Of Supercritical Fluids*, 2013, **76**, 24-31.

Graboski M.S., McCormick R.L., Combustion of Fat and Vegetable Oil Derived Fuels in Diesel Engines, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 1998, **24**, 125–164.

Granados M.L., Alba-Rubio A.C., Vila F., Alonso D.M., Mariscal R., Surface Chemical Promotion of Ca Oxide Catalysts in Biodiesel Production Reaction by the Addition of Monoglycerides, diglycerides and glycerol, *Journal of Catalysis*, 2010, **276**, 229–236.

Grant G.E., Gude V.G., Kinetics of Ultrasonic Transesterification of Waste Cooking Oil, *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2014, **33** (3), 1051-1058.

Guo F., Peng Z.G., Dai J.Y., Xiu Z.L., Calcined Sodium Silicate as Solid Base Catalyst for Biodiesel Production, *Fuel Processing Technology*, 2010, **91**, 322–328.

Hanisah K., Kumar S., Tajul A.Y., The Management of Waste Cooking Oil: A Preliminary Survey, *Health and the Environment Journal*, 2013, **4**(1), 76-81.

Hou X., Qi Y., Qiao X., Wang G., Lewis Acid-Catalyzed Transesterification and Esterification of High Free Fatty Acid Oil in Subcritical Methanol, *Korean J. Chem. Eng.*, 2007, **24**(2), 311-313.

Ilgen O., Dolomite as a Heterogeneous Catalyst for Transesterification of Canola Oil, *Fuel Processing Technology*, 2011, **92**, 452–455.

Ilgen O., Investigation of Reaction Parameters, Kinetics and Mechanism of Oleic Acid Esterification with Methanol by Using Amberlyst 46 as a Catalyst, *Fuel Processing Technology*, 2014, **124**, 134–139.

Ilgen O., Reaction Kinetics of Dolomite Catalyzed Transesterification of Canola Oil and Methanol, *Fuel Processing Technology*, 2012, **95**, 62–66.

Ilgen O., Akin A.N., Determination of Reaction Orders for the Transesterification of Canola Oil with Methanol by Using KOH/MgO as a Heterogeneous Catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, **126**, 342– 346.

Issariyakul T., Dalai A.K., Biodiesel Production from Greenseed Canola Oil, *Energy Fuels*, 2010, **24**, 4652–4658.

İlgen O., Kanola Yağından Biyodizel Üretimi için Katı Katalizör Geliştirilmesi, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2009, 233241.

Jacobson K., Gopinath R., Meher L.C., Dalai A.K., Solid Acid Catalyzed Biodiesel Production from Waste Cooking Oil, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, **85**, 86–91.

Jain S., Sharma M.P., Prospects of Biodiesel from Jatropha in India: A Review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2010, **14**, 763–771.

Jia L., Li Y., Chen J., Guo X., Lou S., Duan H., Montmorillonite-Supported KF/CaO: A New Solid Base Catalyst for Biodiesel Production, *Res Chem Intermed*, 2016, **42**,1791–1807.

Jiang Y., Lu J., Sun K., Ma L., Ding J., Esterification of Oleic Acid with Ethanol Catalyzed by Sulfonated Cation Exchange Resin: Experimental and Kinetic Studies, *Energy Conversion and Management*, 2013, **76**, 980–985.

Jitputti J., Kitiyanan B., Rangsunvigit P., Bunyakiat K., Attanatho L., Jenvanitpanjakul P., Transesterification of Crude Palm Kernel Oil and Crude Coconut Oil by Different Solid Catalysts, *Chemical Engineering Journal*, 2006, **116**, 61–66.

Juan J.C., Zhang J., Jiang Y., Cao W., Yarmo M.A., The Zirconium Sulfate Microcrystal Structure in Relation to Their Activity in the Esterification, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2007, **272**, 91–95.

Juan J.C., Zhang J., Yarmo M.A., Efficient Esterification of Fatty Acids with Alcohols Catalyzed by $Zr(SO_4)_2.4H_2O$ Under Solvent-Free Condition, *Catal Lett*, 2008b, **126**, 319–324.

Juan J.C., Zhang J., Yarmo M.A., Study of Catalysts Comprising Zirconium Sulfate Supported on a Mesoporous Molecular Sieve HMS for Esterification of Fatty Acids under Solvent-Free Condition, *Applied Catalysis A: General*, 2008a, **347**, 133–141.

Kafadar A.B., Yağlardan Biyodizel Eldesine Etki Eden Faktörlerin Araştırılması, Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır, 2010, 275415.

Kapias T., Griffiths R.F., Spill Behaviour Using REACTPOOL Part I. Results for Accidental Releases of Chlorosulphonic Acid (HSO3Cl), *Journal of Hazardous Materials*, 2001, **A81**, 19–30.

Karmakar A., Karmakar S., Mukherjee S., Properties of Various Plants and Animals Feedstocks for Biodiesel Production, *Bioresource Technology*, 2010, **101**, 7201–7210.

Kaur N., Ali A., Kinetics and Reusability of Zr/Cao as Heterogeneous Catalyst for The Ethanolysis and Methanolysis of *Jatropha Crucas* Oil, *Fuel Processing Technology*, 2014, **119**, 173 – 184.

Kaur N., Ali A., Lithium Zirconate as Solid Catalyst for Simultaneous Esterification and Transesterification of Low Quality Triglycerides, *Applied Catalysis A: General*, 2015, **489**, 193–202.

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.

Kiakalaieh A.T., Amin N.A.S., Zarei A., Noshadi I., Transesterification of Waste Cooking Oil by Heteropoly Acid (HPA) Catalyst: Optimization and Kinetic Model, *Applied Energy*, 2013, **102**, 283–292.

Kim D., Hanifzadeh M., Kumar A., Trend of Biodiesel Feedstock and Its Impact on Biodiesel Emission Characteristics, *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2018, **37**(1), 7-19.

Kim H.J., Kang B.S., Kim M.J., Park Y.M., Kim D.K., Lee J.S., Lee K.Y., Transesterification of Vegetable Oil to Biodiesel Using Heterogeneous Base Catalyst, *Catalysis Today*, 2004, **93–95**, 315–320.

Kirumakki S.R., Nagaraju N., Chary K.V.R., Esterification of Alcohols with Acetic Acid over Zeolites Hb, HY and HZSM5, *Applied Catalysis A: General*, 2006, **299**, 185–192.

Kiss A.A., Dimian A.C., Rothenberg G., Solid Acid Catalysts for Biodiesel Production -Towards Sustainable Energy, *Adv. Synth. Catal.*, 2006, **348**, 75 – 81.

Knothe G., Dependence of Biodiesel Fuel Properties on the Structure of Fatty Acid Alkyl Esters, *Fuel Processing Technology*, 2005, **86**, 1059–1070.

Konwar L.J., Warna J., Arvela P.M., Kumar N., Mikkola J.P., Reaction Kinetics with Catalyst Deactivation in Simultaneous Esterification and Transesterification of Acid Oils to Biodiesel (FAME) over a Mesoporous Sulphonated Carbon Catalyst, *Fuel*, 2016, **166**, 1–11.

Kouzu M., Nakagaito A., Hidaka J.S., Pre-Esterification of FFA in Plant Oil Transesterified into Biodiesel with the Help of Solid Acid Catalysis of Sulfonated Cation-Exchange Resin, *Applied Catalysis A: General*, 2011, **405**, 36–44.

Kotadia D.A., Soni S.S., Sulfonic Acid Functionalized Solid Acid: An Alternative Eco-Friendly Approach for Transesterification of Non-Edible Oils with High Free Fatty Acids, *Monatsh Chem*, 2013, **144**, 1735–1741.

Kotsarenko N.S., Shmachkova V.P., Catalytic Properties of the Thermal Decomposition Products of $Zr(SO_4)_2.4H_2O$, *Kinetics And Catalysis*, 2002, **43**(2), 280-283.

Kulkarni M.G., Dalai A.K., Waste Cooking Oil- An Economical Source for Biodiesel: A Review, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2006, **45**, 2901-2913.

Kulkarni M.G., Gopinath R., Meher L.C., Dalai .K., Solid Acid Catalyzed Biodiesel Production by Simultaneous Esterification and Transesterification, *Green Chemistry*, 2006, **8**, 1056-1062.

Kuzminska M., Backov R., Gaigneaux E.M., Behavior of cation-exchange resins employed as heterogeneouscatalysts for esterification of oleic acid with trimethylolpropane, *Applied Catalysis A: General*, 2015, **504**, 11–16.

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.

Lam S.S., Liew R.K., Jusoh A., Chong C.T., Ani F.N., Chase H.A., Progress in Waste Oil to Sustainable Energy, with Emphasis on Pyrolysis Techniques, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, **53**, 741–753.

Lee S., Tanaka D., Kusaka J., Daisho Y., Effects of Diesel Fuel Characteristics on Spray and Combustion in a Diesel Engine, *JSAE*, 2002, **23**, 407–414.

Leung D.Y.C., Guo Y., Transesterification of Neat and Used Frying Oil: Optimization for Biodiesel Production, *Fuel Processing Technology*, 2006, **87**, 883–890.

Li J., Fu Y.J., Qu X.J., Wang W., Luo M., Zhao C.J., Zu Y.G., Biodiesel Production from Yellow Horn (Xanthoceras Sorbifolia Bunge.) Seed Oil Using Ion Exchange Resin as Heterogeneous Catalyst, *Bioresource Technology*, 2012, **108**, 112–118.

Li M., Zheng Y., Chen Y., Zhu X., Biodiesel Production from Waste Cooking Oil Using a Heterogeneous Catalyst from Pyrolyzed Rice Husk, *Bioresource Technology*, 2014, **154**, 345–348.

Lien Y., Hsieh L., Wu J.C.S., Biodiesel Synthesis by Simultaneous Esterification and Transesterification Using Oleophilic Acid Catalyst, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, **49**, 2118–2121.

Lin L., Cunshan Z., Vittayapadung S., Xiangqian S., Mingdong D., Opportunities and Challenges for Biodiesel Fuel, *Applied Energy*, 2011, **88**, 1020–1031.

Lin C.Y., Li R.J., Fuel Properties of Biodiesel Produced from the Crude Fish Oil from the Soapstock of Marine Fish, *Fuel Processing Technology*, 2009, **90**, 130-136.

Lin L., Ying D., Chaitep S., Vittayapadung S., Biodiesel Production from Crude Rice Bran Oil and Properties as Fuel, *Applied Energy*, 2009, **86**, 681–688.

Liu X., He H., Wang Y., Zhu S., Piao X., Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel Using Cao as a Solid Base Catalyst, *Fuel*, 2008, **87**, 216–221.

Lokman I.M., Rashid U., Yunus R., Taufiq-Yap Y.H., Carbohydrate-derived Solid Acid Catalysts for Biodiesel Production from Low-Cost Feedstocks: A Review, *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 2014, **56**, 187–219.

Lopez D.E., Goodwin Jr J.G., Bruce D.A., Transesterification of Triacetin with Methanol on Nafion® Acid Resins, *Journal of Catalysis*, 2007, **245**, 381–391.

Lotero E., Liu Y., Lopez D.E., Suwannakarn K., Bruce D.A., Goodwin, Jr J.G., Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, **44**, 5353-5363.

Lou W., Zong M., Duan Z., Efficient Production of Biodiesel from High Free Fatty Acid-Containing Waste Oils Using Various Carbohydrate-Derived Solid Acid Catalysts, *Bioresource Technology*, 2008, **99**, 8752–8758.

Ma F., Clements L.D., Hanna M.A., The Effect of Catalyst, Free Fatty Acids and Water on Transesterification of Beef Tallow, *Transactions of the ASAE.*, 1998, **41**(5), 1261-1264.

Ma L., Han Y., Sun K., Lu J., Ding J., Kinetic and Thermodynamic Studies of the Esterification of Acidified Oil Catalyzed by Sulfonated Cation Exchange Resin, *Journal of Energy Chemistry*, 2015, **24**, 456–462.

Maksimov G.M., Fedotov M.A., Bogdanov S.V., Litvak G.S., Golovin A.V., Likholobov V.A., Synthesis and Study of Acid Catalyst 30% WO_3/SnO_2, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2000, **158**, 35–438.

Marchetti J.M., Errazu A.F., Esterification of free fatty acids using sulfuric acid as catalyst in the presence of triglycerides, *Biomass and Bioenergy*, 2008, **32**, 892-895.

Marchetti J.M., Miguel V.U., Errazu A.F., Heterogeneous Esterification of Oil with High Amount of Free Fatty Acids, *Fuel*, 2007, **86**, 906–910.

MarulandaV.F., Anitescu G., Tavlarides L.L., Investigations on Supercritical Transesterification of Chicken Fat for Biodiesel Production from Low-Cost Lipid Feedstocks, *J. of Supercritical Fluids*, 2010, **54**, 53–60.

Math M.C., Kumar S.P., Chetty S.V., Technologies for Biodiesel Production from Used Cooking Oil — A Review, *Energy for Sustainable Development*, 2010, **14**, 339–345.

Mbaraka I.K., McGuire K.J., Shanks B.H., Acidic Mesoporous Silica for the Catalytic Conversion of Fatty Acids in Beef Tallow, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2006, **45**(9), 3022-3028.

Meher L.C., Sagar D.V., Naik S.N., Technical Aspects of Biodiesel Production by Transesterification—a Review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2006, **10**, 248–268.

Melero J.A., Bautista L.F., Morales G., Iglesias J., Molares G., Vazquez R.S., Marcos I.S., Biodiesel Production Over Arenesulfonic Acid-Modified Mesostructured Catalysts: Optimization of Reaction Parameters Using Response Surface Methodology, *Top Catal*, 2010, **53**, 795–804.

Melero J.A., Bautista L.F., Morales G., Iglesias J., Vazquez R.S., Biodiesel Production from Crude Palm Oil Using Sulfonic Acid-Modified Mesostructured Catalysts, *Chemical Engineering Journal*, 2010, **161**, 323–331.

Melero J.A., Iglesias J., Morales G., Heterogeneous Acid Catalysts for Biodiesel Production: Current Status and Future Challenges, *Green Chem.*, 2009, **11**, 1285–1308.

Mishra V.K., Goswami R., A Review of Production, Properties and Advantages of Biodiesel, *Biofuels*, 2017, **9**(2), 273-289.

Mohapatra S.B., Das P., Swain D., Satapathy S., Sahu S.R., A Review on Rejuvenated Techniques in Biodiesel Production from Vegetable Oils, *International Journal of Current Engineering and Technology*, 2016, **6** (1), 100-111.

Munguia D.A.C., Gonzalez H., Alejandre A.G., Rico J.L., Acuna R.H., Yescas R.M., del Rio R.E., Heterogeneous Acid Conversion of a Tricaprylin-Palmitic Acid Mixtureover Al-SBA-15 Catalysts: Reaction Study for Biodiesel Synthesis, *Catalysis Today*, 2017, **282**, 195–203.

Mutreja V., Singh S., Ali A., Biodiesel from Mutton Fat Using KOH Impregnated Mgo as Heterogeneous Catalysts, *Renewable Energy*, 2011, **36**, 2253-2258.

Narasimharao K., Brown D.R., Lee A.F., Newman A.D., Siril P.F., Tavener S.J., Wilson K., Structure–Activity Relations in Cs-Doped Heteropolyacid Catalysts for Biodiesel Production, *Journal of Catalysis*, 2007, **248**, 226–234.

Ngamcharussrivichai C., Nunthasanti P., Tanachai S., Bunyakiat K., Biodiesel Production Through Transesterification over Natural Calciums, *Fuel Processing Technology*, 2010, **91**, 1409–1415.

Nurfitri I., Maniam G.P., Hindryawati N., Yusoff M.M., Ganesan S., Potential of Feedstock and Catalysts from Waste in Biodiesel Preparation: A Review, *Energy Conversion and Management*, 2013, **74**, 395–402.

Okoronkwo M.U., Galadima A., Leke L., Advances in Biodiesel Synthesis: from Past to Present, *Elixir Appl. Chem*., 2012, **43**, 6924-6945.

Omota F., Dimian A.C., Bliek A., Fatty Acid Esterification by Reactive Distillation: Part 2- Kinetics-Based Design for Sulphated Zirconia Catalysts, *Chemical Engineering Science*, 2003, **58**, 3175–3185.

Ong H.R., Khan M.R., Chowdhury M.N.K., Yousuf A., Cheng C.K., Synthesis and Characterization of Cuo/C Catalyst for the Esterification of Free Fatty Acid in Rubber Seed Oil, *Fuel*, 2014, **120**, 195–201.

Owolabi R.U., Adejumo A.L., Aderibigbe A.F., Biodiesel: Fuel for the Future (A Brief Review), *International Journal of Energy Engineering*, 2012; **2**(5), 223-231.

Park J.Y., Kim D.K., Lee J.S., Esterification of Free Fatty Acids Using Water-Tolerable Amberlyst as a Heterogeneous Catalyst, *Bioresource Technology*, 2010, **101**, 62–65.

Park Y.M., Lee D.W., Kim D.K., Lee J.S., Lee K.Y., The Heterogeneous Catalyst System for the Continuous Conversion of Free Fatty Acids in Used Vegetable Oils for the Production of Biodiesel, *Catalysis Today*, 2008, **131**, 38–243.

Pan H., Li H., Liu X.F., Zhang H., Yang K.L., Huang S., Yang S., Mesoporous Polymeric Solid Acid as Efficient Catalyst for (Trans)Esterification of Crude Jatropha Curcas Oil, *Fuel Processing Technology*, 2016, **150**, 50–57.

Peng B.X., Shu Q., Wang J.F., Wang G.R., Wang D.Z., Han M.H., Biodiesel Production from Waste Oil Feedstocks by Solid Acid Catalysis, *Process Saf. Environ. Prot*., 2008, **86**, 441–7.

Peter S.K.F., Ganswindt R., Neuner H.P., Weidner E., Alcoholysis of Triacylglycerols by Heterogeneous Catalysis, *Eur. J. Lipid Sci. Technol*., 2002, **104**, 324–330.

Pirola C., Bianchi C. L., Boffito D. C., Carvoli G., Ragaini V., Vegetable Oil Deacidification by Amberlyst: Study of Catalyst Lifetime and a Suitable Reactor Configuration, *Ind Eng Chem Res*, 2010, **49**, 4601.

Qing S., Jixian G., Yuhui L., Jinfu W., Reaction Kinetics of Biodiesel Synthesis from Waste Oil Using a Carbon-based Solid Acid Catalyst, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2011, **19**(1) 163-168.

Qiu F., Li Y., Yang D., Li X., Sun P., Biodiesel Production from Mixed Soybean Oil and Rapeseed Oil, *Applied Energy*, 2011, **88**, 2050–2055.

Ramadhas A.S., Jayaraj S., Muraleedharan C., Biodiesel Production from High FFA Rubber Seed Oil, *Fuel*, 2005, **84**, 335–340.

Ramalingam S., Rajendran S., Ganesan P., Govindasamy M., Effect of Operating Parameters and Antioxidant Additives with Biodiesels to Improve the Performance and Reducing the Emissions in a Compression Ignition Engine – A Review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, **81**, 775–788.

Rashid U., Anwar F., Moser B.R., Ashraf S., Production of Sunflower Oil Methyl Esters by Optimized Alkali-Catalyzed Methanolysis, *Biomass and Bioenergy*, 2008, **32**, 1202-1205.

Rattanaphra D., Harvey A. P., Srinophakun P., Simultaneous Conversion of Triglyceride/Free Fatty Acid Mixtures into Biodiesel Using Sulfated Zirconia, *Top Catal*, 2010, **53**, 773–782.

Rattanaphra D., Harvey A.P., Thanapimmetha A., Srinophakun P., Simultaneous Transesterification and Esterification for Biodiesel Production with and without a Sulphated Zirconia Catalyst, *Fuel*, 2012, **97**, 467–475.

Rezende D. B., Silva C. A., Pasa V. M. D., Andrade M. H. C., Kinetic Modeling of Esterification Reaction of Free Fatty Acids Present in Macauba Oil Using a Cationic Resin as Catalyst, *J. Chem. Chem. Eng.*, 2015, **9**, 153-161.

Rubio A.C.A., Gonzalez J.S., Robles J.M.M., Tost R.M., Alonso D.M., Lopez A.J., Torres P.M., Heterogeneous Transesterification Processes by Using Cao Supported on Zinc Oxide as Basic Catalysts, *Catalysis Today*, 2010, **149**, 281–287.

Saboya R. M., Cecilia J. A., Sancho C. G., Sales A.V., Luna F. M. T., Castellon E. R., Cavalcente Jr., C.L., Assessment of commercial resins in the biolubricants production fromfree fatty acids of castor oil, *Catalysis Today*, 2017, **279**, 274–285.

Sahoo P.K., Das L.M., Babu M.K.G., Naik S.N., Biodiesel Development from High Acid Value Polanga Seed Oil and Performance Evaluation in a CI Engine, *Fuel*, 2007, **86**, 448–454.

Samart C., Chaiya C., Reubroycharoen P., Biodiesel Production by Methanolysis of Soybean Oil Using Calcium Supported on Mesoporous Silica Catalyst, *Energy Conversion and Management*, 2010, **51**, 1428–1431.

Sanz M.T., Murga R., Beltran S., Cabezas J.L., Autocatalyzed and Ion-Exchange-Resin-Catalyzed Esterification Kinetics of Lactic Acid with Methanol, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2002, **41**, 512-517.

Sarin R., Sharma M., Khan A.A., Studies on Guizotia Abyssinica L. Oil: Biodiesel Synthesis and Process Optimization, *Bioresource Technology*, 2009, **100**, 4187–4192.

Schweitzer J.M., Viguie J.C., Reactor Modeling of a Slurry Bubble Column for Fischer-Tropsch Synthesis, *Oil & Gas Science and Technology*, 2009, **64** (1), 63-77.

Semwal S., Arora A.K., Badoni R.P., Tuli D.K., Biodiesel Production Using Heterogeneous Catalysts, Bioresource Technology, *2011*, **102**, 2151–2161.

Sharma M., Wanchoo R.K., Toor A.P., Adsorption and Kinetic Parameters for Synthesis of Methyl Nonanoate over Heterogeneous Catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012, **51**, 14367−14375.

Sharma M., Wanchoo R.K., Toor A.P., Amberlyst 15 Catalyzed Esterification of Nonanoic Acid with 1-Propanol: Kinetics, Modeling, and Comparison of Its Reaction Kinetics with Lower Alcohols, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2014, **53**, 2167−2174.

Sharma Y.C., Singh B., Korstad J., Latest Developments on Application of Heterogenous Basic Catalysts for an Efficient and Ecofriendly Synthesis of Biodiesel: A Review, *Fuel*, 2011, **90**(4), 1309-1324.

Shi W., He B., Ding J., Li J., Yan F., Liang X., Preparation and Characterization of the Organic–Inorganic Hybrid Membrane for Biodiesel Production, *Bioresource Technology*, 2010, **101**, 1501–1505.

Shieh C.J., Liao H.F., Lee C.C., Optimization of Lipase-Catalyzed Biodiesel by Response Surface Methodology, *Bioresource Technology*, 2003, **88**, 103–106.

Shin H.Y., Lee S.H., Ryu J.H., Bae S.Y., Biodiesel Production from Waste Lard Using Supercritical Methanol, *J. of Supercritical Fluids*, 2012, **61**, 134–138.

Shu Q., Gao J., Nawaz Z., Liao Y., Wang D., Wang J., Synthesis of Biodiesel from Waste Vegetable Oil with Large Amounts of Free Fatty Acids Using a Carbon-Based Solid Acid Catalyst, *Applied Energy*, 2010, **87**, 2589-2596.

Shu Q., Yang B., Yuan H., Qing S., Zhu G., Synthesis of Biodiesel from Soybean Oil and Methanol Catalyzed by Zeolite Beta Modified with La^{+3}, *Catalysis Communications*, 2007, **8**, 2159–2165.

Singh A.K., Fernando S.D., Reaction Kinetics of Soybean Oil Transesterification Using Heterogeneous Metal Oxide Catalysts, *Chem. Eng. Technol.*, 2007, **30**(12), 1716–1720.

Srilatha K., Sree R., Devi B.L.A., Prasad P.S., Prasad R.B.N., Lingaiah N., Preparation of Biodiesel from Rice Bran Fatty Acids Catalyzed by Heterogeneous Cesium-Exchanged 12-Tungstophosphoric Acids, *Bioresource Technology*, 2012, **116**, 53-57.

Sivasamy A., Cheah K.Y., Fornasiero P., Kemausuor F., Zinoviev S., Miertus S., Catalytic Applications in the Production of Biodiesel from Vegetable Oils, *ChemSusChem*, 2009, **2**, 278 – 300.

Skoric D., Jocic S., Sakac Z., Lecic N., Genetic Possibilities for Altering Sunflower Oil Quality to Obtain Novel Oils, *Can. J. Physiol. Pharmacol.*, 2008, **86**, 215-221.

Sohn J.R., Kwon T.D., Kim S.B., Characterization of Zirconium Sulfate Supported on Zirconia and Activity for Acid Catalysis, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2001, **22**(12), 1309-1315.

Soriano Jr., N.U., Venditti R., Argyropoulos D.S., Biodiesel Synthesis via Homogeneous Lewis Acid-Catalyzed Transesterification, *Fuel*, 2009, **88**, 560–565.

Strydom C.A., Pretorius G., The Thermal Decomposition of Zirconium Sulphate Hydrate, *Thermochimica Acta*, 1993, **223**, 223-232.

Szybist J.P., Song J., Alam M., Boehman A.L., Biodiesel Combustion, Emissions and Emission Control, *Fuel Process. Technol.*, 2007, **88**, 679–691.

Takagaki A., Toda M., Okamura M., Kondo J.N., Hayashi S., Domen K., Hara M., Esterification of Higher Fatty Acids by a Novel Strong Solid Acid, *Catalysis Today*, 2006, 116, 157–161.

Talukder M.M.R., Wu J.C., Nguyen T.B.V., Fen N.M., Melissa Y.L.S., Novozym 435 for Production of Biodiesel from Unrefined Palm Oil: Comparison of Methanolysis Methods, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 2009, **60**, 106–112.

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, **35**, 827-834.

Tesser R., Casale L., Verde D., Di Serio M., Santacesaria E., Kinetics and Modeling of Fatty Acids Esterification on Acid Exchange Resins, *Chemical Engineering Journal*, 2010, **157**, 539–550.

Tesser R., Casale L., Verde D., Di Serio M., Santacesaria E., Kinetics of Free Fatty Acids Esterification: Batch and Loop Reactor Modeling, *Chemical Engineering Journal*, 2009, **154**, 25–33.

Tesser R., Di Serio M., Guida M., Nastasi M., Santacesaria E., Kinetics of Oleic Acid Esterification with Methanol in the Presence of Triglycerides, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, **44**, 7978-7982.

Tiwari A.K., Kumar A., Raheman H., Biodiesel Production from Jatropha Oil (Jatropha Curcas) with High Free Fatty Acids: An Optimized Process, *Biomass and Bioenergy*, 2007, **31**, 569–575.

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.

URL-1: IEA (International Energy Agency), International Energy Outlook 2017, https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/0484(2017).pdf, (Ziyaret Tarihi: 15.02.2018).

URL-2: USDA (United States Department of Agriculture) Agricultural Projections to 2025, https://www.usda.gov/oce/commodity/projections/USDA_Agricultural_Projections_to_2025.pdf, (Ziyaret Tarihi: 22.01.2018).

URL-3: EPA EMTS (United States Environmental Protection Agency Moderated Transaction System), Production Statistics, http://biodiesel.org/production/production-statistics, (Ziyaret Tarihi: 21.02.2018).

URL-4: USDA Foreign Agricultural Service, Global Agricultural Information Network, EU Biofuels Annual 2017, https://gain.fas.usda.gov/Recent%20GAIN%20Publications/Biofuels%20Annual_The%20Hague_EU-28_6-19-2017.pdf, (Ziyaret Tarihi: 21.02.2018).

URL-5: T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, Yenilenebilir Enerji Genel Müdürlüğü, http://www.eie.gov.tr/yenilenebilir/biyodizel.aspx, (Ziyaret Tarihi: 25.02.2018).

URL-6: Biofuel Systems Group Ltd., Biodiesel Information, https://www.biofuelsystems.com/specification.htm, (Ziyaret Tarihi: 01.03.2018).

URL-7: Fatty Acids, Saturated Fatty Acids, http://www.cyberlipid.org/fa/acid0001.htm, (Ziyaret Tarihi: 07.03.2018).

URL-8: Stevens A. Waste vegetable oil recycling for bio-diesel production in Essex and Cambridgeshire, 2003, Anglia Polytechnic University, http://www.reuseessex.org.uk/sites/default/files/biodiesel.pdf, (Ziyaret Tarihi: 11.03.2018).

URL-9: T.C. Gümrük ve Ticaret Bakanlığı, Kooperatifçilik Genel Müdürlüğü, 2016 Yılı Ayçiçeği Raporu, http://koop.gtb.gov.tr/data/58e5f4451a79f54dd851b457/2016%20Ay%C3%A7i%C3%A7e%C4%9Fi%20Raporu%20son%20hali.pdf, (Ziyaret Tarihi: 12.03.2018).

URL-10: Prolite, Purolite CT275DR Product Data Sheet, http://www.purolite.com/product-pdf/CT275DR.pdf, (Ziyaret Tarihi: 12.04.2018).

URL-11: Ion Excahnage Resins, Purolite CT275DR Product Information, http://www.ionexchangeresins.co.uk/purolite-ion-exchangeresins/catalysts/puroliteact275dr/prod_72.html, (Ziyaret Tarihi: 12.04.2018).

URL-12: Dow Chemicals, Amberyst 46 Product Data Sheet, http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_08d9/0901b803808d9c67.pdf?filepath=liquidseps/pdfs/noreg/177-03028.pdf&fromPage=GetDoc, (Ziyaret Tarihi: 12.04.2018).

Verziu M., Florea M., Simon S., Simon V., Filip P., Parvulescu V.I., Hardacre C., Transesterification of Vegetable Oils on Basic Large Mesoporous Alumina Supported Alkaline Fluorides—Evidences of the Nature of the Active Site and Catalytic Performances, *Journal of Catalysis*, 2009, **263**, 56–66.

Vicente G., Coteron A., Martinez M., Aracil J., Application of the Factorial Design of Experiments and Response Surface Methodology to Optimize Biodiesel Production, *Industrial Crops and Products*, 1998, **8**, 29–35.

Viriya-empikul N., Krasae P., Puttasawat B., Yoosuk B., Chollacoop N., Faungnawakij K., Waste Shells of Mollusk and Egg as Biodiesel Production Catalysts, *Bioresource Technology*, 2010, **101**, 3765–3767.

Wan T., Yu P., Wang S., Luo Y., Application of Sodium Aluminate As a Heterogeneous Base Catalyst for Biodiesel Production from Soybean Oil, *Energy & Fuels*, 2009, **23**, 1089–1092.

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**, 107–112.

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**, 2267–2271.

Wen Z., Yu X., Tu S.T., Yan J., Dahlquist E., Synthesis of Biodiesel from Vegetable Oil with Methanol Catalyzed by Li-Doped Magnesium Oxide Catalysts, *Applied Energy*, 2010, **87**, 743–748.

Xie W., Huang X., Li H., Soybean Oil Methyl Esters Preparation Using Nax Zeolites Loaded with KOH as a Heterogeneous Catalyst, *Bioresource Technology*, 2007, **98** (4), 936-939.

Xie W., Ma N., Enzymatic Transesterification of Soybean Oil by Using Immobilized Lipase on Magnetic Nano-Particles, *Biomass and Bioenergy*, 2010, **34**, 890–896.

Xie W., Yang D., Transesterification of Soybean Oil over WO3 Supported on $AlPO_4$ as a Solid Acid Catalyst, *Bioresource Technology*, 2012, **119**, 60–65.

Yadav G.D., Murkute A.D., Preparation of a Novel Catalyst Udcat-5: Enhancement in Activity of Acid-Treated Zirconia—Effect of Treatment with Chlorosulfonic Acid vis-a-vis Sulfuric Acid, *Journal of Catalysis*, 2004, **224**, 218–223.

Yan F., Yuan Z., Lü P., Luo W., Yang L., Deng L., Synthesis of Biodiesel by Fe(II)-Zn Double-Metal Cyanide Complexes, *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2010, **38**(3), 281-286.

Yan S., Salley S.O., Ng K.Y.S., Simultaneous Transesterification and Esterification of Unrefined or Waste Oils over ZnO-La_2O_3 Catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 2009, **353**, 203–212.

Yaşar B., Subaşı O.S., Uysal O., Türkiye'de Yağlı Tohumlar Potansiyeli, Enerji Tarımı ve Biyodizel, *XII. Ulusal Tarım Ekonomisi Kongresi*, Isparta, Türkiye, 25-27 Mayıs 2016.

Yoosuk B., Udomsap P., Puttasawat B., Krasae P., Improving Transesterification Activity of Cao with Hydration Technique, *Bioresource Technology*, 2010a, **101**, 3784–3786.

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*, 2010b, **162**, 135–141.

Zabaniotou A.A., Kantarelis E.K., Theodoropoulos D.C., Sunflower Shells Utilization for Energetic Purposes in an İntegrated Approach of Energy Crops: Laboratory Study Pyrolysis and Kinetics, *Bioresource Technology*, 2008, **99**, 3174–3181.

Zabati M., Daud W.M.A.W., Aroua M.K., Biodiesel Production Using Alumina-Supported Calcium Oxide: An Optimization Study, *Fuel Processing Technology*, 2010, **91**, 243–248.

Zhang H., Li H., Pan H., Liu X., Yang K., Huang S., Yang S., Efficient Production of Biodiesel with Promising Fuel Properties from Koelreuteria Integrifoliola Oil Using a Magnetically Recyclable Acidic Ionic Liquid, *Energy Conversion and Management*, 2017, **138**, 45–53.

Zhang X., Li J., Chen Y., Wang J., Feng L., Wang X., Cao F., Heteropolyacid Nanoreactor with Double Acid Sites as a Highly Efficient and Reusable Catalyst for the Transesterification of Waste Cooking Oil, *Energy Fuels*, 2009, **23**, 4640–4646.

Zhang Y., Dube M.A., McLean D.D., Kates M., Biodiesel Production from Waste Cooking Oil: 1. Process Design and Technological Assessment, *Bioresource Technology*, 2003a, **89**, 1–16.

Zhang Y., Dube M.A., McLean D.D., Kates M., Biodiesel Production from Waste Cooking Oil: 2. Economic Assessment and Sensitivity Analysis, *Bioresource Technology*, 2003b, **90**, 229–240.

KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER

SCI Kapsamındaki Yayınlar:

[1] Özmen D., **Şenoymak M.İ.**, Liquid + Liquid Equilibrium for the Quaternary System of (water + acedic acid +mixed solvent) at 298.2K and Atmospheric Pressure, *Fluid Phase Equilibria*, 2010, **298**, 293-297.

[2] **Senoymak M.I.**, Ilgen O., Biodiesel Production from Waste Sunflower Oil by Using Amberlyst 46 as a catalyst, *Energy Source Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, 2016, **38**, 3139-3143.

[3] **Senoymak Tarakcı M.I.**, Ilgen O., Esterification of Oleic Acid with Methanol Using $Zr(SO_4)_2$ as a Heterogeneous Catalyst, *Chemical Engineering and Technology*, 2018, **41**(4), 845-852.

Bildiriler:

[1] **Şenoymak M.İ.**, İlgen O., Biodiesel Production from High Acid Value Sunflower Oil by Using Amberlyst 46 as a Heterogeneous Catalyst, *5. Ulusal Kataliz Konferansı (NCC5)*, Adana, Türkiye, 23-26 Nisan 2014.

[2] **Şenoymak M.İ.**, İlgen O., Atık Ayçiçeği Yağından Biyodizel Üretim Sürecinde Serbest Yağ Asidi Miktarının Etkisi, *11. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi (UKMK-11)*, Eskişehir, Türkiye, 2-5 Eylül 2014.

[3] **Şenoymak M.İ.**, İlgen O., Investigation of Reaction Parameters of Oleic Acid Esterification with Methanol by Using Zirconium Sulphate As a Heterogeneous Acid Catalyst, *Global Conference on Global Warming (GCGW 15)*, Atina, Yunanistan, 24- 27Mayıs 2015.

[4] **Şenoymak M.İ.**, İlgen O., Biodiesel Production from Model Waste Vegetable Oil by Using Zirconium Sulfate Catalyst, *6. Uluslararası Kataliz Konferansı (NCC6)*, Bursa, Türkiye, 27-30 Nisan 2016.

[5] **Şenoymak M.İ.**, İlgen O., Biodiesel Production from High Acid Value Sunflower Oil by Using Zirconium Sulfate as a Heterogeneous Acid Catalyst, *8th International Exergy, Energy and Environment Symposium (IEES-8)*, Antalya, Türkiye, 1-4 Mayıs 2016.

[6] **Şenoymak Tarakçı M.İ.**, İlgen O., Conversion of Waste Vegetable Oil into Biodiesel by Using Purolite CT275DR as Catalyst, *13th European Congress on Catalysis (EUROPACAT 2017)*, Floransa, İtalya, 27-31 Ağustos 2017.

[7] İlgen O., **Şenoymak Tarakçı M.İ.**, Adsorption of Oleic Acid from Sunflower Oil by Using Pumice, *1st International Balkan Chemistry Congress (IBCC 2018)*, Edirne, Türkiye, 17-20 Eylül 2018.

ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında Kırklareli'de doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Kırklareli'de tamamladı. 2001 yılında girdiği İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden 2006 yılında mezun oldu. 2006 yılında İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Bölümü Temel İşlemler ve Termodinamik Anabilim Dalı'nda başladığı Yüksek Lisans eğitimini 2009 yılında tamamladı. 2006-2010 yılları arasında bir süre özel sektörde iş deneyimi edindikten sonra 2010 yılının sonunda Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda doktora eğitimine başladı. Halen aynı bölümde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktadır.

Uluslararası dergilerde yayınlanmış 3 bilimsel makalesi, 5 tanesi uluslararası olmak üzere toplam 7 kongre bildirisi bulunmaktadır.